

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук

На правах рукописи

КОЛЬЧУГИНА Наталья Борисовна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ОЧИСТКИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И СОЗДАНИЯ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ МАГНИТОТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ
R-Fe-B (R=Nd, Pr, Tb, Dy)

05.16.01 - Металловедение и термическая обработка металлов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:
Член-корреспондент РАН
Бурханов Г.С.

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1 Редкоземельные металлы особой чистоты	
1.1. Современное состояние проблемы получения редкоземельных металлов особой чистоты; предмет и задачи исследования.....	19
1.2. Экспериментальная часть.....	39
1.2.1. Особенности примесного состава РЗМ технической чистоты и его методы анализа.....	39
1.2.2. Очистка РЗМ методом вакуумной дистилляции-сублимации... 41	
1.2.2.1. Дистилляция металлов цериевой подгруппы – празеодима и неодима.....	43
1.2.2.2. Теоретическая оценка эффективности процесса дистилляции празеодима.....	50
1.2.2.3. Дистилляционная очистка металлов иттриевой подгруппы.....	56
1.2.2.4. Морфология дистиллятов РЗМ.....	64
1.2.3. Очистка РЗМ цериевой подгруппы методами зонной перекристаллизации.....	70
1.2.3.1. Очистка лантана и церия.....	70
1.2.3.2. Очистка неодима методом зонной перекристаллизации... 74	
1.3. Заключение к Главе 1.....	77
ГЛАВА 2 Исследование теплоемкости редкоземельных металлов особой чистоты	
2.1. Состояние проблемы, предмет и задачи исследования.....	79
2.2. Методика измерения теплоемкости.....	92
2.3. Исследование теплоемкости дистиллированных металлов.....	94
2.3.1. Исследование теплоемкости дистиллированного празеодима... 94	
2.3.2. Исследование теплоемкости дистиллированного эрбия.....	97

2.3.3. Исследование теплоемкости дистиллированного тулия.....	106
2.3.4. Исследование температурной зависимости теплоемкости твердого раствора водорода в тулии.....	110
2.3.5. Исследование низкотемпературной теплоемкости дистиллированных металлов.....	112
2.3.5.1. Теплоемкость дистиллированного иттрия.....	113
2.3.5.2. Теплоемкость дистиллированного лютеция.....	115
2.4. Заключение к Главе 2.....	117

ГЛАВА 3 Исследование физико-химического взаимодействия в системах железо-празеодим и бор-железо-празеодим

3.1. Анализ современного состояния вопроса и задачи исследования	120
3.2. Исходные материалы, способы получения и обработки сплавов, методы исследования.....	134
3.3. Экспериментальная часть. Физико-химическое исследование сплавов системы Fe-Pr.....	137
3.3.1. Дифференциально-термический анализ.....	138
3.3.2. Металлографическое исследование.....	141
3.3.3. Рентгенофазовый анализ.....	144
3.3.3.1. Структурные состояния сплавов ниже эвтектической температуры.....	145
3.3.3.2. Структурные состояния сплавов выше эвтектической температуры	149
3.3.4. Особенности кристаллизации эвтектики в системе Fe-Pr.....	159
3.3.5. Обсуждение результатов.....	163
3.4. Уточнение фазовых равновесий в системе Fe-Pr-B.....	167
3.5. Заключение к Главе 3.....	173

ГЛАВА 4 Развитие физико-химических основ процесса получения

спеченных магнитов типа Nd-Fe-B с использованием бинарных смесей, содержащих гидриды РЗМ

4.1. Состояние проблемы и постановка задач исследования.....	176
4.1.1. Способы повышения коэрцитивной силы магнитов Nd-Fe-B....	176
4.1.2. Получение и разложение гидридов РЗМ.....	186
4.1.3. Существующие разработки магнитов систем R-Fe-B для низких температур.....	191
4.1.4. Задачи исследования.....	197
4.2. Методы получения и исследования опытных образцов магнитов систем R-Fe-B (R=Nd, Pr, Dy, Tb).....	199
4.2.1. Приготовление опытных образцов.....	199
4.2.2. Измерение гистерезисных магнитных свойств.....	201
4.2.3. Оптическая и электронная микроскопия	201
4.2.4. Рентгеноструктурный анализ.....	202
4.2.5. Оже-спектроскопия.....	203
4.2.6. Мессбауэровская спектроскопия.....	205
4.2.7. Дифференциальный термический анализ.....	205
4.2.8. Исследование кинетики выделения молекулярного водорода из гидрида РЗМ с использованием масс-спектрометра MS-200.....	205
4.3. Экспериментальная часть.....	207
4.3.1. Синтез гидридов редкоземельных металлов.....	207
4.3.2. Исследование процесса разложения гидридов РЗМ.....	209
4.3.2.1. Исследование процесса разложение гидрида РЗМ с использованием масс-спектрометра MS-200 на примере TbH ₂	209
4.3.2.2. Исследование процесса разложение гидридов тербия, диспрозия, неодима и сплава Dy _{0.5} Nd _{0.5} методами ДТА и ТГА.....	212
4.3.2.3. Исследование разложения гидрида тербия методом высокотемпературного рентгеновского дифракционного анализа.....	217

4.3.3. Исследование влияния содержания кислорода и форм его присутствия на гистерезисные свойства магнитов Nd-Fe-B.....	221
4.3.4. Исследование структуры и свойств магнитов, полученных с использованием гидридов редкоземельных металлов в порошковой смеси.	226
4.3.4.1. Исследование структуры и фазового состава исходного сплава, Nd-Fe-B полученного методом strip-casting.....	226
4.3.4.2. Исследование структуры и фазового состава магнитов, полученных с использованием гидрида тербия	229
4.3.4.3. Исследование структуры магнита Nd-Fe-B, полученного из сплава strip-casting с добавкой 4 мас. % TbH ₂ , методом Оже-спектроскопии	239
4.3.4.4. Исследование особенностей структурного состояния магнита, полученного из порошковой смеси с 4 мас. % гидрида тербия TbH ₂ методом Мессбауэровской спектроскопии.....	243
4.3.4.5. Исследование магнитных свойств магнитов, полученных из порошковых смесей с добавками гидрида тербия TbH ₂	247
4.3.5. Исследование структуры и магнитных свойств магнитов, полученных из порошковых смесей с добавками гидрида диспрозия DyH ₂ .	249
4.3.5.1. Термообработка образцов магнитов, полученных с использованием гидрида диспрозия DyH ₂ , и исследование их магнитных характеристик	249
4.3.5.2. Исследование эволюции структуры образцов магнитов, полученных с использованием гидрида диспрозия DyH ₂	253
4.3.6. Исследование структуры и магнитных свойств магнитов для применений при низких температурах.....	261
4.3.6.1. Состав сплавов и получение магнитов.....	261
4.3.6.2. Магнитные свойства и структура магнитов при комнатной температуре.....	262
4.3.6.3. Определение температуры СПП магнитов (Nd,Pr)-Fe-B..	269
4.3.6.4. Исследование гистерезисных характеристик магнитов при	

низких температурах.....	271
4.3.6.5. Влияние термообработки на коэрцитивную силу магнитов системы (Nd, Pr)-Fe-B.....	276
4.4. Заключение к Главе 4.....	279
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	283
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	287
Приложение.....	317

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы

Одной из важнейших задач современного материаловедения редкоземельных металлов (РЗМ) является разработка на их основе новых функциональных материалов с особыми физическими свойствами и, в частности, магнитными. В настоящий момент возможность достижения требуемого уровня функциональных свойств материалов рассматривается в совокупности их состава (основного и примесного), структуры (аморфной, нанокристаллической, поликристаллической, монокристаллической) и "размерного" фактора (порошки, пленки, фольги и т.д.). При этом чистота редкоземельных компонентов может быть определяющей.

Проблема выяснения истинных свойств веществ, обусловленных собственной химической и физической сущностью, а не влиянием примесей, одна из фундаментальных проблем естествознания [1,2]. С этой точки зрения научный интерес представляет всестороннее исследование свойств редкоземельных металлов высокой и особой чистоты, показывающее потенциал их практического применения при создании функциональных материалов на основе РЗМ.

Особенностью настоящего состояния редкоземельной промышленности России является существенное снижение производства и потребления РЗМ в отличие от мировой редкоземельной промышленности, для которой характерно расширение производства индивидуальных РЗМ, обусловленное появлением новых областей их использования наряду с традиционными. Тенденция развития редкоземельной промышленности России состоит в стремлении освободиться от зависимости от импорта РЗМ и наладить производство материалов на их основе в требуемых объемах. Примерно к 2001 году образовался дефицит магнитов в России. При этом оказывается под угрозой конкурентоспособность и стратегическая независимость промышленности Российской Федерации.

В 70-90 годах прошлого столетия в нашей стране и за рубежом применительно к решению проблем очистки редкоземельных металлов проводились интенсивные исследования по разработке физико-химических основ процессов дистилляции, электропереноса в твердом состоянии и

зонной плавки. Были установлены физические закономерности и определены аппаратные возможности каждого метода, исследовано влияние основных параметров процессов очистки на достижение определенного уровня чистоты. При этом достижение ультранизкого уровня содержания примесей в РЗМ требует применения предварительных химических методов очистки исходных солей и последующих физических процессов очистки восстановленных металлов. Физические методы глубокой очистки (например, электроперенос в твердом состоянии), как правило, трудоемки, длительны и малопродуктивны, и эффективны только в отношении определенной группы примесей. Вместе с тем, чаще всего, для реализации определенных свойств РЗМ не требуется их максимальная очистка, либо требуется очистка в отношении определенной группы примесей.

Исходя из вышесказанного, актуальность данной работы определяется существующими особенностями состояния редкоземельной промышленности России и потребностью страны в чистых и особо чистых РЗМ для разработки функциональных и, в частности, магнитных материалов с новым комплексом свойств. Большой перерыв в производстве РЗМ в России привел к отсутствию систематических данных о примесном составе используемых РЗМ по содержанию сопутствующих (другие РЗМ), технологических (Fe, Cu, и др.) и газообразующих (кислород, азот, водород и др) элементов. Отсюда, первоочередной задачей исследования в рамках настоящей работы является реализация эффективных процессов очистки РЗМ и достижение оптимальных для их последующего применения соотношений «чистота металла – производительность метода». Следует отметить, что требования к уровню чистоты веществ, как правило, определяются экспериментально и зависят от области использования. Так, например, для получения постоянных магнитов (ПМ) достаточна чистота РЗМ 95-98% (особенно в отношении сопутствующих РЗМ). Однако в последнее время при изготовлении ПМ все больше внимания уделяется чистоте исходных РЗМ. Появились данные о существенной зависимости магнитных характеристик магнитов от чистоты входящих в их состав редкоземельных металлов.

Постоянные магниты на основе соединений $R_2Fe_{14}B$ ($R = Nd, Pr, Dy, Tb$) со структурой типа $Nd_2Fe_{14}B$ (фаза 2-14-1) являются одним из наиболее масштабных и практически значимых применений редкоземельных металлов. Несмотря на усилия по созданию новых магнитных материалов без редкоземельных металлов, замены магнитам на основе системы Nd-Fe-B не найдено, и их использование постоянно растет. В настоящее время магниты на основе системы Nd-Fe-B необходимы для применений в области получения экологически чистой энергии - в конструкциях ветряных генераторов и двигателей инновационных транспортных средств.

Для повышения такой характеристики, как коэрцитивная сила, ответственной за термовременную стабильность спеченных магнитов, осуществляют легирование сплава базового химического состава ($Nd_{14-15}Fe_{ост.}B_{6-8}$) редкоземельными элементами Dy и Tb. Однако из-за высокой стоимости тяжелых редкоземельных металлов и практической монополии на производство РЗМ в Китае, значительное внимание уделяется их экономии, сокращению потребления в постоянных магнитах за счет развития новых технологий их получения.

Одним из перспективных путей экономии тяжелых РЗМ и повышения гистерезисных характеристик магнитотвердых является прецизионная инженерия их микроструктуры, и, в частности, использование процессов зернограничной диффузии и зернограничного структурирования. Эти подходы соответствует направлению развития технологий будущего, как в части улучшения эксплуатационных свойств магнитов Nd-Fe-B, так и снижения их стоимости.

Процесс зернограничной диффузии тяжелых РЗМ реализуется в зарубежных промышленных технологиях получения магнитов Nd-Fe-B (magrise процесс). Однако с применением данного процесса можно получать магниты размером не более 5 x 5 x 5 мм. В исследовательских разработках процессы зернограничной диффузии и зернограничного структурирования реализуются при использовании технологии порошковых бинарных смесей, состоящих из основного сплава на основе системы Nd-Fe-B и либо порошков чистых РЗМ, либо сплавов, содержащих РЗМ. Использование порошков РЗМ может приводить к загрязнению материалов кислородом, а использование

сплава предполагает введение дополнительного компонента и, как следствие, снижение содержания основной магнитотвердой фазы. Таким образом, поиск оптимальных компонентов порошковых смесей, которые позволят существенно увеличить гистерезисные характеристики магнитов при их экономном легировании тяжелыми РЗМ, является актуальной задачей.

Для ряда применений является своевременным создание магнитов на основе системы (Nd,Pr)-Fe-B, в которой празеодим является одним из заместителей неодима, способным положительно влиять на свойства магнитов. Такие разработки требуют достоверных знаний о фазовых состояниях в исходных системах, в том числе Pr-Fe. Однако сведения о диаграмме фазового состояния в системе Pr-Fe до сих пор являются противоречивыми.

Таким образом, наряду с важностью повышения чистоты РЗМ, существует необходимость разработок магнитных материалов с высокими гистерезисными характеристиками на основе систем РЗМ-Fe-B (РЗМ=Nd,Pr,Dy,Tb) при ресурсосберегающем потреблении РЗМ, реализация результатов которых будет способствовать решению проблем настоящего состояния производства редкоземельных магнитов в России.

Цель и задачи исследования

Основной целью данного исследования является развитие научных и технологических основ процессов получения редкоземельных металлов (РЗМ) особой чистоты, их сплавов и соединений для разработки и создания магнитотвердых материалов на основе систем РЗМ-Fe-B с высокими гистерезисными характеристиками, достигаемыми при экономном легировании тяжелыми РЗМ.

Для достижения основной цели решались следующие научно-технические задачи:

1. отработка режимов лабораторных технологий получения РЗМ особой чистоты методами дистилляции-сублимации и зонной перекристаллизации с использованием результатов предварительной оценки термодинамических и технологических факторов (в том числе, имеющихся литературных данных), определяющих чистоту получаемых РЗМ, и анализ

закономерностей формирования их примесного состава на основании большого объема полученных нами экспериментальных данных;

2. исследование роли примесного состава РЗМ в формировании их фундаментальных свойств на примере теплоемкости;

3. изучение физико-химических взаимодействий в системе Pr-Fe с использованием дистиллированного празеодима и аналитическое уточнение фазовых равновесий в системе Pr-Fe-B;

4. разработка эффективных добавок на основе гидридов РЗМ для использования их в качестве компонентов смесей при производстве спеченных постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B для реализации процессов зернограничной диффузии и зернограничного структурирования;

5. комплексное экспериментальное исследование структуры, фазового состава и гистерезисных свойств и выявление закономерностей формирования всех вышеуказанных параметров для постоянных магнитов на основе соединений $R_2Fe_{14}B$ ($R = Nd, Pr, Dy, Tb$), полученных по технологии бинарных порошковых смесей, содержащих гидриды РЗМ;

6. разработка постоянных магнитов на основе системы Nd-Pr-Fe-B, предназначенных для применений при низких и криогенных температурах и выявление закономерности формирования их фазового состава и гистерезисных свойств при использовании технологии бинарных порошковых смесей, содержащих гидрид PrH_2 .

Научная новизна состоит в том, что впервые выполнена систематизация экспериментальных данных о примесном составе РЗМ особой чистоты, особенностях его формирования при проведении процессов вакуумной дистилляции-сублимации с целью последующего выявления роли примесного состава при формировании фундаментальных свойств РЗМ и его контроля при разработке материалов на основе РЗМ.

Наиболее существенными являются следующие научные результаты:

1. Получены новые данные о структуре дистиллированных-сублимированных РЗМ, представленной удлиненными кристаллами от 0.5 до 2.5 мкм в поперечном сечении и округлыми зернами размером 30-50 нм, наблюдаемыми в промежутках между кристаллами; существование такой

структуры определяет ряд особенностей функциональных свойств данных металлов, типичных для их монокристаллического состояния;

2. Получены новые экспериментальные данные о теплоемкости РЗМ особой чистоты Pr, Er, Tm, Lu, Y и роли примесного состава в формировании особенностей температурной зависимости их теплоемкости при криогенных и низких температурах, что, в совокупности с данными о примесном составе РЗМ, очищенных методом вакуумной дистилляции-сублимации, можно рассматривать как основу для формирования нового научного направления - металловедения редкоземельных элементов особой и высокой чистоты;

4. Получены новые экспериментальные и расчетные данные о фазовых равновесиях в системе Pr-Fe, достоверность которых обусловлена, в том числе, использованием сплавов на основе дистиллированного празеодима. Впервые показано существование соединения PrFe_2 в двух модификациях со структурами фаз Лавеса C14 и C15. Полученные экспериментальные данные о фазовых равновесиях в системе Pr-Fe послужили основанием для аналитического уточнения фазовых равновесий в системе Pr-Fe-B.

5. Выявлены закономерности формирования и изменения структуры и свойств постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B, полученных при использовании метода бинарных порошковых смесей, содержащих гидриды редкоземельных металлов. Полученные данные являются научным обоснованием использования гидридов РЗМ (диспрозия, тербия, а также празеодима и неодима) в процессе производства спеченных постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B для реализации процессов зернограничной диффузии и зернограничного структурирования для повышения свойств магнитов при ресурсосберегающем потреблении тяжелых РЗМ.

6. Установлено формирование неоднородного распределения тяжелого металла в зерне основной магнитной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ спеченного магнита в результате зернограничной диффузии при использовании добавок гидроксида тяжелого РЗМ (тербия или диспрозия) в порошковой смеси и впервые обнаружены нано-размерные неоднородности в распределении РЗМ в пределах зерна; наличие установленных распределений компонентов постоянных магнитов позволяет существенно повысить их коэрцитивную

силу по намагниченности при незначительном уменьшении остаточной магнитной индукции.

7. Впервые установлено повышение термической стабильности гистерезисных характеристик, коэрцитивной силы jH_c и критического поля H_k , постоянных магнитов Nd-Fe-B, полученных из порошковой смеси, содержащей гидрид DyH_2 , и научно обоснованы причины наблюдаемого явления, связанного с увеличением жесткости решетки фазы 2-14-1, легированной диспрозием, в приграничных областях зерен.

8. Получены новые экспериментальные данные о формировании структуры и химического состава фазовых составляющих постоянных магнитов системы (Nd,Pr)-Fe-B и впервые показано влияние спин-переориентационного перехода фазы со структурой типа $Nd_2Fe_{14}B$ на формирование их гистерезисных характеристик при низких температурах.

Научная и практическая значимость работы

1. С использованием процессов дистилляции-сублимации по технологии, реализованной в ИМЕТ РАН, получены РЗМ металлы особой чистоты, наиболее чистые в нашей стране, примесный состав которых имеет ряд характерных особенностей: (1) содержание газообразующих элементов на уровне 10^{-2} - 10^{-3} мас. %, (2) содержание легколетучих и тугоплавких элементов на уровне 10^{-5} - 10^{-6} мас.%, (3) содержание сопутствующих редкоземельных элементов на уровне 10^{-2} - 10^{-5} мас.% и (4) содержание Fe, Cu, Al – на уровне 10^{-3} мас.%; уровень чистоты редкоземельных металлов (≥ 99.9 мас.%) соответствует мировому уровню РЗ металлов, используемых для проведения фундаментальных исследований их свойств и свойств сплавов на их основе.

2. Предложен и отработан метод зонной перекристаллизации неодима с использованием дуговой печи и медного кристаллизатора оригинальной конструкции, который может быть рекомендован для очистки от газообразующих примесей технического неодима низких марок, восстановления потребительских свойств окисленного некондиционного неодима, а также эффективен при использовании в качестве операции для

подготовки шихты при изготовлении магнитов с повышенными магнитными свойствами.

3. Данные по изобарной теплоемкости $C_p^{\circ}(T)$ празеодима, эрбия, тулия особой чистоты в широком интервале температур и определенные термодинамические функции приведенная энергия Гиббса $\Phi^{\circ}(T)$, энтропия $S^{\circ}(T)$ и разность энтальпий $H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$ включены в банк термодинамических данных ИВТАНТЕРМО.

4. Получены экспериментально и термодинамически обоснованные данные о фазовых равновесиях в системе Pr-Fe, которые были аналитически адаптированы для системы Pr-Fe-B; новые данные о кристаллической структуре соединения PrFe_2 дают возможность его идентификации при разработках материалов на основе вышеуказанных систем.

5. Новый подход при разработке термостабильных магнитов на основе системы Nd-Fe-B, состоящий в использовании гидридов РЗМ TbH_{2-3} , DyH_{2-3} , PrH_2 , NdH_2 , используемых в качестве компонентов порошковых смесей при производстве постоянных магнитов; порошковые смеси с добавками гидридов РЗМ, как альтернатива традиционному моносплаву, опробованы и используются при производстве магнитов на предприятии АО "Спецмагнит". Состав материала и способ получения термостабильных магнитов при использовании гидроксида РЗМ защищены патентами. Использование гидридов позволяет повышать гистерезисные параметры магнитов при экономном использовании тяжелых РЗМ и улучшать их стабильность в условиях работы магнитов в широком интервале температур.

6. Повышена стабильность гистерезисных свойств магнитов при использовании гидроксида диспрозия в порошковой смеси, что является существенным при выборе условий оптимальной термообработки магнитов на основе системы Nd-Fe-B и предсказания их работы при повышенных температурах.

7. Предложены составы постоянных магнитов системы (Nd,Pr)-Fe-B с содержанием празеодима 13 и 15 мас. % с температурой спин-переориентационного перехода ниже 77 К и получены магниты с магнитной энергией $(BH)_{\text{max}} = 51-56 \text{ МГс} \cdot \text{Э} (408-448 \text{ кДж/м}^3)$ при 77 К.

Методология и методы исследования

Выполнен большой комплекс исследований, связанных с очисткой РЗМ, изучением их свойств и свойств сплавов и соединений, содержащих эти металлы, что позволяет объединить полученные результаты в аспекте их примесного состава и его существенного влияния на свойства материалов.

РЗМ были очищены методами вакуумной дистилляции-сублимации и зонной перекристаллизации, аттестованы по содержанию примесей. Дистиллированные-сублимированные РЗМ использованы при исследовании температурной зависимости изобарной теплоемкости при низких и криогенных температурах методом адиабатической калориметрии, при получении сплавов для исследования фазовых равновесий в системе Pr-Fe и для отработки режимов гидрирования РЗМ при разработке эффективных добавок при изготовлении постоянных магнитов на основе систем R-Fe-B (R = Nd, Pr, Dy, Tb). Была выполнена компьютерная термодинамическая оптимизация фазовой диаграммы системы Pr-Fe. Комплексное исследование структуры магнитотвердых материалов проведено с использованием методов рентгеноструктурного анализа, дифракции электронов, металлографического анализа, дифференциально-термического анализа, сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, Мессбауэровской спектроскопии и оже-электронной спектроскопии. Для изучения магнитных свойств постоянных магнитов использовались стандартные методы определения гистерезисных характеристик магнитов и уникальные методики измерений в высоких магнитных полях (до 14 Т) при низких и криогенных температурах (доступные в Международной лаборатории высоких полей и низких температур и Институте низких температур и структурных исследований, Польской академии наук, г. Вроцлав, Польша).

Положения, выносимые на защиту

1. Особенности формирования примесного состава особо чистых РЗМ в процессе вакуумной дистилляции-сублимации, которые состоят в заметном снижении содержания газообразующих элементов (O, N, C, H, S), существенном снижении содержания легколетучих (Ca, Na, и др.) и тугоплавких (W, Ta и др.) металлов, возможности снижения содержания

элементов, имеющих близкие с РЗМ давления паров (Fe, Cu, Al), и достижении чистоты РЗМ по содержанию около 70 примесей не ниже 99.9 мас. %.

2. Роль примесного состава РЗМ и групп примесей, магнитных и газообразующих, в формировании особенностей температурной зависимости изобарной теплоемкости РЗМ при криогенных и низких температурах (< 300 К).

3. Образование в системе Fe-Pr фаз Лавеса C14 и C15 в широком интервале концентраций (40-95 мас. % Pr) и температур (~1060-650°C), протекание следующей перестройки в процессе отжига: PrFe_2 (C14) \rightarrow PrFe_2 (C15) \rightarrow $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$; существование стабильной и равновесной фазы PrFe_2 со структурой фазы Лавеса C14 в системе Pr-Fe.

4. Уточненные фазовые равновесия в системе Pr-Fe и новый вид термодинамически оптимизированной равновесной фазовой диаграммы системы, в которой соединение PrFe_2 является стабильной фазой, образующейся по перитектической реакции $L + \text{Pr}_2\text{Fe}_{17} \rightleftharpoons \text{PrFe}_2$ при ~1060°C и испытывающей эвтектоидное превращение при ~650°C.

5. Способ эффективного управления гистерезисными свойствами спеченных постоянных магнитов при их экономном легировании тяжелыми РЗМ путем использования метода бинарных смесей, содержащих гидриды РЗМ; роль гидридов в модифицировании структуры и формировании гистерезисных свойств постоянных магнитов на основе соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

6. Впервые обнаруженные в рамках данной работы nano-размерные неоднородности в распределении РЗМ в пределах зерен основной магнитной фазы (областей обогащенных тяжелым РЗМ и обедненных неодимом (празеодимом), позволившие обосновать возможность дополнительного магнитного твердения основной магнитной фазы.

Достоверность положений, выводов и рекомендаций диссертации

обеспечена концепцией научно-обоснованного выбора, разработкой, и реализацией технологий очистки редкоземельных металлов технической чистоты, использованием для дальнейших исследований РЗМ особой чистоты, аттестованных по примесному составу, а также использованием

современного оборудования, при изучении свойств и структуры сплавов и магнитотвердых материалов.

Апробация результатов работы

Результаты работы доложены: на I (1984) и II (1985) Всесоюзн. симп. "Неоднородные электронные состояния" (г. Новосибирск), Межд. симп. TMS and AusIMM (1992, Сан Диего, Калифорния, США), XIX Межд. школе-семинаре «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (2004, Москва), III Межд. симп. по магнетизму (2005, Москва), VIII (2005, г. Гуаньчжоу, Китай), IX (2007, г. Астрахань, Россия), X (2009, г. Дзясин, Китай), XI (2011, г. Санкт-Петербург, Россия), XII (2013, г. Куньмин, Китай), XIII (2015, г. Казань, Россия) XIV (2017, г. Санья, о. Хайнань, Китай) Росс.-Китайском симп. "Новые материалы и технологии, Межд. научно-технической конф. «Материалы для пассивных радиоэлектронных компонентов», (2005, г. Пенза), Межд. конф. «Магниты и магнитные материалы», (2006, г. Суздаль), XIX Межд. конф. «Материалы с особыми физическими свойствами и магнитные системы» (2007, г. Суздаль), XVII (2007), XVIII (2008) (г. Градек над Моравицей, Чехия), XIX (2010, г. Рожнов, Чехия), XX (2011) XXI (2012), XXII (2013), XXIII (2014), XXIV (2015), XXV (2016), XXVI (2017) (г. Брно, Чехия) Межд. конф. по металлургии и материалам METAL, I (2008), III (2010), IV (2012), V (2014), VI (2016) Межд. конф. «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль), VIII Межд. симп. Хорватского металлургического общества (2008, Шибеник, Хорватия), II Межд. конф. по современным тенденциям в структурных материалах Somat 2012, (2012, г. Пльзень, Чехия), 23 (PERM2014, 2014, Аннаполис, Мериленд, США) и 24 (PERM2016 2016, Дармштадт, Германия) Межд. конф. по редкоземельным и будущим магнитам и их применениям, XIII Межд. конф. "Мёссбауэровская спектроскопия и ее применения (2014, г. Суздаль), VII (1985,), VIII (1988) (г. Горький) Всесоюзных конф. по методам получения и анализа высокочистых веществ и XV Конф. «Высокочистые вещества и

материалы. Получение, анализ, применение», (2015, г. Нижний Новгород), II (2015, г. Белокуриха, Алтайский край) и III (2016, г. Алматы, Казахстан) Межд. симп. «Фундаментальные вопросы добычи, разделения редких и редкоземельных элементов и создания современных материалов на их основе», XXI Межд. конф. по постоянным магнитам (2017, г. Суздаль).

Глава 1

Редкоземельные металлы особой чистоты

1.1. Современное состояние проблемы получения редкоземельных металлов особой чистоты; предмет и задачи исследования

В соответствии с классификацией предложенной академиком Г.Г. Девятыми [1], вещества с малым содержанием примесей можно отнести к «чистым», «особо чистым», «высокочистым» и «абсолютно чистым».

Отличительным признаком чистых веществ является их индивидуальность и постоянство значений большинства физико-химических и химических характеристик, по которым была установлена индивидуальность.

Особо чистые вещества определяются следующими свойствами: (1) они были подвергнуты целенаправленной очистке от отдельных примесей или групп примесей; (2) снижение содержания этих примесей привело к обнаружению у вещества какого-либо (каких-либо) свойств или усилению известного свойства; (3) содержание в веществе отдельных примесей или группы примесей так мало, что делает возможным целевое использование вещества, основанное на свойстве, чувствительном к присутствию примесей. Это понятие возникло применительно к веществам полупроводниковой техники и определяло содержание ряда примесей на уровне 10^{-5} - 10^{-6} ат.%. При этом содержание суммы примесей могло быть велико 10^{-2} и даже 10^{-1} %. Чистота воспринимается как свойство вещества, а не как параметр его состояния. Практика показала, что в общем случае зависимость свойств вещества от содержания примесей наблюдается на ограниченном участке значений концентрации примеси. Развитие микроэлектроники и волоконной оптики потребовало наличия веществ с содержанием лимитируемых примесей на уровне 10^{-7} - 10^{-10} %, причем круг лимитируемых примесей значительно расширился. Малое содержание суммы примесей все чаще стало встречается среди требований к чистоте веществ, и возникли вещества следующего уровня чистоты.

Высокочистые вещества – это индивидуальные простые и сложные вещества, подвергнутые при их получении целенаправленному освобождению от всех присутствующих в них примесей. Содержание примесей в таких веществах составляет 10^{-4} - 10^{-5} ат.%, а концентрация большинства отдельных примесей – 10^{-7} - 10^{-8} %. У высокочистого вещества максимально по сравнению со всеми другими образцами этого же вещества число примесно-чувствительных свойств, не меняющихся при дальнейшем снижении концентрации примесей.

Абсолютно чистые вещества – это индивидуально чистые вещества, в которых равно нулю содержание суммы примесей и постоянны все примесно-чувствительные свойства.

Порядок рассмотрения уровней чистоты веществ соответствует и хронологии их возникновения и существования. Чистым веществам более 150 лет, особо чистым - около 50 лет и высокочистым – до 30 лет. Время пути к абсолютно чистому веществу – бесконечно [1].

Применение вышерассмотренной классификации к редкоземельным металлам имеет ряд особенностей в силу их сравнительно недавней истории, специфичности и уникальности свойств и соответственно использования [2].

История РЗМ с момента их открытия (Аррениусом в 1787 году [3]) характеризуется только не более чем 135-летним периодом (с 1875) получения их в индивидуальном состоянии (La, Ce и дидим - смесь Nd и Pr) и с 30-х годов прошлого столетия всех остальных элементов в виде чистых металлов. И до сих пор понятия «особо чистых» и «высокочистых веществ» (с уровнем примесей, соответствующим вышерассмотренной классификации) могут быть применены к этим металлам с существенным допущениями.

В соответствии с классификацией проф. К.А. Гшнейднера [3] в зависимости от степени чистоты можно выделить три марки РЗМ: (1) высокочистые, (2) металлы, получаемые и очищаемые в лабораторных условиях и (3) металлы технической чистоты. Чистота высокочистых редкоземельных металлов – >99.0 ат.% с учетом содержания всех элементов

периодической таблицы. Металлы, очищаемые в лабораторных условиях, имеют чистоту 99% опять же в отношении всех элементов периодической системы. Редкоземельные металлы технической чистоты содержат < 98 ат.% основного компонента. Например, по данным [3], чистота гадолиния, получаемого в промышленных условиях, – от 95.75 до 96.45 ат.% (содержание кислорода от 12800 до 26600 ppm); чистота гадолиния, очищенного методом вакуумной дистилляции в условиях Materials Preparation Center Эймской лаборатории (США) – 99.98 ат.% (содержание кислорода – 472 ppm). Переход от технической степени чистоты к более высокой значительно (в 10 раз и более) удорожает металлы.

Максимальный уровень чистоты редкоземельных элементов по данным каталогов иностранных фирм – 4N, при этом контролируется содержание примесей распространенных элементов (алюминий, кальций, медь, железо, магний, кремний), содержание которых в лучших образцах находится на уровне 10^{-3} мас.%, и элементов-аналогов, содержание которых находится на достаточно высоком уровне 10^{-2} мас.%. Содержание газообразующих примесей не указывается, но их концентрация может превосходить содержание примесей элементов-аналогов.

В СССР в 1974 году академиком Г.Г. Девятым была организована постоянно действующая Выставка-коллекция веществ особой чистоты, одной из основных задач которой является получение объективной картины состояния проблемы получения и анализа высокочистых веществ у нас в стране и за рубежом. Согласно монографии 2003 года [4] на Выставке представлен 31 образец РЗМ: по 3 образца скандия, гольмия, лютеция, самария, гадолиния, по 2 образца эрбия, тулия, иттербия, по одному образцу лантана, церия, празеодима, неодима, диспрозия, тербия, 4 образца иттрия и 3 образца скандия. Имеются как лабораторные, так и промышленные образцы. Их представили ИМЕТ РАН, ГИРЕДМЕТ, ОХМЗ ГИРЕДМЕТа, ИФТТ РАН, ИПТМ РАН, ИХТРЭМС КФ РАН и др.

Отличительной особенностью настоящего состояния редкоземельной промышленности России является существенное снижение производства и потребления (десятикратное) РЗМ по сравнению с 1991 годом в отличие от мировой редкоземельной промышленности, для которой характерно расширение производства индивидуальных РЗМ, обусловленное появлением новых областей их использования наряду с традиционными. Согласно оценкам современного состояния редкоземельной промышленности в России [5] (после развала Советского Союза) производство чистых РЗМ в индустриальных масштабах не налажено, но существует потенциальная возможность его возобновления или организации на ряде предприятий Государственной корпорации по атомной энергии "Росатом".

Характерной чертой развития редкоземельной промышленности России, определяемого стремлением освободиться от зависимости от импорта РЗМ и наладить производство оксидов и чистых РЗМ в требуемых объемах, является разработка технологий переработки нетрадиционного редкометалльного сырья, в частности, ресурсов Севера России [6], отвалов и отходов производств [5], а также разработка технологий последующей очистки получаемых металлов, необходимость в которых очевидна в условиях ориентации науки и технологии на приоритетное развитие индустрии наносистем и энергоэффективности.

Существующие методы получения и очистки РЗМ [7-13]

Известно, что получение РЗМ в чистом и высокочистом состоянии сопряжено с трудностями, связанными с высокой химической активностью этих металлов и схожестью их химических и физических свойств.

Получение любых чистых металлов может быть определено по двум основным направлениям. Металл либо может быть получен не в высокочистом состоянии и затем очищен, либо исходные компоненты (оксид или соль и восстанавливающий агент) могут быть очищены или взяты в высокочистом состоянии. Для получения высокочистых металлов оба подхода используются вместе, и процесс начинается с получения высокочистых оксидов [7]. Основные

способы получения РЗМ – электролиз и металлотермическое восстановление. Выбор процесса зависит от активности металла, давления пара и температуры плавления. Давление пара РЗМ варьируется в широких пределах, начиная с 5×10^{-9} Па для церия и до 9.8×10^3 Па для тулия; интервал температур плавления от 798 (Ce) до 1663°C (Lu) [7].

Исходя из вышеуказанных свойств и, следовательно, из особенностей процесса металлотермического восстановления фторидов, редкоземельные металлы могут быть разделены на три группы – La, Ce, Pr, Nd (низкая температура плавления и высокая температура кипения), Y, Gd, Tb, Lu (средняя температура плавления и высокая температура кипения) и Sc, Dy, Ho, Er (высокая температура плавления и средняя температура кипения). Такие металлы как Sm, Eu, Tm, Yb (низкая температура кипения) могут быть получены непосредственным восстановлением оксидов.

При получении наиболее чистых РЗМ используется реакция образования фторида из оксида при его обработке безводной смесью HF + 60%Ar при 700°C. На этой стадии полученный фторид содержит около 300 ppmwt кислорода. Фторид может быть очищен от кислорода (до 20 ppmwt) выдерживанием в той же атмосфере при температуре на 50°C ниже его температуры плавления. В промышленности вторая стадия не используется.

Чистота конечного РЗМ зависит так же от чистоты кальция, используемого для восстановления. Для получения чистого металла необходимо использование кальция трехкратной дистилляции и последующее его хранение в инертной атмосфере.

После восстановления РЗМ содержат Ca, CaF₂ и H. Из металлов, входящих в первую группу (La, Ce, Pr, Nd) эти примеси могут быть удалены вакуумным плавлением. В табл. 1 [7] приведен анализ металлов, получаемых в условиях Эймской лаборатории (Ames Laboratory, USA) Ca-термическим восстановлением фторида (подвергнутого очистке от кислорода нагревом почти до температуры плавления) и последующим вакуумным плавлением

восстановленного металла. В табл. 1 представлены результаты анализа, в том числе на металлические примеси, которые могут быть внесены из аппаратуры.

Таблица 1

Содержание примесей (в ppm/ppmwt) в La, Ce, Pr, Nd, полученных кальций-термическим восстановлением фторидов (с использованием высокочистых компонентов) и подвергнутых последующему вакуумному плавлению [7]

Примесь	La	Ce	Pr	Nd
O	304/35	385/44	379/43	315/35
N	50/5	70/7	50/5	62/6
H	275/2	277/2	140/1	285/2
C	126/11	47/4	82/7	108/9
F	73/10	110/15	37/5	23/3
Ca	0.1/<0.1	<0.1/<0.1	0.1/0.1	0.1/<0.1
Pt	<0.1/<0.1	<1/<1	<1/<1	<1/<1
Ta	4/5	6/8	10/12	20/25

Из металлов, входящих во вторую группу (Y, Gd, Tb, Lu), примеси могут быть удалены на стадии вакуумной дистилляции при давлении остаточных газов 1.3×10^{-6} Па, используемой после вакуумного плавления. Используемые скорости процесса – 1 и 1.5 г/ч, т.е. в неделю получается 168 и 252 г соответственно (в промышленности используются более высокие скорости процессов). В табл. 2 представлено содержание примесных элементов в этих металлах. Для этих металлов (за исключением лютетия) не возможна очистка от кислорода на стадии дистилляции.

Металлы третьей группы, Sc, Dy, Ho, Er, полученные кальций-термическим восстановлением фторида, также очищаются вакуумным плавлением (в результате которого удаляются фторидные примеси, но теряется от 10 до 30% металла) и вакуумной сублимацией. В табл. 3 представлено

содержание примесных элементов в этих металлах. За исключением скандия, скорости испарения этих металлов в два раза выше, чем скорости, используемые для металлов предыдущей группы. Для этих металлов газообразующие примеси (O, C, N) остаются в остатке в форме стабильных соединений и очистка от газообразующих примесей более эффективна.

Таблица 2

Содержание примесей (в ppm/ppmw) в Y, Gd, Tb, Lu, полученных кальций-термическим восстановлением фторидов и подвергнутых последующему вакуумному плавлению и дистилляции [7]

Примесь	Y	Gd	Tb	Lu	Gd*
O	322/58	472/48	665/67	1090/100	600/61
N	19/3	11/1	91/8	50/4	112/10
H	352/4	311/2	945/6	520/3	467/3
C	148/20	236/18	132/10	234/16	249/19
F	<14/<3	<25/<3	<25/<3	<25/<3	<25/<3
Ca	1/0.5	<2/<0.5	0.4/0.1	<0.1/<0.1	<2/<0.5
Ta	<1/2	5/4	11/14	<3/<3	<0.4/<0.4
W	12/24	<0.4/<0.4	6/7	<20/<24	120/140

*Металл получен в вольфрамовом тигле без использования завершающей стадии дистилляции.

Восстановление Sm, Eu, Tm и Yb возможно непосредственно из оксидов при использовании лантана в качестве восстановителя. Заключительной стадией этого процесса также является процесс дистилляции-сублимации. Содержание примесей в металлах, полученных с использованием лантано-термического восстановления, представлено в табл. 4.

Металлотермическими методами получают наиболее чистые металлы. Наилучшие результаты получаются при использовании совокупности химических и физико-химических методов очистки. Таким способом были

получены образцы высокочистого самария и высокочистого монокристаллического иттрия [7]. Схема очистки включала получение хлоридов из оксидов, дистилляцию хлоридов, их восстановление и последующую дистилляцию с конденсацией на колонну с градиентом температур (для самария) и вакуумное плавление и зонную плавку с наложением электрического поля (для иттрия).

Таблица 3

Содержание примесей (в ppm/ppmwt) в Sc, Dy, Ho, Er, полученных кальций-термическим восстановлением фторидов и подвергнутых последующему вакуумному плавлению и сублимации [7]

Примесь	Sc	Dy	Ho	Er
O	267/95	398/39	309/30	231/22
N	26/8	12/1	35/3	12/1
H	357/8	965/6	653/4	166/1
C	56/15	108/8	55/4	153/1
F	37/8	120/14	52/6	44/5
Ca	0.5/0.5	<4/<1	2/0.5	<0.2/<0.1
Ta	0.5/2	22/25	<0.6/<0.8	6/7
W	19/77	<1/<1	1/1	8/9
Pt	<0.2/<0.2	<0.3/<0.3	<0.1/<0.1	<0.5/<0.5

Другим распространенным методом получения РЗМ является электролитическое восстановление из их солей [7]. Этот метод является более дешевым по сравнению с металлотермическим восстановлением, но может быть применен в первую очередь для La, Ce, Pr и Nd (и мишметалла), а также Sm, Gd, Dy и Y. Для остальных металлов почти исключительно используется металлотермические методы. Применяются различные конструкции и материалы ячеек для электролитического восстановления в зависимости от чего

могут быть получены более или менее чистые металлы. Обычно, для восстановления используются хлориды и хлоридные ванны. В лабораторных масштабах (при получении более чистых металлов) используются фторидные ванны. Электролитическое восстановление оксидов является экономически более выгодным процессом, который успешно применен для получения La, Ce, Pr, Nd и их смеси (мишметалла), однако пока этот метод не адаптирован в промышленных масштабах.

Таблица 4

Содержание примесей (в ppm/ppmwt) в Sm, Eu, Tm и Yb, полученных лантано-термическим восстановлением оксидов и подвергнутых последующей сублимации [7]

Примесь	Sm	Eu	Tm	Yb
O	310/33	665/70	85/30	410/38
N	214/20	не опред.	<12/<1	112/9
H	595/4	1950/13	1500/9	685/4
C	75/6	1270/100	197/14	144/10
Ca	7/2	35/10	1/0.2	<10/<13
La	3/3	1/1	6/5	5/4
Ta	24/30	<0.62/<0.6	<1/<1	<1/<1
W	<2/<2	<3/<3	<3/<3	<1/<1

Результаты анализа (табл. 5), позволяют сравнить чистоту церия, полученного Ca-термическим и электролитическим восстановлением. Видно, что содержание примесей, в том числе элементов конструкционных материалов, в церии, полученном электролизом, существенно выше.

Как отмечалось выше, первой стадией очистки всех редкоземельных металлов является вакуумное плавление или в дуговой или в электронно-лучевой печи. Вакуумное плавление проводится в танталовых тиглях; металл

нагревается до температур на 500-1000°C выше температуры плавления металла, и на этой стадии удаляются легколетучие примеси.

Таблица 5

Содержание примесей в церии, полученном кальцийтермическим и электролитическим восстановлением [7]

Примесь	Содержание, ppm wt	
	Ca-термическое восстановление	Электролиз
H	2	30
Li	<0.001	20
C	4	100
N	7	н.о.
O	44	160
F	15	100-400
Mg	<0.01	40
Al	0.02	<100
Ca	<0.1	40
Fe	<0.5	70
Cu	2	10
Mo	<0.2	760
Ta	8	-
W	<0.4	20

Как правило, после вакуумной плавки содержание тантала не превышает 4 ppm в La, 6 ppm в Ce, 10 ppm в Pr и 20 ppm в Nd [8]. В промышленных условиях выдержка металла при вакуумном плавлении меньше и содержание тантала выше. La, Ce, Pr и Nd, получаемые в Эймской лаборатории, после вакуумного плавления содержат следующие примеси (ppm) H – 100-300, C – 40-130, N – 50-80, O – 300-400, F – 20-100, Ta – 5-20 и все остальные элементы -

< 1-10 [8]. Вакуумным плавлением могут быть удалены летучие примеси из РЗМ, давление пара которых при температуре плавления меньше 13.3 Па.

Следующей стадией очистки РЗМ является их дистилляция, которая в сочетании с первой стадией может быть названа «фракционной дистилляцией» [7]. Sc, Sm, Eu, Ho, Er, Tm, Yb, которые являются относительно летучими, могут сублимироваться при температуре ниже 1500°C и быть успешно очищены от С, N, O, Ta. При более высокой температуре (выше 1650°C) летучие оксидные формы RO начинают содистиллироваться с металлом, ограничивая очистку в отношении кислорода. Более низкие скорости дистилляции или сублимации дают более эффективную очистку. Более высокие скорости дистилляции приводят к тому, что примеси захватываются и переносятся в дистиллят или испаряются в виде соединений, которые становятся летучими при высоких температурах. Температуры дистилляции и конденсации и скорости дистилляции, используемые в Эймской лаборатории, представлены в табл. 6.

В работе [9] была исследована эффективность очистки диспрозия при конденсации на колонке с градиентом температур при его сублимации при температурах испарения 1400°C (скорость сублимации 10 г/см²ч, время 1 ч) и 1300°C (скорость сублимации 1 г/см²ч, время 10 ч). Результаты анализа полученного металла представлены в табл. 7.

Промышленное получение ряда редкоземельных металлов предполагает их дистилляцию или сублимацию. Однако, как показано в работе [9], чистота металлов, сублимируемых в промышленных условиях значительно ниже, чем металлов, очищаемых в лабораторных условиях (см. табл. 8)

Физический метод очистки, который позволяет получать наиболее чистые РЗМ, в том числе по содержанию газообразующих примесей, это **электроперенос в твердом состоянии** [7]. В этом случае очистка осуществляется приложением большого постоянного тока в течение 1-3 недель при температурах на 100-200°C ниже температуры плавления металла. Примеси

перемещаются вдоль прутка под действием электрического поля от одного конца прутка к другому. С использованием этого метода очищаются редкоземельные металлы, которые имеют низкое давление пара. Чистота получаемых металлов, и особенно в отношении газообразующих примесей, определяется чистотой используемой атмосферы. Физическая концепция этого метода всесторонне рассмотрена в работах [11,12]; экспериментальные факторы, определяющие эффективную очистку этим методом, рассмотрены в [13].

Таблица 6

Температуры (°С) дистилляции (сублимации) и конденсации и скорости дистилляции (сублимации) (г/ч) РЗМ, используемые в Эймской лаборатории [7]

Металл	Температура дистилляции	Температура конденсации	Скорость дистилляции
Y	1725	900	1
Gd	1725	900	1.5
Tb	1575	800	1.5
Lu	1645	850	1
	Температура сублимации	Температура конденсации	Скорость сублимации
Sc	1425	900	1
Dy	1175	700	2.5
Ho	1220	725	2.1
Er	1300	825	2.1
Sm	800	500	3
Eu	700	400	3
Tm	950	550	3
Yb	625	350	4

Таблица 7

Примесный состав диспрозия до и после дистилляции [9]

Режим	Материал	Содержание примесей $\times 10^3$, мас.%							
		Fe	Cu	Mn	Ni	O	N	H	C
1400°C	Исходный	7.3	22	1.0	1.8	400	70	57	39
	а	1.8	4	0.1	0.4	1.8	1.0	0.8	13
	б	0.7	3	0.2	-	1.0	0.7	0.7	12
	в	1.6	2.5	-	-	3.0	1.9	1.9	12
1300°C	а	1.3	5	0.2	0.6	1.9	1.9	0.9	19
	б	0.4	2	0.2	0.4	3.4	1.8	1.4	13
1400°C, двойная	а	1.8	1.2	0.2	0.4	1.0	0.8	0.7	12
	б	0.4	0.27	0.2	0.4	1.0	0.7	0.7	12
1400°C, с фильтром	а	-	-	0.2	0.1	1.9	1.9	8.0	18
	б	0.5	0.3	0.2	0.1	1.0	0.7	0.7	16

Как показано в обзоре [7] методом электропереноса был получен иттрий с отношением электросопротивлений, измеряемых при комнатной и гелиевой температурах, $R_{300}/R_{4.2} = 127$ (процесс осуществлялся в вакууме $2.7 \cdot 10^{-5}$ Па) и лютеций с $R_{300}/R_{4.2} = 151$ (процесс осуществлялся в вакууме $2.7 \cdot 10^{-8}$ Па). При этом содержание кислорода и азота в лютеции понизилось с 118 и 27 до 13 и 6 ppmwt, но не наблюдалось каких-либо изменений в содержании углерода. Использование этого метода позволило получить гадолиний с отношением электросопротивлений $R_{300}/R_{4.2} = 405$ (содержание кислорода, азота и углерода – 157, 6 и 26 ppmwt соответственно), скандий с $R_{300}/R_{4.2} = 520$. В табл. 9 представлены результаты очистки тербия методом электропереноса; эксперименты были проведены в Бирмингемском университете (Англия) в семидесятых годах прошлого столетия.

Таблица 8

Сравнительный анализ РЗМ технической чистоты, сублимированных или плавленных в вакууме в промышленных и лабораторных (Эймская лаборатория США) условиях (ат.%)

При- мель	Субл. Sc		Плавленный Gd		Субл. Tb		Субл. Dy	
	Пром.	Лаб.	Пром.	Лаб.	Пром.	Лаб.	Пром.	Лаб.
H	4900	360	11100	470	6830	470	5040	960
C	100	56	2950	250	-	240	3800	110
N	48	26	460	112	7900	23	520	12
O	1820	270	12800	600	28800	470	14200	400
F	300	37	2090	<25	-	<25	4360	120
Ta	4000	1	4120	<1	9	<1	200	2
$\Sigma_{\text{м.п}}^*$	77	16	120	25	200	23	950	70
$\Sigma_{\text{мРЗМ}}^*$	10	10	1244	5	87	6	420	9
Чис- тота, ат.%	98.87	99.92	96.45	99.84	95.62	99.87	97.05	99.83

* Сумма магнитных переходных и РЗМ металлов.

В том же Университете были проведены [7] эксперименты по очистке Ce, Pr и Nd методом электропереноса. Неодим, полученный из Эймской лаборатории и затем очищенный этим методом, имел отношение электросопротивлений $R_{300}/R_{4.2} = 118$; содержание кислорода, водорода и азота для наиболее чистого сечения – 144, 143 и 278 ррта соответственно.

Известны работы по очистке РЗМ методом электропереноса, проводимые в Институте физики твердого тела РАН (г. Черноголовка) [14]. С использованием трехстадийного процесса, включающего литийтермическое восстановление трихлорида иттрия, вакуумное плавление и электроперенос, был получен монокристаллический иттрий с отношением

электросопротивлений $R_{300}/R_{4.2} = 570$. Содержание кислорода в этом образце - <224 ppm. В работе демонстрируется микроструктура образца с высоким отношением электросопротивлений и приводятся результаты исследования влияния условий процесса на отношение электросопротивлений. Известно, что эта величина определяется не только содержанием примесей, но и дефектами, присутствующими в образцах, содержание которых значительно снижается в процессе электропереноса. Имеются сообщения о получении иттрия методом электропереноса с отношением электросопротивлений $R_{300}/R_{4.2} = 700$ [15]. Однако условия процесса не сообщаются.

Таблица 9

Результаты анализа (ppm/μg) тербия технической чистоты и после двукратной очистки методом электропереноса в твердом состоянии

Примесь	Технической чистоты	После двукратной очистки
H	445-730/3-5	350/2
N	60-350/5-30	180/16
O	3710-3840/370-385	260/24
Mg	1-6/<1-1	<3/<1
Al	1-25/2-5	20-100/4-20
Si	3-7/<1-1	8-30/1/5-5
Sc	210-550/55-135	20-40/5-10
Fe	10-100/3-35	10/3
La	10-20/9-18	5-30/4-27
Ce	2-6/2-5	2-10/2-9

Метод зонной плавки является так же эффективным методом для очистки редкоземельных металлов [7]. Он был успешно использован для очистки церия от металлических примесей, тербия от газообразующих примесей и гадолиния [16]. Очистка гадолиния проводилась в вакууме $2.7 \cdot 10^{-7}$

Па; использовались 9 проходов зоны со скоростью 18.7 см/ч и затем 11 проходов зоны со скоростью 11.7 см/ч. Металлические примеси (имеющие коэффициент распределения <1) и углерод концентрируются в конце прутка; небольшое увеличение содержания кислорода и азота отмечено в начале прутка. Концентрация водорода снижается с 1560 до 780 ppm, однако четкого сегрегационного эффекта не наблюдалось. Результат использования 20 проходов зоны для гадолиния представлены в таблице 10.

Таблица 10

Содержание (ppm) примесей в гадолинии, очищенном методом зонной плавки в Эймской лаборатории [16]

Примесь	Исходный	Начало слитка	Середина слитка	Конец слитка
H*	1089	778	778	311
C	367	262	524	1087
N	34	190	101	56
O	864	1770	648	304
Al	10	<0.04	4	100
Si	5	<0.03	10	20
Fe	38	3	20	160
Co	2	<0.03	0.1	5
Ni	3	<0.3	3	10
Ta	11	<0.3	24	10
W	190	<1	55	1433
R ₃₀₀ /R _{4.2}	39	40	57	39

*Водород испаряется в процессе зонной плавки

В работе [17] электронно-лучевая плавка с плавающей зоной в ультра высоком вакууме была использована для очистки неодима. Была установлена четкая сегрегация Cu, Si, Fe. Однако поведение углерода было противоположно

установленному распределению. Отмечается снижение содержания углерода и кислорода. Высказано предположение об удалении этих примесей в виде CO. Авторы делают вывод о более эффективном использовании этого метода для металлов, имеющих более низкое давление пара, чем неодим.

Эксперименты по использованию электропереноса для очистки гадолиния, предварительно очищенного методом зонной плавки, были проведены в [16]. Процесс проводился при 1303-1313 К (при этой температуре гадолиний имеет ГПУ структуру) и скорости электропереноса С, N, O меньше, чем скорости этих примесей в фазе с ОЦК структурой) для предотвращения сильного испарения образца. Было установлено, что С, N, O, H эффективно переносятся к аноду и общая концентрация этих примесей снижается с 1236 до 579 ppm. Подобные результаты наблюдались для образца неодима. Результаты использования комбинации двух процессов очистки представлены в табл. 11. Видно, что были получены металлы чистотой более трех девяток.

Таблица 11

Результаты очистки неодима, гадолиния и эрбия последовательным использованием зонной плавки и электропереноса в твердом состоянии [3, 10]

Металл	Чистота (ат.%) в отношении		R ₃₀₀ /R _{4.2}
	всех элементов	металлов	
Nd	99.97	99.992	51
Gd	99.94	99.998	730
Er	99.97	99.994	>100

Однако этот метод эффективен только для примесей, присутствующих в виде твердого раствора. По этой причине перед очисткой методом электропереноса, содержание примесей должно быть уменьшено ниже предела растворимости. В данном случае проведение процесса в ультра высоком вакууме является существенным.

В Национальном научном центре Харьковского Физико-технического института исследовалась очистка иттрия, лантана и церия методом зонной плавки в сочетании с электропереносом [18]. Расплавленная зона двигалась от катода к аноду. При зонной плавке церия, лантана и иттрия в электрическом поле было сделано 3, 6 и 10 проходов. Однако увеличение числа проходов больше 6 существенно не сказывалось на содержании металлических примесей в начальной и средней частях слитка. Основным результатом этих опытов является достижение значительной очистки от кислорода и азота в начальной и средней частях слитка.

Процессы электропереноса и зонной плавки являются длительными и могут продолжаться несколько сот часов, таким образом, поглощение газов во время этих процессов ограничивает уровень достигаемой чистоты. При использовании только одного электропереноса (без зонной плавки) для очистки церия, проводимого в атмосфере очищенного гелия в течение 200 ч, наблюдалось уменьшение содержания кислорода в катодной части слитка с 0.1 до 0.039 мас.% и его увеличение в анодной части до 0.18 мас.%.

В работе [19] предварительно сублимированный диспрозий был очищен методом электропереноса в различных условиях осуществления процесса (при различной температуре и времени). Чистота металла была повышена с 99.93 до 99.96 ат.%. Показана чувствительность электросопротивления диспрозия к изменению его чистоты.

В работе [20] дуговая плавка в водородной плазме была использована для удаления металлических примесей из некоторых тугоплавких металлов. Эффект очистки иногда превосходил результат общепринятой электронно-лучевой плавки и зависел от разницы в давлениях паров матрицы и примесей. Авторы предполагают, что это метод может быть адаптирован для РЗМ с низкими давлениями паров при температуре плавления.

Авторы работы [21] на основании анализа многих работ по очистке РЗМ различными методами делают вывод о том, что дальнейший прогресс в

повышении чистоты РЗМ определит их пионерские высоко-технологичные применения.

В последнее время интерес к очистке РЗМ и использованию вакуумной дистилляции возобновился, появились результаты китайских исследователей об использовании вакуумной дистилляции в лабораторных условиях [22, 23]. В данных работах приводится схема печи для дистилляции, делается теоретическая оценка процесса дистилляции, приводятся данные по чистоте дистиллированных иттрия и празеодима (более 4 девяток - 4N5+) соответственно. При этом в качестве исходного сырья использовались высокочистые оксиды, которые переводились во фторид с его последующим восстановлением кальцием). В случае дистилляции празеодима до 50% металла оставалось в остатке, и процесс длился 16-25 ч. При очистке металлов от газообразующих примесей авторами рассматривается вопрос формы их присутствия (в виде фаз в границах зерен и примесей внедрения). Следует отметить, что авторами была продемонстрирована неэффективность дистилляционной очистки празеодима от неодима (имело место обогащение дистиллята празеодима неодимом).

Предмет и задачи исследования

Анализ результатов работ, рассмотренных в кратком литературном обзоре, позволяет сделать следующее заключение.

В 70-90 годах прошлого столетия в нашей стране и за рубежом проводились интенсивные исследования по разработке физико-химических основ процессов дистилляции, электропереноса и зонной плавки применительно к редкоземельным металлам. Установлены физические закономерности и определены аппаратные возможности каждого метода, исследовано влияние основных параметров процессов очистки на достижение определенного уровня чистоты. Показано, что чистота атмосферы играет определяющую роль в реализации глубокой очистки от газообразующих примесей. Достижение ультра низкого уровня содержания примесей требует

применения предварительных химических методов очистки исходных солей и последующих физических процессов очистки восстановленных металлов. Физические методы глубокой очистки, как правило, трудоемки, длительны и малопроизводительны, и эффективны в отношении определенной группы примесей, а именно: зонная плавка более эффективна в отношении металлических примесей, в то время как электроперенос наиболее эффективен для очистки в отношении газообразующих элементов. Кроме того, чаще всего, для реализации определенных свойств РЗМ не требуется их максимальной очистки, либо требуется очистка в отношении определенной группы примесей. Таким образом, установление и реализация оптимальных соотношений «чистота – производительность метода» для процессов очистки редкоземельных металлов является исходной задачей данного исследования.

Анализ вышеприведенных результатов исследований позволяет также заключить, что вакуумное плавление и последующая вакуумная дистилляция-сублимация являются наиболее распространенным набором процессов, используемых для очистки РЗМ, поскольку позволяют получить существенный и, зачастую, достаточный эффект очистки.

В данной работе в качестве базовых физико-химических методов очистки используются методы, основанные на дистилляционных и кристаллизационных процессах, и, на основе предварительного анализа характера поведения примесей, в ходе реализации этих процессов разрабатывались оптимальные схемы и режимы получения РЗМ повышенной чистоты. Использование данных методов основано также на их возможности достижения достаточной производительности, поскольку ставится задача получения РЗМ повышенной чистоты в количестве, достаточном для исследования их свойств и изготовления образцов сплавов на их основе для разработки новых функциональных материалов.

1.2. Экспериментальная часть

1.2.1. Особенности примесного состава РЗМ технической чистоты; методы анализа примесного состава РЗМ

В качестве исходных материалов (La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, и Lu) использовались редкоземельные металлы технической чистоты марок 1 и 0.

Примесный состав промышленных редкоземельных металлов повышенной степени чистоты в России регламентируется ТУ 48-4-204-72 – ТУ 48-4-218-72, ТУ 48-4354-75, согласно которым содержание примесей железа, кальция и меди не должно быть более 10^{-2} мас.% каждого, а содержание элементов-аналогов (других РЗЭ) – порядка 10^{-1} мас.%. Нормируется также содержание примесей металлов Ta, W, Mo, Nb – не более $2 \cdot 10^{-2}$ мас.%.

Стандарт ОСТ 48.295-85 регламентирует содержание примесей в электролитических лантане марки ЛаЭ-0 и церии марки ЦеЭ-0. Содержание железа в обоих металлах не превышает 0.2 мас.%. В церии определено содержание двух сопутствующих (в минералах) металлов - лантана и неодима (не более 0.07 мас.% каждого); в лантане определяется содержание Ce (< 0.06 мас.%), Pr (<0.04 мас.%) и Nd (<0.08 мас.%).

В празеодиме марки ПрМ-1 (ТУ 48-4-215-72) регламентируется суммарное содержание элементов аналогов – (Nd+La+Ce) – до 0.2 мас.%.

Согласно ТУ 48-4-215-72 в неодиме НМ-1, сумма (La+Ce+Pr+Sm) – до 0.1 мас.%. В диспрозии ДиМ-1 (ТУ 48-4-214-72) сумма (Gd+Tb+Er+Y) – до 0.1 мас.%; допустимое содержание меди - до 0.3 мас.%. В гадолинии ГдМ-1 (ТУ 48-4-210-72) сумма (Sm+Tb+Eu+Y) – до 0.1 мас.%. Сумма четырех металлов (Gd+Tb+Dy+Ho) – до 0.1 мас.% регламентируется и в иттрии ИтМ-1 (ТУ 48-4-208-72); допустимое содержание меди - до 0.3 мас.%. В металлическом эрбии ЭрМ-1 (ТУ 48-4-212-72) регламентируется сумма пяти металлов (Dy+Ho+Tm+Yb+Y) - до 0.1 мас.%. В лютеции ЛюМ-1 (ТУ 48-4-206-72) регламентируется сумма трех РЗМ (Er+Tm+Yb) до 0.1 мас.% и допустимо содержание меди до 0.3 мас.%. В тулии ТуМ-1 (ТУ 48-4-213-72) и иттербии

ИтбМ-1 (ТУ 48-4-204-72) регламентируется сумма (Er+Yb(Tm)+Lu) – до 0.1 мас.% и отдельно La – до 0.03 мас.%. В тербии ТбМ-1 (ТУ 48-4-211-72) и гольмии (ТУ 48-4-209-72) суммарное содержание (Gd+Dy+Y) и (Er+Dy+Y) не более 0.1 мас.% соответственно; допустимое содержание меди в этих металлах до 0.03 мас.%.

Содержание газообразующих примесей, основные из которых - кислород, азот, водород, углерод, не регламентируется.

Присутствие всех регламентируемых примеси объясняется их присутствием в минералах и попаданием в процессе переработки либо из аппаратуры, либо из металлов восстановителей, таким образом, набор регламентируемых примесей определяется используемыми технологиями восстановления металла, рассмотренными в разделе 1.2.

Таким образом, основные примеси в РЗМ Fe, Al, Cu, Si, Cl, другие РЗМ – сопутствующие элементы и Ca, F, Ta, La (для тулия и иттербии) – технологические примеси. Газообразующие примеси (O, N, H, C) в редкоземельных металлах могут наследоваться из минералов, быть технологическими примесями, а также быть результатом высокой химической активности редкоземельных металлов.

Исследования примесного состава редкоземельных металлов проводились в Испытательном аналитико-сертификационном центре Института химии высокочистых веществ РАН методом лазерной масс-спектрометрии (масс-спектрометр с двойной фокусировкой ЭМАЛ-2 (Россия), случайная погрешность характеризуется стандартным отклонением 0.1-0.3), в Испытательном аналитическом центре ГИРЕДМЕТа методом искровой масс-спектрометрии (масс-спектрометр с двойной фокусировкой JEOL JMS-01-VM2 (Япония), случайная погрешность характеризуется стандартным отклонением 0.15-0.3) и в лаборатории Диагностики материалов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН методом восстановительного плавления (газоанализатор кислорода и азота фирмы “Leco”, ТС-436,

газоанализатор водорода фирмы “Leco”, RH-402, пределы обнаружения 1 ppm wt) и методом сжигания (газоанализатор углерода и серы Leco CS 300).

Содержание примесей в металлах технической чистоты приводится в мас.%. Для высокочистых металлов используются атомные проценты, поскольку массовые проценты некорректно отражают чистоту материалы, так как не весовая доля примесей влияет на физические свойства материала, а число примесных атомов, выражаемое атомным процентом. Различие этих процентов по величине, в частности для газообразующих элементов в редкоземельных металлах – существенно: для примесей кислорода, водорода, углерода и азота коэффициент составляет 8.5-11, 139-175, 11.6-14.6 и 9.9-12.5 соответственно (для иттрия и скандия меньше) в зависимости от атомного номера РЗ металла.

2.2.2. Очистка РЗМ методом вакуумной дистилляции-сублимации

Процесс дистилляционной очистки осуществлялся в печи, конструкция которой была разработана в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН и позволяет успешно очищать большинство редкоземельных металлов: Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm и Lu, а также Y и Sc [24-37]. Схема печи, используемой для дистилляции, приведена на рис. 1а.

вода

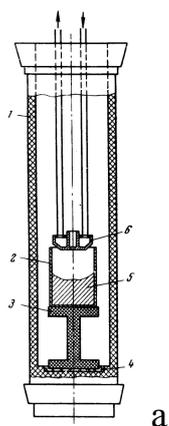


Рис. 1. Схема печи для дистилляции редкоземельных металлов (а) и внешний вид получаемых дистиллятов (б).

Процесс дистилляционной очистки проводится в печи сопротивления с графитовым нагревателем (3) при остаточном давлении $1.33 \times (10^{-4}-10^{-5})$ Па. Расплавленный металл (6) находится в танталовом тигле (2) с внутренним диаметром ~ 46 мм, таким образом площадь поверхности испарения металла 16.6 см^2 . Конденсация металла происходит на медный конический конденсатор (5), охлаждаемый водой (4), диаметром 50 мм и поверхностью конденсации 3520 мм^2 . Расстояние между конденсатором и зеркалом расплавленного металла $\sim 40-45$ мм, которое можно изменять с помощью графитовых подставок (1), отделяемых от нагревателя изолирующими прокладками (7).

Дистилляционное пространство печи отдельно вакуумируется форвакуумным и диффузионным насосами. Стенки печи отделяются от графитового нагревателя молибденовыми цилиндрическими экранами. На уровне тигля в графитовом нагревателе просверливаются отверстия для создания наиболее горячей зоны дистилляционного пространства.

В зависимости от давления пара металла осуществляются либо режимы сублимации, либо дистилляции. Для всех металлов, как дистиллируемых, так и сублимируемых, проводится предварительная дегазация металла в течение 0.5 ч (для сублимируемых металлов) и 1-2 часов (для дистиллируемых металлов) для удаления легколетучих примесей. Процесс испарения осуществляется в течение 6-10 часов при температурах на $100-150^\circ\text{C}$ выше температуры плавления металла (для Pr, Nd, Y, Gd, Tb, и Lu – процесс дистилляции) или при температуре на $\sim 100^\circ\text{C}$ ниже температуры плавления металла (для Sc, Dy, Ho, Er и Tm – процесс сублимации).

В зависимости от режима охлаждения конденсатора, осаждаемый металл может быть получен в виде друз плотно сросшихся кристаллов или в виде оплавленных конденсатов. Внешний вид конденсатов представлен на рис. 1 б.

1.2.2.1. Дистилляция металлов цериевой подгруппы – празеодима и неодима

Дистилляция празеодима. Режимы дистилляции празеодима и неодима были отработаны в процессе очистки и в качестве оптимальных температур были приняты 1400 и 1200°C, то есть на 450-500 и 150°C выше температур плавления этих металлов соответственно. При этих температурах скорость возгонки 1-1.5 и 1.5 г/см² ч. Исходный материал загружается в тигель в количестве ~350 г. Очищенный металл осаждается на медный водоохлаждаемый конденсатор в течение 8-10 часов после предварительной дегазации печи и металла и последующей выдержки в течение ~2 часов при 1200 и 1050°C соответственно. В зависимости от температуры конденсатора первые слои этих металлов конденсируются в твердую фазу, а последующие, по мере накопления металла на конденсаторе – в жидкую.

Весь процесс очистки занимает 10-11 часов и ведется до накопления на конденсаторе максимально 130-150 и 200 г соответственно празеодима и неодима; при этом вес остатка в тигле 170-200 и 150 г и безвозвратные потери ~40 г, что составляет 10-12. Выход чистого металла 50 и ~60% для празеодима и неодима соответственно. Для следующего опыта остаток не удаляется из тигля, а производится дозагрузка тигля, таким образом, выход чистого металла повышается. Дистиллят достаточно легко снимается с конденсатора.

Для оценки изменений чистоты металла в процессе дистилляции использовалось отношение электросопротивлений, измеренных при 300 и 4.2 К. Исходный празеодим характеризуется отношением $R_{300}/R_{4.2} = 5-20$. После очистки эта величина достигает 40-75 и даже 78.5, что для редкоземельных металлов цериевой подгруппы соответствует достаточно высокой чистоте.

Говоря о повышении чистоты металла в результате вакуумной дистилляции на основании данных о величине $R_{300}/R_{4.2}$, необходимо рассматривать вопрос о форме присутствия примесей в металле. Известно, что влияние примесей, присутствующих в виде второй фазы намного слабее, чем

примесей, присутствующих в виде твердого раствора [38, 39]. Образцы технического и дистиллированного празеодима анализировались на содержание 55 примесей.

Установлено, что наибольшее число примесей в техническом празеодиме находится на уровне 10^{-4} ат.%; после очистки максимум смещается в область концентраций 10^{-5} ат.%. Значительно снижается число примесей, содержание которых было на уровне 10^{-3} ат.%, часть примесей в дистиллированном празеодиме обнаруживается в пределах 10^{-6} ат.%.

Распределение примесей в исходном и дистиллированном празеодиме представлено на рис. 2.

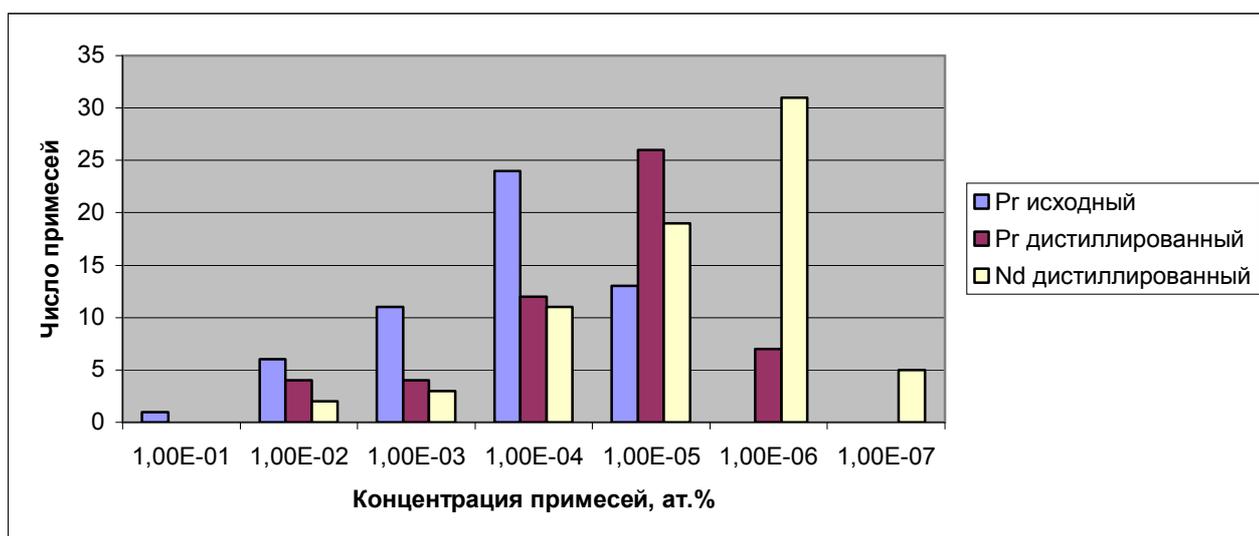


Рис. 2. Распределение примесей в празеодиме различной чистоты и дистиллированном неодиме.

Следует отметить, что имела место очистка празеодима от наиболее трудно удаляемых примесей – Fe, Cu, Nd: их содержание снижалось с 140 до 100, с 200 до 400 и с 400 до 100 ppmwt, что отличает наши результаты от результатов дистилляционной очистки празеодима, полученных китайскими исследователями [23].

Суммарное содержание основных примесей в празеодиме – Ca, Cu, Al и Fe – 6820 ppm до очистки; после очистки содержание снижается до 401 ppm в

основном за счет значительного уменьшения содержания кальция. Содержание кремния снижается в 16 раз серы в 10, марганца – в 50 раз и т.д.; суммарное содержание примесей снижается до 0.06 ат.% с ~0.8 ат.%, более чем на порядок.

Интересны результаты рафинирования празеодима от других редкоземельных металлов и, в частности, от неодима. Содержание неодима, как уже указывалось, снижается в 4 раза, остальных редкоземельных металлов в 1.5-12.5 раз, причем очистка от тяжелых РЗМ эффективнее. До очистки суммарное содержание РЗМ – 460.33 ppm, а после очистки – 115.55 ppm (соответственно – 60.33 ppm и 15.55 ppm – без учета неодима). Особый интерес представляет очистка празеодима от газообразующих примесей. Результаты анализа на содержание газообразующих элементов представлены в табл. 12.

Таблица 12

Изменение содержания газообразующих примесей в празеодиме в результате очистки методом вакуумной дистилляции

Примесь	Содержание, ppm wt (R ₃₀₀ /R _{4.2})		Метод анализа/ установка
	Технической чистоты	Дистиллированный	
О	7500	2100 (40) оплавленный - 1200 кристаллич. - 1700 168.2	Нейтронно-активационный анализ “Leco-Corporation”
С	393 -	446* 276	“Leybold-Heraeus” “Leco-Corporation”
S	30.7 40	1.7 9	“Leco-Corporation” вакуумная экстрак.
N	39	19 (75) 17 (дважды дистил.) 2.4	вакуумная экстрак. “Leco-Corporation”
H	220-270	45-74 (75)	“Balzers”

*Празеодим хранится в вакуумном масле, и результаты анализа на содержание углерода зависят от состояния поверхности.

В результате очистки празеодима методом вакуумной дистилляции возможно снижение содержания кислорода в 3.5 раза. Предполагается, что большая часть кислорода присутствует в исходном металле в виде оксидов, разложение и испарение которых происходит при температурах выше 1650°C, т.е., выше температуры дистилляции [40]. Таким образом, кислород в виде оксидов должен накапливаться в остатке. Однако, как сообщается в работе [41], существует предел очистки по кислороду для каждого металла, после которого дальнейшая очистка невозможна из-за образования азеотропной смеси RO и R . Согласно данным работы [22] кислород, в случае присутствия его в виде примеси внедрения в октаэдрических порах ДГПУ решетки, уходит из решетки при ее трансформации в ОЦК форму и удаляется в виде газообразного кислорода при откачке камеры для дистилляции.

Как можно заметить, оплавленная часть дистиллята содержит меньше кислорода, чем кристаллическая, что, по нашему мнению, объясняется более развитой поверхностью мелких кристаллов и взаимодействием с остаточными газами в системе. Однако для редкоземельных металлов иттриевой подгруппы отмечается обратная зависимость – содержание газообразующих примесей больше при конденсации металла в жидкую фазу.

Вероятно, что в случае празеодима определяющую роль играет большая поверхность взаимодействия рыхлого конденсата, а не агрегатное состояние металла. Кроме того, существует критическая величина отношения поверхности к объему, определяемая температурой конденсации [41], при которой конденсат получается очень рыхлым, с большой поверхностью взаимодействия с остаточными газами. Как уже отмечалось, в начале конденсация металла идет в твердую фазу, которая поглощает остаточные газы в системе. В дальнейшем, рассматривая чистоту металла по высоте дистиллята и констатируя факт получения более грязного металла на начальной стадии процесса, можно предположить и большее окисление первых кристаллических порций конденсата, так как скорость окисления зависит от чистоты металла.

Очистка от азота достаточно успешна – его содержание снижается в 2 раза. Проведенные исследования показывают, что очистка празеодима методом вакуумной дистилляции возможна и достаточно эффективна – суммарное содержание примесей снижается в 14 раз, т.е., более чем на порядок.

При проведении повторного цикла дистилляции существенного увеличения чистоты не достигается, а иногда содержание некоторых примесей увеличивается (см. табл. 13). Отмечается накопление некоторых примесей – более летучих (тулий) и примесей, имеющих близкие с празеодимом значения давления паров.

Анализ на содержание меди по высоте конденсата показывает, что (см. табл. 14) содержание меди в порциях, примыкающих к конденсатору, незначительно больше, чем в последующих. Однозначно объяснить это загрязнением медью с конденсатора нельзя. В конце процесса получается достаточно чистый по содержанию меди празеодим.

Таблица 13

Выборочный анализ (ppma) празеодима после одного и двух циклов дистилляции (масс-спектральный анализ, ГИРЕДМЕТ)

Примесь	Исходный	Дистиллированный	Двойной дистилляции
Si	160	70	10
Fe	120	100	130
Cu	560	360	300
Ni	6	4	1
Y	13	4	0.5
Sc	6	2	0.1
Gd	30	17	10
Tm	0.13	0.3	0.4

Таблица 14

Распределение основных примесей в празеодиме по высоте конденсата (ppm wt) [42]

Примесь	Начало процесса	Середина процесса	Конец процесса	Метод анализа
Cu	80	70-60	40	ААС с ЭТА
Fe	40	40-30	20	ААС с ЭТА
Nd	3300	480	170	Спектрофотометр PU-8800
Al	10	50-30	20	ААС с ЭТА
Ca	10	3-4	1	ААС с ЭТА

Дистилляция неодима. Содержание примесей в дистиллированном неодиме представлено в табл. 15; распределение примесей представлено на рис. 2. Установлено, что наибольшее число примесей в дистиллированном неодиме находится на уровне 10^{-6} ат.% и существенное число примесей на уровне 10^{-5} ат. %, т.е. эффект дистилляции более существенный в сравнении с очисткой празеодима.

Часть примесей в дистиллированном неодиме обнаруживается на уровне 10^{-7} . Суммарное содержание основных примесей – Ca, Cu, Al и Fe – 85.2 ppm, что почти в пять раз меньше, чем в дистиллированном празеодиме. Основное содержание приходится на медь и железо. Суммарное содержание всех примесей без учета газообразующих 0.0117 ат.% и с учетом газообразующих – 0.075 ат.%, таким образом, чистота без учета газообразующих примесей и с учетом их – 99.982 и 99.925 ат.% соответственно. Неодим, полученный в Эймской лаборатории при последовательном использовании зонной плавки и электропереноса, имеет чистоту 99.992 и 99.97 ат.% соответственно. Чистота неодима, получаемого нами методом вакуумной дистилляции несколько ниже,

тем не менее, он имеет чистоту три девятки в отношении всех примесей и может быть классифицирован среди высокочистых РЗМ.

Таблица 15

Примесный состав дистиллированного неодима

Примесь	Содержание, ат.% × 10 ⁴	Примесь	Содержание, ат.% × 10 ⁴
Na	<0.04	Cr	7
K	≤0.2	Co	<0.006
Cu	50	Ni	0.3
Ca	≤0.2	Ga	<0.05
Mg	1	Ge	<0.08
Zn	0.09	Br	<0.2
B	0.1	Rb	<0.01
Al	5	Sr	0.06
Si	5	Mo	<0.02
Ti	3	Ru	<0.02
P	0.06	Rh	<0.009
V	0.08	Ag	0.03
S	0.1	Cd	0.03
Mn	0.3	In	0.007
Fe	30	Sn	0.02
Cl	1	Sb	0.01
Se	<0.06	Te	0.03
Y	0.8	I	0.007
La	1	Cs	<0.04
Ce	6	Ba	<0.2
Pr	8	Hf	<0.4
Gd	0.4	W	<0.2
Sm	<0.2	Re	<0.08
Eu	<0.07	Os	<0.1
Tb	0.6	Ir	<0.08
Dy	0.2	Pt	<0.1
Ho	0.06	Tl	<0.07
Er	1	Pb	<0.3
Tm	<0.02	Bi	<0.05
Yb	<0.07	Sc	0.1
Lu	0.07	Nb	<0.005
Ta	<0.05	Pd	0.03
Zr	0.006	Au	0.06
F	6		

Суммарное содержание других РЗМ в дистиллированном неодиме – 12.55 ppm, что примерно равно суммарному содержанию РЗМ (без учета сложной для удаления примеси неодима) в празеодиме (15.55 ppm).

По результатам арбитражных анализов, проведенных в ИХВВ РАН г. Нижний Новгород, празеодим и неодим, очищенные методом вакуумной дистилляции в ИМЕТ РАН, признаны наиболее чистыми образцами из полученных в нашей стране и приняты на постоянно-действующую Выставку-коллекцию веществ особой чистоты (Приложение 1). Однако, очевидно, что использование вакуумной дистилляции для очистки неодима более эффективно, чем ее использование для празеодима (см. рис. 2).

1.2.2.2. Теоретическая оценка эффективности процесса дистилляции празеодима

Как известно, эффективность удаления примесей методом вакуумной дистилляции определяется целым рядом внешних и внутренних факторов [42]. Основные из них – (1) различие парциальных давлений паров (точнее активностей) металла и примеси; (2) температурно-кинетические условия испарения (в частности, скорость испарения) и конденсации; (3) состав исходного металла; (4) взаимодействие металла с материалом испарителя и конденсатора, состояние металла в испарителе и конденсаторе; и (5) взаимодействие металла с остаточными газами.

Оценка эффективности процесса дистилляции проводилась на примере празеодима для двух температур дистилляции 1200 и 1400°C, поскольку использование этого метода для празеодима не является традиционным.

Нами рассматривались основные примеси празеодима: Nd, Al, Ca, Cu и Fe. Данные по давлению паров этих металлов приведены в табл. 16.

Несмотря на то, что алюминий имеет давление пара на 2 порядка больше, чем празеодим, не происходит испарения Al в начале процесса.

Таблица 16

Давление пара празеодима и основных примесей [43-44]

Элемент	Давление пара, мм рт. ст.	
	1200°C	1400°C
Pr	2.09×10^{-4}	6.68×10^{-3}
Nd	6.76×10^{-3}	1.23×10^{-2}
Al	2.43×10^{-2}	4.051×10^{-1}
Ca	52.5	268
Fe	2.95×10^{-5}	1.87×10^{-3}
Cu	9.11×10^{-4}	2.73×10^{-2}

В нашем случае практически реализуется дистилляция с открытой поверхностью, поскольку длина свободного пробега молекул больше расстояния между испарителем и конденсатором.

При анализе дистилляции в замкнутом объеме устанавливается связь между типом диссоциации молекул паровой фазы в растворителе и характером зависимости концентрации примеси в растворе (обобщенный закон Генри).

С целью выяснения влияния термодинамических свойств систем Pr-примесь на ход процесса дистилляции и возможности удаления примесей проанализированы два варианта термодинамического поведения на примере систем Pr-Nd и Pr-Al, соответствующих два различных типа диаграмм состояния – неограниченной растворимости в твердом и жидком состояниях и образованию ряда интерметаллических соединений и эвтектик соответственно.

Система Pr-Nd

Как известно [46] сплавы системы Pr-Nd характеризуются во всем интервале концентраций поведением, близким к поведению идеальных растворов (рис. 3б).

Расчет процесса разгонки по формуле Мартина. Формула Мартина (1) [47] выведена для условий молекулярной разгонки для систем, близких к Раулевским:

$$\lg \frac{G_1}{G_0} = \frac{P_A^\circ \sqrt{M_B}}{P_A^\circ \sqrt{M_B} - P_B^\circ \sqrt{M_A}} \times \left[\frac{P_B^\circ \sqrt{M_A}}{P_A^\circ \sqrt{M_B}} \times \lg \frac{x_1}{x_2} - \lg \frac{100 - x_1}{100 - x_2} \right], \quad (1)$$

где G_0 и G_1 – первоначальная и конечная массы сплава (моль); x_0 и x_1 – начальное и конечное содержание в сплаве компонента В (мас.‰); M_A и M_B – молекулярный вес компонентов; и P_A° и P_B° – парциальные давления компонентов [48].

Результаты расчета представлены графически на рис. 3 (кривые М).

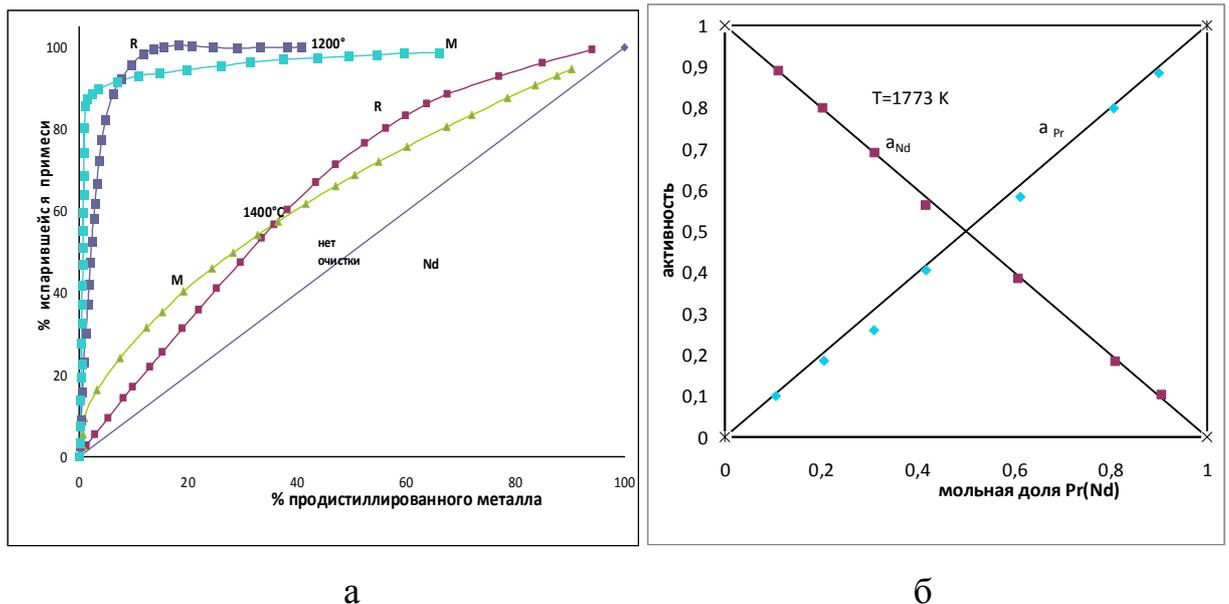


Рис. 3 (а) Расчетная диаграмма дистилляции празеодима для примеси неодима при 1200 и 1400°C: R – расчет по формуле Рихтера и М – расчет по формуле Мартина;

(б) Активности Nd и Pr в системе Nd-Pr при 1500°C [45].

Расчет процесса разгонки по формуле Рихтера [48]. Эта формула была выведена на основе двух законов – Рауля и Генри, которым подчиняются в

разбавленном растворе растворитель и растворенное вещество соответственно. Для испарения с открытой поверхности характерен изотермический ход процесса. В этом случае установившаяся газообразная фаза сразу удаляется с поверхности расплава, и поэтому в равновесии с жидкой фазой находится лишь мгновенно выделившееся и бесконечно малое количество пара. Термодинамическое равновесие в данном случае существует лишь в самом материале в испарителе, и длина свободного пробега молекулы намного больше расстояния между испарившейся поверхностью и конденсатором.

Для этих двух условий Рихтером [48] была выведена формула (2):

$$F = 100 \times \left[\left(\frac{1 - N_{BF}}{1 - N_{B1}} \right)^C \times \frac{N_{B1}}{N_{BF}} \right]^{1/1-C}, \quad (2)$$

где F – количество остаточного расплава (моль); N_{B1} и N_{BF} – исходная и конечная концентрация примесей (мольная доля); C – коэффициент дистилляции (постоянный для данной температуры):

$$C = \frac{Z_B \times P^\circ_B \times K}{Z_A \times P^\circ_A}, \quad (3)$$

где Z_A и Z_B – среднее атомарное число частицы пара основного компонента и примеси, которое по данным информации банка термодинамических данных ИВТАН ТЕРМО составляет $Z_{Pr} = Z_{Nd} = 1$; $K = 1$ [49] (рис. 3б); и P°_A и P°_B – парциальные давления основного компонента и примеси (мм рт. ст.) [46].

Средняя молярная доля примеси в паровой фазе определяется по формуле (4) [48]:

$$\bar{N}_{BD} = \frac{N_{B1} - F \times N_{BF}}{100 - F}. \quad (4)$$

Результаты расчета представлены графически на рис. 3а (кривые R).

Ход расчетных кривых для системы Pr-Nd, полученных по двум различным формулам, аналогичен, и результаты теоретических расчетов

хорошо согласуются с данными анализа дистиллированного празеодима, демонстрирующего его не очень эффективную очистку от неодима. Формула Мартина и формула Рихтера удовлетворительно описывают процесс разгонки идеальной системы. Видно, что большая часть неодима испаряется в начале дистилляции при ведении процесса первоначально при 1200°C в течение первых 1-2 часов и затем при 1400°C. Подъем температуры сразу же до 1400°C приводит к равномерному испарению неодима в течение всего процесса, и эффекта очистки не наблюдается.

Система Pr-Al. Данные работы [45] для системы Pr-Al дали возможность определить зависимость активности алюминия от содержания празеодима в их сплавах (рис. 4а [45]) и, таким образом, найти значение константы Генри «К», входящей в формулу Рихтера и определяемой как угловой коэффициент касательной, проведенной через начало координат к кривой:

$$a = f(N).$$

$$Z_{Pr} = Z_{Al} [49].$$

Результаты расчета представлены графически на рис. 4б.

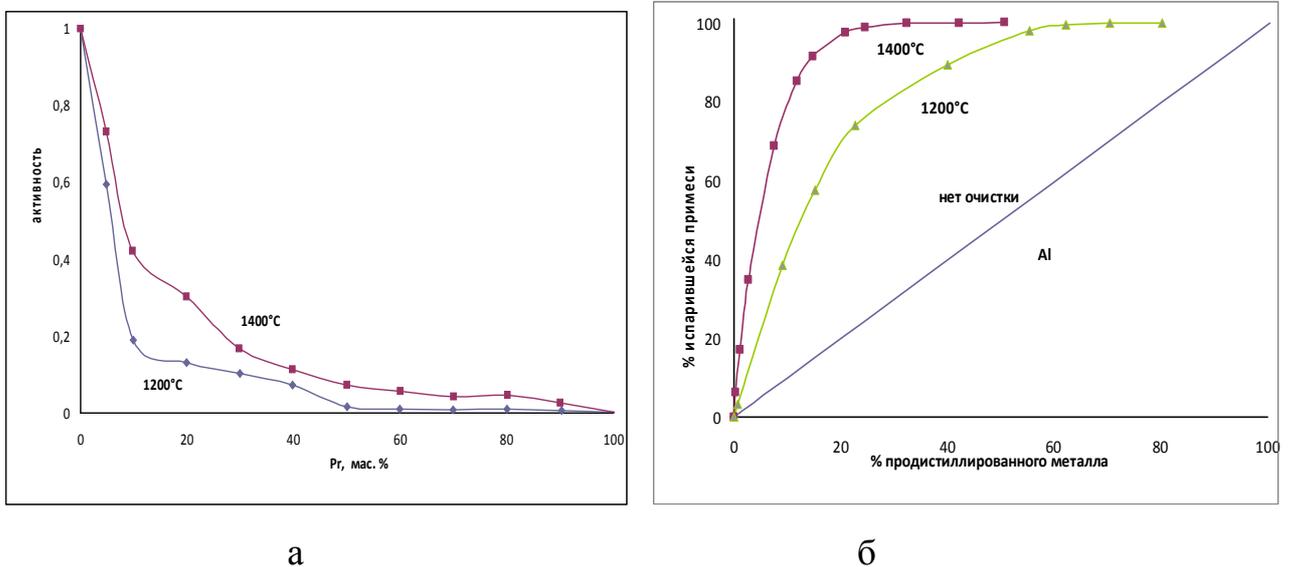


Рис. 4. (а) Активность алюминия в сплавах системы Al-Pr [45].

(б) Расчетная диаграмма дистилляции празеодима для примеси Al.

Как уже отмечалось, исходя из значений давлений паров компонентов, алюминий должен хорошо отделяться в начале процесса. Однако этого не происходит из-за отрицательных отклонений от закона Рауля в системе празеодим-алюминий. Наиболее интенсивно алюминий начинает испаряться в середине процесса, то есть при выходе на режим – при 1400°C, что заметно также по результатам анализа. Наиболее чистая часть конденсата по содержанию алюминия может быть получена в конце процесса, когда отгонка идет из остатка дистиллируемого празеодима, уже обедненного алюминием. На основании полученных данных можно сказать, что формула Рихтера, по которой рассчитывалась разгонка системы Al-Pr, характеризующейся отрицательными отклонениями от закона Рауля, применима и дает результаты, близкие к экспериментальным.

Система Pr-Fe. Расчетные данные об активностях компонентов в системе Pr-Fe имеются в работе [50] (см. рис. 5). Расчеты были выполнены для системы, характеризующейся одним стехиометрическим соединением $Fe_{17}Pr_2$, образующимся по перитектики. Видно, что в области сплавов, богатых празеодимом, отклонения от идеальности незначительные, что позволяет предположить возможность испарения празеодима, содержащего небольшие количества примеси железа, в соответствии с давлениями паров этих элементов, а именно, практически равномерное соиспарение этих элементов, что не дает возможности эффективной очистки празеодима от примеси железа.

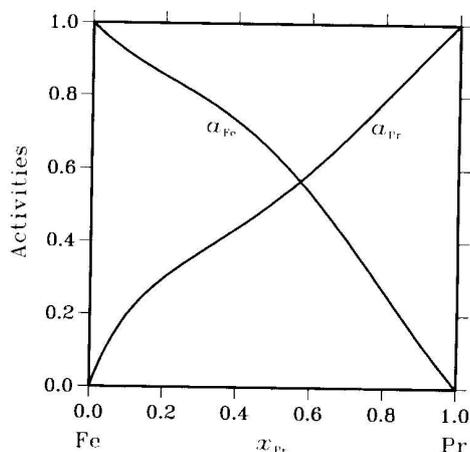


Рис. 5. Активности компонентов в жидкой фазе при 1900 К [50].

1.2.2.3. Дистилляционная очистка металлов иттриевой подгруппы

Редкоземельные металлы Y, Gd, Tb и Lu были очищены методом вакуумной дистилляции; для Sc, Dy, Ho, Er и Tm осуществлялся процесс сублимации при температурах на $\sim 200^{\circ}\text{C}$ (для Tm – на $\sim 500^{\circ}\text{C}$) ниже температуры плавления металлов.

Используемые температуры конденсации соответствуют процессу конденсации в твердую фазу. Таким образом, исключается реиспарение металла и его загрязнение газообразующими примесями. Процессы ведутся до накопления определенного количества металла на конденсаторе. Время испарения каждого металла соответствует времени процесса эффективного испарения (испарение до минимального остатка снижает эффективность всего процесса). Перед каждым следующим циклом не проводится удаления остатка, а тигель только дозагружается. В ходе одного процесса испарения получается около 300 г очищенного металла при дистилляции тяжелых РЗМ и около 350 г при сублимации тяжелых металлов. Вес иттриевых и скандиевых дистиллятов – не более 150 г.

В качестве оптимальных температур испарения (дистилляции и сублимации) и конденсации, были приняты температуры, представленные в табл. 17.

Примесный состав очищенных металлов контролировался методами искровой лазерной масс-спектрометрии в аналитических центрах ИХВВ РАН и ГИРЕДМЕТ.

Рассмотрим сначала дистиллированные РЗ металлы, полученные нами, которые по результатам арбитражных анализов (выполненных в ИХВВ РАН им. Г.Г. Девярых) признаны наиболее чистыми образцами, получаемыми в нашей стране.

Распределение примесей в тербии технической чистоты и дистиллированном тербии представлено на рис. 6; отдельно показано распределение примесных РЗМ в тербии различной чистоты.

Таблица 17

Температуры испарения и конденсации РЗМ иттриевой подгруппы

Металл	Температура дистилляции	Температура конденсации
Y	1550	800
Gd	1500	800
Tb	1500	800
Lu	1700	800
	Температура сублимации	
Sc	1400	700
Dy	1200	700
Ho	1200	700
Er	1200	700
Tm	900	600

Изменение содержания газообразующих примесей в тербии технической чистоты и дистиллированном тербии представлено в табл. 18, где содержание примесей дано в атомных и весовых ppm, для того чтобы наглядно оценить различия при использовании этих величин.

Таблица 18

Изменение содержания газообразующих элементов в тербии в результате вакуумной дистилляции

Примесь	Содержание ppm (ppm wt)	
	до очистки	после очистки
H	32793(208)	850(5.4)
C	6000(500)	100(8)
N	3000(200)	20(2)
O	50000(5000)	1000(100)
F	5000(500)	20(2)
S	10(2)	0.2(0.04)

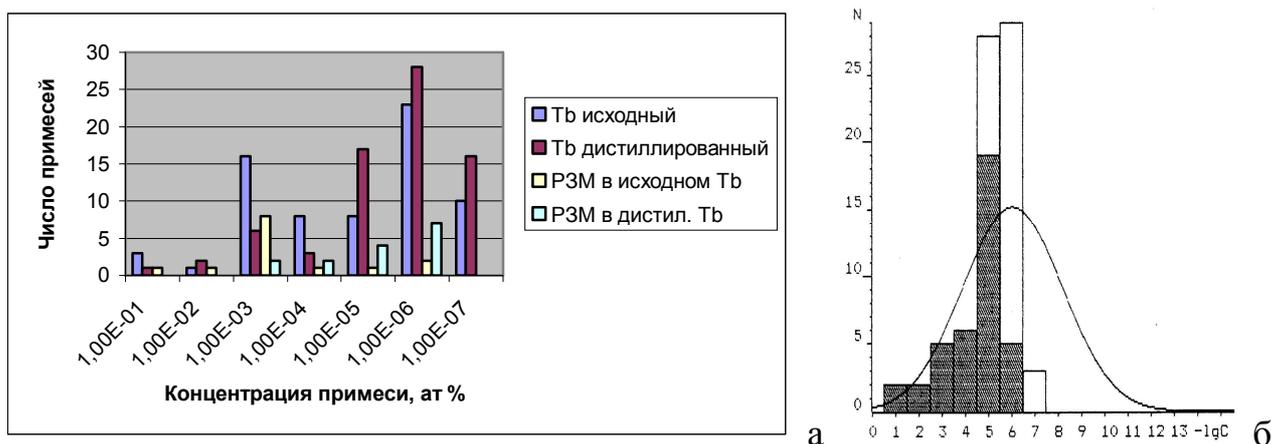


Рис. 6. (а) Распределение примесей в тербии различной чистоты и (б) оценка интегральных характеристик примесного состава образца тербия (с использованием метода максимального правдоподобия): по оси x – концентрация примеси (ат. %) и по оси y – число примесей в интервале концентраций.

Очистка тербия методом вакуумной дистилляции эффективна: общее содержание примесей снижается с 0.88845 до 0.0237 мас.%, т. е., более чем на порядок, в основном за счет снижения содержания газообразующих примесей; содержание основного компонента повышается с 99.1115 до 99.976 мас.%. Тербий, как технической чистоты, так и дистиллированный характеризуется значительным содержанием группы примесей, уровень концентрации которых соответствует 10^{-3} - 10^{-4} ат. % (рис. 6). Существенно снижение примеси кислорода в тербии, однако, его содержание в дистиллированном металле остается высоким по сравнению с его содержанием в других дистиллированных РЗМ. Более низкое содержание кислорода в тербии может быть получено при использовании электропереноса в твердом состоянии (см. табл. 9).

Очистка тербия от других РЗМ эффективна: максимум их концентрации смещается с уровня 10^{-3} до 10^{-6} ат.% и содержание каждого металла снижается более чем на порядок (за исключением металлов, содержание которых в исходном металле находилось на уровне 10^{-6} ат.%). Сложными металлами для

очистки от них тербия являются гадолиний и неодим (металлы, расположенные слева по ряду РЗМ).

Паспорт арбитражного образца тербия (принятого на Постоянно действующую выставку-коллекцию веществ особой чистоты) и оценка распределения примесей в нем представлены в Приложении 1.

Еще один РЗМ, очищенный методом вакуумной дистилляции и принятый на Выставку-коллекцию веществ особой чистоты – лутеций (см. табл. 19 и рис. 7, где представлено изменение примесного состава металла, Приложение 1).

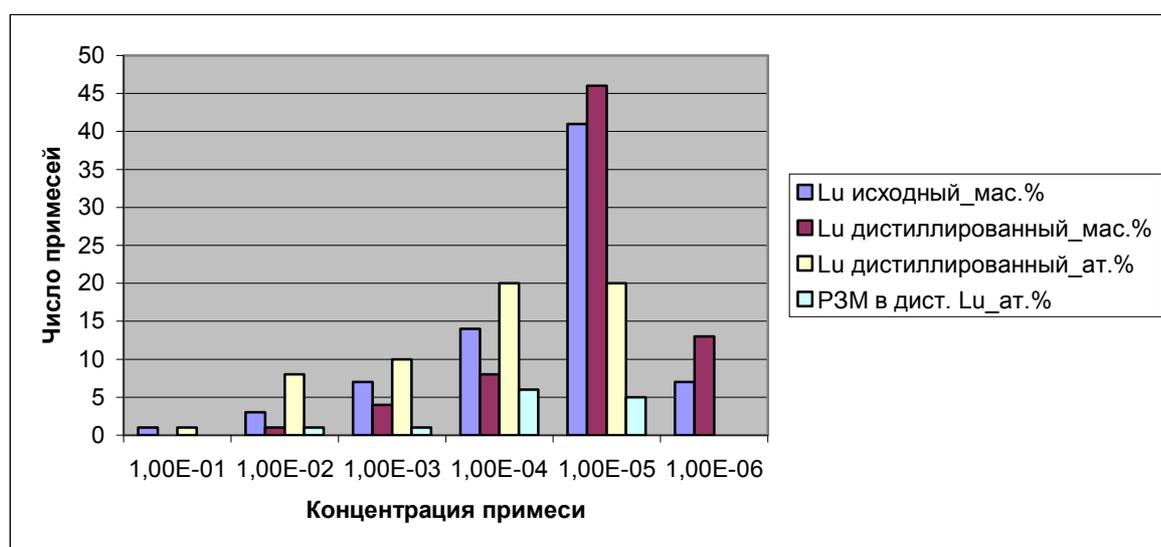


Рис. 7. Распределение примесей в лутеции различной чистоты.

Содержание примесей в лутеции снижается с 0.85111 до 0.04517 мас.%, т. е., более чем на порядок, в основном за счет снижения содержания РЗМ примесей и тантала; содержание основного компонента повышается с ~99.15 до ~99.955 мас.%. Содержание 35 металлических примесей, содержание которых находится на уровне 10^{-5} мас. % не изменяется; содержание газообразующих примесей не изменяется. После очистки характер распределения примесей в общем остается аналогичным: нет явного смещения максимума, количество примесей, концентрация которых находится на уровне 10^{-4} и 10^{-5} ат. %, до и после очистки примерно одинаково. Содержание рассмотренных элементов близко к их содержанию в лутеции, получаемом методом вакуумной дистилляции в Эймской лаборатории (см. табл. 2).

Таблица 19

Изменение примесного состава лютетия в результате вакуумной дистилляции

Примесь	Содержание, мас.% × 10 ⁴		Примесь	Содержание, мас.% × 10 ⁴	
	до очистки	после очистки		до очистки	после очистки
H	-	-	Pd	<0.5	<0.5
B	0.05	0.01	Ag	<0.2	<0.2
C	<40	<20	Cd	<0.4	<0.4
N	<3	<2	In	<0.1	<0.1
O	<200	<200	Sn	<0.4	<0.4
F	6	8	Sb	<0.2	<0.2
Na	0.04	0.2	Te	<0.4	<0.4
Mg	0.06	0.2	I	<0.1	<0.1
Al	4	4	Cs	<0.2	<0.2
Si	2	0.5	Ba	<0.2	<0.2
P	0.02	0.02	La	7	50
S	1	0.3	Ce	8	5
Cl	0.5	0.4	Pr	60	0.6
K	0.1	0.03	Nd	8	0.7
Ca	0.05	0.03	Sm	<0.7	<0.7
Sc	0.9	<0.03	Eu	<0.3	<0.3
Ti	1	1	Gd	800	80
V	0.04	<0.04	Tb	20	7
Cr	0.2	<0.05	Dy	8	<0.7
Mn	0.1	0.04	Ho	6	<0.2
Fe	8	2	Er	100	<1
Co	<0.05	<0.05	Tm	<0.7	<0.2
Ni	0.6	0.9	Yb	<0.7	<0.7
Cu	100	2	Hf	<0.7	<0.7
Zn	<0.1	<0.1	Ta	7000	<30
Ga	<0.1	<0.1	W	50	<0.8
Ge	<0.2	<0.2	Re	<0.4	<0.4
As	0.4	<0.06	Os	<0.6	<0.6
Br	<0.1	<0.1	Ir	<0.4	<0.4
Rb	<0.1	<0.1	Pt	<0.8	<0.8
Sr	<0.1	<0.1	Au	<0.3	<0.3
Y	30	4	Hg	<0.9	<0.9
Zr	<0.1	<0.1	Tl	<0.4	<0.4
Nb	30	<0.09	Pb	2	<0.6
Mo	2	<0.4	Bi	<0.3	0.5
Ru	<0.3	<0.3	Th	<0.4	<0.4
Rh	<0.1	<0.1	U	<0.4	<0.4

Среди металлов очищаемых методом вакуумной сублимации по технологии, разработанной в ИМЕТ РАН, тулий принят на Выставку-коллекцию веществ особой чистоты в качестве наиболее чистого образца этого металла в нашей стране. Примесный состав этого образца представлен в Приложении 1, а распределение (ат.%) в нем примесей и отдельно примесей других РЗМ представлен на рис. 9. Для металла, очищаемого в процессе вакуумной сублимации, сохраняется распределение примесей, характерное для РЗМ, очищаемых дистилляционными методами, а именно, содержание газообразующих примесей на уровне 10^{-2} - 10^{-3} ат.%, низкое содержание других РЗМ, которое, в общем, повторяет распределение других примесей с максимумом соответствующим 10^{-6} ат.%. Более высокое содержание Yb и Sm связано с близостью их давлений паров.

Сертификат сублимированного эрбия, полученного по технологии ИМЕТ РАН, представлен в Приложении 1. На рис. 9 показано распределение примесей – газообразующих + (Al+Fe+Cu) + сумма РЗМ – в образце эрбия в сравнении с распределением этих же примесей в образце эрбия, принятого на Выставку-коллекцию веществ особой чистоты.

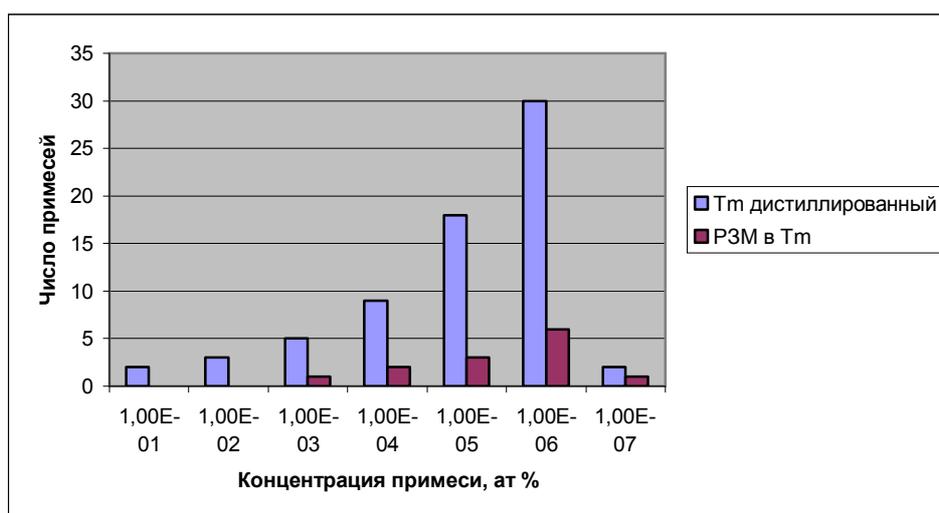


Рис. 8. Примесный состав сублимированного тулия.

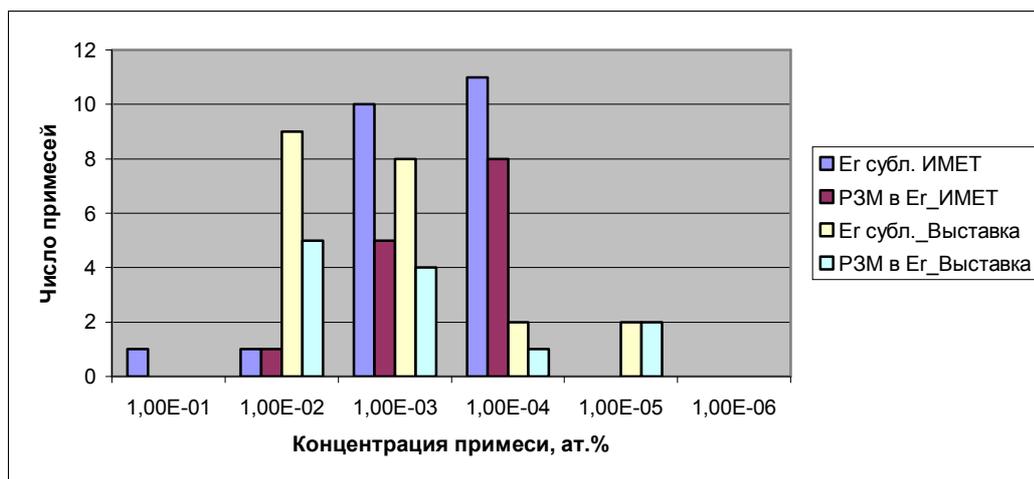


Рис. 9. Распределение примесей в сублимированном эрбии, полученном по технологии ИМЕТ РАН, и эрбии, представленном на Выставке-коллекции веществ особой чистоты.

Как видно из рис. 9, эрбий очищенный по технологии ИМЕТ РАН значительно чище по содержанию газообразующих примесей и других РЗМ, при этом содержание газообразующих примесей на порядок ниже (Приложение 1). Несколько иной результат получен при сравнении дистиллированного выставочного иттрия и образца, полученного в ИМЕТ РАН (см. рис.10).

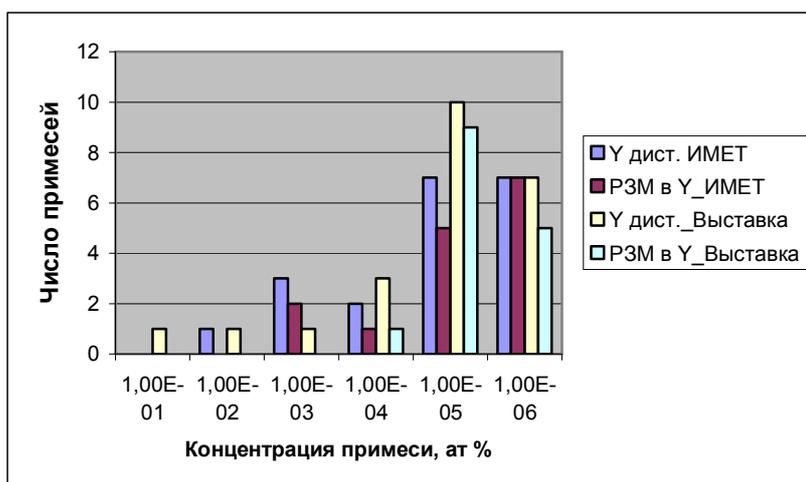


Рис. 10. Распределение примесей в дистиллированном иттрии, полученном по технологии ИМЕТ РАН, и в иттрии, представленном на Выставке-коллекции веществ особой чистоты.

Выставочный образец иттрия характеризуется большей чистотой по группе примесей, содержание которых соответствует 10^{-2} - 10^{-3} ат. %; образцы сравнимы по содержанию РЗМ иттриевой подгруппы. Однако, в общем, образец ИМЕТ РАН намного чище в отношении газообразующих примесей: по кислороду в три раза, по углероду в 50 раз, по азоту – в 10 раз, и даже по хлору, что, видимо, связано с получением выставочного образца по хлоридной технологии [4].

Сертификаты гадолиния, диспрозия и гольмия, очищенные вакуумной дистилляцией и сублимацией по технологии ИМЕТ РАН представлены в Приложении 1.

Распределения примесей (без учета газообразующих примесей) в этих металлах представлены на рис. 11. Видно, что эти металлы характеризуются близкой чистотой и аналогичным распределением примесей, и в частности содержанием РЗ элементов на уровне в основном 10^{-3} - 10^{-4} мас.%.

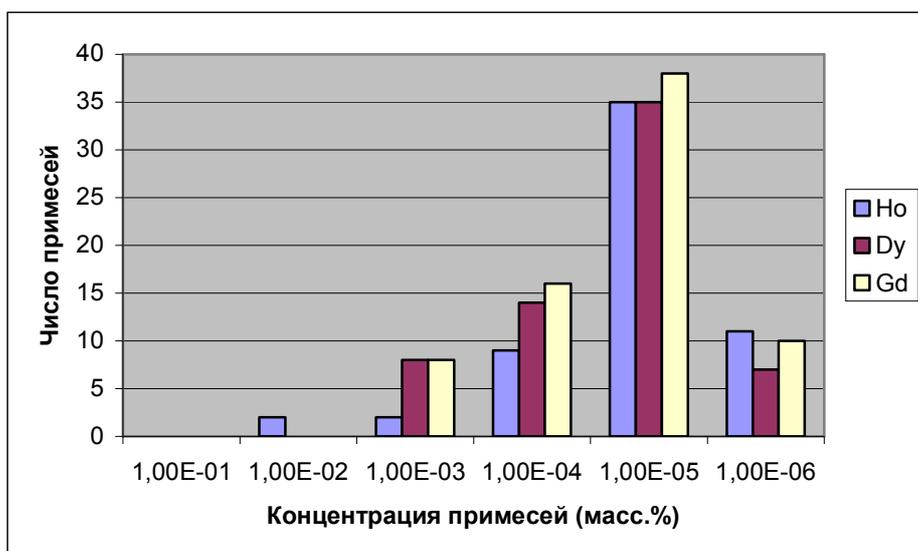


Рис. 11. Распределение примесей в сублимированных гольмии и диспрозии и дистиллированном гадолинии.

Согласно протоколу испытаний, выполненных в ИХВВ РАН, чистота образца сублимированного (в ИМЕТ РАН) гольмия без учета газообразующих примесей – 99.952 мас.% и с учетом газообразующих примесей (без учета

водорода) – 99.91 мас.%. Таким образом, даже при значительном содержании сопутствующих элементов (Dy и Er – по 200 ppmwt каждого), металл характеризуется высокой чистотой в отношении газообразующих примесей (Приложение 1) и общей чистотой – 3N.

Сублимированный (в ИМЕТ РАН) диспрозий по чистоте не уступает и даже превосходит выставочный образец. Содержание основного компонента в нем (без учета газообразующих примесей) – 99.963 мас.%.

Протокол испытаний дистиллированного гадолиния представлен в Приложении 1. Очистка этого металла методом вакуумной дистилляции возможна: чистота 3N (без учета газообразующих примесей) – достижима, однако гораздо более эффективной (но менее производительной) является очистка этого металла методами зонной плавки и электропереноса, требующими повышенного внимания к чистоте атмосфере (из-за существенно большей продолжительности этих процессов).

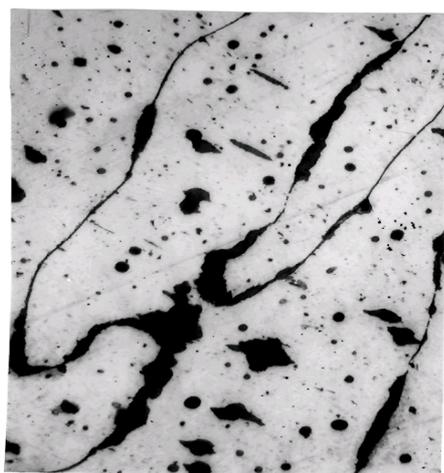
1.2.2.4. Морфология дистиллятов РЗМ

Микроструктурный анализ дистиллированных РЗМ проводился на шлифах с использованием оптического микроскопа НЕОРНОТ-2 (Карл Цейс) при увеличениях до $\times 1000$ и с использованием филиарной видеосистемы прибора для испытаний по Викерсу WHV-CCD. Приготовление шлифов проводилось сначала с использованием абразивной бумаги, а затем алмазной пасты, наносимой на ватман; полировка осуществлялась на бархате с применением той же алмазной пасты.

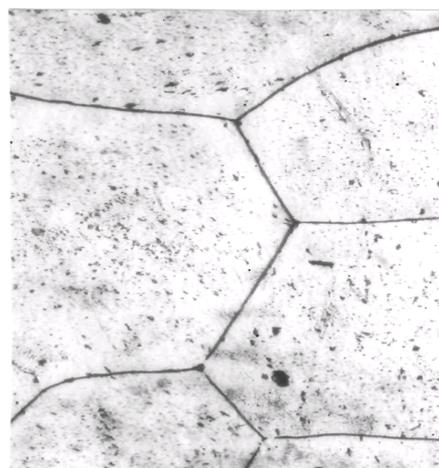
Микроструктура сплавов выявлялась травлением шлифов 5% раствором азотной кислоты в глицерине в течение 2-10 с (в зависимости от металла). В связи с заметным окислением (в частности, празеодима и неодима) поверхность фотографируется сразу после приготовления и травления шлифа.

На рис. 12 представлены данные металлографического анализа празеодима технической чистоты (а) и дистиллированного (б). На рис. 13 представлены данные металлографического анализа неодима технической

чистоты (а) и дистиллированного (б). Видно, что количество включений, как полю зерна, так по границам зерен заметно уменьшилось. Обнаруженное увеличение отношения электросопротивлений подтверждает тот факт, что наблюдаемые микроструктурные изменения произошли не за счет перераспределения примесей, а за счет уменьшения их общего содержания.



а

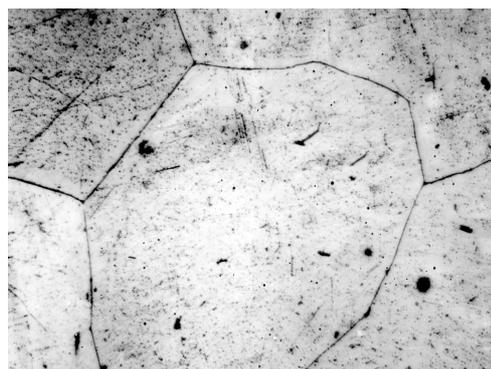


б

Рис. 12. Микроструктура (x200) празеодима технической чистоты (а) и очищенного методом вакуумной дистилляции (б)



а



б

Рис. 13. Микроструктура неодима технической чистоты (а, x100) и очищенного методом вакуумной дистилляции (б, 200).

Микроструктура дистиллированного диспрозия (рис. 14а), состоящая из отдельных кристаллов была, исследована с помощью фильрной видеосистемы

прибора для испытаний по Викерсу WHV-CCD, что позволило одновременно продемонстрировать анизотропию микротвердости для кристаллов, выросших в различных направлениях (Рис. 14б).

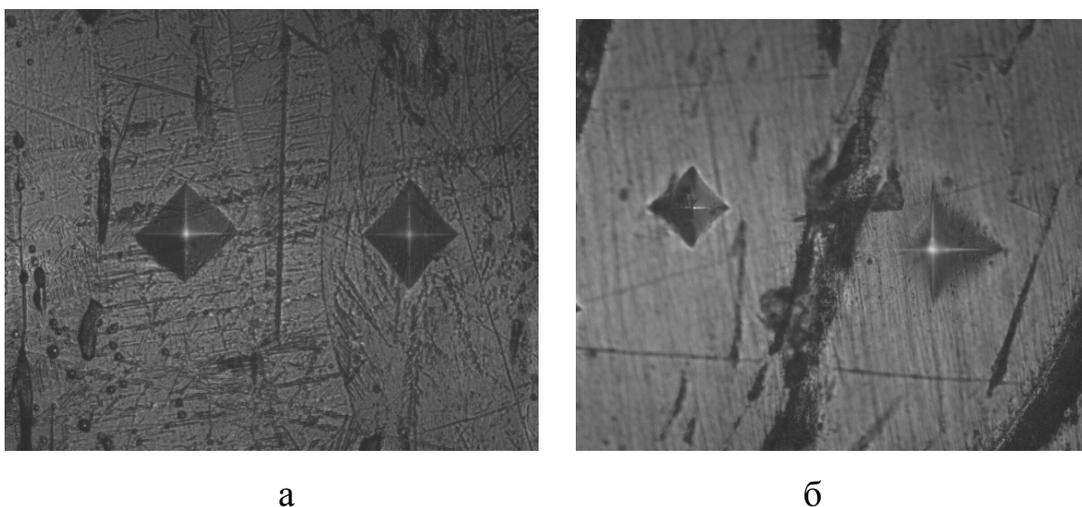
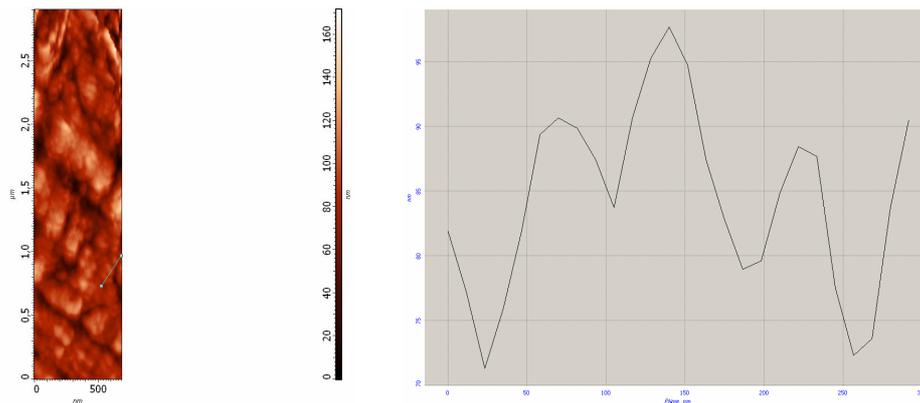


Рис. 14. Микроструктура дистиллированного диспрозия (x200): (а) плотно сросшиеся кристаллы и (б) отдельные кристаллы.

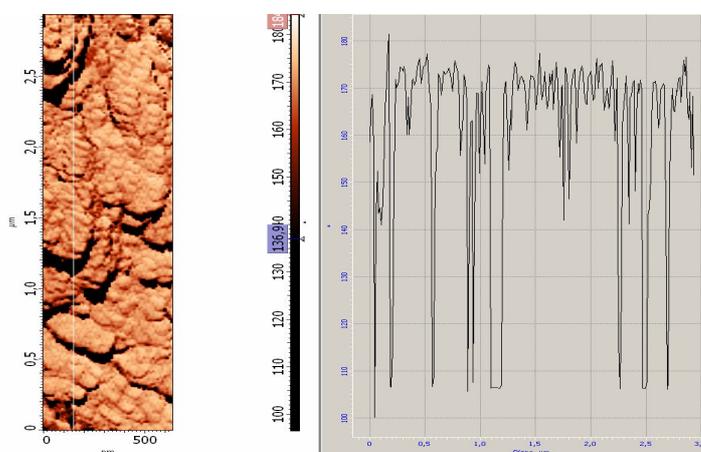
Структура дистиллированных редкоземельных металлов была изучена методом атомной силовой микроскопии (на воздухе) с использованием атомно-силового микроскопа Solver Pro EC компании NT-MDT в полуконтактном режиме. Применялись кантилеверы с резонансной частотой около 150 кГц, радиусом кривизны острия ≤ 10 нм и углом при его вершине $\leq 22^\circ$. Исследовался дистиллят, конденсация которого происходила в твердую фазу (диспрозий и тербий (последние слои дистиллята тербия были оплавлены)).

На рис. 15 показаны изображения поверхности отдельного кристалла, полученные методом атомно-силового микроскопии.

Видно, что на поверхности доминируют ступени и террасы, образующиеся при осаждении металла из газовой фазы. Перепады высот на ступеньках – от 15 до 80 нм, что может соответствовать минимальному размеру зерен 30 нм. Изображение поверхности игольчатого кристалла (размер скана 2 x 2 мкм) с соответствующим вертикальным профилем и изображение фазового контраста этой области представлено на рис. 15в.



а



б

Рис. 15. АСМ-изображения поверхности отдельного кристалла дистиллята, полученные в режимах (а) постоянной высоты и (б) отображения фазового контраста, с соответствующими вертикальными профилями. Размер скана 3.0 x 0.5 мкм.

На рис. 16 представлены АСМ-изображения, полученные с продольных (вдоль направления наслоения металла) и поперечных сечений дистиллята соответственно.

Представленные изображения позволяют сделать заключение о существовании двухуровневой структуры дистиллированных редкоземельных металлов, состоящей из удлиненных кристаллов (монокристаллов или кристаллов с направленной структурой) от 0.5 до 2.5 мкм в поперечном

сечении, которые проходят вдоль всего изображения, и мелких округлых зерен размером 30-50 нм, наблюдаемых в промежутках между кристаллами и «скрепляющих» их между собой.

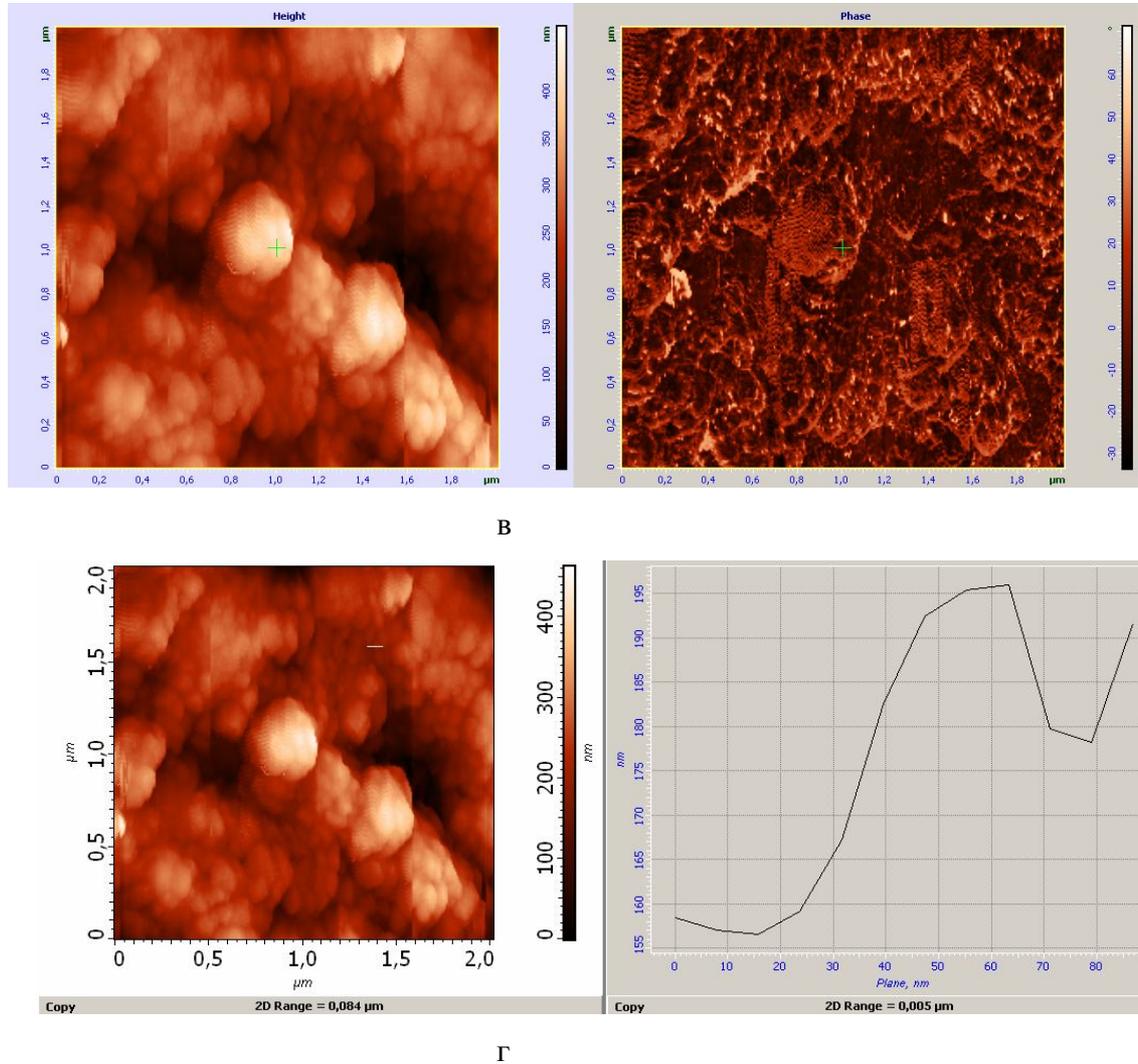


Рис. 15. (в, г) АСМ-изображения поверхности отдельного кристалла, полученные в режимах постоянной высоты и отображения фазового контраста, с соответствующими вертикальными профилями. Размер скана 2.0 x 2.0 мкм.

Изображение, полученное методом атомносиловой микроскопии, позволяет продемонстрировать существование зерен нанометрового диапазона. Структура поперечного среза оплавленной части дистиллята показана на рис. 17. Видно, что оплавленная часть дистиллята сохраняет структуры двух уровней дисперсности— нити (кристаллы) диаметром от 0.5 до 1 мкм

(наблюдаемые в виде крупных светлых округлых зерен) и мелкие зерна с размерами нанометрового диапазона (30-50 нм).

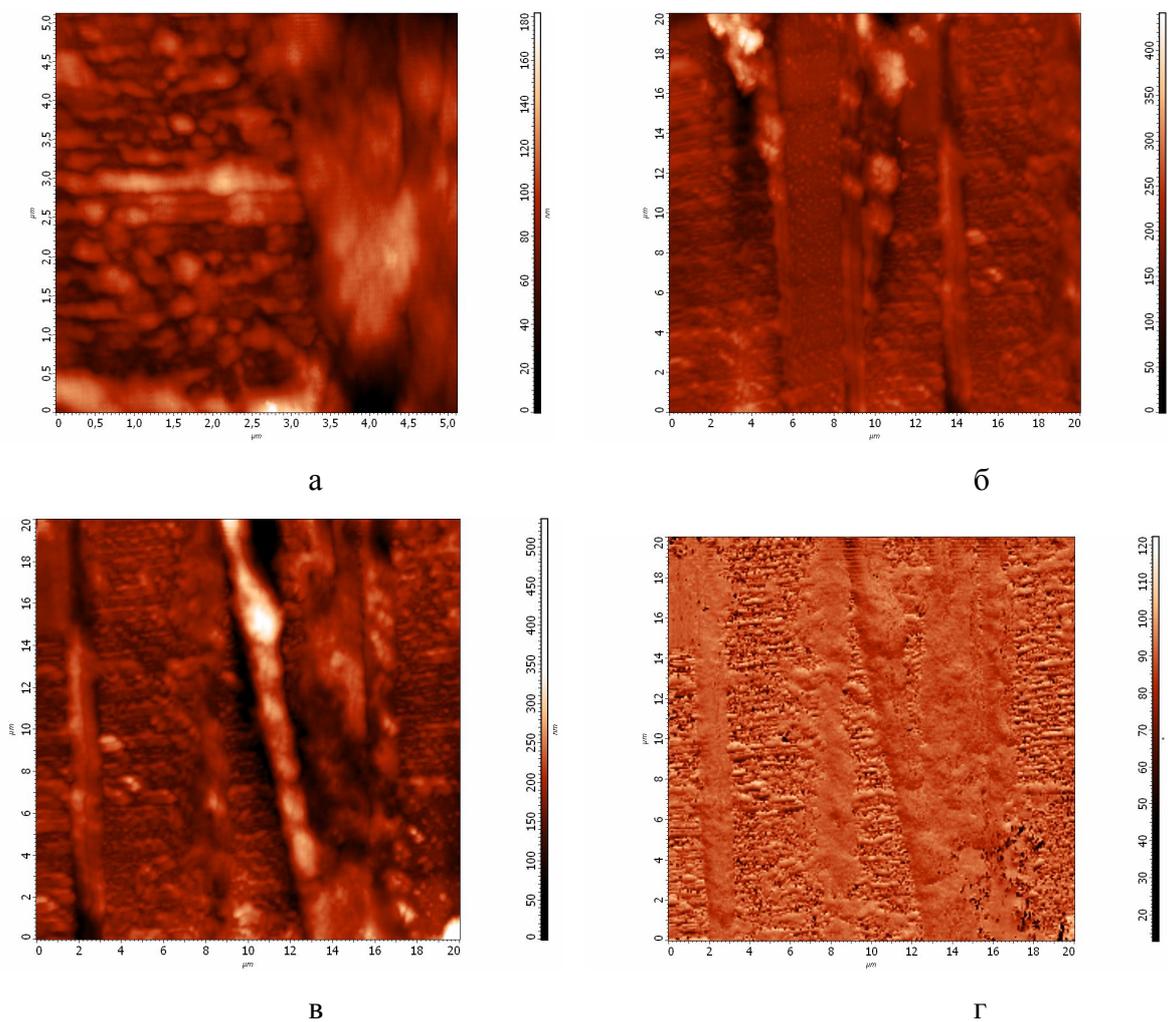


Рис. 16. АСМ-изображение поверхности продольного сечения: (а) размер скана 5 x 5 мкм; (б, в) размер скана 20 x 20 мкм и (г) изображение фазового контраста, соответствующее микрофотографии (в).

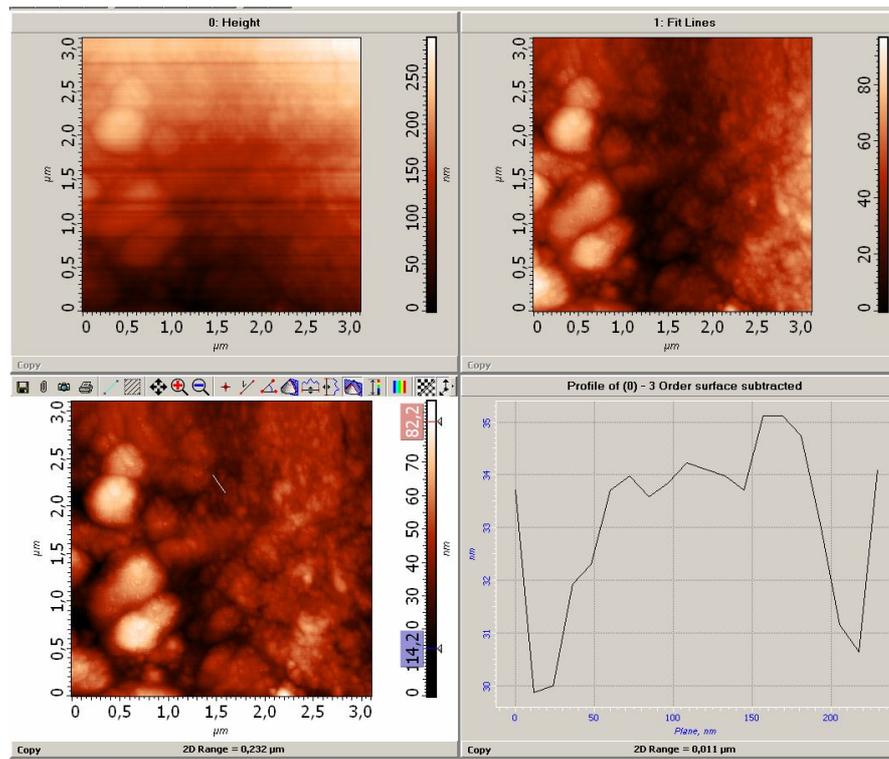


Рис. 17. АСМ-изображение структуры поперечного среза оплавленной части дистиллята (размер скана 3 x 3 мкм) и соответствующий вертикальный профиль.

1.2.3. Очистка РЗМ цериевой подгруппы методами зонной перекристаллизации

1.2.3.1. Очистка лантана и церия

Лантан, также как и церий, благодаря низкому давлению пара [7], не могут быть очищены методом вакуумной дистилляции-сублимации, который используется нами для очистки металлов иттриевой подгруппы, иттрия, скандия, а также таких металлов цериевой подгруппы как неодим и празеодим.

В связи с этим нами была предложена процедура очистки лантана и церия технической чистоты, объединяющая два процесса – вакуумное плавление и перекристаллизацию в условиях высокого вакуума.

Лантан и церий подвергаются электронно-лучевой плавке (с использованием нагрева, создаваемого «электронной пушкой» при бомбардировке анода (слитка) электронным пучком) в глубоком вакууме (не

хуже 10^{-5} Па) в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе размером 200x30x15 мм. Данный способ плавления, по сути являющийся дегазацией металла при одновременном проходе зоны шириной ~ 30 мм, может быть использован только для нелетучих металлов. Этот метод позволяет получать (с очень небольшими потерями - 2-3 % в основном за счет разбрызгивания) достаточно большие слитки церия и лантана ($\sim 250-300$ г) с пониженным содержанием газообразующих (за исключением кислорода, в отношении которого плавление в высоком вакууме методом электронно-лучевой зонной плавки не эффективно [51]) и легко летучих примесей и заметным неравномерным распределением примесей вдоль их длины.

Дополнительный эффект очистки в условиях плавления в высоком вакууме достигается за счет многократного прохода расплавленной зоны вдоль слитка. Однако этот процесс не может быть назван зонной плавкой, поскольку не соблюдается соотношение ширины зоны к длине слитка 1 : 10.

При проходе расплавленной зоны вдоль слитка примеси, более растворимые в расплавленном металле, перемещаются в направлении движения расплавленной зоны; примеси, менее растворимые в жидком металле, остаются в твердом металле и таким образом двигаются в противоположном направлении. В результате проходов расплавленной зоны вдоль достаточно протяженного слитка происходит перераспределение примесей по его длине и их накопление на концах слитка. При этом распределение примесей, как установлено, соответствует их равновесным коэффициентам распределения K_0 . Примеси, имеющие коэффициенты распределения $K_{0lim} > 1$ и $K_{0lim} < 1$ накапливаются в начале и в конце слитка соответственно. Средняя часть слитка получается наиболее чистой.

Предельная степень очистки данным методом зависит от растворимости примесей в твердой фазе, а именно, содержание примеси не может быть ниже ее равновесной концентрации в твердой фазе.

Очистка металлов данным методом рассмотрена на примере лантана.

Возможность использования данного метода очистки для лантана предварительно оценивалась по равновесным коэффициентам распределения, которые рассчитывались на основании двойных фазовых диаграмм [52].

Было установлено, что для лантана следующие примеси имеют коэффициенты распределения больше единицы: Н (1.15), N (>1), О (>1), Sc (0.88), V (0.24), Y (1.6), Sm (1.52), Pr (1.04), Gd (1.59). Из интересующих нас других металлических примесей, такие элементы как Al (<0.1), Ca (0.62), Fe (0.032), Co (<0.1), Ni (<0.1), Cu (<0.1) в системе с лантаном имеют коэффициенты распределения меньше единицы и будут накапливаться в противоположной стороне от примесей с $K_0 > 1$, среди которых много других редкоземельных металлов. Следует заметить, что для ряда систем лантан-РЗМ равновесные коэффициенты распределения близки к 1, что не способствует эффективному отделению этих примесей. Однако некоторый рафинирующий эффект даже в отношении этих примесей тем не менее заметен.

Примесный состав лантана (в средней и концевой части слитка) был определен методом искровой масс-спектрометрии (на содержание 66 элементов, в том числе и газообразующих) (см. табл. 20).

Было установлено, что содержание газообразующих примесей в средней части слитка лантана, подвергнутого вакуумному плавлению при проходе зоны, находится на уровне 10^{-2} - 10^{-3} мас. % (О – 60 ppmwt, С – 200 ppmwt, N – 100 ppmwt, F – 8-0.3 ppmwt, S – 4 ppmwt). Таким образом, лантан, получаемый в результате, достаточно чистый по газообразующим примесям.

Получаемый металл достаточно чистый по содержанию других редкоземельных элементов, которое находится на уровне 10^{-4} - 10^{-5} мас.% (Y – 0.3, Tb – 0.4, Dy – 1, Er – 0.6, Tm – 0.2, Yb – 0.9, Gd – 2, Sm – 1 ppmwt). Более высокое содержание Ce, Pr, Nd (металлов цериевой подгруппы) (суммарное содержание - до 200 ppmwt) связано, как указывалось выше с близостью их коэффициентов распределения к 1 [52].

Сравнительный анализ содержания ряда металлических примесей, таких как Fe, Co, Ni, Cu, в концевых частях слитка показывает, что наблюдается их

существенное перераспределение. Эти металлы, имея коэффициент распределения существенно меньший единицы, оттесняются в конец слитка (движутся в направлении движения расплавленной зоны). В результате содержание этих металлов в начале и конце слитка отличается более чем на порядок.

Таблица 20

Примесный состав лантана после очистки

Примесь	Содержание, мас.% × 10 ⁻⁴	Примесь	Содержание, мас.% × 10 ⁻⁴	Примесь	Содержание, мас.% × 10 ⁻⁴
B	<1	Zn	20-100	Ir	0.4
C	≤200	Ge	<0.7	W	0.7
N	≤1000	As	<0.4	Re	<0.6
O	≤60	Se	<0.1	Os	<1
F	8-0.3	Rb	<0.1	Pt	<0.7
Na	0.1	Sr	0.09	Au	<0.2
Mg	2000-10	Y	0.3	Tl	<0.4
Al	8-0.5	Zr	0.5	Pb	3
Si	90-2	Nb	<0.08	Bi	<0.3
P	6-0.6	Mo	80	Th	<0.3
S	4	Ru	<0.3	U	<0.3
Cl	300	Pd	0.4	Nd	200
K	0.03	Ag	0.2	Sm	1
Ca	5-0.03	Cd	40≤2	Gd	<2
Ti	2	In	<0.1	Tb	0.4
V	0.05	Sn	2	Dy	<0.1
Cr	100	Sb	<0.2	Er	0.6
Mn	300-50	Te	3	Tm	<0.2
Fe	100-10	I	<0.1	Yb	<0.9
Co	10-0.3	Cs	<1	Lu	-
Ni	8-0.9	Ba	<2	Pr	-
Cu	6-400	Hf	<0.6	Ho	-

Таким образом, использование данного метода плавления позволяет получить достаточно большой слиток лантана с пониженным содержанием, как газообразующих, так и металлических примесей. Существенным в данном способе очистки лантана является использование высокочистой атмосферы – вакуума и инертного газа. Кроме того, чистота металла в средней части слитка

существенно выше, в том числе и в отношении газообразующих примесей, чем чистота образца, представленного на Выставке-коллекции веществ особой чистоты [4], однако уступает в отношении содержания газообразующих примесей образцам, получаемыми в Эймской лаборатории (США) [7].

При работе с лантаном и церием, очищенными согласно технологии ИМЕТ РАН, установлена их большая устойчивость к окислению на воздухе по сравнению с металлом технической чистоты. Оксидная пленка на грязном металле образуется в течение 15 минут его обработки на воздухе, а в течение 2-х суток наблюдается образование порошка из продуктов взаимодействия (оксиды, гидриды и др.) этих металлов с газами, присутствующими в воздухе. Очищенные металлы могут храниться на воздухе в течение нескольких дней без заметного образования порошкового слоя, что давало возможность приготавливать навески для сплавов, не помещая их в масло, и таким образом, не загрязняя металл и сплав углеродом.

1.2.3.2. Очистка неодима методом зонной перекристаллизации

Для очистки неодима нами был разработан еще один метод - зонная перекристаллизация в атмосфере очищенного гелия марки ВЧ, дополнительно очищаемом вымораживанием паров воды путем пропускания гелия через силикагель и активированный уголь, охлаждаемых жидким азотом [30].

Плавление проводится в дуговой печи с использованием нерасходуемого вольфрамового электрода на медном водоохлаждаемом поду с подковообразным кристаллизатором длиной 420 мм и шириной 25 мм (оригинальная конструкция пода является разработкой ИМЕТ РАН) (рис. 18). Расплавленная зона шириной 20 мм проходит вдоль слитка со скоростью 100 мм/мин. Использовался трехкратный проход зоны в одном и том же направлении.

Результаты масс-спектрального анализа технического неодима марки НМ-2, очищенного методом зонной перекристаллизации, приведены в табл. 21.

Таблица 21

Содержание примесных элементов (мас.% 10^{-4}) в исходном неодиме (НМ-2) и неодиме, очищенном зонной перекристаллизацией

Элемент	Исходный	Начало слитка	Середина слитка	Конец слитка
C	99.8	179.9	158.2	460.9
N	1949.1	262.2	475.8	471.9
O	3438.6	3893.4	2440.3	1946.7
F	289.8	569.0	1580.6	1209.1
Al	33.7	35.4	31.8	35.4
Si	81.8	63.1	91.5	128.8
P	105.2	29.0	120.3	182.6
S	42.2	42.0	64.5	39.0
Ca	169.5	2.2	4.7	1.7
Ti	7.6	53.8	53.1	313.8
Cr	3.1	3.1	4.0	2.4
Fe	158.7	146.4	178.1	177.7
Ni	8.1	10.4	11.8	12.1
Co	1.2	1.7	2.2	4.6
Cu	11.0	17.2	15.9	33.9
Y	35.7	56.6	43.8	42.4
Nb	2705.3	1130.4	3735.8	3826.0
La	183.0	195.0	163.7	182.0
Ce	47.6	48.5	45.7	51.1
Pr	19537.9	18463.4	17584.2	17144.6
Sm	187.7	23.9	17.7	0.0
Gd	207.1	264.9	218.0	206.0
Tb	93.7	93.7	70.5	66.9
Dy	270.4	273.8	225.3	124.7
Ho	25.2	24.7	9.7	17.0
Er	40.6	34.4	16.2	26.6
W	2.5	3.4	17.8	75.7
Sc	0.1	0.3	0.5	0.9

Видно, что данный метод достаточно эффективен для очистки неодима от газообразующих примесей – углерода, кислорода, азота, фосфора, кремния, а также ряда РЗМ (Er, Ho, Dy, Tb, Sm).

Содержание легких элементов (B, Na, Mg, Cl, K, V, Mn, Zn) - < 0.1 ppmwt.
 Содержание тяжелых элементов (Zr, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Hf, Ta, Re, Os, Hg, Bi и др.) - < 0.05 ppmwt.

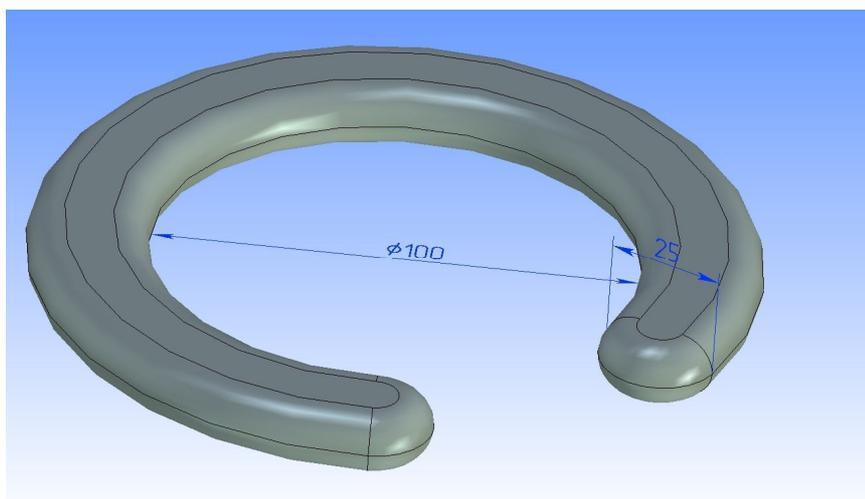


Рис. 18. Схематическое изображение слитка неодима (размеры даны в мм), получаемого методом зонной перекристаллизации с использованием медного пода оригинальной конструкции.

Метод зонной перекристаллизации был также использован для очистки лигатуры NdFe (76% Nd). Эффективность очистки некондиционного неодима и лигатуры контролировалась по изменению содержания оксида неодима методом рентгенофазового анализа.

Установлено, что даже однократный переплав (проход зоны) позволяет уменьшить содержание оксида неодима в центре получаемого слитка неодима в 1,8 – 2 раза; для лигатуры это снижение составляет 2,0-2,5 раза.

Трехкратный переплав неодима, первоначально непригодного для изготовления магнитов с высокой остаточной магнитной индукцией и высокой магнитной энергией, делал его пригодным для получения магнитов. Так первоначально окисленный неодим, из которого было невозможно получить магниты с B_r более, чем 0,9 Тл, после тройного переплава давал возможность получать магниты с $B_r = 1,35$ Тл. Этот метод восстановления потребительских свойств неодима был внедрен на АО «НПО Магнетон» (г. Владимир). Влияние содержания кислорода на свойства постоянных магнитов Nd-Fe-B рассмотрено в Главе 4.

1.3. Заключение к Главе 1

1. Оработаны оптимальные режимы дистилляции и сублимации редкоземельных металлов в вакууме не хуже (10^{-4} - 10^{-5}) Па и получены редкоземельные металлы Pr, Nd, Gd, Tb, Lu, Y и Sc, Dy, Ho, Er, Tm с содержанием основного компонента не ниже 99.9 мас.% (по результатам анализа на содержание около 70 примесей), из которых Pr, Nd, Tb, Tm и Lu являются по данным арбитражных анализов Выставки-коллекции веществ особой чистоты наиболее чистыми РЗМ, из получаемых в нашей стране. Очищаемые по нашей технологии РЗМ Er, Y, Ho не уступают по чистоте образцам, принятым на Выставку-коллекцию веществ особой чистоты, а по содержанию ряда примесей превосходят их.

2. Значительный объем экспериментальных данных, полученных для РЗМ, позволяет отметить характерные особенности их примесного состава, а именно: (1) низкое содержание газообразующих примесей - на уровне 10^{-2} мас.%, (2) низкое содержание легколетучих и тугоплавких элементов- на уровне 10^{-5} - 10^{-7} мас.%; (3) низкое содержание других редкоземельных элементов 10^{-3} - 10^{-6} мас.% и (4) содержание Fe, Cu, Al – на уровне 10^{-3} мас.%.

3. Уровень чистоты редкоземельных металлов, очищенных в соответствии с технологией реализованной в ИМЕТ РАН, соответствует мировому уровню РЗ металлов, используемых для проведения фундаментальных исследований их свойств и свойств сплавов на их основе.

4. Продемонстрированы возможности технологии дистилляционного метода для получения высокочистых РЗМ в значительных количествах. Таким образом, данная технология может быть рекомендована для использования на малотоннажных производствах редкоземельных металлов, поскольку реализует оптимальное соотношение параметров чистота металла – производительность процесса. Данная технология позволяет также получать РЗ металлы более высокой чистоты при снижении скорости процесса путем варьирования температуры испарения.

5. Комбинация вакуумного плавления и перекристаллизации, используемая для очистки редкоземельных металлов цериевой подгруппы (La и Ce), позволяет заметно понизить содержание примесей в этих металлах технической чистоты и получить в значительных количествах металлы, чистота которых сравнима с чистотой образцов РЗМ, принятых на Выставку-коллекцию веществ особой чистоты.

6. Предложен и отработан метод зонной перекристаллизации неодима с использованием дуговой печи и медного кристаллизатора оригинальной конструкции, который может быть рекомендован для очистки от газообразующих примесей технического неодима низких марок, восстановления потребительских свойств окисленного некондиционного неодима, а также может быть использован в качестве операции для подготовки шихты при изготовлении магнитов с повышенными магнитными свойствами.

7. Показано существование структуры двух уровней дисперсности в дистиллированных редкоземельных металлах, которая состоит из удлиненных кристаллов (с направленной структурой) от 0.5 до 2.5 мкм в поперечном сечении, и мелких округлых зерен размером 30-50 нм, наблюдаемых в промежутках между кристаллами. Наличие такой структуры определяет ряд особенностей фундаментальных и функциональных свойств данных металлов.

8. Использование дистиллированных металлов тербия, эрбия и тулия (имеющих различные магнитные структуры) позволило обнаружить существование аномалий магнитных и электрических свойств в области магнитных превращений. Показана возможность использования этих металлов (отличающихся характерным примесным составом) в качестве модельных объектов для анализа свойств металлов в области фазовых переходов [53-55], а так же для исследования оптических и магнитокалорических свойств [56-58].

9. Дистиллированные-сублимированные РЗМ были использованы для построения фазовых диаграмм Pr-Fe (см. Глава 3) и Lu-Pd [59-62] и уточнения фазовых равновесий и превращений в системе Pd-Tb, а также уточнения кристаллической структуры соединений данной системы [63-67].

Глава 2

Исследование теплоемкости редкоземельных металлов особой чистоты

В данной главе приведены экспериментальные данные о роли примесного состава полученных РЗМ особой чистоты в формировании их фундаментальных свойств на примере теплоемкости.

2.1. Состояние проблемы, предмет и задачи исследования

Представление о коррелированных электронных системах включает в себя широкий круг явлений. Это и фазовые переходы порядок–беспорядок и порядок–порядок, и свойства однородно и неоднородно упорядоченных фаз, и проблемы соизмеримости спиновых (зарядовых) периодичностей с параметрами кристаллической решетки, и влияние примесей на характер упорядочения и свойства упорядоченных фаз.

С этой точки зрения РЗМ, являясь модельными объектами и обладая определенной спецификой, выделяющей их общего ряда систем с коррелированными электронами, представляют существенный интерес. Характерный тип взаимодействия электронных оболочек в РЗМ, их разнообразие магнитных структур, определенные соотношения между параметрами решеточной и магнитной подсистем ярче проявляется в аномалиях, возникающих в особых точках фазовых диаграмм: фазовых переходах и точках соизмеримости. Возможность исследования истинных свойств РЗМ и обнаружения аномалий определяется наличием этих металлов в высокочистом и монокристаллическом состояниях. Ранее, при исследовании не слишком чистых, поликристаллических и даже не слишком чистых монокристаллических образцов, большинство эффектов оставались незамеченными. В дальнейшем все эффекты и аномалии, наблюдаемые при измерениях теплоемкости и магнитных свойств, будут рассматриваться в контексте чистоты используемых для измерений редкоземельных металлов.

Магнетизм, магнитные переходы и широкий спектр магнитных структур являются особенностью редкоземельных металлов и могут быть объяснены и интерпретированы, в том числе, на основании данных по измерению теплоемкости. В тоже время, теплоемкость является свойством металлов, которое существенно зависит от их чистоты. Как правило, магнитные и электрические свойства измеряются на одних и тех же образцах. При этом известно, что степень влияния примесей на то или иное свойство в критической области зависит от связи этого свойства с кристаллической решеткой. Самое сильное влияние испытывает на себе теплоемкость как наиболее «решеточное свойство», а самое слабое – магнитная, т.е. спиновая восприимчивость.

Из общей теории низкотемпературной [68] теплоемкости известно, что теплоемкость немагнитных РЗМ представлена двумя вкладками – решеточным (C_L) и электронным (C_E). Для магнитных РЗ металлов появляется дополнительный вклад, связанный с магнитными спиновыми волнами (C_M). В случае четных и нечетных ядер появляется ядерная теплоемкость Шоттки (C_N) при очень низких температурах. К сожалению, с использованием теории и результатов других экспериментов невозможно однозначно определить эти вклады в теплоемкость. Кроме того, интерпретация результатов измерения теплоемкости осложняется загрязненностью образцов, в частности, кислородом и водородом, что особенно характерно для РЗ металлов, используемых в измерениях 60-70-х годов прошлого столетия. Эти примеси способны давать эффекты упорядочения и таким образом маскировать вклады при низких температурах. Исходя из вышесказанного, можно выделить две группы примесей, оказывающих влияние на низкотемпературную теплоемкость РЗМ: газообразующие примеси (O, H, N, C) и примеси магнитных металлов (Fe, Cr, Mn, РЗМ).

Решеточная теплоемкость (C_L) при низких температурах может быть представлена в виде степенного ряда $C_L = A_3T^3 + A_5T^5 + \dots$. Коэффициент

$A_3 = 12/5 \pi^2 R/\theta(0) = 234R/\theta^3(0)$ дает температуру Дебая θ . При температурах ниже $\theta_0/50$, где θ_0 – низкотемпературная температура Дебая, достаточно рассматривать только член T^3 .

Электронная теплоемкость может быть выражена соотношением $C_E = \gamma T$, где γ , коэффициент электронной теплоемкости, связан с плотностью электронных состояний $N(E_F)$ следующим образом:

$$\gamma = 1/3 \pi^2 k_B^2 N(E_F), \text{ где } k_B \text{ – константа Больцмана.}$$

Поскольку все лантаноиды имеют одну и ту же конфигурацию внешней электронной оболочки, а именно, $5s^2 5p^6 6s^2 6d^1$, в ранних работах предполагалось, что можно принять постоянной величину γ , либо величину для α La (9.4 мДж/моль K^2), либо для Lu (11.27 мДж/моль K^2), либо средневзвешенную величину (10.5 мДж/моль K^2). Измерения, выполненные для образцов РЗМ, очищенных методом электропереноса в твердом состоянии, дают величины γ , близкие к тем, что дают расчеты, проведенные в рамках зонной теории. Кроме того, были найдены теоретические подтверждения того факта, что величина γ магнитоупорядоченных металлов ниже, чем величина γ парамагнитных металлов. Таким образом, величина γ для магнитных металлов – только частью соответствующих величин немагнитных лютеция и лантана.

Основной источник всех неопределенностей в выделении магнитного вклада лежит в невозможности описать его в однозначной математической форме. Предложен ряд моделей [68]. Анализ многих экспериментальных результатов показал, что поведение C_M различно для разных металлов и температурных интервалов. До сегодняшнего дня, за исключением отдельных случаев, невозможно с определенностью сказать, что магнитный вклад в теплоемкость некоторого редкоземельного металла выделен и проанализирован однозначно.

Для прояснения ситуации были необходимы измерения, проведенные с использованием высокочистых образцов. Были проанализированы

данные по теплоемкости РЗМ, имеющиеся в литературе на момент проведения исследований.

Теплоемкость празеодима

Термодинамически стабильной низкотемпературной фазой празеодима ниже 798°C является модификация с двойной гексагональной плотной упаковкой [7].

В настоящее время однозначно установлено, что основное состояние иона празеодима в кристаллическом поле соседних ионов является синглетом (для ионов в гексагональных и кубических позициях), и металлический празеодим является примером магнетизма синглетного основного состояния [69].

В ряду редкоземельных металлов празеодим расположен близко к лантану, что главным образом и определяет близость конкурирующих взаимодействий – обменного взаимодействия E_{ex} , которое благоприятствует образованию магнитного порядка, и взаимодействия кристаллических полей E_{cry} . Их соотношение для празеодима $E_{ex}/E_{cry} = 0.95$ [70] определяет отсутствие магнитного упорядочения. В то же время наличие каких-либо напряжений в решетке (вызванных, в частности, примесями) может нарушить этот деликатный баланс и привести к возникновению эффектов магнитного упорядочения. Таким образом, результаты измерений теплоемкости существенно зависят от чистоты образца и его предыстории.

При температурах ниже 1 К сверхтонкое взаимодействие между ионами и спинами ядер становится доминирующим. Существует возможность магнитного упорядочения, индуцированного этим взаимодействием, которое было продемонстрировано измерениями дифракции упругих нейтронов ниже 1 К на монокристалле празеодима [71]. Было показано существование антиферромагнитных моментов на ионах в гексагональных позициях при низких температурах. Это магнитное

упорядочение может также индуцироваться при более высоких температурах напряжениями в кристаллической решетке.

Ранее были проведены измерения низкотемпературной теплоемкости на монокристаллах празеодима в интервалах температур 0.03-1.8 К [69] и 0.02-1.0 К [72].

В работе [69] наблюдалась λ -образная аномалия в ядерной теплоемкости монокристаллического празеодима, который как известно неупорядочен до 1.8 К. Эта аномалия связана с кооперативным магнитным упорядочением ядер в гексагональных позициях при 25-30 мК. В работе отмечается, что уровень примесей в используемом в работе монокристалле не был низким. Монокристалл был выращен при прохождении электрического поля через пруток исходного материала при температуре, близкой к температуре рекристаллизации. Вырастить монокристалл празеодима таким методом очень сложно, если исходный материал не характеризуется низким содержанием примесей, что является гарантией выращивания монокристалла празеодима. Кроме того, содержание примесей будет определять уровень обменных взаимодействий при низких температурах и, соответственно, наличие упорядочения.

В работе [72] была измерена теплоемкость монокристалла празеодима высокой чистоты (с отношением электросопротивлений 140-270) от 1 К до 20 мК, включая измерения в магнитном поле до 1 Тл, приложенном вдоль направления [10-10]. При 42 мК наблюдается фазовый переход второго рода – возможно, в антиферромагнитное состояние. Измерения показали, что теплоемкость в точке перехода может быть больше 10 Дж/моль К, поэтому вклад энтальпии и энтропии от 0 до 0.1 К достаточно велик, хотя точно не известен. Основными вкладами являются электронный ($\gamma = 20 \pm 1$ мДж/моль К²) и ядерный, который в нулевом поле демонстрирует фазовое превращение при температуре 42 ± 2 мК.

Авторы работ [73, 74] измеряли теплоемкость празеодима от 0.4 до 4 К и от 3 до 25 К соответственно.

Согласно данным работы [74] празеодим демонстрирует небольшую аномалию C_p около 3.2 К, причина которого не объяснена в данной работе. Кроме того, результаты анализа компонент теплоемкости зависят существенно от используемого метода анализа. В работе [74] использовали данные для α La ($C_L + C_E$) и получили для области ниже 3 К $C_M = 3.98T^3$, что можно ожидать для ферромагнетика. Графический анализ в работе [75] дал $\gamma = 26.2$ мДж/моль K^2 и $C_M = 41T^{3/2} \exp(-2.84/T)$ мДж/моль К для области ниже 2.5 К. В данной ситуации сложного упорядочения празеодима даже теоретически не ясна форма температурной зависимости, ожидаемой для магнитного вклада C_M . Решение этой проблемы должны дать будущие теоретические и экспериментальные исследования.

В работе [74] измерения теплоемкости были проведены для образца празеодима с содержанием примесей (масс.%) кислорода 0.011%, фтора, 0.029%, азота 0.004%, углерода 0.015%, водорода 0.008%, железа 0.0015%, натрия 0.003%, никеля 0.04%. Авторы этой работы определили вклады в теплоемкость, используя результаты ранних исследований (табл. 22, рис. 19). При выделении вкладов предполагалось, что магнитный вклад является доминирующим.

Таблица 22

Вклады C_L , C_E , C_M в общую теплоемкость празеодима C_p (ниже 5К $C_N < 1\%$)

T, К	C_L , %	C_E , %	C_M , %	C_p , мДж/моль К
5	14	9	77	600
10	26	3	71	4000
20	47	2	51	8500

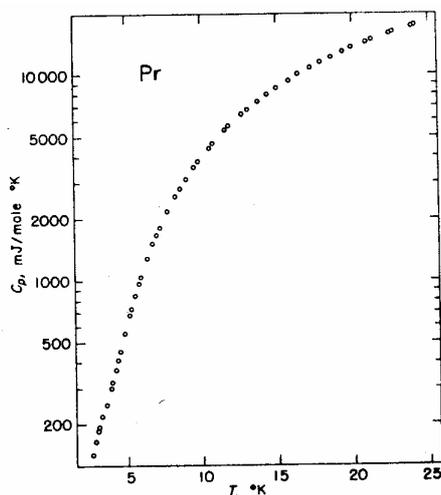


Рис. 19. Температурная зависимость теплоемкости празеодима [74].

Единственное измерение теплоемкости празеодима в достаточно широком интервале от 2.5 до 170 К было выполнено в [75]: была обнаружена широкая аномалия, которая соответствует максимуму при 65 К на кривой теплоемкости. В этой работе приведена краткая таблица выровненных значений C_p без указания точности измерения. В образце содержались не менее 0.5% примесей (Mg, Ca, Fe). В теплоемкости празеодима выделена составляющая, связанная с эффектом Шоттки, и проведен ее анализ. Теоретический расчет температуры Дебая для празеодима с идеальной ДГПУ решеткой был выполнен в [76]:

$$\theta_D(0) = 155 \text{ K}, \theta_D(\infty) = 133 \text{ K}.$$

Таким образом, анализ литературы показывает отсутствие данных по теплоемкости празеодима для широкого интервала температур (близких к комнатной) для металла с аттестованным примесным составом.

Теплоемкость эрбия

В твердом состоянии эрбий имеет одну кристаллическую структуру – гексагональную плотноупакованную. Магнитная структура эрбия характеризуется пятью магнитоупорядоченными фазами [77, 78]: α (87-53 К), β_1 (53-33 К), β_2 (33-24 К), β_3 (24-22 К) и γ (ниже 22 К). α фаза описывается продольной волной спиновой плотности (ПВСП), в β фазах

наряду с ПВСП появляется геликоидальная компонента момента в базисной плоскости кристалла с тем же периодом, что и ПВСП (сложная спираль), γ фаза – ферромагнитна (конический ферромагнетизм). Переходы между β фазами связаны с изменением периода магнитной структуры: в фазе β_2 период равен восьми межатомным расстояниям (четыре периода ГПУ решетки эрбия вдоль оси шестого порядка), на границе β_1 и β_2 два периода магнитной структуры сравниваются с 15 межатомными расстояниями.

Видоизменения магнитных структур экспериментально фиксируются как фазовые переходы, которые могут быть переходами как I так и II рода. Исключения могут составлять лишь изолированные точки соизмеримости – кросс-точки (граница фаз β_1 и β_2 в случае эрбия), поскольку, строго говоря, эти фазы друг от друга ничем принципиально не отличаются. Данная информация существенна при исследовании теплоемкости металлического эрбия, поскольку позволяет идентифицировать аномалии, наблюдаемые на температурной зависимости. В кросс-точках могут наблюдаться аномалии некоторых физических свойств. Однако сообщений о тепловых эффектах в этих точках (в том числе и для эрбия) в печати не появлялось.

Теплоемкость эрбия изучена недостаточно, что обусловлено обычной проблемой получения образцов достаточной чистоты, которая в случае этого металла, по-видимому, более важна, чем в случае других редкоземельных металлов. Данные по теплоемкости этого металла противоречивы.

Термодинамические свойства эрбия первые были изучены в 1955 году [79]. Исследования были проведены для эрбия с содержанием не менее чем 0.01% кальция, магния, кремния, иттрия. Содержание железа, магния, тантала, азота, кислорода и других РЗМ не определялось. В работе приведены таблицы экспериментальных и выровненных значений теплоемкости C_p , рассчитаны термодинамические функции до 300 К.

Зависимость $C_p(T)$ от 15 до 300 К характеризовалась тремя аномалиями: при 84 К (температура Нееля), при 53.5 К (переход $\alpha \rightarrow \beta_1$) и 19.9 К (температура Кюри). Позднее теплоемкость эрбия измерялась в интервалах от 0.4 до 23 К [80], от 1.5 до 70 К [81], и ниже 4 К [82].

Измерения Hill R.W. и др. [80] показали согласие с ранее опубликованными данными для эрбия для температур ниже 1 К и выше 15 К и существенные различия для промежуточных температур – полученные значения существенно меньше ранее полученных. Согласно этой работе $\gamma = 10 \pm 0.2$ мДж/моль K^2 и переход ферромагнетик \rightarrow антиферромагнетик наблюдается при 19.2 К. Температурная зависимость магнитной теплоемкости ниже 7 К – аномально «быстрая».

Различия между ранее приводимыми данными обусловлены различиями в чистоте образцов, которая особенно существенная для РЗМ для температурного интервала от 1 до 4 К. Это связано с очень высокой теплоемкостью оксидов, которые именно в этом температурном интервале испытывают магнитные превращения.

В настоящее время чистота исследуемых материалов выше и используемые аналитические методики более надежны, особенно в отношении газообразующих примесей.

В работе [81] исследовался образец эрбия, переплавленный в высоком вакууме в горизонтальной водоохлаждаемой лодочке с использованием радиочастотного нагрева (ErI, RRR = 40, на блестящей поверхности образца наблюдались отдельные монокристаллы). Другой образец эрбия был переплавлен в тех же условиях и затем очищен методом зонной плавки. Концы были отрезаны и образец разрезан на три части (ErII, ErIII, ErIV соответствуют средней части, началу и концу и имеют RRR = 44, 54 и 38 соответственно). При низких температурах (0.4-1 К), где доминирует ядерная теплоемкость, для всех образцов наблюдаются очень близкие зависимости. Наибольшая разница в температурных зависимостях теплоемкости наблюдается в интервале температур 1-4 К, и наиболее

чистый образец демонстрирует более низкие значения теплоемкости. Именно в этом интервале проявляется влияние от присутствия ряда конкретных примесей (которые могут давать эффекты от фазовых превращений). Интервал от 4 до 15 К описывается функцией пропорциональной T^3 . Область температур 15-23 К соответствует магнитному фазовому переходу; острота и высота пика, соответствующего фазовому переходу, определяется чистотой образца. В области фазового перехода теплоемкость высокая ($8R$).

Ядерная теплоемкость эрбия достаточно хорошо охарактеризована в работе [82] и согласуется с данными, полученными методом ядерного магнитного резонанса [83]. Для электронной теплоемкости (вклад от электронов проводимости), в работе [84] приводятся данные: $\gamma = 9.145$ мДж/моль K^2 . В дальнейшем была предложена модель собственно $4f$ зоны, согласно которой узкая $4f$ зона с собственной субструктурой перекрывается с зоной проводимости около уровня Ферми. Таким образом, показано, что чем чище образец, тем уже $4f$ зона и тем ниже уровня Ферми она лежит [85]. Решеточный вклад может быть оценен по температуре Дебая с достаточной точностью только ниже 4 К. По данным [80] $C_M = 0.0143T^{5.7}$; согласно утверждению авторов, их результаты для теплоемкости эрбия наиболее близки к истине, чем какие-либо другие, имеющиеся в литературе. Магнитная энтропия эрбия ранее была оценена в работе [86]; $C_m = 5.64$ кал/моль К.

Более поздние измерения теплоемкости эрбия были выполнены в работе [87]. Исследования были проведены на образце, очищенном методом электропереноса в твердом состоянии; общая чистота материала 99.97 ат.% (99.996 мас.%). Отношение электросопротивлений ≥ 100 (поскольку магнитный вклад в теплоемкость зависит от кристаллографической ориентации, образец был аттестован на существование доминирующей ориентации зерен, которая, как было выяснено, отсутствовала). Теплоемкость была измерена в интервале

температур 1.5-80 К. Авторами так же продемонстрирована существенная зависимость электронной теплоемкости от присутствия небольшого количества примесей ($\gamma = 8.7$ мДж/моль K^2). Теплоемкость в области перехода равна 169 Дж/моль К (в три раза выше, чем в [80] и в 5, чем в [81] и в 9 раз выше, чем в работе 1955 года [79]). Температура максимума 18.7 К (19.2 К в работах [80, 81]). В работе [87] были обнаружены аномалии при 22.6, 25.1, 27.5, 42, 48.9 и 51.4 (T_N) К. Аномалии при 42, 27.5, 25.1 связываются авторами с “spin-slip” превращениями. Аномалии, связанной с аналогичным существующим превращением в эрбии при ~ 34 К авторы не наблюдали.

Таким образом, представляло интерес сравнить данные по теплоемкости, полученные для эрбия, очищенного методом электропереноса в твердом состоянии [87] и вакуумной дистилляцией.

Теплоемкость тулия

Тулий имеет только одну структурную модификацию – гексагональную плотно-упакованную. Фазовые превращения, наблюдаемые для тулия при низких температурах, связаны с магнитными превращениями. Антиферромагнитное упорядочение реализуется при $T_N = 56$ К, и ферромагнитное упорядочение происходит при $T_C = 32$ К. Измерения теплоемкости тулия в широком интервале температур, 15-360 К, были выполнены в работе [88]. Используемый металл был получен лантанотермическим восстановлением оксида тулия и содержал менее 0.02% других РЗМ, менее 0.01% магния, 0.02-0.005% железа, 0.4% тантала. По мнению авторов такое количество тантала может давать аномалии теплоемкости при 88 и 180 К (относящиеся к теплоемкости Шоттки для некоторого соединения тулия). Температурная зависимость теплоемкости демонстрирует λ -образную аномалию вблизи 55 К (температура, вблизи которой наблюдается максимальный магнитный момент. Авторы этой работы наблюдали аномальные изменения в наклоне зависимости при 88,

162 и 180 К. Природа этих аномалий осталась авторами не выясненной, и никакой корреляции между вариациями теплоемкости и предысторией образцов не было обнаружено. Авторами выдвинуто предположение о том, что существование аномалий в температурной зависимости теплоемкости может быть связано с механизмом магнитного упорядочения РЗМ, в которых спаривание магнитных моментов ионов происходит через электроны проводимости. Авторами склоняются к заключению, что все-таки высокотемпературные аномалии в наклоне являются фундаментальным свойством самого металла и не связаны с примесными эффектами, однако не предлагают никакого механизма для объяснения формирования этих аномалий. Аномалии, связанной с переходом антиферромагнитного состояния в ферромагнитное авторами не было обнаружено; был продемонстрирован значительный магнитный вклад в теплоемкость ниже температуры Нееля.

Теплоемкость тулия в интервале температур 0.4-3.9 К была исследована в работе [89]. Определена температура Дебая и выделены вклады в теплоемкость. Примесный состав исследованного металла (дистиллированный, переплавленный в вакууме и отлитый в танталовый тигель) (масс. %): 0.03 Al, 0.01% Fe, 0.01% Mn, 0.12% Ta, 0.0006% H, 0.2% N, 0.1% O, 0.024% F, 0.014% C.

Теплоемкость тулия в интервале температур 3-25 К была исследована в работе [90]. Был исследован тот же металл, что и в работе [89]. Был установлен значительный магнитный вклад в теплоемкость ниже температуры Нееля $C_M = 8.3T^{2.3}$.

Переход к системе тулий-водород дает более сложные, но в тоже время более интересные наблюдения (фазовая диаграмма Tm-H показана на рис. 20 [91]). При низких температурах тулий обладает различными упорядоченными магнитными структурами – синусоидально модулированная антиферромагнитная фаза между температурой Нееля 58 К и температурой Кюри 38 К и антифазная ферромагнитная фаза ниже

температуры Кюри. В исследованиях [92] было показано, что водород в твердом растворе влияет на магнитную фазу металла, приводя, таким образом, к заметному сдвигу температуры Нееля (более чем на 1%) в сторону более низких температур при переходе от T_m к $T_{mH_{0.1}}$ и снижению температуры Кюри с увеличением концентрации водорода. При этом, зависимость для температуры Кюри сравнима с зависимостью для T_N [93].

Данная диаграмма показывает, что ниже определенной температуры, для тулия 400 К, переход $\alpha \leftrightarrow \beta$ блокируется так, что все растворенные атомы водорода, присутствующие в α фазе сохраняются в ней до 0 К.

Влияние водорода на магнитные свойства и превращения в тулии были изучены достаточно подробно, и причины снижения температуры Нееля были обоснованы [94, 95].

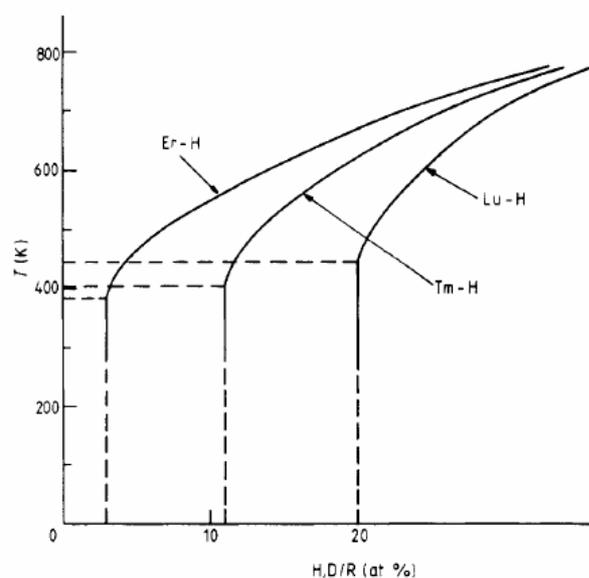


Рис. 20. Фазовая диаграмма для систем $Er-H$, $Tm-H$, $Lu-H$, показывающая границы их уникальной α фазы и критические температуры блокировки этой фазы [92].

Присутствие водорода в тулии в парамагнитном состоянии обсуждалось в ряде работ при измерении электросопротивления. В работе [91] было измерено электросопротивление твердых растворов водорода в

тулии. Зависимость электросопротивления выше температуры Нееля и вплоть до ~ 110 К – достаточно гладкая и не содержит аномальных особенностей. При ~ 110 К изменение наклона замедляется и после достижения минимума при $T_1 = 160$ К зависимость демонстрирует необычную аномалию; выше второй критической температуры $T_2=180$ К, наклон опять постепенно снижается. Эта аномалия между T_1 и T_2 сильно зависит от концентрации водорода и заметно увеличивается с увеличением концентрации водорода, и температура T_1 имеет тенденцию к сдвигу в сторону более низких величин.

Нами сделана попытка объяснения аномалии на температурной зависимости теплоемкости тулия с привлечением данных об их «водородной» природе.

Теплоемкость иттрия и лютеция

Результаты измерений теплоемкости иттрия и лютеция, приведенные в литературе [96-101] заметно различаются. Можно предположить, что расхождение связано с разным примесным составом измеренных образцов.

2.2. Методика измерения теплоемкости

Измерения изобарной теплоемкости дистиллированных редкоземельных металлов *празеодима, эрбия и тулия* проводились совместно с сотрудниками Института неорганической химии СО РАН (проф. Березовским Г.А., проф. Боярским Л.А., Пауковым И.Е., Тагаевым А.Б.) с использованием автоматизированного вакуумного низкотемпературного адиабатического калориметра с импульсным вводом тепла [102, 103]. Использовалась никелевая калориметрическая ампула (массой 22.4 и 22.7 г и объемом 6 см³ для празеодима и тулия соответственно и массой 31.8 г и объемом 10 см³ для эрбия), которая герметично закрывалась завинчивающейся крышкой. Температуру ампулы измеряли платиновым термометром сопротивления типа ТСПН-4 (для

празеодима и тулия $R_0 = \sim 50$ Ом) и ТСПН-2А (для эрбия $R_0 = \sim 100$ Ом). Температурные расчеты в интервале температур 13-320 К проводили с использованием стандартной функции W_{CCN-68} ; ниже 13 К температуры рассчитывали по уравнению $R = A + BT^2 + CT^5$. Предварительно измерялась теплоемкость пустой ампулы в интервале 4.8-340 К. Среднее отклонение экспериментальных значений $C_{пуст}$ от выровненной кривой $C_{пуст}(T)$ составляет: Pr – 0.3% (5-30 К) и менее 0.05% (30-340 К), Er – 0.35% (5-20 К) и 0.03% (выше 20 К), Tm – 0.5% (ниже 10 К), 0.1% (10-50 К) и 0.02% (50-320 К). Надежность работы установки проверялась измерением теплоемкости стандартного вещества бензойной кислоты высокой степени чистоты [104]. Измерения теплоемкости бензойной кислоты для празеодима были проведены в 43 точках в интервале 8 - 278 К, для эрбия – в 32 точках в интервале 5 – 276 К, для тулия – в 54 точках в интервале 8 – 273 К.

Измерения теплоемкости дистиллированных иттрия и лютеция проводились в интервале 2-15 К в вакуумном адиабатическом калориметре [105]. Для охлаждения калориметра использовался механический тепловой ключ, что исключало ошибки связанные с адсорбцией на образце теплообменного газа. Погрешность измерений теплоемкости не превышала 1,5%.

Отбор наиболее чистых и совершенных образцов проводился на основании измерений отношения электросопротивлений при 300 и 4.2 К (RRR). Эта величина очень чувствительна к общему содержанию примесей в образце и совершенству монокристалла. Было отмечено, что в результате очистки RRR изменяется от 2-8 у исходных образцов до 35-210 у дистиллированных-сублимированных образцов.

2.3. Исследование теплоемкости дистиллированных металлов

2.3.1. Исследование теплоемкости дистиллированного празеодима

Измерение теплоемкости проводилось для образца дважды дистиллированного празеодима с отношением электросопротивлений 78.5. Масса образца, загруженного в калориметрическую ампулу – 11.9800 г. Измерения проводились в интервале температур 5.6-314 К в 154 экспериментальных точках (см. Приложение 2). Среднее отклонение экспериментальных значений теплоемкости от выровненной кривой $C_p(T)$ составляло ~1.0% ниже 10 К и менее 0.1% - при более высоких температурах. В таблице 23 приведены выровненные значения теплоемкости и термодинамических функций при некоторых температурах, рекомендованных для таблиц сглаженных значений. Для нахождения вкладов энтропии, разности энтальпий и свободной энергии Гиббса ниже 6 К были использованы экспериментальные данные работы [74]. Аномалия теплоемкости, наблюдаемая ниже 0.1 К [69, 71] при расчетах не учитывалась. При оценке погрешностей учтен только разброс экспериментальных точек на зависимости $C_p(T)$. Сравнение этой зависимости с результатами ранее проведенных измерений показывает удовлетворительное согласие в интервале температур 15-170 К (расхождение менее 1.0%). При 300 К значения энтропии и разности энтальпий, приведенные в [70], меньше полученных при исследовании образца дистиллированного празеодима на 1.0% и 5% соответственно. Неплохое согласие, учитывая, что теплоемкость в [75] была измерена только ниже 170 К и значения термодинамических функций при 300 К получены экстраполяцией.

Таблица 23

Значения $C_p^\circ(T)$, $\Phi^\circ(T)$, $S^\circ(T)$ (Дж/моль К); $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (Дж/моль) для празеодима

T, K	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$
5	0.600	0.054	0.215	0.806
10	3.783	0.405	1.512	11.06
15	8.399	1.140	3.862	40.83
20	13.25	2.196	6.956	95.19
25	17.85	3.492	10.43	173.6
30	21.29	4.948	14.01	271.9
35	23.54	6.492	17.47	384.4
40	24.86	8.070	20.71	505.7
45	25.54	9.642	23.68	631.9
50	25.88	11.18	26.40	760.6
60	26.09	14.12	31.14	1020
70	26.04	16.85	35.16	1281
80	25.94	19.36	38.68	1541
90	25.92	21.67	41.68	1801
100	26.00	23.81	44.42	2060
120	26.11	27.65	49.16	2581
140	26.25	31.02	53.20	3104
160	26.54	34.02	56.72	3632
180	26.79	36.72	59.86	4165
200	27.08	39.18	62.69	4703
220	27.39	41.43	65.29	5248
240	27.66	43.52	67.68	5798
260	27.86	45.47	69.90	6353
273.15	27.96	46.68	71.28	6720
280	27.99	47.29	71.97	6912
300	28.18	49.00	73.91	7474
298.15	28.15±0.03	48.84±0.05	73.74±0.08	7421±8

Таким образом, учитывая высокий уровень методики измерений теплоемкости, хорошее качество образца и удовлетворительное согласие полученных данных с литературными данными, термодинамические параметры празеодима в интервале температур 5-300 К определены с высокой точностью и являются вполне надежными.

На рис. 21 представлена зависимость $C_p^{\circ}(T)$ празеодима, измеренная в интервале температур от 40 до 320 К. Отклонения от гладкого хода кривой теплоемкости, достигающие 0.3-0.8%, наблюдаются при 160 К и в интервале от 200 до 280 К. Эти отклонения нельзя объяснить методическими ошибками. Похожий эффект был замечен и при исследовании теплоемкости тулия.

В работе [74] подвергалось сомнению предположение об антиферромагнетизме празеодима ниже 25 К, высказанное работе [72]. Тщательные исследования теплоемкости от 20 до 40 К не обнаружили аномального поведения C_p° , которое можно связать с переходом в антиферромагнитное состояние.

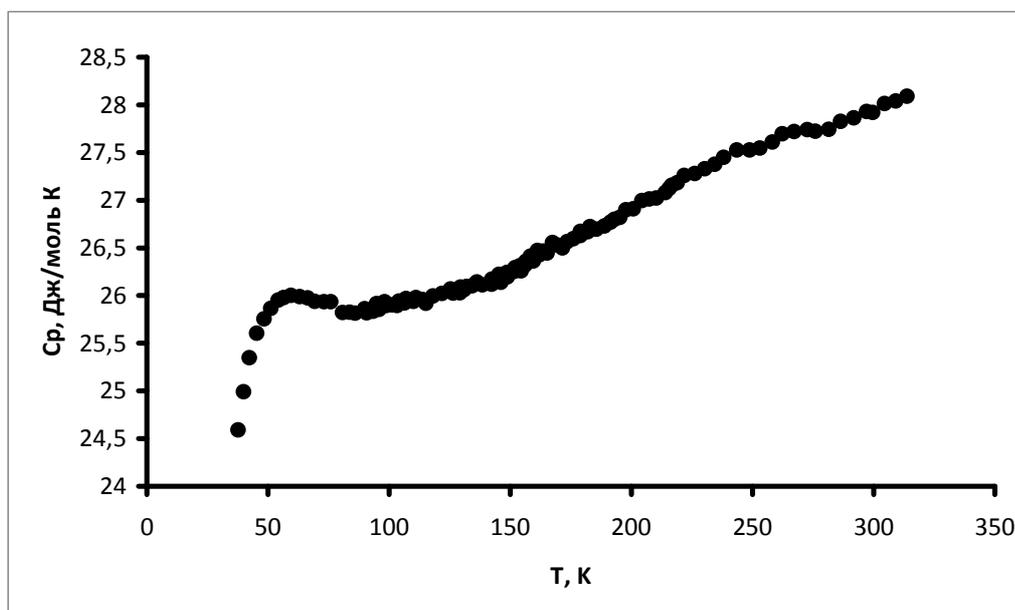


Рис. 21. Теплоемкость празеодима C_p° (Дж/моль К) от 40 до 300 К.

Исходя из обзора имеющихся литературных данных о значительной чувствительности теплоемкости к присутствию примесей в празеодиме, очевидно, что чистота используемого нами дистиллированного празеодима не позволяет проводить исследования его низкотемпературной

теплоемкости (ниже 10 К), поэтому результаты измерений в этой области не обсуждаются, и выделения вкладов не производится.

2.3.2. Измерение теплоемкости эрбия

Теплоемкость эрбия была измерена в интервале температур 5.56-306.0 К [106, 107] Для исследований использовался эрбий, очищенный двойной вакуумной дистилляцией. Отношения электросопротивлений для разных кристалликов – от 50 до 120. Теплоемкость эрбия была измерена в 200 экспериментальных точках; масса образца – 19.9509 г. (Приложение 2). Ошибка определения теплоемкости, оцененная по отклонению экспериментальных точек от сглаженной кривой, составила в среднем 0.02% при 50-300 К, 0.1% при 10-50 К и 0.5% ниже 10 К.

Для расчета энтропии и энтальпии ниже 5 К использовали зависимость теплоемкости [80] $C_p = 10T + 0.275T^3 + 9.3T^3 \exp(-11.2/T)$, в которой представлены электронный, решеточный и магнитный вклады (вклад ядерной составляющей (ниже 1 К) при расчете величин энтропии и энтальпии не учитывался).

Температурная зависимость теплоемкости эрбия приведена на рис. 22, которая демонстрирует 4 аномалии: при 18.7, 26, 52.5 и 85.5 К. Значения температур, при которых теплоемкость экстремальна, коррелируют с данными, полученными другими методами (см. ниже). Острый максимум при 18.7 ± 0.1 К соответствует фазовому переходу первого рода ферромагнетик \rightarrow антиферромагнетик (температура Кюри T_C); тепловой эффект $\Delta H(T_C) = 19.5$ Дж/моль. Аномалия при ~ 26 К (T_H) обусловлена переходом между соизмеримой и несоизмеримой антиферромагнитными фазами, который характеризуется небольшим тепловым эффектом $\Delta H(T_H) = 2.1$ Дж/моль. Тепловой эффект в этой точке был обнаружен нами впервые. Что касается точки T_B , то здесь величина теплового эффекта оказывается одного порядка с погрешностью измерений (в работе [87] тепловой эффект этого превращения определен как равный

8.7 Дж/моль). Температура T_B отвечает спин-переориентационному переходу, при котором исчезает геликоидальная компонента магнитного момента (переход сложная спираль – продольная волна спиновой плотности), так что структура вплоть до точки Нееля описывается продольной волной спиновой плотности. Этот переход также может быть интерпретирован как переход первого рода (поскольку имеется температурный гистерезис на температурной зависимости магнитного момента эрбия (рис. 23 [108-111]). При температуре Нееля T_N разрушается антиферромагнитное упорядочение, образец становится парамагнитным; имеет место переход второго рода (в пределах точности наших измерений скрытое тепло отсутствует).

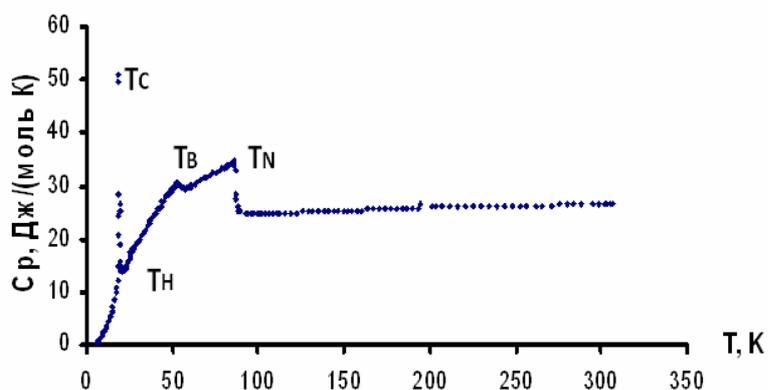


Рис. 22. Температурная зависимость теплоемкости дистиллированного эрбия.

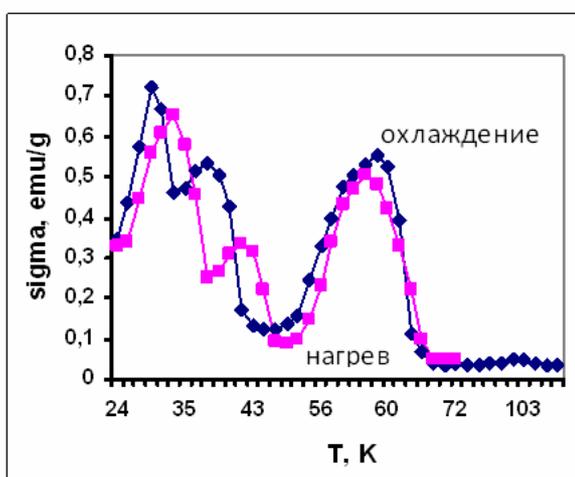


Рис. 23 Температурная зависимость магнитного момента дистиллированного эрбия.

Наличие гистерезиса можно объяснить, предположив, что вблизи T_v и T_n образуются домены с отличающимися магнитными структурами, разделенные границами, обладающими ферромагнитными моментами. Эти доменные стенки и вносят основной вклад в восприимчивость и измеряемый магнитный момент, приводя к температурному гистерезису, характерному для фазовых переходов I рода. Гипотеза о ферромагнитном характере возбуждений вблизи этих температур подтверждается измерениями кривых намагничивания в относительно слабых магнитных полях до 1 кЭ вблизи и вдали от особых точек [111].

В общем виде периоды магнитной и кристаллической структур несоизмеримы друг с другом. Однако в силу того, что эти периоды изменяются с температурой неодинаково, возникают ситуации, когда эта соизмеримость может иметь место. Это достаточно тонкий эффект, связанный с некоторой перестройкой поверхности Ферми, и приводит к фазовым переходам соизмеримость-несоизмеримость.

Антиферромагнитные редкие земли характеризуются длинопериодными магнитными структурами, периоды которых в общем случае несоизмеримы с длинами кристаллографических осей. С изменением температуры те и другие периоды изменяются неодинаково, при этом может оказаться энергетически выгодным переход в соизмеримую фазу (lock-in переход в эрбии при 22 К), т.е. фазу, в которой магнитный и решеточный периоды относятся друг к другу как целые числа. Таких точек, вообще говоря, может быть бесконечное множество, однако на опыте удается наблюдать, в зависимости от совершенства испытуемого кристалла, сравнительно малое количество точек соизмеримости, когда соотношение периодов выражается небольшими числами. Лишь в самых совершенных кристаллах удается наблюдать эффекты, связанные с соизмеримостью, кратной более чем 20-и периодам решетки вдоль оси шестого порядка. Теоретически рассчитанные [112] точки соизмеримости эрбия при 49 и 74 (2:17), 44 (5:18), 43 (3:11), 33

(4:15), 29 (5:19) и 22 (1:4) К. Если кристалл недостаточно совершенен с морфологической точки зрения, то переход lock-in не осуществляется и точку соизмеримости можно считать изолированной (кросс-точка). В этих точках также возникают характерные аномалии термодинамических и кинетических характеристик, однако, переход в соизмеримую фазу, по крайней мере, в пределах точности эксперимента, не происходит.

Наблюдение аномалий, связанных с теми или иными превращениями магнитной структуры эрбия в значительной мере связано с чистотой материала и совершенством структуры кристалла. Исследования теплоемкости эрбия в работе [87] проводились на образце, в котором отсутствовала предпочтительная ориентация зерен, в то время как для наших образцов ориентация существует.

Нами была предпринята попытка обнаружить аномалию теплоемкости эрбия в кросс-точках. Только при измерении теплоемкости методом непрерывного нагрева наблюдался очень малый (~ 0.02 Дж/моль) и нерегулярно воспроизводящийся тепловой эффект около 33 К, связанный с прохождением кросс-точки. Возможно, что дополнительные доменные границы, образующиеся при температуре, близкой к кросс-точке, вносят слишком малый вклад в энергетическое состояние металла. Однако, при измерении магнитного момента эрбия в слабых полях вблизи 33 К появляется большой сигнал, сравнимый по величине с отклонениями в точках T_v (переход порядок-порядок, изменение магнитной симметрии кристалла) и T_n (см. рис. 22) [113]. Аномалия магнитной восприимчивости при данной температуре была отмечена при измерениях на поликристаллическом образце эрбия [114].

При прохождении кросс-точки фазовый переход отсутствует, поскольку по обе стороны от нее фазы практически ничем не отличаются. По-видимому, кросс-точке соответствует термодинамическая неустойчивость, а возникающая при этом тенденция к повышению энергии системы компенсируется возникновением дополнительной доменной

структуры. Энергия этих новых стенок невелика, поэтому при достаточно высоких температурах (выше 40 К) аномалии, связанные с кросс-точками, в чистых кристаллах не должны наблюдаться. Это подтверждается нашими измерениями.

На основе выровненных значений теплоемкости рассчитаны энтропия, разность энтальпий и приведенная энергия Гиббса (см. табл. 24).

Значение температуры Нееля, установленное нами, на 1-3 К превышает известные по литературе данные, что свидетельствует о более высокой чистоте наших образцов. Однако, величина температуры Нееля зависит от способа измерения: «магнитная», «электрическая» и «теплоемкостная» точки Нееля составляют 86.2 [108], 86.01, [109, 110] 85.66 К [107] соответственно. Это различие указывает на тот факт, что чистота образцов еще не достаточно высока. В непосредственной близости к точке Нееля обнаружен максимум производной магнитной восприимчивости [108].

Сравним данные по теплоемкости для эрбия, очищенного вакуумной дистилляцией-сублимацией, и металла, полученного методом электропереноса в работе [87].

Теплоемкость материала, очищенного методом электропереноса [87], была измерена в интервале температур 1.5-80 К. Теплоемкость в области фазового перехода первого рода ферромагнетик → антиферромагнетик (температура Кюри) равна 169 Дж/моль К. Температура максимума 18.7 К, что совпадает с нашими данными [109]. Для образца эрбия, очищенного методом электропереноса, были обнаружены аномалии при 22.6, 25.1, 27.5, 42, 48.9 и 51.4 К. Аномалии при 48.9, 42, 27.5, 25.1 связываются авторами с превращениями между двумя различными соизмеримыми структурами. Тепловой эффект превращения при 51.4 К определен авторами как равный 8.7 Дж/моль.

Таблица 24

Значения теплоемкости $C_p^{\circ}(T)$, $\Phi^{\circ}(T)$, $S^{\circ}(T)$ (Дж/моль К) и $H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$ (Дж/моль) для эрбия

T, K	$C_p^{\circ}(T)$	$\Phi^{\circ}(T)$	$S^{\circ}(T)$	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$
5	(0.220)	(0.050)	(0.160)	(0.550)
10	2.455	0.322	0.947	6.25
15	6.932	0.794	2.715	28.81
18.74	12.11	1.367	5.732	81.81
20	12.94	1.666	6.548	97.64
25	16.42	2.967	9.819	171.3
25.8	17.51	3.184	9.870	172.5
30	19.54	4.393	13.17	263.3
35	22.39	5.880	16.40	368.2
40	24.99	7.390	19.56	486.8
45	27.35	8.913	22.64	617.7
50	29.65	10.44	25.64	760.2
52.5	30.65	11.19	27.11	835.7
60	29.90	13.43	31.10	1060
70	31.66	16.31	35.84	1367
80	33.37	19.02	40.17	1692
85.7	34.65	20.50	42.51	1886
90	24.90	21.59	43.88	2006
100	24.76	23.95	46.49	2254
150	25.37	33.26	56.65	3508
200	25.97	40.08	64.04	4792
250	26.32	45.47	69.87	6099
273.15	26.42	47.64	72.20	6709
300	26.62	49.95	74.69	7421
298.15	26.61 ± 0.02	49.79 ± 0.10	74.52 ± 0.15	7372 ± 10

Рассмотрим особенности температурных зависимостей двух различных по чистоте материалов для каждого характерного температурного интервала (рис. 24)

Для интервала температур 5-16 К, наши данные и данные работы [87] демонстрируют хорошее совпадение (рис. 24а). Существенное отличие в температурных зависимостях теплоемкости, измеренной нами и в работе [87], наблюдается для температурного интервала 16-22 К (рис. 24б). Известно, что чем выше чистота материала, тем ниже температура магнитного превращения. Температуры фазового перехода ферромагнетик-антиферромагнетик, определенные для двух образцов, совпадают. Следующей характерной особенностью температурной зависимости теплоемкости чистого металла является высота пика, соответствующего превращению. Необычно высокий пик (169.0 Дж/моль К) наблюдается для эрбия, очищенного методом электропереноса. Энтропия для этого превращения - 35.0 Дж/моль; энтропия, определенная для нашего образца, равна 19.5 Дж/моль.

Различие в числе обнаруженных точек переходов соизмеримость-несоизмеримость (рис. 24в,г) также связано с различной чистотой образцов. Далее, для нашего образца зависимость $C_p(T)$ ниже точки Нееля (от 40 К до точки Нееля) лежит выше зависимости, измеренной в работе [87] (рис. 24г). Расхождение этих кривых начинается примерно с 33 К и, по нашему мнению, связано с различными магнитными вкладами в теплоемкость для нашего образца с более высоким содержанием магнитных РЗМ и образца, исследованного в работе [87]. Известно, что магнитная теплоемкость имеет также зависимость от кристаллографической ориентации образцов. Образцы эрбия, отдельные кристаллики, полученные методом вакуумной сублимации, демонстрируют очевидную анизотропию сопротивления, и таким образом, существование предпочтительной кристаллографической ориентации.

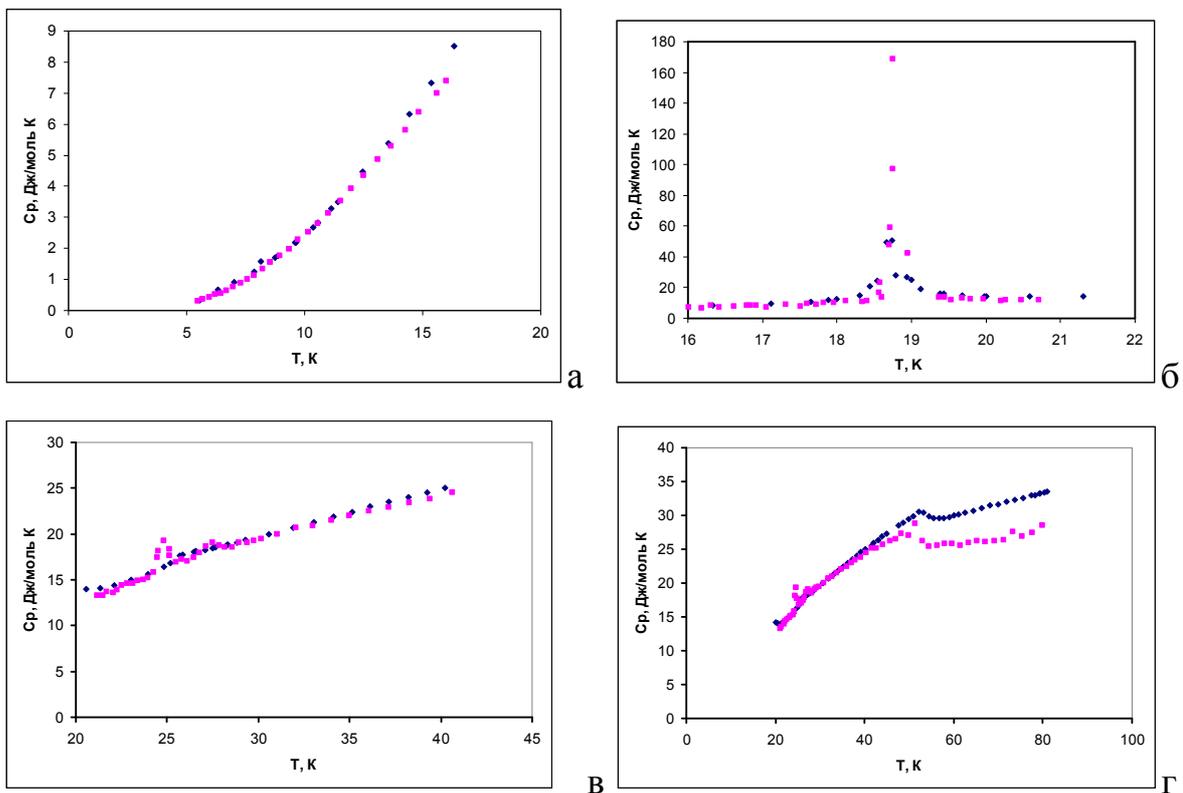


Рис. 24. Теплоемкость эрбия различной чистоты в области температур (а) 5-16, (б) 16-20, (в) 20-40 и (г) 25-80 К: (\diamond) дистиллированный эрбий и (\square) эрбий, очищенный методом электропереноса [87].

Магнитная составляющая теплоемкости может быть определена в предположении, что регулярная часть теплоемкости совпадает с теплоемкостью немагнитного лутеция (см. рис. 22). Однако далее задача выделения и анализа магнитного вклада в теплоемкость крайне сложна, и результаты существенно зависят от чистоты образца [115].

Зависимость на рис. 25 демонстрирует взаимосвязь между величиной отношений электросопротивлений и температурой Нееля эрбия различной чистоты. Видно, что кривая стремится к насыщению при $RRR > 80$. По-видимому, для металлических редкоземельных антиферромагнетиков в качестве критерия чистоты можно использовать факт совпадения температур Нееля, определенных разными методами, и абсолютное значение этой температуры, что подтверждается видом кривой на рис. 25.

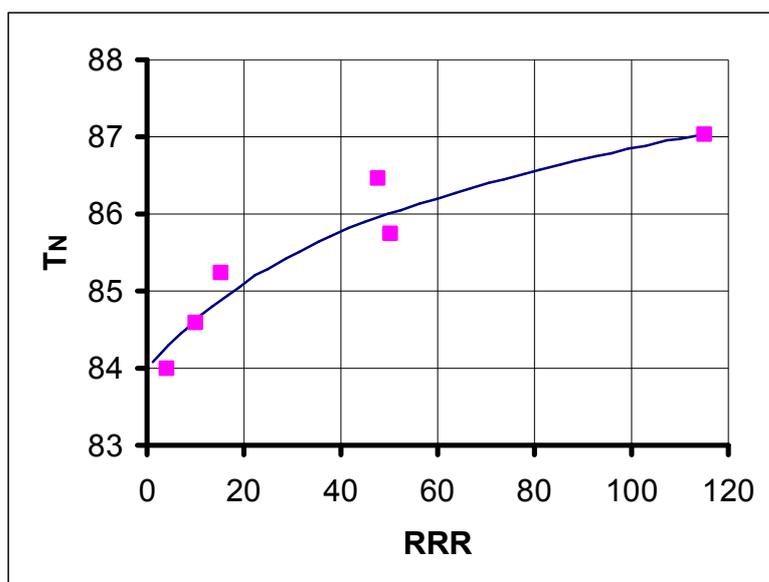


Рис. 25. Взаимосвязь между отношением электросопротивлений RRR ($R_{300\text{ К}}/R_{4.2\text{ К}}$) и температурой Нееля для эрбия различной чистоты.

Для того чтобы эффекты соизмеримости могли проявиться, концентрация примесей (или дефектов упаковки) не должна превышать сотых долей процента.

Изучение свойств металлов, соответствующих этому критерию позволяет выявить ряд новых, ранее неизвестных особенностей. В эрбии проявились аномалии, обусловленные эффектами соизмеримости кристаллической и магнитных периодичностей. Анализ позволяет установить определенные корреляции между величинами аномалий и значениями резистного отношения.

Возникновение эффекта соизмеримости определяется перестройкой электронной структуры в полосе проводимости. При этом возникают характерные особенности в макроскопических свойствах – точки перегиба на температурных зависимостях волнового вектора магнитной структуры и электросопротивления, максимумы магнитной восприимчивости, аномалии теплоемкости.

2.3.3. Исследование теплоемкости сублимированного тулия

Измерения теплоемкости тулия с использованием сублимированного тулия, т.е., металла более высокой чистоты (по сравнению с металлом, используемым в более ранних работах) были предприняты нами с целью уточнения термодинамических данных. Отношение электросопротивлений для сублимированного тулия составляло 30. Теплоемкость тулия была измерена в 145 экспериментальных точках в интервале температур 7.79-325 К (рис. 26, Приложение 2).

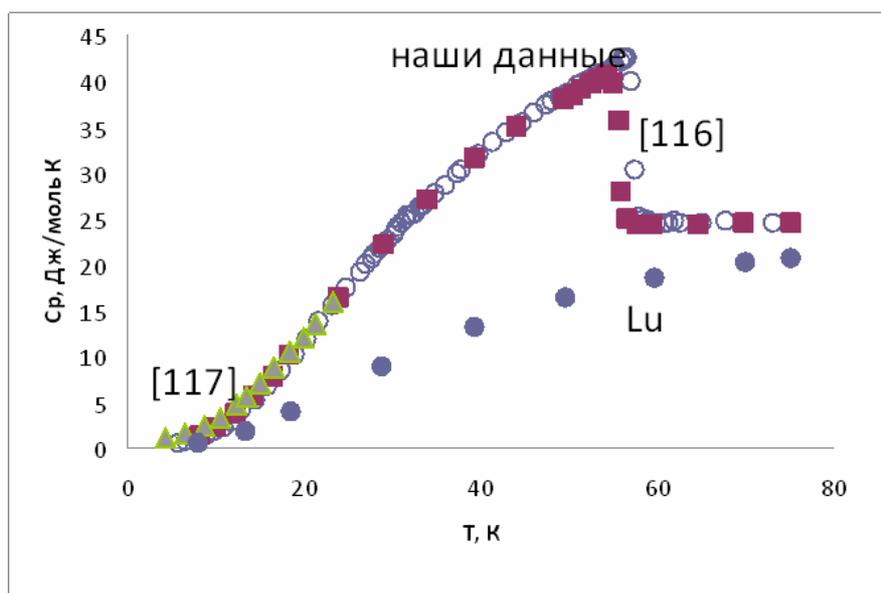


Рис. 26. Теплоемкость тулия по нашим данным и данным работ [116, 117]; для сравнения приведена теплоемкость немагнитного лутеция [118].

Среднее отклонение экспериментальных значений теплоемкости от выровненной кривой $C_p(T)$ составило 0.2% в интервале температур 8-57 К и 0.14% - от 60 до 320 К. На основе выровненных значений теплоемкости рассчитаны энтропия, разность энтальпий и приведенная энергия Гиббса (табл. 25). Сравнение с результатами измерения теплоемкости тулия, приведенными в [116] показывает, что зависимости $C_p(T)$ от 20 до 320 К, а также значения термодинамических функций при 298.15 К совпадают с

точностью лучше 1%. Однако наблюдаются и некоторые особенности зависимости, полученной в ходе наших измерений.

Таблица 25

Величины $C_p^{\circ}(T)$, $\Phi^{\circ}(T)$, $S^{\circ}(T)$ (Дж/моль К) и $H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$ (Дж/моль) для Tm

T, K	$C_p^{\circ}(T)$	$\Phi^{\circ}(T)$	$S^{\circ}(T)$	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$
8	(0.220)	(0.050)	(0.160)	(0.550)
10	2.455	0.322	0.947	6.25
15	6.932	0.794	2.715	28.81
20	11.05	1.367	4.692	62.31
25	12.11	1.367	5.732	81.81
30	12.94	1.666	6.548	97.64
32.6	16.42	2.967	9.819	171.3
32.6	17.51	3.184	9.870	172.5
35	19.54	4.393	13.17	263.3
40	22.39	5.880	16.40	368.2
45	24.99	7.390	19.56	486.8
50	27.35	8.913	22.64	617.7
55	29.65	10.44	25.64	760.2
57	30.65	11.19	27.11	835.7
58	29.90	13.43	31.10	1060
59	31.66	16.31	35.84	1367
60	33.37	19.02	40.17	1692
70	34.65	20.50	42.51	1886
80	24.90	21.59	43.88	2006
100	24.76	23.95	46.49	2254
150	25.37	33.26	56.65	3508
200	25.97	40.08	64.04	4792
250	26.32	45.47	69.87	6099
273.15	26.42	47.64	72.20	6709

300	26.62	49.95	74.69	7421
298.15	26.61 ± 0.02	49.79 ± 0.10	74.52 ± 0.15	7372 ± 10

Во-первых, в наших измерениях впервые наблюдали аномалию теплоемкости в интервале 31-34 К (рис. 27). Максимальное отклонение теплоемкости от регулярной зависимости $C_p(T)$ составляет $\sim 1\%$ при 32.6 К. Согласно данным нейтронографических исследований [119] данная аномалия и наблюдаемый тепловой эффект соответствуют переходу тулия из антиферромагнитной в ферромагнитную фазу. В работе [119] было установлено, что волновой вектор слегка несоизмерим с периодом решетки синусоидальной фазы, увеличивается при понижении температуры, и при 32 К соизмеримость магнитной структуры с 7 межатомными расстояниями закрепляется и появляется ферромагнитная компонента. При медленном охлаждении образца от 35 до 31 К наблюдается явление переохлаждения антиферромагнитной фазы, что характерно для фазовых переходов первого рода. Оцененные энтальпия и энтропия перехода: $\Delta H = 8.2$ Дж/моль и $\Delta S = 0.25$ Дж/моль К. Установленная температура Нееля равна 56.6 К, что на 1.5 К выше величины, определенной в работе [116]. Как и в этой работе, нами наблюдались необычные отклонения от регулярного хода теплоемкости в интервале 80-180 К, несмотря на исследование в нашей работе более чистого металла.

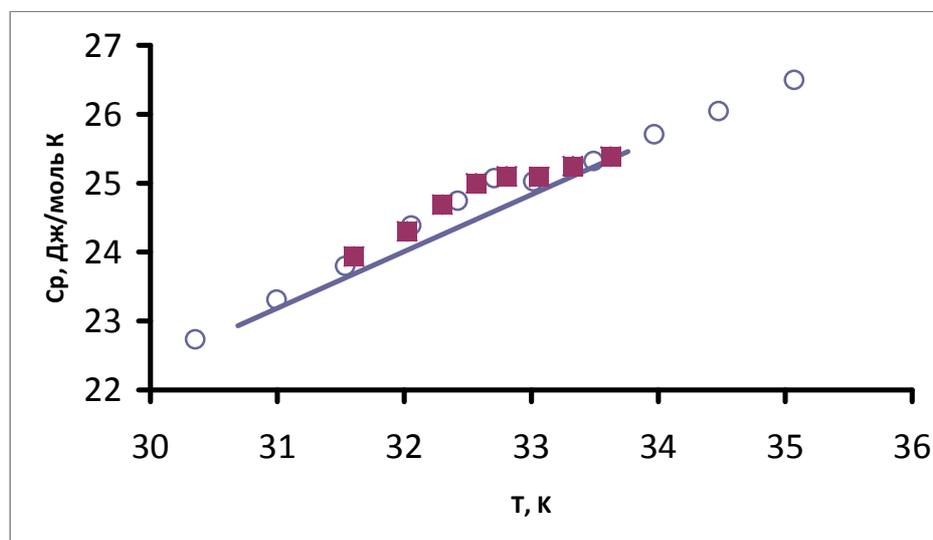


Рис. 27. Аномалия теплоемкости тулия в интервале 31-34 К.

Ниже 25 К (область ферромагнитного упорядочения тулия) полученная нами зависимость лежит ниже полученной в работе [117]: при 25 К – на 5%, при 15 К – на 30% и при 10 К – на 100% (рис. 26).

Несколько лучшее согласие с результатами работы [116], хотя приведенная в ней температурная зависимость теплоемкости также лежит выше. Снижение теплоемкости в области низких температур как уже указывалось выше, свидетельствует в пользу того, что чистота исследованного нами образца выше.

Магнитный вклад в теплоемкость ниже 25 К, который был определен как разность теплоемкостей тулия и немагнитного лютеция, пропорционален $T^{2/3}$, что согласуется с данными работы [117]. Поведение магнитной составляющей теплоемкости тулия в антиферромагнитной области (32-56 К) описывается функцией близкой к линейной, таким образом, переход в антиферромагнитное состояние описывается в рамках классической теории Ландау для фазовых переходов второго рода.

На рис. 28 показана температурная зависимость теплоемкости дистиллированного тулия в интервале 80-250 К.

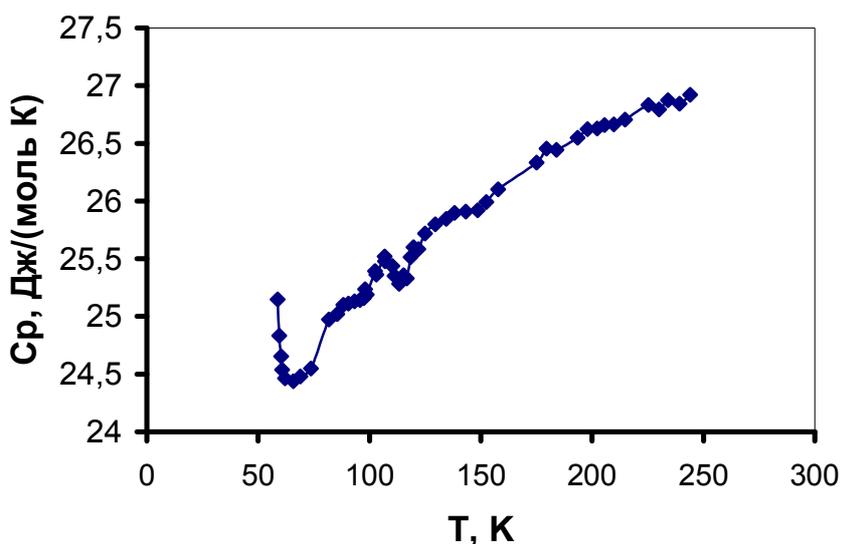


Рис. 28. Аномальные отклонения от регулярного хода кривой температурной зависимости теплоемкости тулия.

Интервале от 80 до 150 К наблюдаются аномальные отклонения от регулярного хода теплоемкости. Аномальные изменения в наклоне кривой были отмечены в работе [116]. Причины такого поведения не известны. Мы предположили, что наличие таких отклонений связано с присутствием водорода. Исследование данного предположения обусловило наши дальнейшие исследования.

2.3.4. Исследование температурной зависимости теплоемкости твердого раствора водорода в тулии

Нами была измерена теплоемкость образца $TmH_{0.21}$. По данным рентгеновского анализа, в данном образце присутствуют как α фаза (твердый раствор водорода в тулии, в данном случае насыщенный твердый раствор), так и β фаза - гидрид TmH_2 (рис. 29).

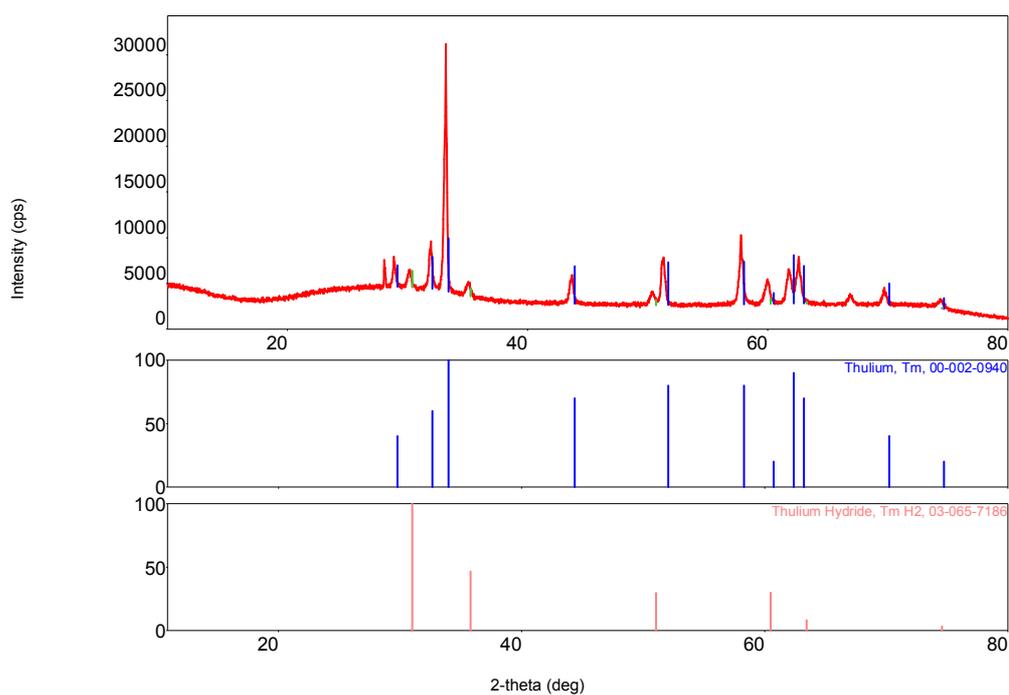
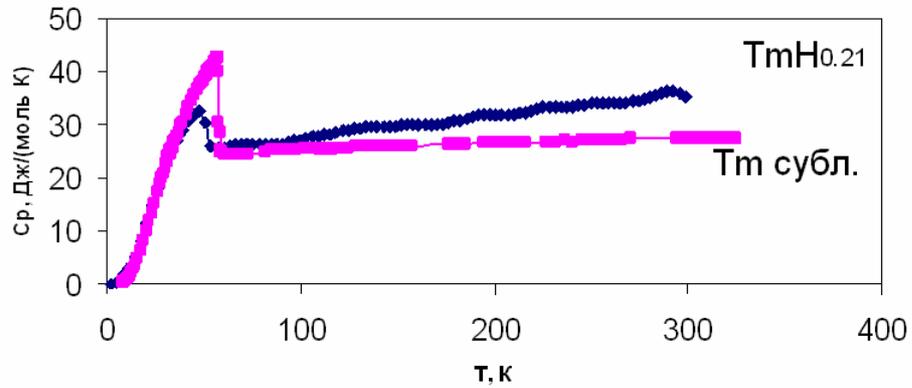


Рис. 29. Дифрактограмма образца $TmH_{0.21}$.

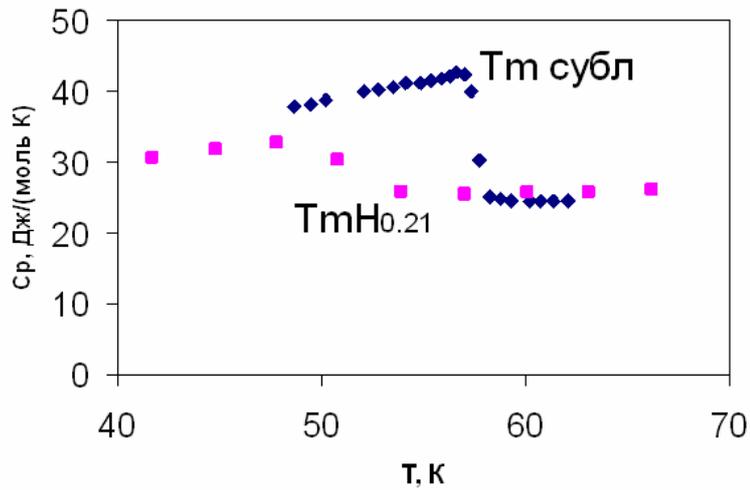
Результаты измерения теплоемкости гидрированного тулия в сравнении с сублимированным тулием показаны на рис. 30а,б,в.

Как уже отмечалось аномалии на температурной зависимости теплоемкости при 88, 162 и 180 К отмечались в работе [93]. Мы наблюдали

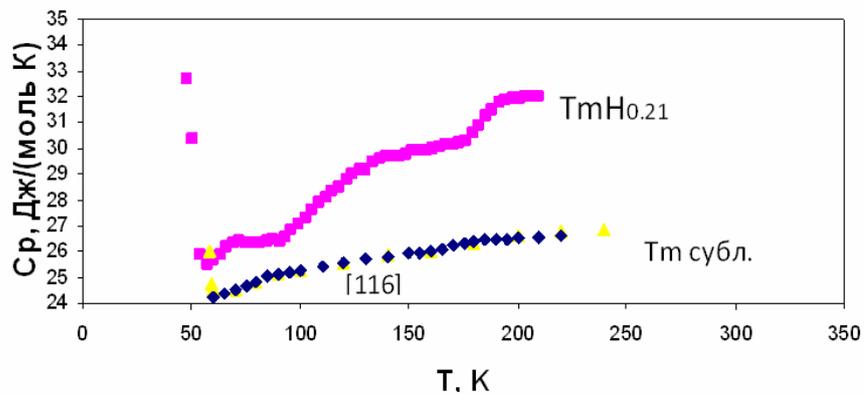
присутствие аналогичных аномалий в области 80-180 К. Присутствие сходных аномалий наблюдалось для пленочного образца тулия (на температурной зависимости электросопротивления [120, 121]). В пленках не обнаруживалось присутствия фазы TmH_2 .



а



б



в

Рис. 30. (а, б, в) Теплоемкость гидрированного тулия в сравнении с сублимированным тулием для различных температурных интервалов.

На основании результатов наших измерений температурной зависимости теплоемкости для образца $TmH_{0.21}$ мы можем отметить присутствие следующих аномалий: 70-90 К (плато охватывает аномалию при 80 К); 90-120 К (резкий подъем теплоемкости охватывает интервал 100-110 К); 140-170 К (участок охватывает аномалию при 160 К); 170-190 К (участок охватывает аномалию при 180 К). Существование различных (по наклону) участков на зависимости $C_p(T)$ может говорить в пользу существования различных состояний водорода в тулии. Наблюдение аналогичных аномалий для дистиллированного тулия подтверждает присутствие в нем водорода, а так же его необычное поведение при низких температурах.

Согласно работе [91] рассматриваются следующие состояния атомов водорода. Подвижность атомов водорода, начинающаяся около 100-110 К (изменение в наклоне кривой), будет обуславливать их постепенную перегруппировку в пары вплоть до их полного восстановления, соответствующего 160-170 К, но уже с 160 К, целые и заново образующиеся пары начинают диссоциировать - это есть область аномалии; выше 180-190 К остаются только изолированные атомы водорода. При этом в случае присутствия в системе TmH_2 структурные превращения (ближнего и дальнего порядка) дают аномалии вплоть до 250 К.

2.3.5. Исследование низкотемпературной теплоемкости дистиллированных лютетия и иттрия

Анализ литературных и собственных экспериментальных данных показывает, что наибольшее влияние на теплоемкость РЗМ оказывают газообразующие (H, C, O, N) и магнитные (Fe, Cr, Mn) примеси [96, 99, 100, 101].

Исследована теплоемкость высокочистых образцов иттрия и лютетия. Исходные образцы иттрия и лютетия получали двойной

вакуумной дистилляцией. Основными примесями в образце иттрия были: кислород - $1 \cdot 10^{-2}$ ат. %, углерод - $3 \cdot 10^{-3}$ ат. % и лантан - $6 \cdot 10^{-3}$ ат. %, в образце лютеция: кислород - $2 \cdot 10^{-1}$ ат. %, лантан - $6 \cdot 10^{-3}$ ат. % и гадолиний – $8 \cdot 10^{-3}$ ат. %. Суммарное содержание остальных примесей не превышало $5 \cdot 10^{-3}$ ат. %. Для сравнения теплоемкость изучена на образцах этих металлов технической чистоты.

Иттрий и лютеций являются электронными аналогами, 4f-оболочка которых полностью заполнена. Таким образом, магнитные переходы, связанные с 4f-электронами, исключаются. Поэтому теплоемкость лютеция и иттрия при низких температурах может быть представлена суммой двух составляющих: решеточной и электронной:

$$C = aT^3 + \gamma T \quad (1)$$

где первое слагаемое – решеточная составляющая, второе слагаемое – электронный вклад в теплоемкость (γ - коэффициент электронной теплоемкости). Коэффициент a в первом слагаемом определяется соотношением:

$$a = \frac{12\pi^4 R}{5\Theta_D^3}, \quad (2)$$

где Θ_D - температура Дебая.

2.3.5.1 Исследование теплоемкости дистиллированного иттрия

Экспериментальные данные для высокочистого образца иттрия содержатся в Приложении 2. На рис. 31 представлена зависимость $C/T - T^2$ для образцов иттрия с различным примесным составом по нашим и литературным данным. Как видно из рис. 31, для образца высокочистого иттрия полученного нами в интервале 2-8 К сохраняется линейная зависимость $C/T - T^2$, что удовлетворительно согласуется с результатами [96, 97], полученными также на образцах высокой чистоты. Из полученной

зависимости, в соответствии с соотношениями (1) и (2), были рассчитаны значения температуры Дебая и коэффициента электронной составляющей

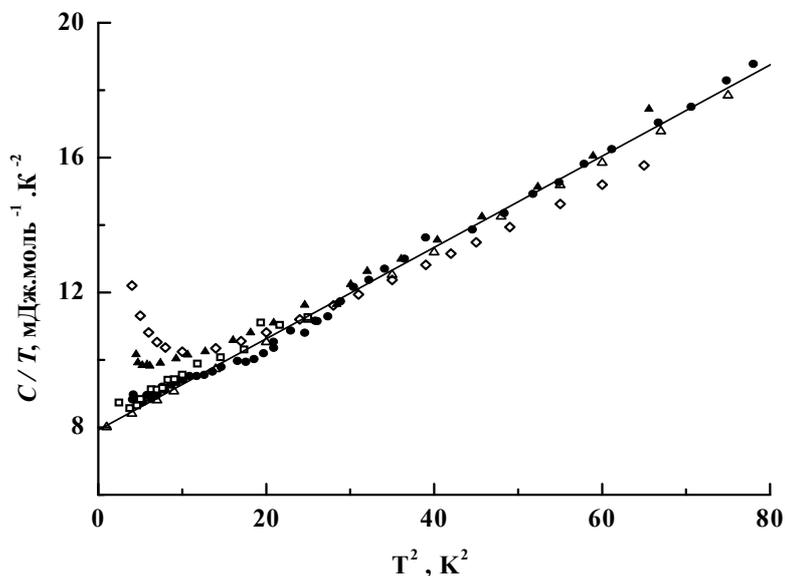


Рис. 31. Теплоемкость иттрия в координатах $C/T - T^2$: ● - дистиллированный иттрий, образец 1, ▲ - дистиллированный иттрий, образец 2; ◆ - данные [96], □ - данные [97], ○ - данные [98].

γ (табл. 26). Значения температуры Дебая и коэффициента электронной составляющей теплоемкости, рассчитанные нами, удовлетворительно согласуются с данными работ [96, 97]. Для образца иттрия (образец 2) с более высоким содержанием газообразующих примесей и примесей магнитных металлов (Fe - $9 \cdot 10^{-4}$ ат. %, Cr - $7 \cdot 10^{-4}$ ат. %) наблюдается заметное отклонение температурной зависимости теплоемкости от линейной при понижении температуры. Подобное поведение теплоемкости наблюдалось для образца иттрия в [98] (см. рис. 31), а также для образца скандия с примесью железа в [100]. По-видимому, повышение теплоемкости связано с взаимодействием атомов магнитных примесей с электронной оболочкой иттрия.

Таблица 26

Значения температуры Дебая Θ_D и коэффициента электронной теплоемкости γ для иттрия

γ мДж/моль.К ²	Θ_D , К	Содержание примесей, ат. %		Источник данных
		металлы	газообразу- ющие	
7,92±0,06	243±1	<2·10 ⁻²	<2·10 ⁻²	Наши данные, Y- образец-1
8,22±0,20	245±3	7·10 ⁻³	2·10 ⁻¹	Y – образец-2
7,88±0,01	244,4±0,5	3·10 ⁻³	4·10 ⁻²	[96]
8,2±0,1	248±3	4·10 ⁻³	7·10 ⁻²	[97]
8,75±1	276	5·10 ⁻¹	-	[98]

2.1.4.2. Исследование теплоемкости дистиллированного лютетия

Исследована теплоемкость образцов лютетия различной степени чистоты. Экспериментальные данные представлены на рис. 32 (и в Приложении 2). Как и для иттрия в интервале 2-5 К наблюдается линейная зависимость $C/T - T^2$. При этом содержание примесей в лютетии приводит к снижению теплоемкости во всем изученном интервале температур. Результаты измерения теплоемкости высокочистого лютетия полученного нами удовлетворительно согласуются с данными [96, 101] и [99] для образцов с низким содержанием водорода. Значения температуры Дебая и коэффициента электронной составляющей теплоемкости, рассчитанные из наших экспериментальных данных (таблица 27), показывают, что при общем снижении теплоемкости в высокочистом образце вклад электронной составляющей уменьшается, а решеточной увеличивается, и наблюдается удовлетворительное согласие с данными [96, 99, 101]. В работе [97] получены более низкие значения электронной и решеточной составляющих

теплоемкости лютетия, что объясняется, по-видимому, присутствием примесей кислорода и азота.

Для образца лютетия технической чистоты и образцов, измеренных в работах [100] и [101], наблюдается уменьшение решеточной составляющей и значительное увеличение электронной составляющей, что можно объяснить присутствием примеси водорода. Наши данные для образца технической чистоты согласуются с данными [101] для образца с содержанием водорода 1,5 ат. %. В работе [101] показано, что увеличение концентрации примеси водорода от 0,1 до 1,5 ат. % приводит к значительному увеличению электронной составляющей теплоемкости лютетия.

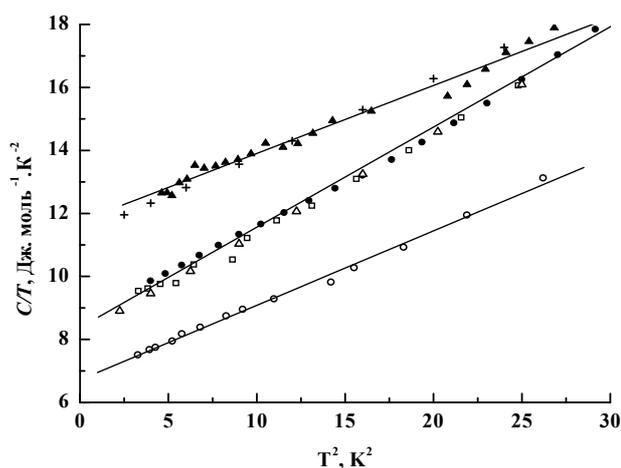


Рис. 32. Теплоемкость лютетия в координатах $C/T - T^2$: ● - дистиллированный лутеций; ▲ - технический лутеций; Δ - данные [96, 101] для высокочистого лутеция; □ - данные [99]; ○ - данные [97]; + - данные [101] для (Lu+1,5% H).

Таким образом, на основании полученных результатов и их сопоставления с литературными данными можно заключить, что наибольшее влияние на низкотемпературную теплоемкость иттрия оказывают магнитные примеси, а на теплоемкость лютетия – газообразующие примеси: водород, кислород, азот.

Таблица 27

Температура Дебая Θ_D и коэффициент электронной теплоемкости γ для лютеция

γ , мДж/моль·К ²	Θ_D , К	Содержание примесей, ат. %		Источник данных
		металлы	газообразующие	
8,38±0,09	183±1	1,6·10 ⁻²	<2·10 ⁻¹	наст. работа, высокочистый лютеций
11,7±0,2	208±2	2·10 ⁻¹	3·10 ⁻¹	наст. работа, образец технич. чистоты
8,19±0,02	183,2±0,3	6·10 ⁻³	<4·10 ⁻²	[96], [101]
8,3±0,1	185±1	3·10 ⁻²	4·10 ⁻¹	[99]
6,8±0,1	205±3	1·10 ⁻²	1·10 ⁻¹	[97]
11,34±0,03	198,8±0,7	-	1,6	[101]
11,3±0,1	210	1,5	2,5	[100]

2.4. Заключение к Главе 2

1. Показана значительная примесная чувствительность теплоемкости дистиллированных редкоземельных металлов, выражающаяся в появлении ряда аномалий, природа которых недостаточно ясна, но с достаточной степенью вероятности определяется присутствием примесей.

2. Использование дистиллированного празеодима позволило с высокой точностью и надежностью определить его изобарную теплоемкость и термодинамические параметры в интервале температур 5-300 К. Поскольку измерения теплоемкости не выявили никаких аномалий, которые можно было бы связать с установлением дальнего магнитного порядка, сделан вывод о том, что примененная технология очистки приводит к образованию чистого металла с однородной равновесной двойной гексагональной плотноупакованной структурой. Таким образом,

не подтверждено наличие в празеодиме антиферромагнитного превращения в области 25 К.

3. Отклонения от гладкого хода теплоемкости празеодима, достигающие 0.3-0.8%, наблюдаются при 160 К и в интервале 200-280 К. Эти отклонения нельзя объяснить методическими ошибками. Похожий эффект был замечен при исследовании теплоемкости тулия.

4. Для сублимированного эрбия при измерении теплоемкости проявляются аномалии, обусловленные эффектами соизмеримости кристаллических и магнитных периодичностей; число наблюдаемых аномалий, связанных с данными эффектами зависит от чистоты и структуры используемого металла.

5. Значения температуры Нееля, полученные при измерениях магнитных, электрических и теплофизических характеристик на одном и том же образце, совпадают, если значение $RRR \geq 80$, т.е. совпадение T_N можно принять за критерий чистоты антиферромагнитных РЗМ. Анализ позволяет установить определенные корреляции между температурой Нееля и значениями резистного отношения.

При меньших значениях RRR величины температуры Нееля оказываются отличающимися друг от друга. Это соображение подтверждается видом кривой зависимости точки Нееля эрбия от величины резистного отношения. При его значениях больше 80 кривая стремится к насыщению.

6. Измерения теплоемкости эрбия методом непрерывного нагрева позволили выявить, хотя и небольшой и нерегулярно воспроизводящийся, тепловой эффект (порядка 0.02 Дж/моль), связанный с прохождением кросс-точки.

7. При измерении теплоемкости тулия установлено наличие аномальных отклонений от регулярного хода теплоемкости в интервале температур 80-160 К.

8. В наших измерениях теплоемкости тулия впервые наблюдали аномалию теплоемкости в интервале 31-34 К, которая соответствует переходу тулия в ферромагнитное состояние (температура Кюри).

9. Нами сделана попытка объяснения аномалий на температурной зависимости теплоемкости тулия с привлечением данных об их «водородной» природе. Показано, что температуры наблюдаемых аномалий соответствуют температурным интервалам изменения подвижности атомов водорода в металле.

10. Проведенные исследования теплоемкости празеодима, эрбия и тулия уточняют данные о термодинамических функциях ниже 300 К. Полученные данные по теплоемкости и термодинамическим функциям празеодима, тулия и эрбия переданы в банк термодинамических данных ИВТАНТЕРМО.

11. На основании полученных результатов при измерении низкотемпературной теплоемкости иттрия и лютеция и их сопоставления с литературными данными можно заключить, что наибольшее влияние на низкотемпературную теплоемкость иттрия оказывают магнитные примеси, а на теплоемкость лютеция – газообразующие примеси: водород, кислород, азот.

Глава 3

Исследование физико-химического взаимодействия в системах железо-празеодим и бор-железо-празеодим

Дистиллированный празеодим с контролируемым примесным составом, полученный в рамках данного исследования, был использован для уточнения фазовых равновесий в системе Fe-Pr.

3.1. Анализ современного состояния вопроса и задачи исследования

Фазовые равновесия в системе Fe-Pr в центре внимания исследователей с момента открытия соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [122], являющегося основой магнитных материалов для постоянных магнитов, обладающих на сегодняшний день максимальным энергетическим произведением. Магниты на основе $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеют сравнимые гистерезисные характеристики ($H_{\text{сJ}} = 1800$ кА/м и $B_r = 1.41$ Тл при 293 К [123]), но при этом преимущество последнего соединения перед аналогичным соединением с неодимом состоит в отсутствии спин-переориентационного перехода (температура спиновой переориентации $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ равна 135 К) [124]. Данное обстоятельство означает, что магниты на основе $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ могут работать при криогенных температурах без потери свойств. Однако, при получении сплавов системы Pr-Fe-B последовательность реакций при их затвердевании отличается от таковой для системы Nd-Fe-B [125]. Таким образом, понимание фазовых равновесий в системе Pr-Fe-B и граничной двойной системе Fe-Pr - один из важных вопросов производства магнитных материалов на основе соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и формирования гистерезисных свойств постоянных магнитов.

Основное противоречие системы Pr-Fe и ее фазовой диаграммы – существование соединения PrFe_2 в равновесной системе. Диаграмма (рис. 33а), опубликованная в обзоре [126], со ссылкой на работу [127], характеризуется наличием эвтектического превращения при $695 \pm 8^\circ\text{C}$ и 80-85 ат. % Pr и образованием соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, с ромбоэдрической структурой типа $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$, по перитектической реакции при 1105°C . В работе [127] авторы

впервые обратили внимание на двойной пик на кривых дифференциально-термического анализа (ДТА) около эвтектической температуры и предположительно связали его с образованием соединения PrFe_2 (?) со структурой MgCu_2 по перитектической реакции, происходящей вблизи эвтектического превращения. По мнению авторов [127] требовалось дополнительное исследование сплавов в интервале концентраций 80-90 мас.%, так как двойной термический эффект, соответствующий температуре $\sim 670^\circ\text{C}$, наблюдался и для сплавов с 85 и 90 мас.% Pr.

Фазовая диаграмма системы Pr-Fe по данным компиляции О. Кубашевски [128] (рис. 33б) показывает образование соединения PrFe_2 по перитектической реакции при 1030°C . Вероятно, что данная компиляция была проведена, исходя из предположения об образовании соединения 1 : 2 во всех системах РЗМ-железо и с использованием данных [129]. Показана растворимость железа в празеодиме менее 1 ат.%. Однако в работе [130] сообщается о неудачных попытках синтеза соединения PrFe_2 в обычных условиях, и представлены экспериментальные данные о получении ранее неизвестного соединения PrFe_2 со структурой MgCu_2 – кубическая фаза Лавеса и параметром решетки $a = 7.467 \text{ \AA}$. Условия приготовления соединения – 90 кбар при 1350°C в течение 5 мин и 69 кбар при 1050°C в течение 60 мин. При температуре 1000°C минимальное давление 32-35 кбар.

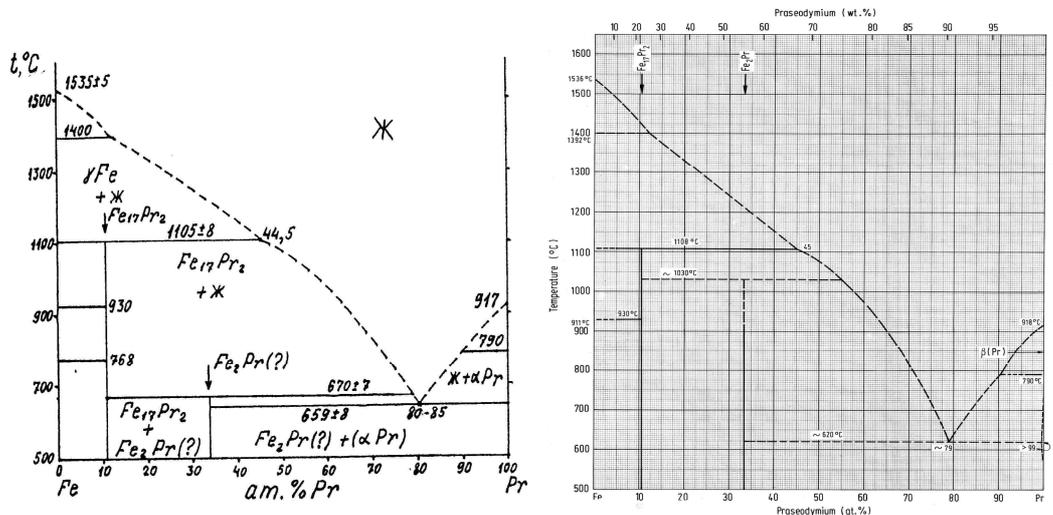


Рис. 33. Фазовая диаграмма системы Fe-Pr по данным (а) [126] и (б) [128].

В работе [131] изучены магнитные свойства соединения PrFe_2 , синтезированного при высоком давлении, и показано его разложение (на основании измерений магнитных свойств) на Pr и Fe выше 630 К. В более поздней работе [132] исследована структура и термическая стабильность сплавов PrFe_x (где x – в интервале от 1.5 до 3.0), также синтезированных при повышенном давлении. Показано существование фазы стехиометрии $\text{PrFe}_{1.9}$ со структурой типа MgCu_2 и параметром решетки 0.7479 нм. Авторами сделан вывод о возможности синтеза соединения со стехиометрией 1:2 в системе Fe-Pr только при повышенном давлении (6 ГПа) и температурах 600 (30 мин) и 900°C (5, 15, 60 и 90 мин). Только в случае выдержки в течение 90 мин – сплав $\text{PrFe}_{1.9}$ однофазный. Идеальное соотношение радиусов атомов РЗМ и Fe для образования фазы Лавеса со структурой типа MgCu_2 – 1.225; в случае атомов Pr и Fe это соотношение 1.333. Разложение этого соединения на Pr и α -Fe показано в интервале температур 408-512°C – путем увеличения измеряемого магнитного момента. Дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению магнитного момента из-за образования соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$. Ось легкого намагничивания этого соединения параллельна направлению [111]. Температура Кюри соединения $\text{PrFe}_{1.9}$ – 238°C.

Фазовые превращения в системе Fe-Pr были исследованы в работах [133, 134] методами дифференциально-термического анализа, рентгеновской дифракции и измерений электродвижущей силы. В работах [134, 135] были выполнены термодинамические расчеты для данной системы. В работе [133] фазовая диаграмма системы Fe-Pr была исследована с использованием 6 сплавов (чистота исходных компонентов Fe и Pr – 99.85 и 99.5% соответственно) в интервале составов от соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ до Pr. После продолжительного отжига при 600°C в сплавах обнаруживалось присутствие только одного соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$. Дифференциально-термический анализ сплавов проводился при скорости нагрева и охлаждения 5 и 10 К/мин. Авторы не акцентировали внимание на двойной термический эффект (наблюдаемый для сплава состава Fe-70 ат.% Pr) хотя, судя по нанесенным на

диаграмму экспериментальным точкам, он также наблюдался. На рис. 34 показана фазовая диаграмма, на которой нанесены точки, полученные методом ДТА в работах [127, 133, 134]. На основании этих данных соединение PrFe_2 было исключено из фазовой диаграммы, и ее оптимизация [134, 135] была проведена без учета соединения 1:2. Именно такого вида фазовая диаграмма была принята в справочном издании в серии Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry [136, 137]. Была выполнена оптимизация системы с точкой эвтектики при 667°C и 82 ат.% Pr.

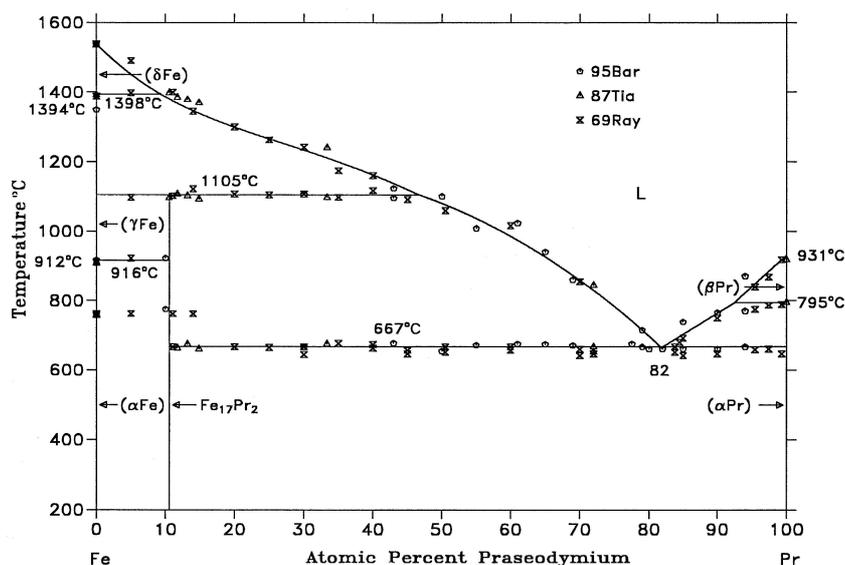


Рис. 34. Фазовая диаграмма системы Fe-Pr по данным работ [127 (Ray A.E., 1967), 133 (Tian J. и др. 1987), 134 (Bär S. and Schaller H.-J., 1995)], представленная в обзорной работе [138].

В более поздних работах [139, 140] исследованы фазовые превращения в области температур, близких к эвтектической температуре, для сплавов околоэвтектических составов. В этих работах был использован метод Бриджмена для направленного затвердевания сплава и получения (в виде крупных зерен) компонентов двух эвтектических морфологий – глобулярной и перистой, которые обычно наблюдаются в литых сплавах систем Fe-Pr и Fe-Nd. Данные эвтектические морфологии наблюдались и описаны в более ранних работах, начиная с конца 80-х годов. История этого вопроса, непосредственно связанного с наблюдением двойного термического эффекта

около эвтектической температуры, как в системе Fe-Pr, так и в системе Fe-Nd заслуживает отдельного рассмотрения и обсуждается в литературе в непосредственной связи с магнитными свойствами исследуемых сплавов обеих систем.

Аналог рассматриваемой системы - система Nd-Fe исследовалась в работах [141-145]. В работе [142] соединение со стехиометрией 1 : 2 не было идентифицировано, но термические эффекты в непосредственной близости от температуры перитектической реакции образования соединения Nd_2Fe_{17} наблюдались (см. рис. 35) (исследовались сплавы, приготовленные с использованием железа чистотой 99.9% и дистиллированного неодима и отожженные при 900°C в течение 130 ч + 400 ч и при 600°C в течение 130 + 400 ч). Авторами было установлено присутствие еще одного химического соединения в сплавах с более чем 50 мас. % неодима, но его структура не была идентифицирована и по предварительным данным не являлась фазой Лавеса.

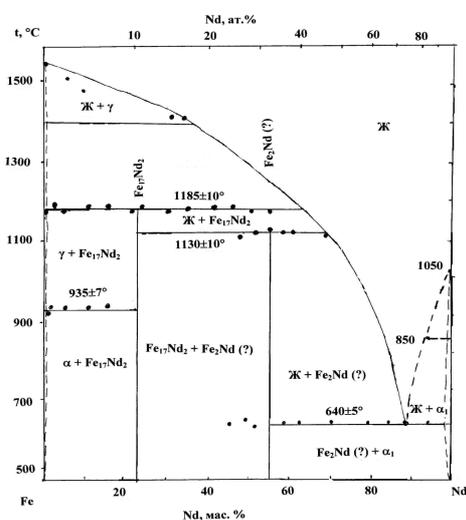


Рис. 35. Фазовая диаграмма системы Fe-Nd по данным [141].

Аналогично соединению $PrFe_2$, соединение $NdFe_2$ со структурой типа $MgCu_2$ ($a = 0.7452$ нм) было синтезировано при 1000°C при давлении 2-2.8 МПа [130]. В работе [143] фазовая диаграмма системы Fe-Nd исследовалась с использованием Fe и Nd чистотой 99.8 и 99.9 мас. % соответственно. Сплавы так же отжигались при 900 и 600°C в течение 300 ч. Дифференциально-

термический анализ сплавов проводился при скоростях нагрева и охлаждения 5 или 10 К/мин. Вблизи эвтектической температуры в системе Nd-Fe также наблюдался двойной пик на кривых ДТА, который авторы работы [143] связали с образованием двух двойных эвтектик ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd}$) и ($\varepsilon + \text{Nd}$) (где ε - неизвестная фаза), присутствие, которых наблюдалось металлографически. Точный состав и структура ε фазы не были определены; согласно данным рентгеновского микроанализа содержание неодима в этой фазе не менее 33 ат. %. Эта фаза присутствует в сплавах только как компонент вышеуказанной эвтектики, затвердевающей в сплаве в последнюю очередь. В сплавах, закаленных с 900 и 600°C, ε фаза не обнаруживается. Объемная доля этой фазы в образцах после ДТА всегда выше, чем в литых сплавах. Авторами высказано предположение о том, что ε фаза стабилизируется кислородом и является двойным оксидом системы Nd-Fe-O. В данной работе была выполнена термодинамическая оптимизация фазовой диаграммы системы Nd-Fe без учета образования соединения со стехиометрией 1 : 2, которое было исключено из равновесной диаграммы состояния.

Авторы работы [144] показали существование в системе Fe-Nd фазы с 22.8 ат. % Nd и температурой Кюри 230°C. Было установлено, что в литых образцах и образцах после ДТА присутствует некоторая метастабильная ферромагнитная фаза с различной эвтектической морфологией, которая ответственна за высокую коэрцитивность образцов Nd-Fe.

Возможность образования в системе Fe-Nd еще одной фазы (названной в данной работе) A_1 с температурой Кюри 245°C, в том числе, ее кислородной стабилизации, рассматривается в работах [145-148]. В процессе термообработки при 600°C эта фаза разлагается на $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ и фазу с температурой Кюри 230°C [149]. Это фаза A_2 с 22.8 ат.% Nd и менее (в случае присутствия кислорода) является стабильной. В последствии было показано, что эта фаза является интерметаллическим соединением $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$.

Фаза A_2 присутствует в составе мелкой эвтектики, что затрудняет определение ее структуры. Таким образом, фаза A_2 - Nd_5Fe_{17} с гексагональной структурой (пр. гр. $P6_3/mcm$) и параметрами решетки $a = 2.0214(8)$ и $c = 1.22329(8)$ нм представлена как стабильная на фазовой диаграмме системы Nd-Fe. Температура образования этой фазы по перитектической реакции - 790°C . Кинетика образования этой фазы очень медленная (отжиг при 600°C в течение 24 и 48 суток). Кристаллическая структура этой фазы подтверждена в работе [145].

В работе [144] уделено значительное внимание наблюдаемому двойному пику при эвтектической температуре. В данной работе дифференциально-термический анализ проводился со скоростью 5 и 20 К/мин. Было показано, что медленные скорости охлаждения приводят к растворению фазы A_1 и исчезновению раздвоенности термического эффекта около эвтектической температуры.

Исследование магнитных свойств сплавов системы Pr-Fe в сравнении со сплавами системы Nd-Fe было выполнено в работах [149-152] и присутствие двух различных магнитотвердых фаз P_1 и P_2 (A_1 и A_2) было показано для обеих систем: фаза P_1 – метастабильна и ее кинетика превращения в P_2 при отжиге при $\sim 600^\circ\text{C}$ быстрее в системе Fe-Pr. Установленные температуры Кюри для системы Pr-Fe – 222 и 240°C для P_1 и P_2 соответственно. Результаты исследования магнитных свойств сплавов показаны на рис. 36 и 37 [150] и табл. 28. Авторы работы [150] делают вывод о возможности существования некоторой стабильной фазы, богатой редкоземельным металлом, которая еще не идентифицирована в этих системах. Превращение в системе Nd-Fe идет с образованием в итоге стабильной фазы Nd_5Fe_{17} ; превращение в системе Pr-Fe идет с образованием фазы P_2 , которая нестабильна ниже эвтектической температуры. Для системы Fe-Pr образования фазы со стехиометрией 5 : 17 не наблюдалось.

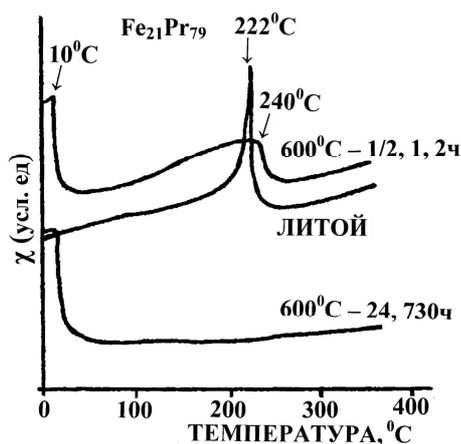


Рис. 36. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца $\text{Fe}_{21}\text{Pr}_{79}$, литого и после термообработки при 600°C в течение $\frac{1}{2}$, 1, 2 и 730 ч [150].

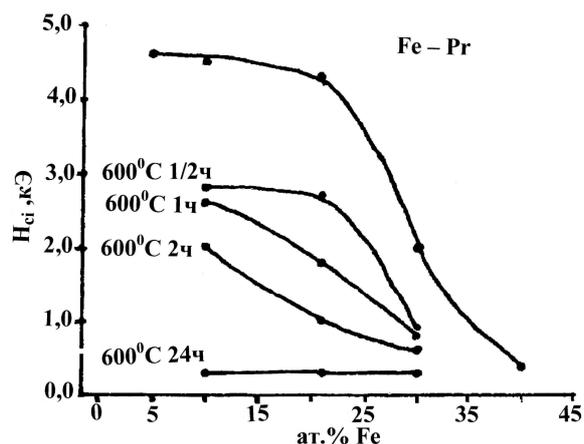


Рис. 37. Концентрационная зависимость коэрцитивной силы сплавов Fe-Pr, литого и после термообработки при 600°C в течение $\frac{1}{2}$, 1, 2 и 24 ч [150].

Таблица 28

Температуры магнитных превращений в системах Fe-Pr и Fe-Nd

Соединение/фаза	Температура, $^\circ\text{C}$	Источник
$\text{PrFe}_{1.9}$	238	[132]
$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$	17	[140]
P1	222	[150, 151]
P2	240 (236)	[150, 151]
P1	204	[139, 140]
P2(PrFe_2)	44	[140, 141]
$\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ (A2, P2)	230	[144, 149]
A1 (P1, ϵ)	245	[148]
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$	54	[151]
NdFe_2	252	[141]

Используя данные магнитных измерений, авторы работы [144] попытались связать двойной термический эффект при эвтектической

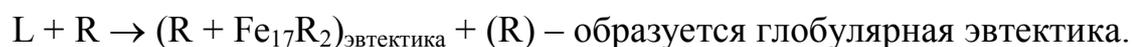
температуре с двойной эвтектической морфологией и это возможно сделать, опять же предположив, что фаза A_1 растворяется при высоких температурах с образованием Nd_2Fe_{17} . Однако авторы рассматривают и другие варианты, связанные с протеканием диффузионных процессов при первичной кристаллизации фаз и последующей эвтектической кристаллизации. Рассматриваемые авторами явления для системы Fe-Nd в равной степени могут быть отнесены и к сплавам Fe-Pr.

Двойной термический эффект при эвтектической температуре может быть связан с наблюдаемыми микроструктурными особенностями сплавов, а именно неодимовым гало вокруг первично кристаллизующегося соединения 2 : 17. Присутствие этих микроструктурных особенностей характерно для всех составов от соединения 2 : 17 до эвтектики, независимо от скорости охлаждения. Если проэвтектическая фаза (2 : 17) имеет граненую морфологию и, таким образом, кристаллизация эвтектики связана с затрудненным кооперативным ростом двух фаз. Образование граненой морфологии первичной фазы обедняет жидкость одним компонентом, приводя к образованию второй фазы, окружающей первую. Это изменяет состав оставшейся жидкости до точки, в которой начинается совместный рост фаз. Другая гипотеза также связана с образованием обедненной железом жидкости вокруг проэвтектической фазы. Кристаллизация эвтектики начинается и прекращается из-за недостаточной диффузии железа через неодимовое гало. По мере снижения температуры переохлаждения системы достаточно для совместной кристаллизации и роста фаз, и наблюдается второй пик. Эта гипотеза хорошо объясняет изменение относительных высот пиков двойного термического эффекта при эвтектической температуре с изменением количества первично кристаллизующейся фазы.

Состав фазы A_1 исследовался в работе [153]. Методом просвечивающей электронной микроскопии было показано, что фаза A_1 это смесь двух нанокристаллических соединений $A_1\alpha$ и $A_1\beta$ с атомным составом, близким к $Nd_{20}Fe_{80}$ и $Nd_{40}Fe_{60}$ соответственно. Их образование описывается в рамках

метастабильной фазовой диаграммы, которая включает так же соединение NdFe_2 , и подтверждена термодинамическими расчетами на основе модели Миедымы. Исследования проводились на литом эвтектическом сплаве Nd-Fe. Два типа эвтектической морфологии – метастабильны и превращаются в равновесные фазы Nd и $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$. Для эвтектического сплава авторы предложили следующую последовательность затвердевания сплава эвтектического состава $L \rightarrow \text{Nd} + \text{NdFe}_2$; $5 \text{NdFe}_2 \rightarrow \text{NdFe}_4(\text{A1}\alpha) + 2 \text{Nd}_2\text{Fe}_3(\text{A1}\beta)$; $17 \text{NdFe}_4(\text{A1}\alpha) \rightarrow 4\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + 9 \text{Nd}$; $17 \text{Nd}_2\text{Fe}_3(\text{A1}\beta) \rightarrow 3\text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + 28 \text{Nd}$. Последнее состояние тоже метастабильно и в процессе отжига фазы-участники переходят в конечное равновесное состояние: Nd (79.9 ат.%) + $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ (20.1 ат %). По мнению авторов, аналогичный механизм справедлив для системы Pr-Fe. Отсутствие фазы A1 в системах R-Fe, где R = Sm-Lu, обусловлено тем фактом, что в них соединение RFe_2 является стабильной фазой. Для систем же Nd-Fe и Pr-Fe фаза 1:2 не является стабильной. Рассчитанная энтальпия образования соединений NdFe_2 и PrFe_2 - +1.00 кДж/моль ат., что, по мнению авторов, дает возможность считать эти фазы нестабильными.

В итоге, в работе [150] авторы, с использованием результатов многочисленных предыдущих исследований (включающих магнитные измерения) показывают образование соединения PrFe_2 по перитектической реакции из $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ и жидкости. Опираясь на ранее полученные данные о формировании двух эвтектических морфологий в сплавах, авторы, используя метод направленной кристаллизации, получили эвтектические составляющие в крупнозернистом состоянии, что дало возможность определить структуру фаз. На момент постановки данных исследований предполагалась следующая последовательность реакций при затвердевании эвтектического сплава [140]: $L + R \rightarrow (\text{R} + \text{P1})_{\text{эвтектика}} + (\text{R})$, где R = Pr или Nd – образуется метастабильная перистая эвтектика и



Исследовались сплавы 15 ат.% Fe – 85 ат.% Pr, 30 ат.% Fe – 70 ат.% Pr и 20 ат.% Fe – 80 ат.% Nd. В температурном интервале затвердевания эвтектики калориметрия проводилась со скоростью 0.05°C/мин. Металлографически (см. рис. 38) и с помощью локального микроанализа авторы показали образование соединения 1 : 2 в системах Fe-Pr и Fe-Nd по перитектической реакции в условиях очень медленного охлаждения:

$R_2Fe_{17} + L \rightarrow (R_2Fe_{17} + RFe_2)_{\text{перитек}} + L$, которая сопровождается эвтектической реакцией $L + RFe_2 \rightarrow (RFe_2 + R)_{\text{эвт}} + RFe_2$ (перистая морфология) и эвтектоидным превращением $RFe_2 + (R) \rightarrow (R_2Fe_{17} + R)_{\text{эвтектоид}} + (R)$. Температуры этих реакций для системы Fe-Pr определены как равные 669 и 664°C соответственно. В данной работе рассмотрено также соотношение между фазой P1 (упоминаемой во многих исследованиях) и фазой 1 : 2. Авторы предполагают, что это одна и та же фаза по составу, т.е., 1 : 2, но ее другая кристаллографическая модификация, в частности, отличающаяся температурой Кюри (204°C для фазы, обнаруживаемой в литых сплавах (P1) и 44°C для фазы, обнаруживаемой в сплавах после направленной кристаллизации). Авторами была обнаружена еще одна фаза (метастабильная), структура и состав которой не были определены. Фазовая диаграмма, предложенная авторами, показана на рис. 39 [139].



Рис. 38. Микроструктура верхней части слитка 15Fe-85Pr, полученного направленной кристаллизацией (1 мм/мин). Очевидно образование соединения $PrFe_2$ по перитектической реакции: 1 – фаза $PrFe_2$; 2 – фаза Pr_2Fe_{17} и 3 – первичные кристаллы (Pr) [139].

Опираясь на данные этой работы [139] о том, что образование соединений со стехиометрией 1 : 2 по перитектической реакции (из $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ и жидкости в интервале температур 962-955 К) контролируется очень медленной диффузией в твердом состоянии [152], авторы работы [154] попытались синтезировать соединение NdFe_2 методом бесконтейнерного затвердевания (в виде капель различного размера) в процессе свободного падения расплава инжескированного в трубу длиной 26 м. Фаза NdFe_2 не была обнаружена.

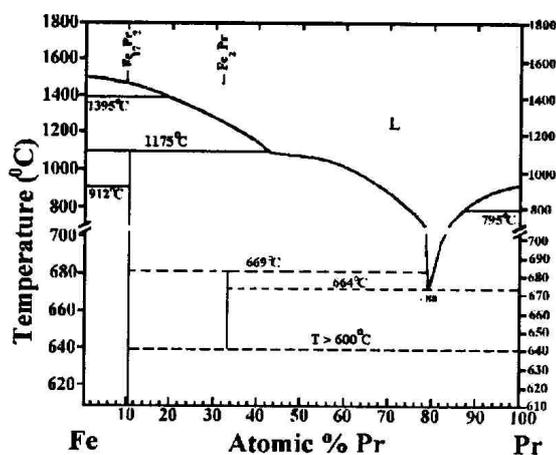


Рис. 39. Последовательность реакций при затвердевании сплавов системы Fe-Pr, предложенная в работе [139].

Таким образом, к началу наших исследований системы Fe-Pr в 1985 году данные о существовании соединения со стехиометрией 1 : 2 в равновесной системе Fe-Pr были противоречивыми; эта фаза не была идентифицирована, однако исследования магнитных свойств сплавов Fe-Pr показывали присутствие некоторой магнитоупорядоченной фазы. Возможность стабилизации этой фазы примесями не исключалась.

К настоящему времени, несмотря на значительное число исследований, выполненных для систем Nd-Fe и Pr-Fe впоследствии, данных рентгеноструктурных исследований кристаллической структуры соединений

1 : 2 в литературе не приводится, и окончательный вид фазовой диаграммы Pr-Fe в литературе не представлен.

Система Pr-Fe исследовалась нами на протяжении ряда лет [42, 155-163]. Целью работы было получение сплавов системы Fe-Pr в широком интервале концентраций с использованием празеодима, очищенного методом вакуумной дистилляции, проведение структурных, дифференциально-термических и металлографических исследований. На основании полученных нами экспериментальных данных и обобщения литературных данных ставилась задача уточнения фазовой диаграммы системы Fe-Pr и проведения ее термодинамической оптимизации с целью последующего переноса равновесий двойной системы Pr-Fe в тройную систему Fe-Pr-B.

Как указывалось выше, спеченные магниты на основе интерметаллического соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, благодаря высоким значениям максимального энергетического произведения (BH_{max}), остаточной магнитной индукции (B_r) и коэрцитивной силы по намагниченности (jH_c) нашли широкое применение в технике. Соединение $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ обладает даже большим полем анизотропии, чем соединение с неодимом [164], что определяет возможность достижения большей коэрцитивной силы магнитов на основе системы Pr-Fe-B. Кроме того, отсутствие спин-переориентационного превращения в соединении $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ предполагает возможность работы спеченных постоянных магнитов в широком интервале температур, включая криогенные.

При температуре спекания границы зерен фазы 2-14-1 состоят из жидкой фазы (фаза, богатая редкоземельным металлом), и ниже температуры эвтектического затвердевания образуется фаза сложного состава, которая может включать магнитомягкие фазы как тройных систем ($\text{R}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$), так и двойных систем RFe_2 , R_2Fe_{17} , а также R_{rich} и оксидные фазы. Присутствие данных фаз в межзеренных границах и эволюция из структуры было продемонстрировано и обсуждается в работе [165] на примере спеченного магнита квазитройной системы $\text{Fe}_{75.2}(\text{Nd,Pr})_{18.8}\text{B}_6$ (Nd:Pr ~ 3:1)

(Vacuumschmelze GmbH) (рис. 40). Наблюдаются значительные изменения структуры эвтектического компонента в тройных стыках зерен в результате отжига, напоминающие изменения, наблюдаемые для двойной системы Pr-Fe.

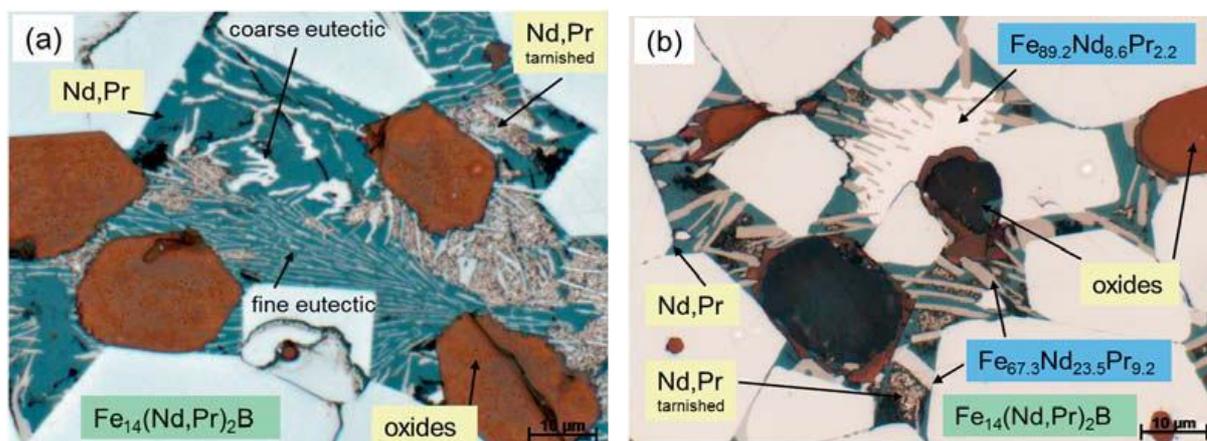


Рис. 40 Изменение структуры (оптический микроскоп) спеченного после отжига: (а) после спекания и (б) после отжига (600°C, 2 ч) [165].

В работе [165] было показано, что тонкая эвтектическая структура трансформируется, и были идентифицированы присутствующие фазы $\text{Fe}_{17}(\text{Nd,Pr})_2$ ($\text{Fe}_{89.2}\text{Nd}_{8.6}\text{Pr}_{2.2}$), $\text{Fe}_2(\text{Nd,Pr})$, ($\text{Fe}_{67.3}\text{Nd}_{23.5}\text{Pr}_{9.2}$), $\text{Nd}(\text{Pr})$, т.е., фазы, принадлежащие двойным системам, и эвтектические морфологии – тонкая ламеллярная, грубая ламеллярная и перистая, а значит, по крайней мере две двойные ферромагнитные фазы 2-17 и 1-2 могут играть важную роль в формировании зернограничных фаз в спеченных магнитах типа (Nd,Pr)-Fe-B, и роль отжига при низких температурах после спекания может быть определена как фазовые превращения продуктов эвтектической кристаллизации.

Таким образом, при получении спеченных магнитов осуществляются фазовые равновесия с участием двойных фаз граничных систем, и понимание фазовых равновесий в системе Pr-Fe является одним из слагаемых физико-химических основ разработки постоянных магнитов системы (Pr,Nd)-Fe-B и магнитов, с частичным замещением неодима на празеодим. Поскольку нами

были внесены изменения в фазовые равновесия двойной системы Fe-Pr и представлен новый вариант двойной диаграммы, появляется необходимость адаптации данных изменений для тройной системы В-Fe-Pr.

3.2. Исходные материалы, способы получения и обработки сплавов, методы исследования

В качестве исходных материалов использовался празеодим технической чистоты марки ПрМ-1, дистиллированный празеодим и карбонильное железо марки Особо чистое ТУ 6-09-3000-78.

Сплавы системы Fe-Pr выплавляли в дуговой печи ЛК-24 фирмы “Leybold-Heraeus” с нерасходуемым вольфрамовым электродом на десятилуночном водоохлаждаемом поду при небольшом избыточном давлении гелия. Для гомогенизации слитки весом ~30 г переплавляли три раза и перед каждой плавкой переворачивали.

Отжиг сплавов проводили в муфельной печи. Образцы завертывали в танталовую фольгу и запаивали в вакуумированные кварцевые ампулы.

Химический состав сплавов системы Fe-Pr определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью установки VRA-20 (Карл Цейс). Содержание кислорода в празеодиме и сплавах Fe-Pr определяли методами нейтронно-активационного анализа.

Рентгеновский анализ сплавов Fe-Pr проводился совместно с кафедрой физики твердого тела Физического факультета МГУ фотометодом в камере РКУ-114 на фильтрованном никелем излучении MoK_{α} . При проведении анализа фотометодом применялась съемка «на отражение» от плоского неподвижного образца, представляющего собой порошок, наклеенный на узкую полоску отмытой рентгеновской пленки шириной 1.5 мм. Плоский образец располагался под малым углом наклона ($\sim 6^{\circ}$) к рентгеновскому пучку, что позволяло «фокусировать» дебаевские линии по одну сторону от рентгеновского пучка и выявлять линии слабой интенсивности. Данная схема

съемки позволяла выявлять на дебаеграммах даже очень слабые дифракционные линии. Для повышения точности измерений применялось поочередное экранирование сторон пленки свинцом с соответствующими поворотами образца, позволившее получить по обе стороны от первичного пучка «сфокусированные» дебаевские линии. Такая дебаеграмма, полученная для сплава с большим содержанием α -Pr, позволяла с большой точностью определить положение самой интенсивной линии α -Pr с межплоскостным расстоянием $d = 2.80 \text{ \AA}$. В связи с тем, что растворимость железа в празеодиме мала, положение этой линии для любых составов, содержащих α -Pr, сохранялось неизменным и давало возможность использовать ее как реперную линию. Точность определения межплоскостных расстояний на малых углах отражения составляла $\Delta d = 0.02 \text{ \AA}$, на средних – 0.01 \AA .

Для анализа полученных экспериментальных данных рассчитывались интенсивности теоретических рентгеновских спектров для различных фаз, возможных в системе Fe-Pr. При расчете применялись стандартные формулы с учетом использованной схемы рентгеновской съемки, а также компьютерная программа PowerCell. Фазы, образующиеся в этой системе, имеют сложные структуры с большими значениями параметров элементарных ячеек, и при дифракции рентгеновских лучей от многофазного образца некоторые линии накладываются друг на друга, что затрудняет однозначную интерпретацию дифракционной картины по рентгенограммам. Поэтому для определения фазового состава использовался также метод электронной дифракции.

Картины дифракции электронов получали в электронном микроскопе «Tesla» BS-613 при ускоряющем напряжении 80 кВ. Постоянная прибора $L\lambda = 21 \text{ мм \AA}$. Точность определения параметра решетки $\Delta a = 0.02 \text{ \AA}$. Образцы для электронной дифракции были приготовлены двумя способами. Первый представлял собой химическую полировку тонких фольг в реактиве следующего состава: 1.5 части HNO_3 , 1 часть щавелевой кислоты, 1 часть глицерина с последующей промывкой в ацетоне. Во втором способе тонкий

порошок сплава, просеянный через сито, наносился на медную опорную сетку. Основным преимуществом этого метода является локальность при получении картин дифракции. При получении рентгенограмм размер облучаемого участка – порядка миллиметра, при дифракции электронов – несколько микрон. Это позволяет получать дифракционные картины от каждой из фаз отдельно и выявлять фазы, образующиеся в малых количествах и виде дисперсных выделений.

Предварительно в масштабе электронограмм были построены теоретические сечения обратных решеток α -Pr и интерметаллидов, которые вероятны для системы Fe-Pr ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, PrFe_2 C14 и C15). Так как их структуры близки, то их обратные решетки так же подобны и сочленяются по некоторым плоскостям, что позволило нам определить матричные структурно-ориентационные соответствия для обратных решеток интерметаллидов. Электронограммы идентифицировались путем их сопоставления с когерентными сечениями обратных решеток фаз.

Микроструктурный анализ исследуемых сплавов проводили на шлифах с использованием оптического микроскопа НЕОРНОТ-2 (Карл Цейс) при увеличениях до $\times 1000$. Шлифы приготавливали сначала с использованием абразивной бумаги, а затем алмазной пасты, наносимой на бархат и ватман.

Микроструктура сплавов выявлялась травлением шлифов 5% раствором азотной кислоты в глицерине в течение 2-10 с (в зависимости от содержания празеодима). В связи с заметным окислением сплавов поверхность фотографируется сразу после приготовления и травления шлифа. Для выявления структуры эвтектики травление поверхности проводили в 20% растворе уксусной кислоты в спирте.

Температуры фазовых превращений чистого празеодима и сплавов Fe-Pr определяли методом дифференциально-термического анализа (ДТА) с использованием установок ДТА-5 и TAG-24 фирмы "Setaram". Общий вид кривых, получаемых с помощью этих установок, идентичен.

В установке ДТА-5, разработанной и изготовленной в ИМЕТ РАН, нагрев ячейки осуществляется танталовым нагревателем; в качестве эталонного образца используется тантал. Температура контролируется термопарой ВР 5/20, градуированной по пяти реперным точкам, температурам плавления In, Pb, Al, Cu, Ni. Точность определения температуры составляет $\pm 3^\circ\text{C}$. Анализ проводится в атмосфере гелия. При исследовании празеодима и сплавов образцы нагревали и охлаждали со скоростями 5, 10 и 20 К/мин.

ДТА сплавов системы Fe-Pr, в том числе по сложным режимам термоциклирования и в атмосфере кислорода, проводился с помощью установки Setaram-TAG-24, где нагрев ячейки осуществлялся графитовым нагревателем, изолированным от ячейки цилиндрической оболочкой из Al_2O_3 . Термопара Pt/Pt20Rh градуировалась по температурам плавления золота и серебра. Точность определения температуры $\pm 2^\circ\text{C}$. В качестве материала ячейки и тиглей используется Al_2O_3 , а в качестве эталонного образца – лейкосапфир.

3.3. Экспериментальная часть

Физико-химическое исследование сплавов системы Fe-Pr

Сплавы системы Fe-Pr во всем интервале концентраций (табл. 29) были синтезированы с использованием дистиллированного празеодима с отношением электросопротивлений 40-65, празеодима технической чистоты марки ПрМ-1 и прессованного карбонильного железа. Учитывая ликвационную неоднородность слитков, образцы для химического, ДТ, металлографического и рентгеновского анализов вырезали из центральных частей слитков.

Сплавы хранили в диффузионном масле, так как они заметно взаимодействовали с компонентами воздуха – срезы сплавов через некоторое время тускнели; с увеличением содержания празеодима процесс становится более интенсивным.

Таблица 29

Данные рентгенофлуоресцентного анализа образцов сплавов системы Fe-Pr

Номер сплава	Содержание празеодима, мас.% (ат.%)	Примечание
1	9.4 (3.9)	
2	19.7 (8.86) 22.0 (10.1) 21.7 (9.9)	Близко к стехиометрии $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ с празеодимом технической чистоты
3	30.1 (14.6)	
4	38.9 (20.14)	близко к стехиометрии $\text{Pr}_5\text{Fe}_{17}$
4а	42.5 (23) 41.7 (22.09)	
5	55.1 (32.7) 55.7 (33.26) 56.5 (34) 55.3 (32.9)	близко к стехиометрии PrFe_2 с празеодимом технической чистоты
6	58.0 (35.4)	
7	69.1 (47) 70.1 (49.5)	$\sim\text{PrFe}$
8	79.0 (59.9)	Pr_3Fe_2 (существование такой стехиометрии предполагается в [152])
9	88.0 (74.4) 89.9 (77.9)	около эвтектической точки
10	94.9 (88.1)	заэвтектический сплав
11	98.0 (95.1)	заэвтектический сплав

3.3.1. Дифференциально-термический анализ

Дифференциально-термическому анализу подвергали все сплавы в литом состоянии и ряд сплавов после гомогенизирующего отжига. Отжиг образцов проводили в вакуумированных кварцевых ампулах при 650°C (30 мин), 400 и 600°C (100 и 500 ч), 800°C (30 ч) и 1000°C (1 ч). Перед запайкой в ампулы образцы сплавов завертывали в танталовую фольгу.

Сначала проводили ДТА литых сплавов, исходя из предположения авторов работы [143] о том, что в системе Fe-Nd отжиг сплавов в невысоком вакууме (10^{-4} - 10^{-5} Торр) может способствовать кислородной стабилизации фазы Лавеса NdFe₂. Кроме того, имеются данные о стабилизации некоторых интерметаллических фаз примесями. В связи с этим в области концентраций, соответствующих существованию предполагаемых соединений, были приготовлены сплавы с использованием празеодима технической чистоты.

Основные результаты исследования сплавов методом ДТА приведены в кандидатской диссертации [42]. Сплавы системы Fe-Pr демонстрируют следующие эффекты. Доэвтектические сплавы характеризуются термическими эффектами, отвечающими эвтектическому превращению и перитектической реакции образования соединения Pr₂Fe₁₇. Для этой реакции наблюдается разброс температур при нагреве и охлаждении, что в данном случае не является гистерезисом, а соответствует протеканию двух перитектических реакций в этой области температур. Аналогичные эффекты наблюдались для системы Fe-Nd [141] (см. рис. 35). Эвтектический и заэвтектические сплавы характеризуются наличием только «эвтектического» пика. Для доэвтектических сплавов виден хорошо определенный двойной пик в интервале температур, отвечающих эвтектической реакции (данная особенность будет обсуждена ниже). Для заэвтектических сплавов, хотя раздвоенность пика не очевидна, наблюдается его несимметричность и нечеткость. Для ряда сплавов, где железо является первично кристаллизующейся фазой, обнаруживались термические эффекты, соответствующие магнитным и структурным превращениям железа. Пики, отвечающие ликвидусу диаграммы, более четко проявляются на кривых охлаждения как для доэвтектических, так и для заэвтектических сплавов.

Следует отметить, что раздвоение пика, соответствующего эвтектической температуре, наблюдается с содержания празеодима в сплавах 38.9 мас.%. Именно с этого сплава температура перитектической реакции наблюдается равной 1070-1060°C, а не 1105°C. Что позволяет нам

предположить протекание в этой области двух близких по температуре перитектических реакций с образованием соединений, дающих эффекты при кристаллизации эвтектики. Исходя из предположения о существовании соединения PrFe_2 , дальнейшие исследования проводили для сплавов Fe-41.7 мас.% Pr и Fe-55.1 мас.% Pr (близко к стехиометрии 5 : 17 и 1 : 2 соответственно). Был проведен ДТА этих сплавов после отжига при 600°C в течение 100 и 500 ч, а также при различных скоростях нагрева и охлаждения (20, 10 и 5°/мин). При использовании скорости 5°/мин автоматически снижается частота опроса в эксперименте (с 0.8 с для 20°/мин до 4.6 с для скорости 5°/мин), и есть вероятность того, что двойной пик не разрешится. При непрерывной записи частота опроса остается на уровне 0.8-1.4 с.

Заметного различия в форме пиков для скоростей 10 и 20°/мин не наблюдается. Меньшая скорость нагрева (5°/мин) дает возможность разрешить два термических эффекта при нагреве. При охлаждении раздвоенность пика – неявная, наблюдается только асимметрия.

Изменения в форме пиков при использовании меньшей скорости могут быть связаны с достаточной выдержкой при высоких температурах и либо частичным растворением некоторой фазы, либо более полным протеканием диффузионных процессов с приближением системы к равновесию. Использование сложных режимов (нагрев до плавления и охлаждение до 700°C со скоростью 20°C/мин и последующее охлаждение до 20°C со скоростью 5°/мин) и отжига не меняют общего смысла результата – двойной пик при эвтектической кристаллизации по-прежнему наблюдается.

Для сплава Fe-41.7 мас.% Pr площади пиков при нагреве и охлаждении для сплава после отжига 100 часов 16.573 мДж/мг и -24.989 мДж/мг, после отжига 500 часов площади пиков сравниваются: 22.279 мДж/мг и -22.27 мДж/мг, что говорит о более равновесном состоянии системы после отжига.

3.3.2. Металлографическое исследование сплавов Pr-Fe

На микроструктуре литых сплавов (очевидно в неравновесном состоянии) с содержанием празеодима, отвечающего образованию соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ и выше, появляется эвтектический компонент (рис. 41а,б). В сплаве с содержанием празеодима 55.1 мас.% (рис. 41а) хорошо видны ободки вокруг первично образующихся кристаллов $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, что свидетельствует о возможном образовании еще некоторой фазы по перитектической реакции.

Неоднородность эвтектического компонента хорошо видна на рис. 41б (ободки обогащенные празеодимом, серая фаза и более светлая фаза в виде извивающихся прослоек). Сплав с содержанием празеодима 70.1 мас.% Pr (рис. 41в) содержит кристаллы первично кристаллизующегося соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$. Вид полиэдров – ограненных кристаллов – связан с возможностью свободного роста каждого зародившегося кристалла.

Морфология эвтектического компонента в сплаве с 88.0 мас.% Pr – двойная, глобулярная в основной массе и перистая (рис. 41в) . Очевидно, что компонентами этих эвтектик должны быть различные фазы. Морфология эвтектического компонента в сплаве с Fe-94.9 мас. % Pr ближе к глобулярной (рис. 41д).

Микроструктура ряда сплавов системы Fe-Pr после длительных отжигов показана на рис. 42. Видно, что в результате отжига сплава с 55.1 мас.% Pr при 600°C исчезла очевидная ободковая морфология и остались два компонента – образовавшиеся по перитектической реакции кристаллы соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ и эвтектика, которая сохранила некоторые следы ободков; эвтектическая морфология – глобулярная (рис. 42а).

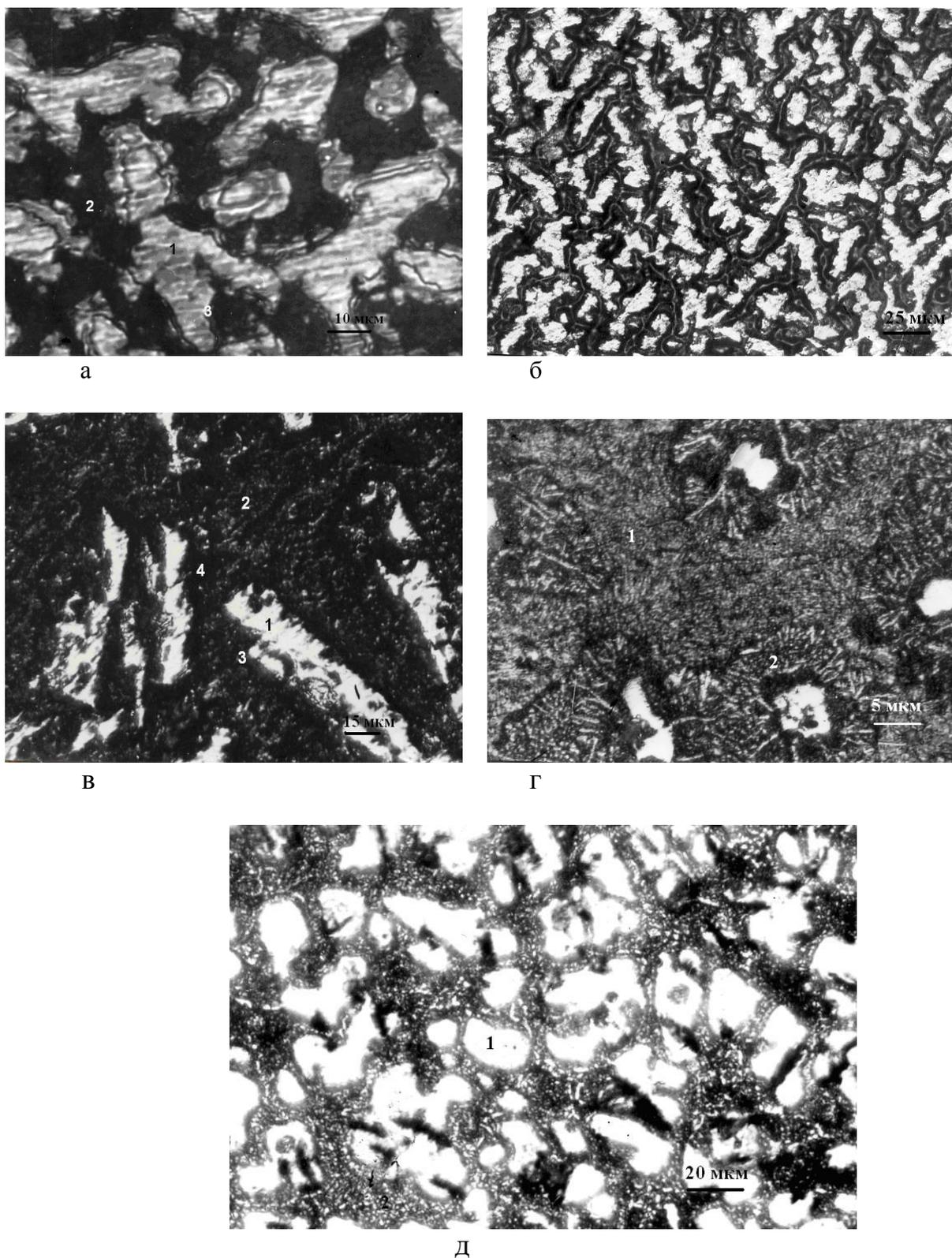
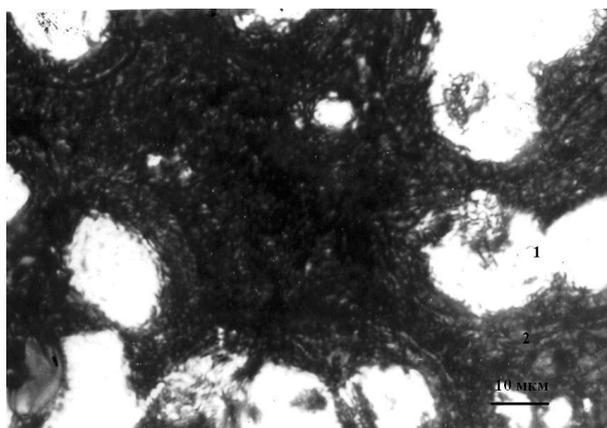
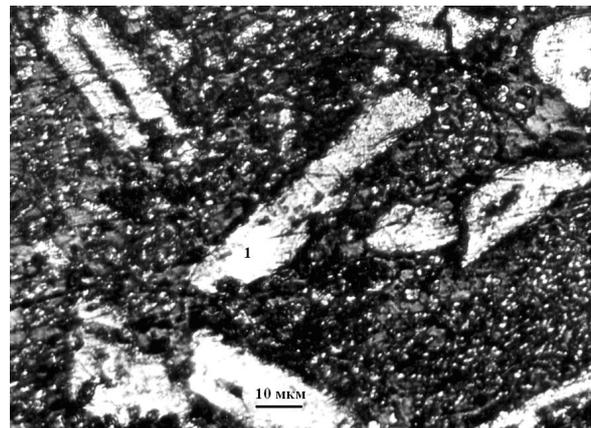


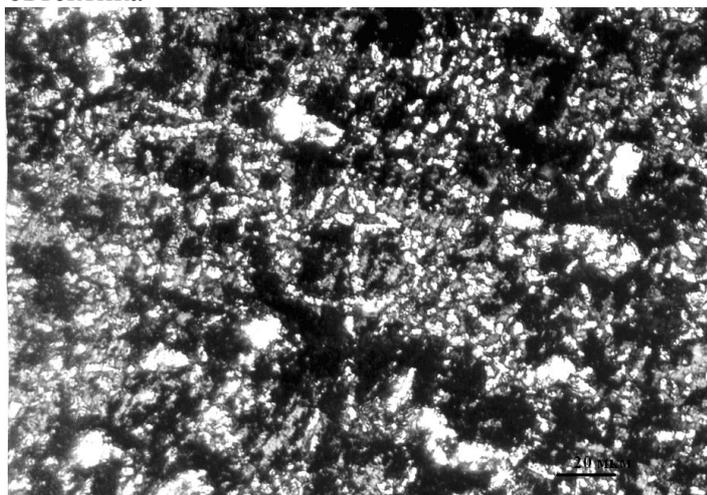
Рис. 41. Микроструктура литых сплавов Fe-Pr: (а) 55.1 мас.% Pr (фазы 1 - $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, 2 - эвтектика, 3 - PrFe_2 ?), (б) 58 мас. % Pr, (в) 70.1 мас.% Pr (фазы 1 - $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, 2 - эвтектика, 3 - PrFe_2 ?, 4 - Pr), (г) 88.0 мас% Pr (фазы 1 - глобулярная эвтектика и 2 - перистая эвтектика), (д) 94.9 мас.% Pr (x500) (фазы 1 - Pr, 2 - эвтектика).



(а) Fe-55.1 мас.% Pr, 600°C, 500 ч
Фазы 1- $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$; 2 – эвтектика



(б) Fe-70.1 мас.% Pr, 600°C, 100 ч



(в) Fe-94.9 мас.% Pr (x500), 600°C, 100 ч

Рис. 42. Микроструктура сплавов Fe-Pr после термообработки

Отжиг сплавов Fe-70.1 и 94.9 мас.% Pr при 600°C в течение 100 часов (рис. 42б,в) приводит к существенному изменению эвтектической морфологии, в которой заметно подавляющее присутствие серой фазы наряду с фазами Pr и $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, наблюдавшимися до отжига. Присутствие похожей фазы в околоэвтектических сплавах было установлено позже в работах [139, 140]. Идентификация фаз будет дана ниже в соответствии с результатами рентгеновского анализа (раздел 3.3.3).

Данные металлографического анализа показывают существенную неравновесность состояния литых сплавов, о чем свидетельствует присутствие празеодима в доэвтектических сплавах, а также неравновесное состояние сплавов после отжига при 600°C в течение 100 ч. Неравновесность

состояния сплавов системы Fe-Pr даже после достаточно продолжительного отжига объясняется крайне медленным протеканием диффузионных процессов, что в свою очередь связано с существенной разницей между атомными радиусами компонентов.

3.3.3. Рентгенофазовый анализ

Таким образом, на основании данных дифференциально-термического анализа (о влиянии на вид кривых скорости нагрева и охлаждения) и микроструктурного анализа (о влиянии времени отжига на структуру сплавов) сделан вывод о значительной неравновесности состояния сплавов Fe-Pr. Данные измерений магнитных свойств сплавов [149, 150] показывают необычность их магнитного поведения именно в неравновесном состоянии. Поэтому исследованию фазового состава сплавов после различных отжигов было уделено значительное внимание. Рентгеновские исследования сплавов Fe-Pr были проведены совместно с сотрудниками Физического факультета МГУ к.ф.-м.н. Хатановой Н.А. и к.ф.-м.н. Рыковой Е.А. и с использованием оборудования МГУ и ИМЕТ РАН.

В качестве реперной линии использовалась самая интенсивная линия α -Pr, а дебаеграмма, полученная как описано в разделе 2 данной главы, позволила определить с большой точностью ее положение с межплоскостным расстоянием $d = 2.80 \text{ \AA}$ [166]. Так как растворимость железа в празеодиме мала [128], то положение этой линии для любых составов, содержащих α -Pr, сохранялось неизменным.

Для рентгеновских исследований были выбраны сплавы из различных фазовых областей диаграммы с содержанием празеодима (мас.%) 88.0 (75.0 ат.%) (вблизи эвтектической точки), 79.0 (60 ат.%), 70.1 (49.5 ат.%), 69.1 (47 ат.%) ($\sim\text{PrFe}$), 58.0 (36 ат.%) и 55.1 (33 ат.%) (близко к PrFe_2) и 41.7 (23 ат.%) (близко к стехиометрии $\text{Pr}_5\text{Fe}_{17}$).

Определение фазового состава сплавов Fe-Pr в области ниже эвтектической температуры проводилось на образцах после следующих

коротких и длительных отжигов: 600°C, 30 мин – 88.0 мас.% Pr; 400°C, 100 ч – 79.0, 70.1, 58.0 мас.% Pr; 600°C, 100 ч – 79.0, 55.1, 41.7 мас.% Pr; 600°C, 500 ч – 41.7 и 55.1 мас.% Pr.

Были использованы так же следующие ступенчатые отжики: сплав с 55.1 мас. % Pr после отжига при 600°C в течение 500 ч подвергался отжигу при 800°C в течение 10 и 30 ч и затем при 1000°C в течение 1 ч. Использовалась также обработка непосредственно в установке TAG-24: сплав с 69.1 мас.% Pr был нагрет до 900°C, выдержан 1 ч, охлажден со скоростью 20°/мин до 660-670°C, выдержан 1 ч и быстро охлажден до комнатной температуры. Задачами проводимых ступенчатых отжигов было изучение структурных состояний в сплавах Fe-Pr в области выше эвтектической температуры.

3.3.3.1 Структурные состояния сплавов ниже эвтектической температуры

Из сплавов, отожженных при 400 и 600°C, были выбраны по одному составу, так как структурные состояния в каждой из трех групп были идентичны.

Структура соединения Pr₂Fe₁₇ определена в [166] как имеющая тип Th₂Zn₁₇ с ромбоэдрической решеткой, пр. гр. R-3m и параметрами решетки $a = 0.8585$ и $c = 1.2464$ нм (в гексагональной установке). Интенсивности линий взяты из [167], где они приведены для Nd₂Fe₁₇, для которого атомные амплитуды и тип структуры близки к аналогичным параметрам Pr₂Fe₁₇.

Экспериментальные значения межплоскостных расстояний и наблюдаемые интенсивности линий в относительных единицах сопоставлены с аналогичными расчетными параметрами для α -Pr, Pr₂Fe₁₇, PrFe₂ (C14), PrFe₂ (C15) и приведены в Приложении 3: табл. 1 и рис. 1-3).

Многие значения d у α -Pr и трех соединений близки или совпадают, поэтому наличие в сплаве соединения определялось по присутствию самых интенсивных линий, соответствующие значения d которых подчеркнуты.

Согласно анализу рентгеновских данных во всех сплавах присутствует празеодим (α -Pr), в наибольшем количестве данная фаза присутствует в сплаве с 88 мас.% Pr., а также интерметаллид $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, в том числе и после отжигов при 400 и 600°C в течение 100 ч. Таким образом эти две фазы присутствуют во всех сплавах от 88 до 40 мас. % Pr после отжигов ниже 600°C.

Соединение PrFe_2 со структурой типа MgZn_2 (C14) ранее в системе обнаружено не было. Экспериментальные значения d определены как соответствующие структуре PrFe_2 (C14) с гексагональной решеткой, пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$ и параметрами $a = 0.526 \pm 0.005$ и $c = 0.862 \pm 0.004$ нм (близкие к параметрам для MgZn_2). Интенсивности взяты из [168], где они приведены для ErMn_2 . Остающаяся неиндексированная слабая линия с $d = 2.03 \text{ \AA}$ была отнесена к соединению PrFe_2 с гранцентрированной кубической решеткой типа C15 (расчеты (Приложение 3: рис. 3) выполнены для данной фазы с параметром решетки $a = 6.76$, найденным для данной фазы методом дифракции электронов, см. ниже).

Линии от соединения PrFe_2 (C14) выявляются после коротких отжигов при 650°C или длительных при 400°C, а после длительных отжигов при 600°C они исчезают. Тот факт, что выявляются линии только с интенсивностями О.с. и С., говорит о малом количестве этого соединения. Увеличение времени отжига и более высокая температура (600°C) не приводят к увеличению его количества.

Соединение PrFe_2 (C15) образуется только после длительных отжигов при 600°C в течение 100 ч, тогда как отжиг в течение 500 ч при 600°C приводит к исчезновению линии PrFe_2 (C15), и в сплавах остаются две стабильные фазы α -Pr + $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$.

Образование этих фаз в сплаве с 41.7 мас.% после отжига при 600°C в течение 100 ч подтверждено микродиффракциями электронов [42, 157, 158]. Кроме дифракции от α -Pr были получены еще три типа электронограмм. На

рис. 43а представлена электронограмма с гексагональной сеткой рефлексов. Сравнение дифракционной картины с положениями узлов в базисной плоскости обратной решетки для соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ выявляет их полное сходство. Период решетки, рассчитанный по электронограмме, дает значение $a = 0.856$ нм, близкое к соответствующему значению по литературным данным ($a = 0.8585$ нм).

На рис. 43б показана электронограмма, полученная от этого же образца, также с гексагональной сеткой рефлексов, но немного меньших размеров. Анализ электронограммы свидетельствует о том, что она получена от соединения PrFe_2 (C14), так как значение периода, полученного из электронограммы, оказалось равным $a = 0.529$ нм, что близко к определенному нами рентгеновским методом ($a = 0.526$ нм). На рис. 43б также показано расположение узлов обратной решетки в базисной плоскости PrFe_2 (C14), соответствующее расположению рефлексов на электронограмме. Из сравнения рис. 43а и 43б видно, что между структурами PrFe_2 (C14) и $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ имеется определенное структурно-ориентационное соответствие:

$$(001)^*_{C14} \parallel (001)^*_{2:17}$$

$$[100]^*_{C14} \parallel [110]^*_{2:17}$$

В кристаллических решетках это соответствие имеет вид:

$$(001)_{C14} \parallel (001)_{2:17}$$

$$[210]_{C14} \parallel [110]_{2:17}$$

На рис. 43в показана электронограмма с квадратной сеткой рефлексов, полученной от соединения с кубической структурой типа C15, пр. гр. $Fd-3m$ (отражения типа (200) запрещены). Рядом показана соответствующая плоскость обратной решетки $(001)^*$. Экспериментальное значение периода этой решетки $a = 0.676$ нм.

Полученное значение периода отличается от соответствующего значения для других систем РЗМ-железо, но оно обеспечивает структурно-ориентационное соответствие между решетками PrFe_2 (C15) и PrFe_2 (C14), $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$. В обратном пространстве для этих решеток:

$$(-111)_{C14}^* \parallel (001)_{C14}^*$$

$$[110]_{C15}^* \parallel [110]_{C14}^*$$

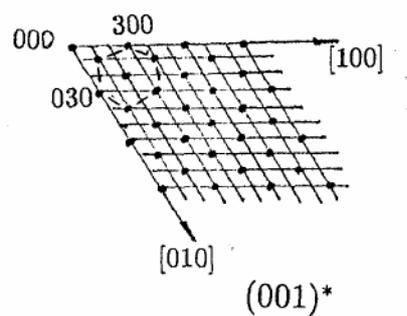
что означает для кристаллических решеток

$$(-111)_{C15} \parallel (001)_{C14}$$

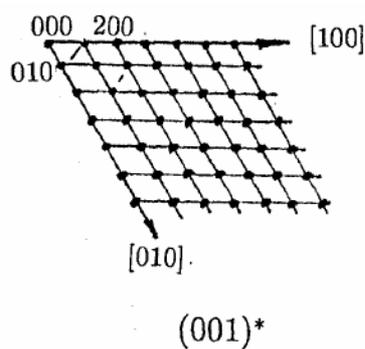
$$[110]_{C15} \parallel [110]_{C14}$$



а



б



в

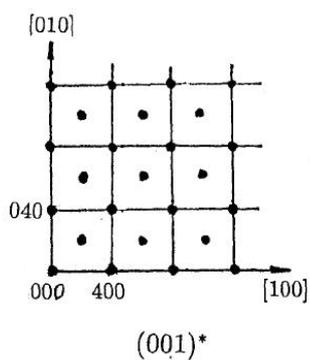


Рис. 43. Электронограммы и соответствующие плоскости обратных решеток соединений (а) $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ (базисная плоскость) (б,) PrFe_2 (базисная плоскость) ($C14$) и (в) PrFe_2 ($C15$) (плоскость (001)).

Между PrFe_2 (C15) и $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ наблюдается следующее соответствие в обратном пространстве

$$(-111)^*_{C15} \parallel (001)^*_{2:17}$$

$$[110]^*_{C15} \parallel [110]^*_{2:17},$$

а для кристаллических решеток

$$(-111)_{C15} \parallel (001)_{2:17}$$

$$[110]_{C15} \parallel [210]_{2:17}.$$

Обнаруженное структурно-ориентационное соответствие между решетками этих трех соединений означает возможность их взаимной структурной перестройки.

Соединение PrFe_2 (C15) после отжига при 600°C в течение 100 ч обнаружено только методом электронной дифракции, ввиду большой локальности этого метода. Выявление этого соединения рентгенографически представляет определенные трудности.

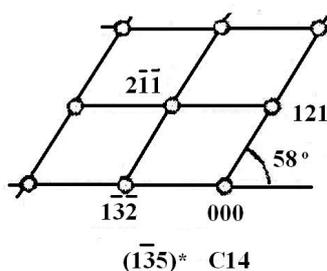
3.3.3.2. Структурные состояния сплавов выше эвтектической температуры

Исследование проводилось с использованием сплавов с содержанием празеодима 69.1 и 42.5 мас.% (больше и меньше его содержания, соответствующего стехиометрии соединения 1:2).

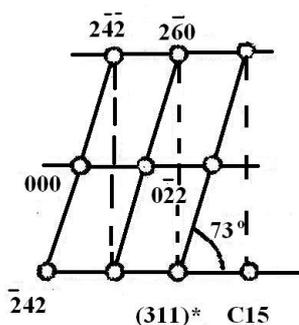
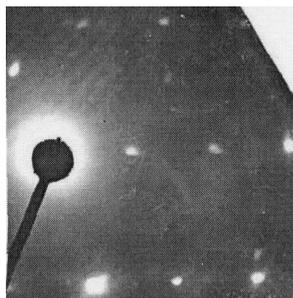
Сплав с содержанием празеодима 42.5 мас.% был отожжен при 600°C в течение 500 ч и дополнительно выдержан при 800°C , 10 или 30 ч и при 1000°C , 1 ч – для получения соединения PrFe_2 за счет фазового перехода в твердом состоянии. После отжига при 600°C в течение 500 ч реализовывалось равновесное структурное состояние $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \alpha\text{-Pr}$.

Если бы интерметаллид не существовал выше эвтектической температуры, можно было бы ожидать, что во время отжига при этих температурах сплав оплавится, но этого не произошло, что означает существование двухфазной области в твердом состоянии.

Метод дифракции электронов показал, что после ступенчатого отжига в сплаве образуются фазы α -Pr, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ и PrFe_2 в двух модификациях фаз Лавеса типа MgZn_2 (*C14*) и MgCu_2 (*C15*) (рис. 44а,б). Сосуществование двух и более фаз в двухкомпонентном сплаве указывает на метастабильность структурных состояний.



а



б

Рис. 44. Электронограммы сплава Fe-42.5 мас. % Pr после отжига 600°C , 500 ч + 800°C , 10 ч и соответствующие обратные решетки (а) *C14* и (б) *C15*.

Результаты дифракции электронов были сопоставлены с данными рентгеновского анализа (Приложение 3 Таблица 2 [158], рис. 2, расчет был выполнен для структуры *C15* с параметром $a = 0.746$ нм).

Анализ данных (Приложение 3, таблица 2) формально подтвердил данные электронной дифракции о фазовом составе сплава: выявляются все линии от $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, для α -Pr наблюдаются линии с большими интенсивностями, что свидетельствует о его малом количестве. Для фаз *C14* и *C15* наблюдалось

совпадение рефлексов по межплоскостным расстояниям, но не по интенсивностям. Линии для структуры *C14* (103) и (112) ($d = 2.24$ и 2.43 Å соответственно) должны иметь наибольшие и примерно равные интенсивности (Приложение 3, рис. 1). Согласно экспериментальным данным интенсивность рефлекса (103) выше, чем (112), а линии со средними расчетными интенсивностями не наблюдаются. Для структуры *C15* наблюдается линия с большой интенсивностью (311), не наблюдается со средней (220), но наблюдается линия со слабой интенсивностью (422).

Уменьшение интенсивностей линий может быть связано с замещением некоторых атомов празеодима с большой атомной амплитудой на атомы железа с меньшей атомной амплитудой, было сделано предположение о неполном упорядочении в решетках PrFe_2 *C14* и *C15* после проведенного ступенчатого отжига.

В связи с тем, что другими авторами структура PrFe_2 (*C15*) и (*C14*) при нормальном давлении не была выявлена, совместно с коллегами с Физического факультета МГУ (к.ф.-м.н. Хатанова Н.А., к.ф.-м.н. Рыкова Е.А.) были предварительно рассчитаны теоретические значения интенсивностей линий на дебаеграммах от интерметаллида PrFe_2 в двух возможных модификациях фаз Лавеса: *C14* (тип MgZn_2) и *C15* (тип MgCu_2) [159].

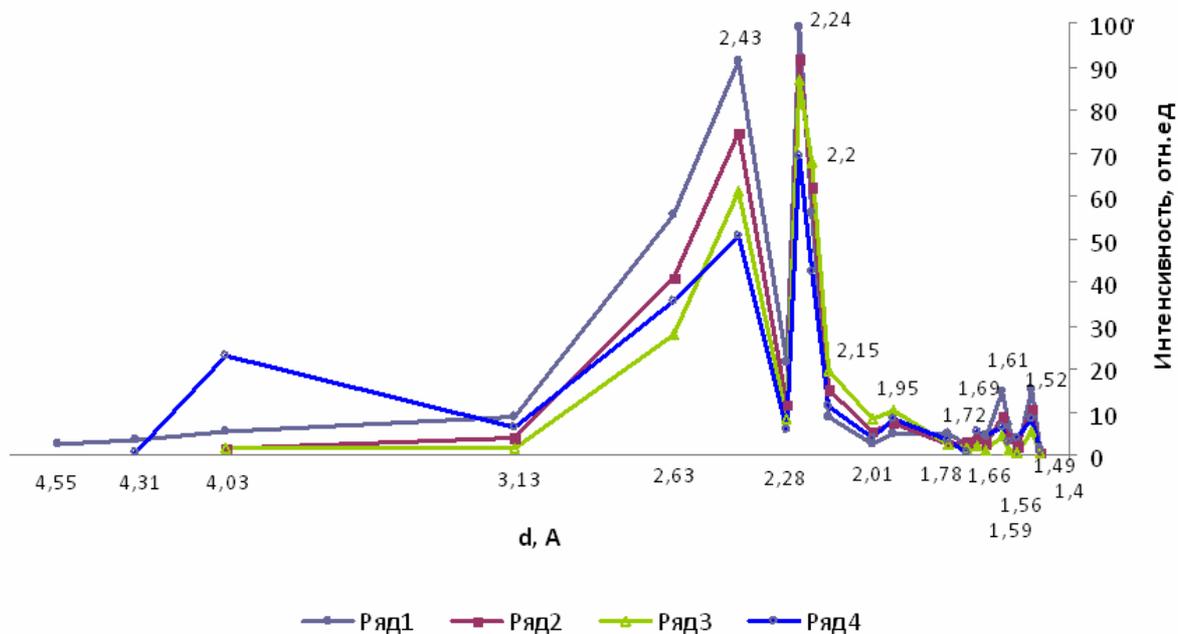
Полученные значения относительных интенсивностей линий PrFe_2 (*C14*) в зависимости от межплоскостных расстояний d показаны на рис. 45а для полностью упорядоченной структуры (кривая 1) (4 атома празеодима в подрешетке празеодима и 8 атомов железа в подрешетке железа). Видно, что для PrFe_2 (*C14*) характерны две линии с равными и наибольшими относительными интенсивностями с $d = 2.43$ и 2.24 Å ((103) и (112) соответственно) и две линии с примерно равными «средними» относительными интенсивностями с $d = 2.63$ и 2.25 Å ((110) и (201)), тогда как остальные линии имеют очень слабые расчетные интенсивности (Приложение 3: рис. 1).

Полученные значения относительных интенсивностей линий PrFe_2 ($C15$) для полностью упорядоченной структуры в зависимости от межплоскостных расстояний d показаны на рис. 45б.

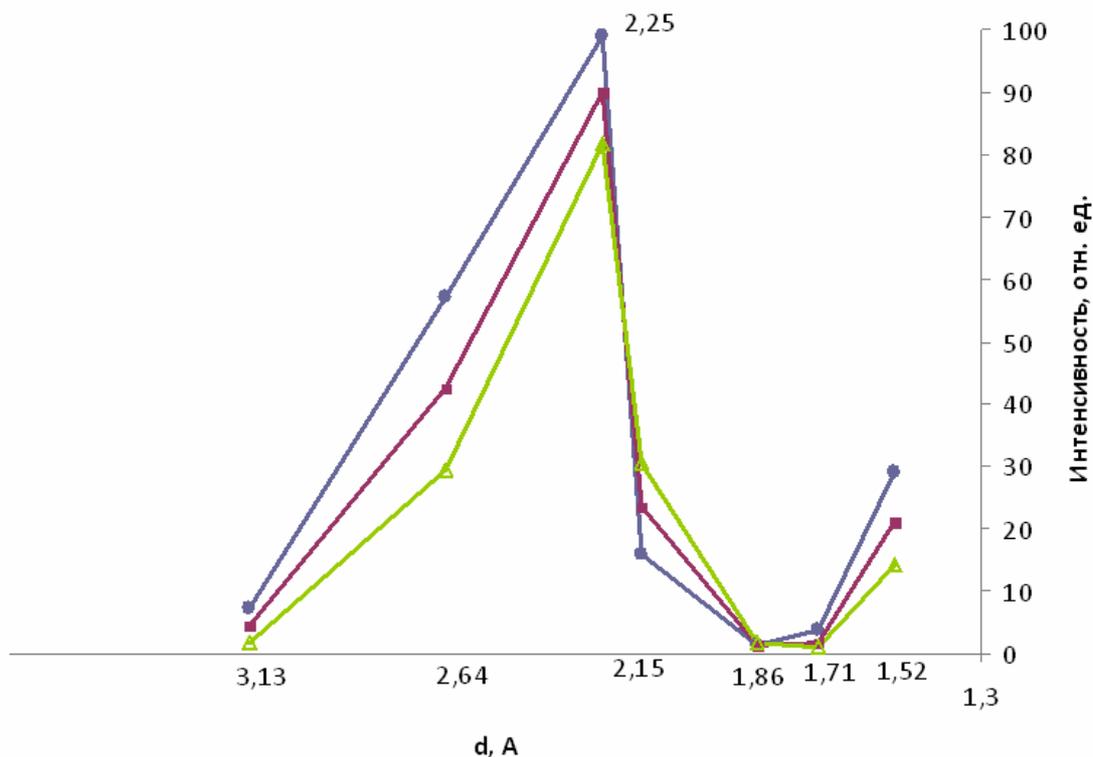
Чтобы получить интерметаллид PrFe_2 за счет фазового перехода в твердой фазе, сплав с 42.5 мас. % Pr подвергли ступенчатому отжигу. Вначале сплав отжигали при 600°C при 500 ч. После такого отжига его структурное состояние соответствовало фазовому составу $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \alpha\text{-Pr}$. Затем отжиг проводили выше температуры фазового перехода ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \alpha\text{-Pr}$) $\rightarrow (\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \text{PrFe}_2) - 800^\circ\text{C}, 30 \text{ ч} + 1000^\circ\text{C}, 1 \text{ ч}$.

Кривые 2 на рис. 45а показывают изменения относительных интенсивностей, если в структуре $C14$ в подрешетках празеодима и железа имеется один чужой атом (в структуре $C15$ – два); кривые 3 – два чужих атома (в структуре $C15$ – четыре). С увеличением числа статистически замещенных атомов относительные интенсивности двух сильных линий несколько уменьшаются. При этом, линия (112) уменьшается мало, тогда как интенсивность линии (103) ослабевает сильнее. Аналогичная ситуация с линиями (201) и (110). Интенсивность линий со слабыми расчетными интенсивностями практически не меняются.

Для структуры $C15$ (рис. 45б) соотношение интенсивностей линий (110) и (201) так же изменяется – растет с увеличением числа статистически замещенных атомов. Экспериментально наблюдаемый изменения интенсивностей после проведенного отжига при 800°C (10 ч) + 1000°C (1 ч) (Приложение 3, таблица 2) подтверждают расчетные данные – интенсивность линии (112) больше, чем (103), что указывает на неполную упорядоченность структуры $C14$.



(а) ряд 1 – $4\text{Pr}/8\text{Fe}$; ряд 2 – $3\text{Pr} + 1\text{Fe}/7\text{Fe} + 1\text{Pr}$; ряд 3 – $2\text{Pr} + 2\text{Fe}/6\text{Fe} + 2\text{Pr}$; ряд 4 – PrFe_5 (тип LuMn_6).



(б) ряд 1 – $8\text{Pr}/16\text{Fe}$; ряд 2 – $6\text{Pr} + 2\text{Fe}/14\text{Fe} + 2\text{Pr}$; ряд 3 – $4\text{Pr} + 4\text{Fe}/12\text{Fe} + 4\text{Pr}$.

Рис. 45 Значения относительных интенсивностей линий PrFe_2 (C14) (а) и PrFe_2 (C15) (б) в зависимости от межплоскостных расстояний d .

Аналогичный анализ интенсивностей экспериментальных рефлексов для структуры *C15* показал также неполную упорядоченность – (220) не выявляется (должна иметь среднюю интенсивность), а линия (сильная по расчету) имеет среднюю интенсивность.

Однако после отжига 800°C (30 ч) + 1000°C (1 ч) линий от *C15* не наблюдалось.

По этой причине была рассмотрена модель упорядоченного замещения атомов (для сплава 42.5 мас.% Pr после ступенчатого отжига с заключительной выдержкой 30 ч при 800°C + 1000°C, 1 ч для интерметаллида PrFe₂, образующегося за счет фазового перехода в твердой фазе (Pr₂Fe₁₇ + α-Pr) → (Pr₂Fe₁₇ + PrFe₂) путем обогащения Pr₂Fe₁₇ атомами празеодима до состава PrFe₂.

Так как наиболее интенсивные линии от PrFe₂ (как *C14*, так и *C15*) присутствуют в области значений $d = 2.64-2.15 \text{ \AA}$, дебаегранмы анализировались именно в этой области межплоскостных расстояний.

После такого отжига по данным электронной дифракции сплав состоит из трех фаз: Pr₂Fe₁₇ + PrFe₂ (*C14*) + α-Pr с очень малым содержанием PrFe₂ (*C15*). В табл. 30 приведены результаты рентгеновского исследования этого сплава после ступенчатого отжига.

Из данных табл. 30 следует, что в сплаве присутствуют интерметаллид Pr₂Fe₁₇ и небольшое количество α-Pr. Линии от PrFe₂ (*C15*) не наблюдаются. Что касается интерметаллида PrFe₂ (*C14*), то наблюдаемые от этой фазы линии соответствовали расчетным лишь по значениям d , но не по интенсивностям. Согласно расчетам две линии от PrFe₂ (*C14*) с $d = 2.24$ и 2.43 \AA должны иметь наибольшие и примерно равные интенсивности, однако экспериментально наблюдаемые интенсивности этих линий различны: линия с $d = 2.24 \text{ \AA}$ имеет большую интенсивность, чем с $d = 2.43 \text{ \AA}$, а линии с $d = 2.63$, 2.28 и 2.20 \AA вообще отсутствуют.

Таблица 30

Экспериментальные и расчетные значения межплоскостных расстояний d и интенсивностей пиков I для сплава Fe-42.5 мас.% Pr после ступенчатого отжига 600°C, 500 ч + 800°C, 30 ч + 1000°C, 1 ч

Эксперимент		Расчет							
Fe-42.5 мас.% Pr после ступ. отж.		α -Pr		Pr ₂ Fe ₁₇		PrFe ₂ (C14)		PrFe ₅ (LuMn ₅)	
$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	$I \cdot 10^{-5}$	$d, \text{Å}$	$I \cdot 10^{-5}$	$d, \text{Å}$	$I \cdot 10^{-5}$	$d, \text{Å}$	$I \cdot 10^{-5}$
2.80	О.сл.	2.8	188	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	2.63	148	2.63	73
2.56	Сл.	-	-	2.56	27	-	-	-	-
2.48	Ср.	2.47	48	2.48	95	-	-	-	-
2.43	Сл.	-	-	-	-	2.43	248	2.43	124
-	-	-	-	-	-	2.28	38	2.28	22
2.24	Ср.	-	-	-	-	2.24	263	2.24	193
-	-	-	-	-	-	2.20	146	2.20	116
2.15	О.с.	-	-	2.15	175	2.15	22	2.15	32

Присутствие в сплаве с 42.5 мас.% Pr после ступенчатого отжига α -Pr свидетельствует о его метастабильном состоянии, при котором не все атомы празеодима участвовали в формировании второго интерметаллида, что не позволило довести его состав до стехиометрии PrFe₂. Из всех возможных составов с упорядоченной структурой с меньшим содержанием празеодима был рассмотрен (для модели упорядоченного замещения) наиболее вероятный состав со стехиометрией PrFe₅, так как структура PrFe₅ является производной от фаз Лавеса C14 и C15 и существует в двух модификациях: LuMn₅ и AuBe₅ [169].

Соединение PrFe₅ (тип LuMn₅), как и PrFe₂ (C14), имеет гексагональную решетку с теми же, что у PrFe₂ (C14), параметрами

элементарной ячейки и пр. группу $P6_3/mc$, относящуюся к той же дифракционной группе, что и PrFe_2 ($C14$). Поэтому электронографически эти структуры неразличимы и могут быть идентифицированы только рентгенографически по анализу интенсивности линий [160].

Результаты, приведенные в табл. 31 и на рис. 45а, показывают, что для PrFe_5 наблюдается ослабление интенсивностей всех линий, причем интенсивность линии с $d = 2.24$ становится больше, чем с $d = 2.43$ Å, что совпадает с экспериментальными интенсивностями.

Это означает, что в результате фазового перехода в твердой фазе, проходящего по диффузионному механизму, в сплаве с 42.5 мас.% Pr после ступенчатого отжига образуется метастабильная структура PrFe_5 . Очевидно, чтобы достичь стехиометрии PrFe_2 , необходим дальнейший продолжительный отжиг выше температуры фазового перехода.

Таким образом, можно утверждать, что в системе Fe-Pr образуется интерметаллид PrFe_2 ($C14$) типа MgZn_2 . Формирование PrFe_2 ($C14$) наблюдалось только при кристаллизации из расплава в области ($L + \text{PrFe}_2$), где подвижность атомов велика.

В твердой фазе образование PrFe_2 ($C14$) должно происходить по диффузионному механизму в результате фазового перехода ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \alpha\text{-Pr}$) \rightarrow ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \text{PrFe}_2$) за счет обогащения части интерметаллида $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ атомами празеодима. При этом в сложной, жестко закрепленной структуре $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, содержащей 57 атомов, должно произойти упорядоченное замещение некоторых атомов железа атомами празеодима. Так как разность размеров атомов празеодима и железа большая, скорость их диффузии мала, и после проведенного ступенчатого отжига это обогащение позволяет изменить состав только до стехиометрии PrFe_5 . Для строго стехиометрического состава PrFe_2 с 55 мас.% Pr сплав при охлаждении из расплава вначале проходит область жидкой фазы ($L + \text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$), а затем уже из нее должен формироваться интерметаллид PrFe_2 . Но как было отмечено выше, диффузия в твердой фазе мала, и получить полностью сформированную структуру не удастся.

Модификации *C14* и *C15* могут переходить одна в другую сдвиговым бездиффузионным механизмом. Образование той или иной модификации в конкретном сплаве определяется ее устойчивостью. В сплавах Fe-Pr устойчивой является модификация *C14*. Возможность образования фаз NdFe_{5+x} в системе Fe-Nd показана в работе [170] при быстрой кристаллизации (скорость охлаждения 10⁶ K/c) сплавов, где данная фаза образуется вместо фазы Nd₂Fe₁₇.

Сплав с 69.1 мас.% Pr был нагрет в установке для ДТА до 900°C, выдержан при этой температуре 1 ч, охлажден со скоростью 20°/мин до 660-670°C, выдержан при этих температурах в течение 1 ч и быстро охлажден до комнатной температуры.

В табл. 31 экспериментальные значения *d* и *I*, полученные для сплава с 69.1 мас.% Pr после кристаллизации сопоставлены с расчетными данными (значения интенсивностей приведены в электронных единицах).

Таблица 31

Экспериментальные и расчетные значения *d* и *I* для сплава с 69.1 мас.% Pr

Эксперимент		Расчет			
Fe-69.1 мас.% Pr кристаллизация с 900°C		α-Pr		PrFe ₂ (C14)	
<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> · 10 ⁻⁵	<i>d</i> , Å	<i>I</i> · 10 ⁻⁵
2.08	Ср.	2,80	188	-	
2.63	Ср.Сл.	-	-	2.63	148
2.48	Ср.	2.47	48	-	-
2.43	С.	-	-	2.43	240
2.28	Сл.	-	-	2.28	38
2.24	С.	-	-	2.24	263
2.20	Сл.	-	-	2.20	147
2.15	О.сл.	-	-	2.15	22

Поскольку наиболее интенсивные линии от PrFe_2 (как $C14$, так и $C15$) присутствуют в области значений $d = 2.64-2.15 \text{ \AA}$, результаты анализа дебаеграммы представлены именно для этой области межплоскостных расстояний. От фазы $\alpha\text{-Pr}$ наблюдались только две линии, что свидетельствует о ее малом количестве. Остальные линии по значениям d и I в целом соответствуют расчетным данным для PrFe_2 ($C14$).

В таблице 32 приведен фазовый состав сплавов Fe-Pr после различных отжигов.

Таблица 32

Фазовый состав сплавов системы Fe-Pr

Условия термообработки	Фазовый состав	Состав сплава/ Примечание
650°C, 30 мин	$\alpha\text{-Pr} + \text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \text{PrFe}_2$ ($C14$)	88.0 мас.% Pr
400°C, 100 ч	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \alpha\text{-Pr} + \text{PrFe}_2$ ($C14$) + PrFe_2 ($C15$)	79.0, 70.1, 58.0 мас.% Pr
600°C, 100 ч	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \text{PrFe}_2$ ($C15$) + $\alpha\text{-Pr} + \text{PrFe}_2$ ($C14$) (фаза $C15$ с параметром $a = 0.676$ нм установлена только методом электронной дифракции)	79.0, 55.1, 42.5 мас.% Pr электронная дифракция для 42.5 мас.% Pr
600°C, 500 ч	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \alpha\text{-Pr}$	42.5, 55.1 мас.% Pr
900°C, 1 ч (охл. 20°/мин) + 660-670°C, 1 ч (быстрое охл. до 20°C)	$\alpha\text{-Pr} + \text{PrFe}_2$ ($C14$)	69.1 мас.% Pr
600°C, 500 ч + 800°C, 30 ч + 1000°C, 1 ч 600°C, 500 ч + 800°C, 10 ч + 1000°C, 1 ч	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \alpha\text{-Pr} + \text{PrFe}_5$ $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \text{PrFe}_2$ ($C14$) + $\alpha\text{-Pr} + \text{PrFe}_2$ ($C15$)* (очень малое содержание $C15$ с параметром равным ~ 0.74 нм)	Fe-42.5 мас.% Pr установлено рентгенографически установлено методом электронной дифракции

Таким образом, в системе Fe-Pr фазы Лавеса C14 и C15 образуются в широком интервале концентраций (40-95 мас.% Pr) и температур, и в процессе отжига происходит следующая перестройка:



Поскольку образование фазы PrFe_2 в ее двух модификациях не объясняет образования двойного пика в области эвтектической кристаллизации, было предпринято исследование эвтектической кристаллизации сплавов Fe-Pr.

3.3.4. Особенности кристаллизации эвтектики в системе Fe-Pr

Как указывалось выше при ДТА сплавов системы Fe-Pr с содержанием празеодима от 40 до 88 мас.% наблюдается двойной пик при кристаллизации эвтектики (рис. 46). Рентгенофазовый анализ не объясняет присутствия двойного пика на термограммах непосредственно вблизи температуры эвтектического превращения.

На наличие двойного пика в области эвтектической температуры в системах Fe-Nd и Fe-Pr указывалось целом ряде работ [126, 127, 142-145, 152] и в сравнительно недавних работах [139, 140] было продемонстрировано образование соединения $\text{Pr}(\text{Nd})\text{Fe}_2$ непосредственно перед эвтектической кристаллизацией, таким образом, объяснившее наблюдаемый двойной пик. В более ранних работах двойной пик связывался с образованием двух эвтектик, отличающихся морфологией и соответственно компонентами.

Как можно заметить из рис. 46, в зависимости от содержания празеодима в сплаве соотношение двух пиков изменяется. Высокотемпературный пик меньше, когда содержание празеодима в сплаве больше ~ 55 мас.%. При содержании празеодима меньше ~ 55 мас.% высокотемпературный пик выше.

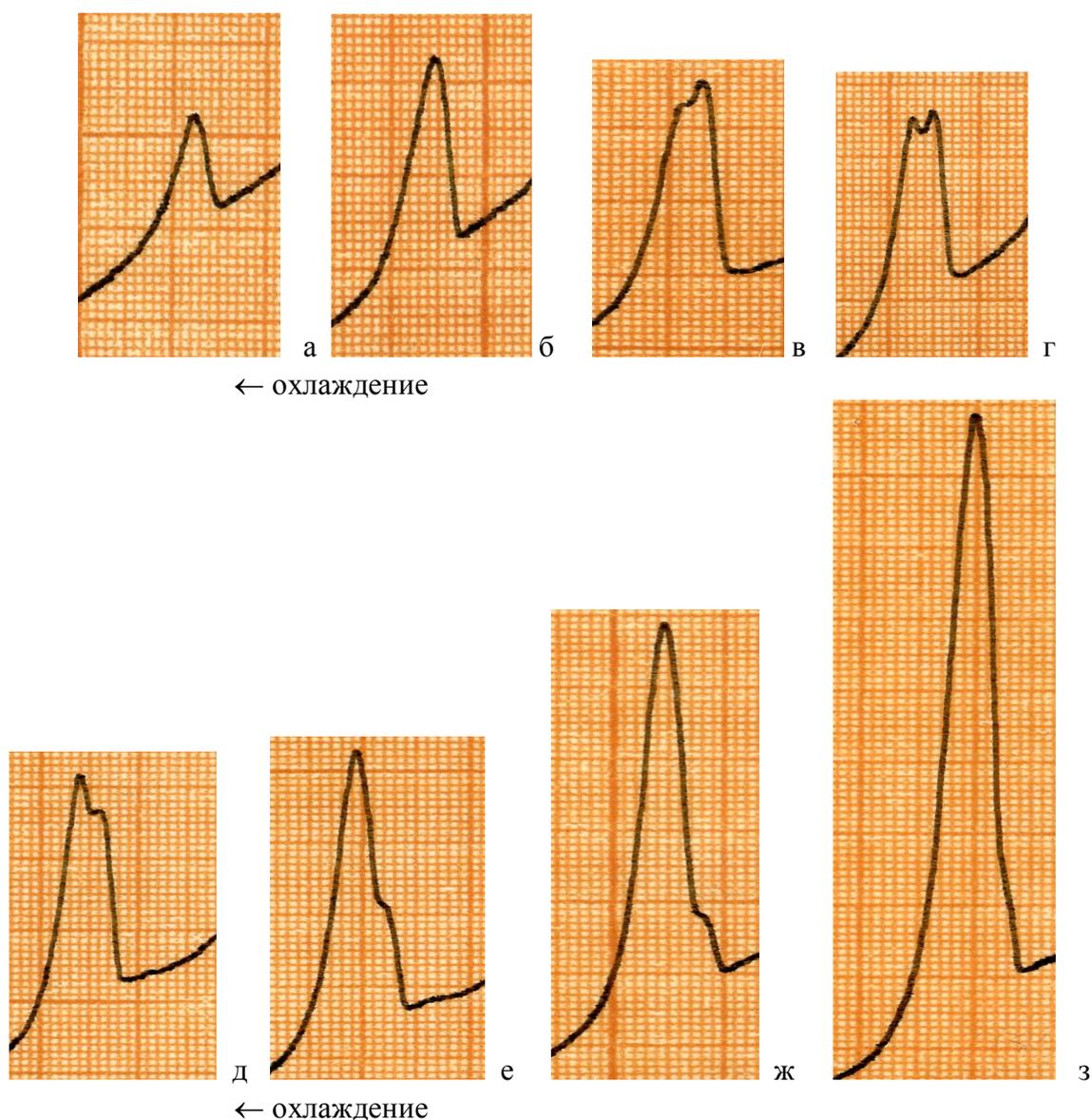


Рис. 46. Участки термограмм (измеренных при охлаждении со скоростью $20^\circ/\text{мин}$) для сплавов Fe-Pr с различным содержанием празеодима, соответствующие температурному интервалу кристаллизации эвтектики: а – 30.1, б – 38.9, в – 55.1, г – 55.3, д – 58, е – 69.1, ж – 79, з – 88 мас. % Pr.

По мнению авторов работы [150] число пиков не связано с числом магнитных превращений в системах Fe-Nd и Fe-Pr.

Авторы работы [143] сделали предположение о том, что двойной пик не связан с двойной морфологией эвтектики и, вероятно, может объясняться другими признаками микроструктуры – «ободками» РЗМ вокруг кристаллов $\text{РЗМ}_2\text{Fe}_{17}$. То есть наличие двойного пика связано с диффузионными процессами, происходящими при затвердевании. Однако никаких исследований для развития этой гипотезы авторами не было предпринято.

Нами для исследований методом ДТА были выбраны сплавы около стехиометрического состава соединения PrFe_2 (с 55.7 и 55.1 мас.% Pr). Результаты дифференциально-термического анализа приведены на рис. 47. ДТА проводился при скоростях нагрева и охлаждения $20^\circ/\text{мин}$; образцы исследовались в следующих режимах (во всех случаях охлаждение до 20°C):

1. нагрев до температуры плавления и охлаждение;
2. после (1) нагрев до 800°C и охлаждение;
3. после режимов (1) и (2) повторный нагрев до 800°C и охлаждение;
4. нагрев исходного литого сплава до 800°C , выдержка 20 мин и охлаждение;
5. нагрев сплава до 1180°C (выше температуры перитектической реакции) и охлаждение;
6. термоциклирование $20^\circ\text{C}-800-400-1180-400-1230-20^\circ\text{C}$ и затем нагрев и охлаждение.

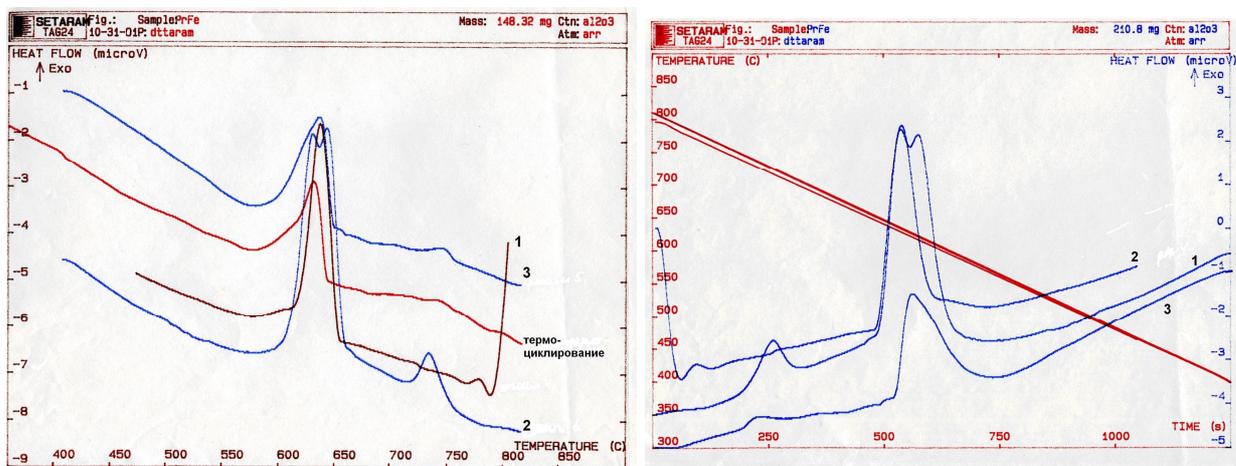


Рис. 47. Участки термограмм (измеренных при охлаждении и показанных в зависимости от (а) температуры и (б) времени), соответствующие температурному интервалу кристаллизации эвтектики в сплаве Fe-55.7 мас. % Pr, обработанном по различным режимам:

1 – нагрев до плавления и охлаждение ($V_{\text{нагр}} = V_{\text{охл}} = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$); 2 – нагрев до 800°C , выдержка 20 мин и охлаждение; 3 – нагрев до 1180°C и охлаждение.

Фазовый состав сплавов, обработанных по различным режимам ДТА, определялся фотометодом. Результаты представлены в табл. 33.

Таблица 33

Фазовый состав сплава Fe-55.7 мас.% Pr после ДТА

Режим ДТА	Фазовый состав
1. Нагрев до пл. и охл.	$\alpha\text{-Pr} + \text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \text{PrFe}_2(\text{C14})$
2. (1) + нагрев до 800°C и охл.	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \text{PrFe}_2(\text{C14}) + \text{PrFe}_2(\text{C15}) + \alpha\text{-Pr}$
3. (1) + (2) + нагрев до 800°C и охл.	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \text{PrFe}_2(\text{C15}) + \alpha\text{-Pr}$
4. (1) + нагрев до 1180°C и охл.	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \text{PrFe}_2(\text{C15}) + \text{PrFe}_2(\text{C14}) + \alpha\text{-Pr}$

На рис. 48 представлены микроструктуры сплав с 55.7 мас.% Pr после ДТА по режимам 3 и 4. Видно, что сплавы отличаются морфологией эвтектического компонента: в случае режима 3 морфология перистая, в то время как для сплава, обработанного по режиму 4 – морфология эвтектики глобулярная. Очевидно, что и эвтектические компоненты различны.

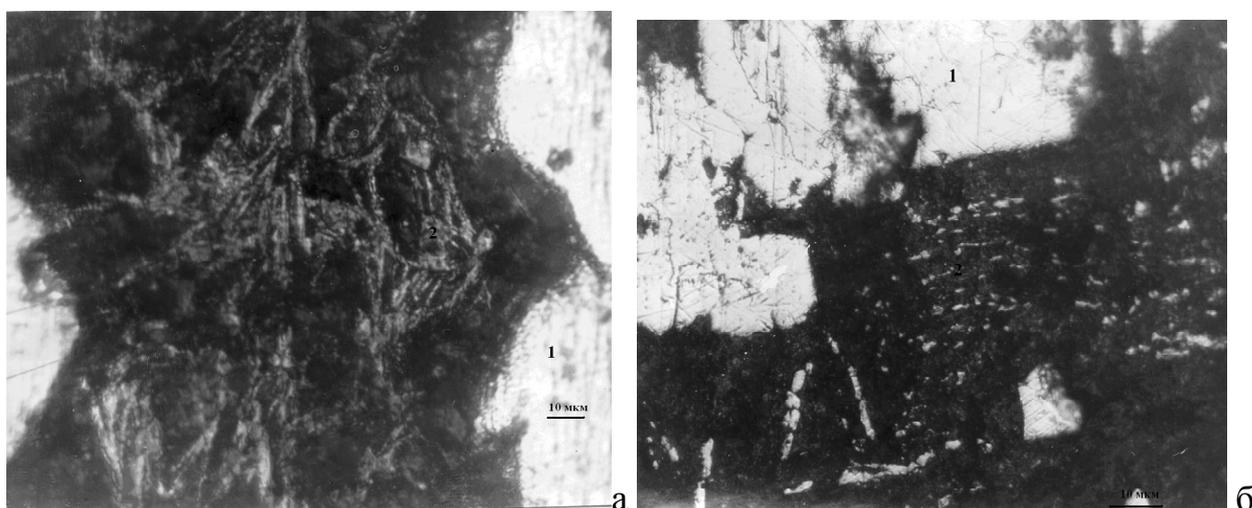


Рис. 48. Микроструктура (x1000) сплава Fe-55.7 мас. % Pr после ДТА ($V_{\text{нагр.}} = V_{\text{охл.}} = 20^\circ/\text{мин}$) в различных условиях: (а) нагрев до плавления и охлаждение, нагрев до 800°C и охлаждении и затем повторный нагрев до 800°C (фаза 1 – $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$; 2 – перистая эвтектика) и охл.; (б) нагрев до 1180°C и охлаждение фаза 1 – $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$; 2 – глобулярная эвтектика).

3.3.5. Обсуждение результатов

Выбранный нами для анализа сплав с 55.7 мас.% Pr согласно диаграмме, находится в области первичной кристаллизации железа, затем образования соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ по перитектической реакции $L + \gamma\text{-Fe} \rightarrow \text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ и, как мы предполагаем, соединения PrFe_2 по перитектической реакции $L + \text{Pr}_2\text{Fe}_{17} \rightarrow \text{PrFe}_2$. Кристаллизация сплава завершается кристаллизацией эвтектики. Состав сплава отличен от эвтектического состава, и поэтому первично образующиеся кристаллы могут оказывать существенное влияние на характер эвтектического распада жидкости [171]. Кроме того, как уже отмечалось выше, сплавы этой системы, из-за большой разницы атомных радиусов компонентов характеризуются затрудненными диффузионными процессами, как в жидкой, так и в твердой фазе. Таким образом, при дифференциально-термическом анализе сплавов мы рассматриваем их очевидно неравновесное состояние.

Поскольку сплав с 55 мас.% Pr обладает малой степенью эвтектичности, то к началу эвтектического превращения большую долю его объема занимают кристаллы соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$. Как правило [172], в 80% металлических систем фазой, ведущей кристаллизацию эвтектики, является более тугоплавкая интерметаллическая фаза. В данном случае фазами, зарождающими эвтектику или являющиеся основанием эвтектической колонии, могут быть интерметаллиды $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ и PrFe_2 , температуры образования которых, как мы считаем, отличаются незначительно.

При охлаждении сплава ниже перитектической температуры образования соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ начинается рост образовавшихся кристаллов и зарождение новых. По достижении температуры второй перитектической реакции должно начаться образование соединения PrFe_2 из уже образовавшихся кристаллов $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ на их поверхности. Однако при образовании кристаллов $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ происходит изменение состава окружающей жидкости – обеднение ее железом (в идеальном случае до состава соединения PrFe_2 и затем до эвтектического состава). Реально состав может

изменяться до практически чистого празеодима (точнее, до твердого раствора железа до ~ 1 мас.%) и образования его ободков вокруг кристаллов соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, таким образом, условия для образования соединения PrFe_2 на поверхности образовавшихся в начале и растущих кристаллов $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ исчезают. В этом случае, вероятность образования соединения PrFe_2 из мелких кристаллов больше. На поверхности крупных кристаллов возможно образование очень тонких ободков соединения PrFe_2 , рост которых быстро прекращается из-за затрудненных диффузионных процессов. Таким образом, к моменту кристаллизации эвтектики присутствуют две интерметаллические фазы (одна из которых PrFe_2 в виде тонких ободков и очень небольшого числа мелких кристаллов) и твердый раствор железа в празеодиме, которые могут быть компонентами эвтектики. Это же объясняет наблюдение другими авторами фазы A1 (P1) только в виде эвтектического компонента [140, 141, 152].

При снижении температуры и изменении состава жидкости до определенного состава, когда зарождение и рост одной (ведущей) фазы на некотором этапе роста приводит к такому обогащению вторым компонентом окружающего слоя жидкости, что в нем возникает центр кристаллизации второй фазы [171]. Согласно теории академика А.А.Бочвара, при их затвердевании начинается эвтектическая кристаллизация.

Очевидно, что при наличии двух интерметаллических фаз не исключена вероятность образования двух эвтектик ($\text{Pr} + \text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$) и ($\text{Pr} + \text{PrFe}_2$), температуры кристаллизации которых близки, поскольку близки температуры перитектического образования этих соединений, но одна из них является неравновесной для данной системы. Далее все наблюдаемые микроструктурные особенности и эффекты, регистрируемые при ДТА, объяснены с позиции образования двух эвтектик.

Наблюдаемые изменения соотношения пиков при эвтектической температуре в зависимости от содержания железа в сплаве (рис. 47) не противоречат высказанному предположению о кристаллизации двух

эвтектик. С увеличением содержания празеодима в сплаве высокотемпературный пик уменьшается, т.е., доля эвтектики на основе $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ уменьшается, в то время как доля эвтектики с участием соединения PrFe_2 увеличивается.

Поскольку наше предположение основано на том, что существующее состояние сплавов и наблюдаемые особенности (металлографические и при ДТА) связаны с исследованием их неравновесного состояния, обусловленного медленным протеканием диффузионных процессов, задачей частичных и сложных циклов ДТА было стимулирование диффузионных процессов.

Стимулирование диффузионных процессов по различным режимам приводит к изменению формы пика при эвтектической кристаллизации (рис. 47). Общей тенденцией изменений является постепенное исчезновение (смещение всего пика в область более низкой температуры) высокотемпературного пика, связанного с кристаллизацией эвтектики на основе $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$. Наблюдаемые при этом изменения фазового состава сплава (табл. 33) демонстрируют тенденцию формирования большего количества фазы PrFe_2 и изменения ее структурной модификации (фазы показаны в порядке их содержания). Нагрев до 1180°C приводит к слиянию двух пиков в один широкий несимметричный пик. Этот режим ДТА способствует более глубокому прохождению диффузии, чем при 800°C , так как при этом происходит расплавление «ободка» фазы с высоким содержанием празеодима. Для сплава с 79 мас.% Pr - основная доля сплава представлена эвтектическим компонентом, как мы считаем на основе PrFe_2 .

При частичных циклах ДТА происходят заметные микроструктурные изменения. Микроструктура эвтектики литого сплава в основном глобулярная. Повторный нагрев до 800°C приводит к изменению эвтектической морфологии на перистую (рис. 48a) и, по данным рентгеновского анализа в сплаве обнаруживаются три фазы $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \alpha\text{-Pr} + \text{PrFe}_2(\text{C15})$, что позволяет нам связывать перистую морфологию эвтектики с

фазой PrFe_2 . После нагрева до 1180°C морфология эвтектического компонента – опять глобулярная с присутствием, в том числе, и серой фазы в составе эвтектики (рис. 48б).

Форма «эвтектического» пика после термоциклирования (режим б) аналогична форма пика, наблюдаемого в результате нагрева выше перитектической линии. Заметна еще большая тенденция слияния пиков в один. Последующий нагрев до плавления образца сплава, подвергнутого термоциклированию, показывает несколько менее выраженную тенденцию к раздваиванию «эвтектического пика». Результаты использования различных режимов ДТА демонстрируют существенную роль диффузионных процессов при кристаллизации сплавов системы Fe-Pr и заметную зависимость ДТА эффектов от протекания диффузионных процессов.

Таким образом, наблюдение двойного пика при эвтектической кристаллизации (кристаллизация в условиях ДТА со значительной скоростью охлаждения) связано с кристаллизацией двух эвтектик – $(\text{Pr}) + \text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ и $(\text{Pr}) + \text{PrFe}_2$, из которых первая является равновесной для данной системы только ниже температуры эвтектоидного превращения $\text{PrFe}_2 \rightarrow \text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + (\text{Pr})$. Фаза PrFe_2 (C14) образуется по перитектической реакции $L + \text{Pr}_2\text{Fe}_{17} \rightarrow \text{PrFe}_2$, и ее образование в неравновесных условиях контролируется диффузионными процессами. Установлено существование двух модификаций фазы PrFe_2 ; таких как (C14) и (C15) и показана возможность взаимной перестройки их структур и в структуру соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$.

На основании наших данных ДТ, рентгенофазового и металлографического анализов, а так же данных других авторов предложена фазовая диаграмма системы Fe-Pr (рис. 49). Диаграмма представлена по результатам компьютерной оптимизации с использованием в качестве исходных параметров базы, приведенной в работе [134]. Термодинамические параметры для соединения PrFe_2 были рассчитаны, исходя из реакции ее образования из $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ и Pr и ее распада на жидкость и $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$. Предполагалось, что теплоемкость подчиняется правилу Неймана-Коппа, т.е.,

равна сумме теплоемкостей элементов. Энтропия S равна 157.0 Дж/моль К и ΔG образования $3436.277 - 9.345555T$. Для сравнения энтропия образования (определенная экспериментально) других соединений РЗМ-железо: $GdFe_2 - 115.88$ Дж/моль К, $TbFe_2 - 121.81$ Дж/моль К, $DyFe_2 - 124.86$ Дж/моль К, $HoFe_2 - 127.37$ Дж/моль К, $ErFe_2 - 126.83$ Дж/моль К, $TmFe_2 - 127.62$ Дж/моль К, $LuFe_2 - 105.90$ Дж/моль К [172].

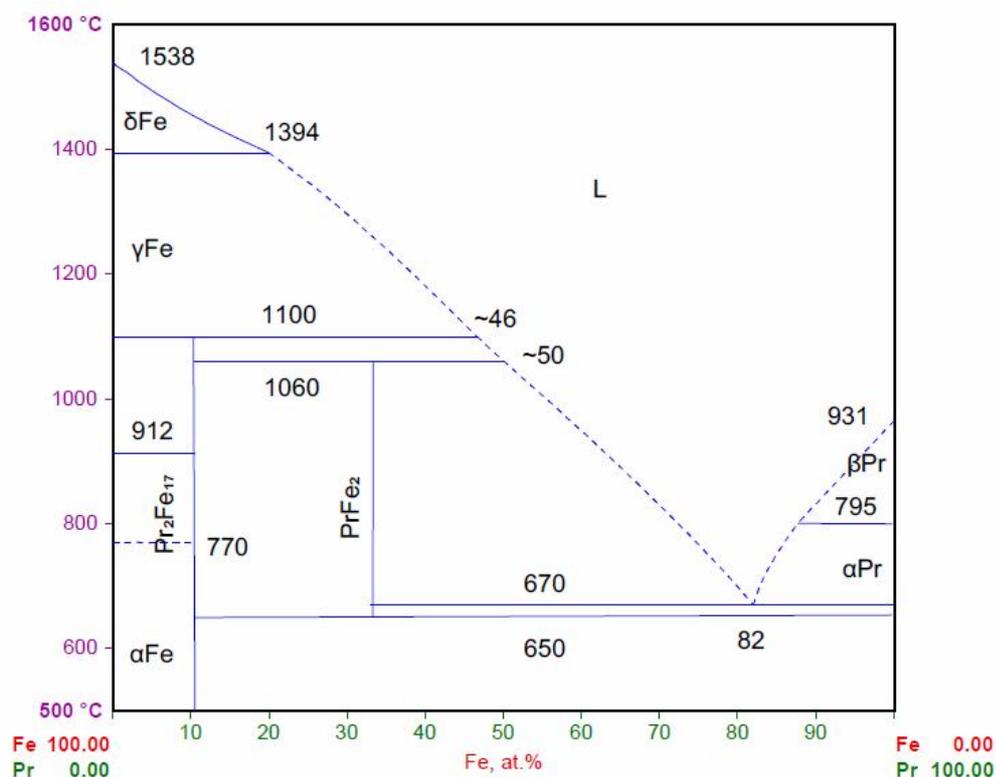


Рис. 49. Фазовая диаграмма системы Fe-Pr.

3.4. Уточнение фазовых равновесий в системе Fe-Pr-V

Фазовая диаграмма системы Pr-Fe-V изучена не во всем интервале концентраций. Только три работы посвящены исследованию фазовых равновесий в данной системе [173-176]. В системе установлены три тройных соединения $Pr_2Fe_{14}V$ (τ_1), $Pr_4Fe_{1.1}V_4$ (τ_2) и $Pr_2Fe_7V_6$ (τ_3) (для удобства представления в таблицах и на рисунках тройные соединения обозначены как τ_1 , τ_2 и τ_3). Согласно изменениям, внесенным нами в двойную систему Pr-Fe,

в тройной системе образуется семь двойных соединений $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, PrFe_2 , Fe_2B , FeB , PrB_6 , PrB_4 , PrB_x ($x \sim 2.5$). Области гомогенности фазы $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Pr}_4\text{Fe}_{1.1}\text{B}_4$ не имеют. Незначительная область гомогенности показана для фазы $\text{Pr}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$, но ее границы не определены [174]. Кристаллографические данные двойной фазы PrFe_2 , установленной в наших исследованиях, и тройных фаз (по литературным данным) представлены в табл. 34. В работах других авторов [177, 178, 179, 139], где предполагалось образование фазы PrFe_2 при атмосферном давлении, тип ее структуры и параметры решетки не определялись.

Таблица 34

Кристаллографические данные для фаз систем Fe-Pr и Pr-Fe-B

Фаза/ Температурный интервал существования (°C)	Пространствен ная группа/ Прототип	Параметр решетки (нм)	Примечание/ Ссылки
PrFe_2 ~1060-670	$P6_3/mmc$ MgZn_2	$a = 0.526$ $c = 0.862$	[157-159]
PrFe_2 ~1060-670	$Fd-3m$ Cu_2Mg	$a = 0.7467$ $a = 0.676$ $a = 0.7466$	[42, 160] [157] [130], синтез при повышенном давлении
$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (τ_1) < 1145	$P4_2/mnm$ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$a = 0.8796$ $c = 1.2228$ $a = 0.879.5(1)$ $c = 1.2219(1)$ $a = 0.880.8$ $c = 1.2244$ $a = 0.882.2$ $c = 1.2251$ $a = 0.8879.67(5)$ $c = 1.22288(12)$ $a = 0.879.6(1)$ $c = 1.2228(1)$ $a = 0.879.5$ $c = 1.2219$	[176] [180] [173] [177] [178], рентгеновская дифракция [178], дифракция нейтронов [179], отжиг аморфной пленки при 903 К

Фаза/ Температурный интервал существования (°C)	Пространствен ная группа/ Прототип	Параметр решетки (нм)	Примечание/ Ссылки
Pr _{1.1} Fe ₄ B ₄ (τ ₂) <~1380	<i>P4₂/n</i>	<i>a</i> = 0.7158(1) <i>c</i> = 0.39042(5)	[181]
	<i>P4₂/n</i> NdCo ₄ B ₄ или NdFe ₄ B ₄	<i>a</i> = 0.7158(1) <i>c</i> = 0.3904	[180]
		<i>a</i> = 0.7145 <i>c</i> = 0.3901	[173] для Pr ₂ Fe ₇ B ₆
Pr ₃ Fe ₂ B ₆ (τ ₃) (или Pr _{5-x} Fe _{2+x} B ₆)	<i>hR39</i> <i>R-3m</i>	<i>a</i> = 548.1 <i>c</i> = 2433	для Pr ₂ FeB ₃ [176]
	<i>hR13</i> <i>R-3m</i> Tb ₄ Co ₃ B ₆	<i>a</i> = 548.1(1) <i>c</i> = 2433(1)	для Pr ₄ Fe ₃ B ₆ [180]
Pr ₂ Fe ₂₃ B ₃			Метастабильная фаза после быстрой закалки [182] Аморфная лента [183]

Нонвариантные равновесия

В изученной области системы В-Fe-Pr реализуются несколько четырехфазных и трехфазных равновесий. Условия этих равновесий показаны в табл. 35, в основном, по данным работы [175]. Приводимое в данной работе квазибинарное сечение Fe-Pr₄Fe_{1.1}B₄(τ₂) характеризуется неинвариантным эвтектическим равновесием $L \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \tau_2$ с эвтектической точкой при температуре 1096°C при содержании бора ~17.65 ат. % и перитектическим равновесием с точкой перитектики при 945°C и содержании бора ~6.5 ат.% (рис. 50). Данное квазибинарное сечение Fe-Pr₄Fe_{1.1}B₄(τ₂) дает основания предположить существование следующих нижеприводимых дополнительных равновесий. Одно из них трехфазное равновесие $L \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \tau_2$ ($e_{1\text{max}}$), которое реализуется в квазибинарной системе Fe – τ₂, с учетом которого и трехфазных реакций $L + \gamma\text{Fe} \rightleftharpoons \tau_1$ ($p_{1\text{max}}$) and $L \rightleftharpoons \tau_1 + \tau_2$ ($e_{2\text{max}}$) вполне разумно предположить существование четырехфазной эвтектической реакции $L \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \tau_1 + \tau_2$ (E_1). Эта реакция вполне согласуется с

существованием области трехфазного равновесия $\alpha\text{Fe} + \tau_1 + \tau_2$ в системе при $397\text{ }^\circ\text{C}$ [174] и при комнатной температуре [176].

В соответствии с принятой фазовой диаграммой двойной системы Fe-Pr [160, 184] следует предположить реализацию трех дополнительных четырехфазных реакций, которые связаны с образованием и разложением двойного соединения PrFe_2 в системе Fe-Pr при охлаждении: $L + \text{Pr}_2\text{Fe}_{17} \rightleftharpoons \text{PrFe}_2 + \tau_1$ (U_2), $L \rightleftharpoons \text{PrFe}_2 + \alpha\text{Pr}$, τ_1 (D_1) и $\text{PrFe}_2 \rightleftharpoons \text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \tau_1$, αPr (D_2). Схема реакций в соответствии с инвариантными равновесиями, представленными в табл. 35, показана на рис. 51. Пунктирными линиями в схеме показаны инвариантные реакции, существование которых было предположено на основании анализа литературных данных и предложенной фазовой диаграммы двойной системы Fe-Pr.

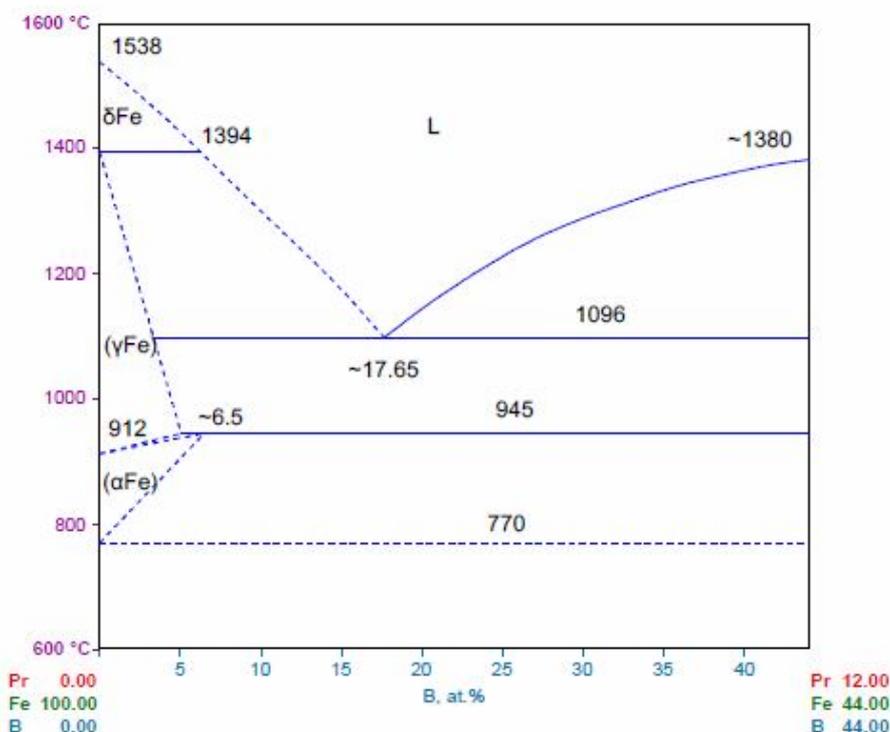


Рис. 50. Квазибинарное сечение системы Fe- $\text{Pr}_{1.1}\text{Fe}_4\text{V}_4$

Таблица 35

Нонвариантные равновесия в системе Pr-Fe-B

Реакция	T (°C)	Тип реакции	Фаза	Состав (ат.%)		
				B	Fe	Pr
L + γ Fe \rightleftharpoons τ_1	1125	$p_{1\max}$	L	~7	~79	~14
			γ Fe	0	100	0
			τ_1	5,8	82,4	11,8
L \rightleftharpoons γ Fe + τ_2	1096	$e_{1\max}$	L	~17.5	~77.5	~5.0
			γ Fe	0	100	0
			τ_2	~44	~44	~12
L \rightleftharpoons τ_1 + τ_2	1090	$e_{2\max}$	L	~31.5	~56	~12.
			τ_1	5.8	82.4	5
			τ_2	~44	~44	11.8 ~12
L \rightleftharpoons γ Fe + τ_1 + τ_2	<1090	E ₁	L	?	?	?
			γ Fe	0	100	0
			τ_1	5.8	82.4	11.8
			τ_2	~44	~44	~12
L + γ Fe \rightleftharpoons Pr ₂ Fe ₁₇ + τ_1	1082	U ₁	L	~3	~56	~41
			γ Fe	0	100	0
			Pr ₂ Fe ₁₇	0	89.5	10.5
			τ_1	5.8	82.4	11.8
L + Pr ₂ Fe ₁₇ \rightleftharpoons PrFe ₂ + τ_1	~1050	U ₂	L	~2	~51	~47
			Pr ₂ Fe ₁₇	0	89.5	10.5
			PrFe ₂	0	33.3	66.7
			τ_1	5.8	82.4	11.8
γ Fe + τ_2 \rightleftharpoons α Fe	945	$p_{4\max}$	γ Fe	~5	~93.6	~1.4
			τ_2	~44	~44	~12
			α Fe	~6	~92.4	~1.6
L + τ_3 \rightleftharpoons τ_2 + α Pr	740	U ₃	L	~3	~19	~78
			τ_3	~46	~15	~39
			τ_2	~44	~44	~12
			α Pr	0	0	100
L + τ_2 \rightleftharpoons τ_1 + α Pr	690	U ₄	L	~2	~21	~77
			τ_2	~44	~44	~12
			τ_1	5.8	82.4	11.8
			α Pr	0	0	100
L \rightleftharpoons PrFe ₂ + τ_1 + α Pr	~670	D ₁	L	~0	~18	~82
			PrFe ₂	0	66.7	33.3
			τ_1	5.8	82.4	11.8
			α Pr	0	0	100
PrFe ₂ \rightleftharpoons Pr ₂ Fe ₁₇ + τ_1 + α Pr	~650	D ₂	PrFe ₂	0	66.7	33.3
			Pr ₂ Fe ₁₇	0	89.5	10.5
			τ_1	5.8	82.4	11.8
			α Pr	0	0	100

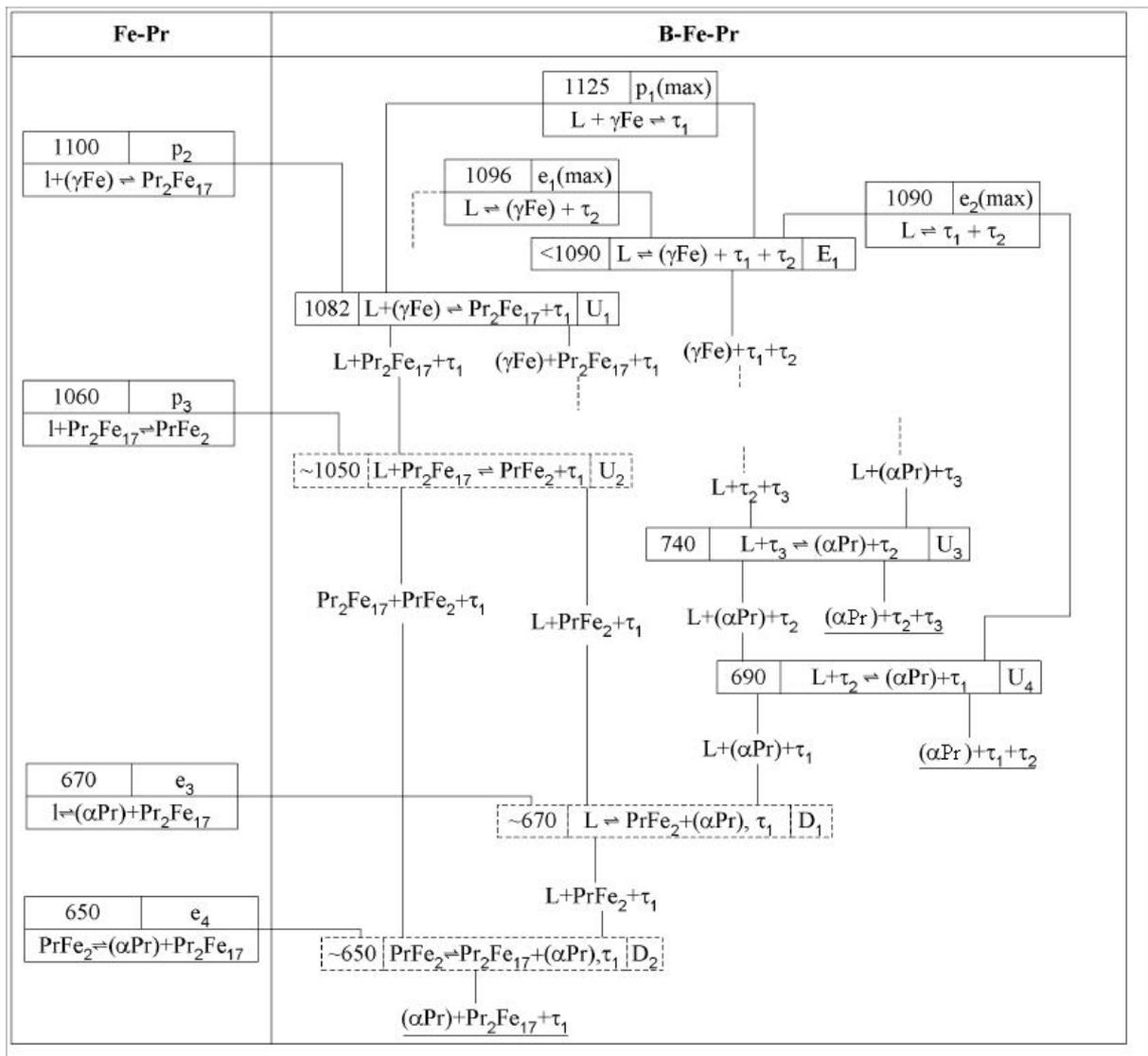


Рис. 51. Частичная схема невариантных равновесий в системе Pr-Fe-B (данные работы [175] и наши аналитические данные).

Проекция поверхности ликвидуса

Поверхность ликвидуса для системы Pr-Fe-B была построена только частично в работе [175]. Проекция моновариантных равновесий показаны на рис. 52 с дополнениями, которые были сделаны нами с учетом принятой новой фазовой диаграммы двойной системы Pr-Fe и дополнительных предположенных невариантных реакций. Линии моновариантных равновесий делят поверхность ликвидуса на несколько областей, соответствующие первичной кристаллизации твердых фаз αPr , βPr , PrFe_2 , $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, δFe , γFe , αFe , τ_1 , τ_2 , and τ_3 . Проекция поверхности ликвидуса была

дополнена нами, используя сечения (температура-состав), построенные экспериментально в работах [173, 175]. Предположенные моновариантные реакции, соответствующие инвариантным равновесиям показаны пунктирной линией. В работе [185] частичная поверхность ликвидуса системы Fe-Pr-V была построена в предположении ее близости системе Fe-Nd-V.

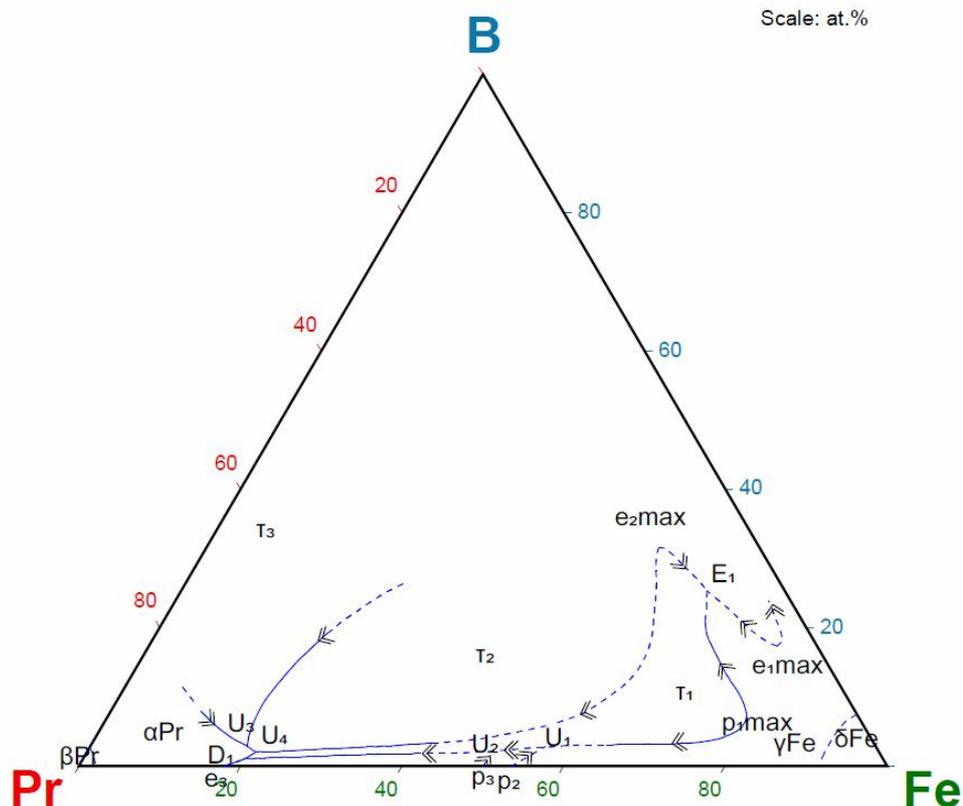


Рис. 52 Проекция поверхности ликвидуса системы Fe-Pr-V.

3.5. Заключение к Главе 3

1. На основании наших данных дифференциально-термического, рентгенофазового и металлографического анализов сплавов системы Pr-Fe, а так же данных других авторов предложен новый уточненный вариант фазовой диаграммы системы Fe-Pr, построенной с использованием высокочистого дистиллированного празеодима и показано существование соединения PrFe_2 в равновесной системе; выполнена термодинамическая оптимизация данной фазовой диаграммы, подтвердившая возможность существования данного соединения в равновесной системе Fe-Pr.

2. Соединение PrFe_2 со структурой типа MgZn_2 (C14) ранее в системе обнаружено не было. Структура PrFe_2 (C14) определена соответствующей гексагональной решетке (пр. гр. $P6_3/mmc$) с параметрами $a = 0.526 \pm 0.005$ и $c = 0.862 \pm 0.004$ нм. Соединение PrFe_2 (C14) выявляется после коротких отжигов при 650°C или длительных при 400°C , а после длительных отжигов при 600°C исчезает. Формирование PrFe_2 (C14) наблюдалось только при кристаллизации из расплава в области ($L + \text{PrFe}_2$), где подвижность атомов велика. В твердой фазе образование PrFe_2 (C14) должно происходить по диффузионному механизму в результате фазового перехода ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \alpha\text{-Pr}$) \rightarrow ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \text{PrFe}_2$) за счет обогащения части интерметаллида $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ атомами празеодима.

Соединение PrFe_2 (C15) образуется только после длительных отжигов при 600°C в течение 100 ч, тогда как отжиг в течение 500 ч при 600°C приводит к его исчезновению, и в сплавах остаются две стабильные фазы $\alpha\text{-Pr} + \text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$. Показано существование фазы со структурой C15 с параметром $a = 7.46$ (за счет фазового перехода в твердой фазе при отжиге 800°C , 30 ч и затем 1 ч при 1000°C) и $a = 6.76 \text{ \AA}$ (после отжига при 600°C , 100 ч).

Обнаруженное структурно-ориентационное соответствие между решетками этих трех соединений $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, PrFe_2 (C14) и PrFe_2 (C15) означает возможность их взаимной структурной перестройки. Модификации C14 и C15 могут переходить одна в другую сдвиговым бездиффузионным механизмом. Образование той или иной модификации в конкретном сплаве определяется ее устойчивостью. В сплавах Fe-Pr устойчивой является модификация C14.

Таким образом, в системе Fe-Pr фазы Лавеса C14 и C15 образуются в широком интервале концентраций (40-95 мас.% Pr) и температур, и в процессе отжига происходит следующая перестройка:



3. Наблюдение двойного пика при эвтектической кристаллизации (кристаллизация в условиях ДТА со значительной скоростью охлаждения) связано с кристаллизацией двух эвтектик – $(\text{Pr}) + \text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ и $(\text{Pr}) + \text{PrFe}_2$, из которых первая является равновесной для данной системы только ниже температуры эвтектоидного превращения $\text{PrFe}_2 \rightarrow \text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + (\text{Pr})$. Фаза PrFe_2 (C14) образуется по перитектической реакции $L + \text{Pr}_2\text{Fe}_{17} \rightarrow \text{PrFe}_2$, и ее образование в неравновесных условиях контролируется диффузионными процессами.

4. Новый вариант фазовой диаграммы системы Fe-Pr был использован для уточнения фазовых в системе Fe-Pr-B:

(1) показано существование следующих нижеприводимых дополнительных равновесий. Одно из них трехфазное равновесие $L \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \tau_2 (e_{1\text{max}})$, которое реализуется в квазибинарной системе $\text{Fe} - \tau_2$, с учетом которого и трехфазных реакций $L + \gamma\text{Fe} \rightleftharpoons \tau_1 (p_{1\text{max}})$ and $L \rightleftharpoons \tau_1 + \tau_2 (e_{2\text{max}})$ вполне разумно предположить существование четырехфазной эвтектической реакции $L \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \tau_1 + \tau_2 (E_1)$.

(2) показана реализация трех дополнительных четырехфазных реакций, которые связаны с образованием и разложением двойного соединения PrFe_2 в системе Fe-Pr при охлаждении: $L + \text{Pr}_2\text{Fe}_{17} \rightleftharpoons \text{PrFe}_2 + \tau_1 (U_2)$, $L \rightleftharpoons \text{PrFe}_2 + \alpha\text{Pr}$, $\tau_1 (D_1)$ и $\text{PrFe}_2 \rightleftharpoons \text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \tau_1, \alpha\text{Pr} (D_2)$.

(3) построена проекция поверхности ликвидуса с учетом вышеуказанных трехфазных равновесий и четырехфазных реакций.

Глава 4

Развитие физико-химических основ процесса получения спеченных магнитов типа Nd-Fe-B с использованием бинарных смесей, содержащих гидриды РЗМ

4.1. Состояние проблемы и постановка задач исследования

В Главе 1 показана возможность повышения чистоты основных компонентов постоянных магнитов систем R-Fe-B, а именно РЗМ - неодима, празеодима, тербия и диспрозия при использовании методов дистилляции-сублимации и зонной перекристаллизации. В дальнейшем нами было предложено использовать эти металлы для разработки компонента, а именно гидридов РЗМ, порошковых смесей для производства магнитов с повышенными гистерезисными характеристиками при использовании процессов зернограничной диффузии тяжелого РЗМ и зернограничного структурирования. Использование РЗМ повышенной и особой чистоты для отработки процессов их гидрирования и дегидрирования позволяет отработать условия использования гидридов в процессе получения магнитов с улучшенными гистерезисными характеристиками при ресурсосберегающем использовании тяжелых РЗМ.

4.1.1. Способы повышения коэрцитивной силы магнитов Nd-Fe-B

Спеченные магниты на основе интерметаллического соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, благодаря высоким значениям максимального энергетического произведения (BH_{max}) и остаточной магнитной индукции (B_r) нашли широкое применение в технике. Относительно невысокая коэрцитивная сила (около 960 кА/м) спеченных магнитов Nd-Fe-B с максимальным энергетическим произведением $(BH)_{\text{max}} = 400 \text{ кДж/м}^3$ не позволяет использовать их в двигателях гибридных и электрических транспортных средств, поскольку рабочая температура моторов повышается до температуры термического

размагничивания сплава Nd-Fe-B (~200°C). Для повышения такой характеристики, как jH_c , связанной с температурно-временной стабильностью спеченных магнитов, осуществляют легирование сплава базового химического состава ($Nd_{14-15}Fe_{ост.}B_{6-8}$) такими элементами, как Pr, Dy и Tb поскольку поле магнитной анизотропии соединений 2-14-1 с празеодимом, диспрозием и тербием выше, чем с неодимом (см. табл. 36) [186]. Однако, благодаря антиферромагнитному взаимодействию магнитных моментов атомов железа и тяжелого РЗМ, остаточная индукция соединения $Nd_2Fe_{14}B$, легированного тяжелыми РЗМ, снижается, а, следовательно, снижается и магнитная энергия магнита.

Таблица 36

Магнитные свойства соединений $R_2Fe_{14}B$ [186] при 293 и 4.2 К

Температура, К	Параметр	$Nd_2Fe_{14}B$	$Pr_2Fe_{14}B$	$Dy_2Fe_{14}B$	$Tb_2Fe_{14}B$
293	Поле магнитной анизотропии H_a , кЭ	70	90	150	220
	Намагниченность насыщения B_s , Гс	16	15.6	7.1	7
4.2	Поле магнитной анизотропии H_a , кЭ	170	200	170	300
	Намагниченность насыщения B_s , Гс	18.5	18.4	5.7	6.6

Осуществляется легирование сплава Nd-Fe-B следующими элементами : Ti, V, Mo и Nb - для предотвращения роста зерен при спекании и структурирования основной магнитной фазы 2-14-1 и Al, Ga, Cu - для модифицирования структуры граничных фаз. Для повышения гистерезисных характеристик магнитов используют такие технологические процессы как

“strip-casting“, гидридное диспергирование, механическое легирование, диффузионное насыщение поверхности магнитов редкоземельными металлами Dy или Tb с последующей термообработкой при 1075-1175 К и многоступенчатые термообработки в интервале температур 750-1275 К.

В последнее время значительное внимание исследователей сосредоточено на разработке высококоэрцитивных магнитов с пониженным содержанием тяжелых РЗМ или даже полностью без них [187, 188] поскольку ресурсы этих металлов ограничены и сосредоточены главным образом в руках одной страны, определяющей их стоимость. Таким образом, высокая стоимость этих металлов и ограниченная доступность определяют необходимость путей их рационального применения.

Недавно был разработан метод повышения коэрцитивной силы спеченных магнитов Nd-Fe-B путем диффузионного насыщения Dy или Tb из слоев этих металлов или их соединений, осажденных на поверхности магнита; при этом снижение остаточной индукции не столь значительно, как можно было бы ожидать для данного содержания тяжелого РЗМ в магните. Схема реализации процесса зернограничной диффузии (ЗГД) показана на рис. 53 [189].

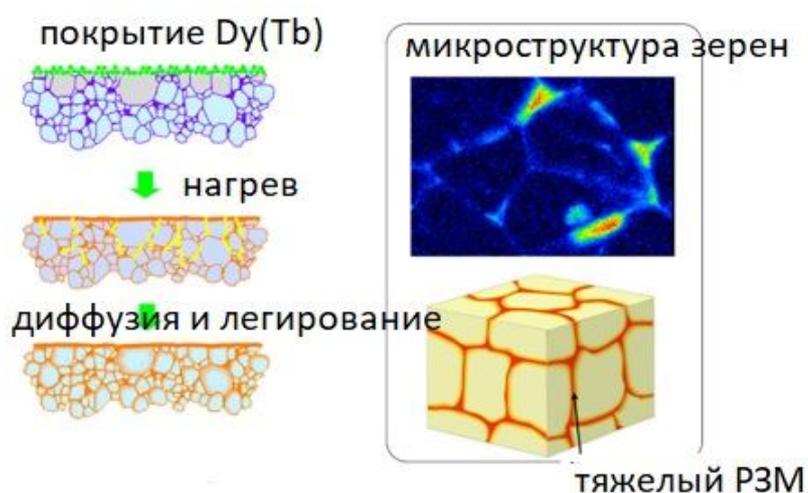


Рис. 53. Схематическое представление процесса зернограничной диффузии тяжелого РЗМ [189].

Однако данная технология может быть использована только для магнитов небольшого размера, поскольку зернограничная диффузия реализуется только в пределах 5 мм.

Экономное использование тяжелых редкоземельных металлов в спеченных постоянных магнитах Nd-Fe-B также достигается применением различных добавок, содержащих данные металлы, к порошку основного сплава, а именно, наночастиц тербия [190], наночастиц диспрозия [191], наночастиц празеодима [192], добавок тербия и диффузионного насыщения тербием из паровой фазы [193, 194], диффузией диспрозия [195], сульфида диспрозия [196], фторидов РЗМ и фторидных растворов [197, 198], нитрида диспрозия [199], а также различных сплавов, таких как $Du_{32.5}Fe_{62}Cu_5$ [200], $Du_{69}Ni_{31}$, [201] на соединении $Du_{88}Mn_{12}$ (мас. %), [202] на соединении $Du_{82.3}Co_{17.7}$ (мас. %) [203]. Последние соединения являются легкоплавкими эвтектическими составами, при использовании которых реализуются процессы структурирования границ зерен наряду с зернограничной диффузией тяжелого РЗМ.

Процессы зернограничной диффузии были разработаны как очень эффективный метод снижения потребления тяжелых РЗМ: достигается более чем 50% снижение расхода данных металлов [204, 205].

Легирование основного состава Nd-Fe-B редкоземельными металлами, добавляемыми в виде гидридов, было реализовано в работах [197, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212]. Эти исследования показали возможность добавки гидридов Nd, Pr и Dy к порошковым смесям для спеченных магнитов. После традиционной термической обработки были получены следующие гистерезисные характеристики $jH_c = 950$ кА/м and $(BH_{max}) = 331$ кДж/м³ [206].

Согласно данным работы [206] магниты состава $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ с добавками DuH_3 спекались при различных температурах. Были изучены магнитные свойства, микроструктура и составы. Процессы адсорбции и десорбции водорода были изучены методом водородного дифференциально-

термического анализа. На основании данных микроструктурного и EDX анализов было установлено замещение неодима диспрозием в основной магнитной фазе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и усиливает локальную коэрцитивность, таким образом, не способствуя существенному снижению остаточной индукции. В работе [206] гидрид диспрозия был получен в вакуумной печи при давлении 8 бар и температуре 450°C . Крупные частицы гидрида диспрозия измельчались в шаровой мельнице в среде циклогексана до размера частиц 3-7 мкм и высушивались в перчаточном боксе в среде аргона для предотвращения окисления. Измельченный гидрированный порошок сплава $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ смешивался с 7.1. масс.% гидрида диспрозия, структурировался в импульсном поле 4.5 Тл и изостатически прессовался в поле 1200 кг/см^2 .

Механизм формирования специфической структуры при использовании частиц РЗМ показан на рис. 54 [210]. Присутствие тяжелого РЗМ (получаемого при разложении гидрида) в межзеренном пространстве способствует формированию оптимальной микроструктуры, которая позволяет (1) локально увеличивать коэрцитивность и снижать вероятность зарождения обратных доменов у границ зерен, (2) ограничить замещение неодима тяжелым РЗМ в матричной фазе и, таким, образом ограничить снижение намагниченности и, следовательно, остаточной индукции и (3) уменьшить количество диспрозия для достижения требуемой коэрцитивной силы, что позволяет снизить стоимость сплава.

В работе [212] было изучено влияние добавок гидрида DyH_3 на магнитные свойства спеченных магнитов. Использование данного гидрида наряду с порошками соединений DyGa и Dy_3Co позволило увеличить коэрцитивную силу на 4-6 кЭ без существенного снижения остаточной индукции магнитов. Увеличение коэрцитивной силы, в частности, зависит от размеров частиц порошка. Порошок DyH_x был получен наводораживанием металлического диспрозия при 500°C при давлении водорода 5 бар. Порошок наносился на поверхность магнита, который затем подвергался вакуумному отжигу при 550°C в течение 0.5 ч.

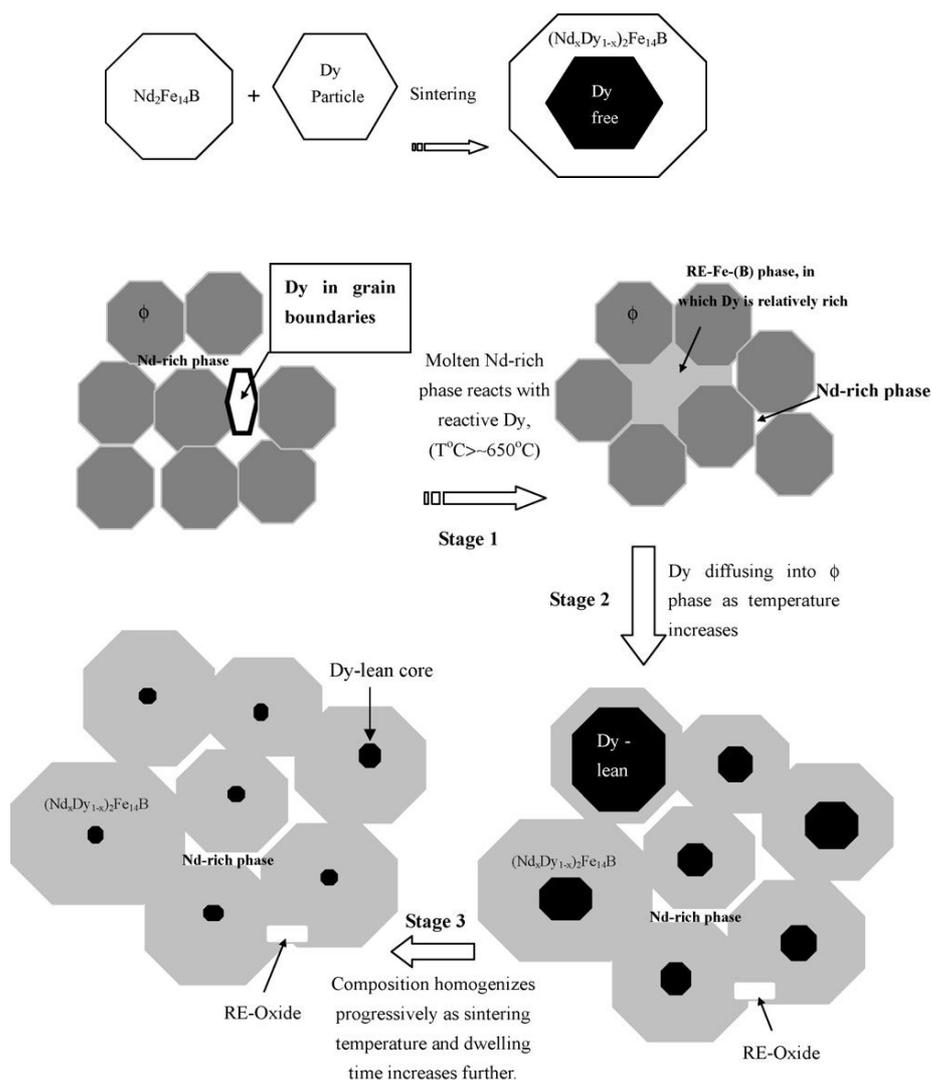


Рис. 54. Схематическое представление процесса формирования структуры спеченных постоянных магнитов Nd-Fe-B при использовании добавок тяжелых РЗМ к порошковой смеси (метод бинарных смесей) [210].

Экспериментальное подтверждение образования такой структуры при использовании диффузионного насыщения и гидридов было продемонстрировано в работах [213, 197] (см. рис. 55 и 56).

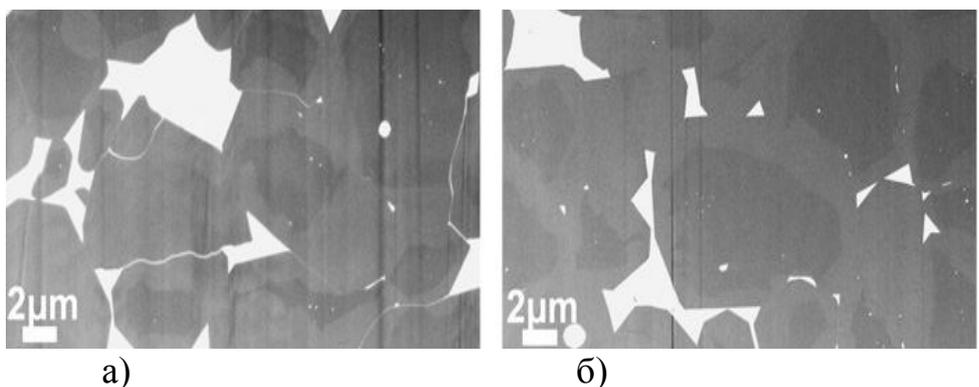


Рис. 55. Изображения (BSE) структуры образцов магнитов (d) после зернограничной диффузии и (e) последующего отжига при 900°C [213].

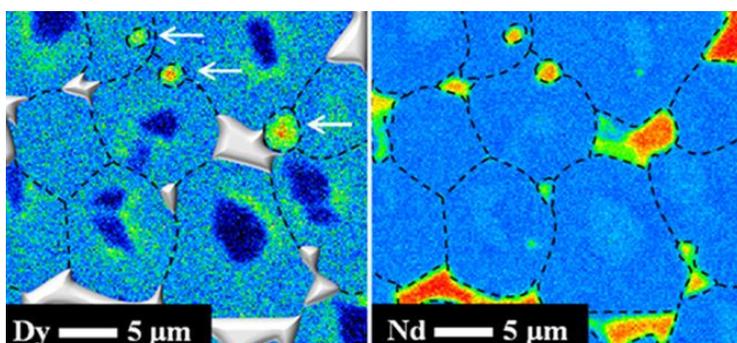


Рис. 56. Структура магнита Nd-Fe-B, полученного с использованием добавки DyN_x (данные сканирующей электронной микроскопии и локального анализа) [197].

Результаты использования гидридов, в частности гидрида диспрозия, можно оценить на основании данных работ [214-216]. В работе [216] показано, что использование наночастиц гидрида диспрозия (в различных соотношениях среды помола (этилового спирта) и наночастиц) приводит к постепенному увеличению коэрцитивной силы. Достигнутые магнитные свойства при использовании соотношения 1 : 2: (H_{ci}) = 1282 кА/м (прирост 15.7% по сравнению с образцом сравнения), индукция B_r = 1.38 Тл (снижение на 0.9%) и максимальное энергетическое произведение 369 кДж/м³ (снижение на 0.3%). В конечном итоге использование наночастиц гидрида диспрозия и процесса зернограничной диффузии позволило повысить коэрцитивную силу на 16% при снижении индукции на 2.9% и

максимального энергетического произведения на 4 %. Достижение указанных свойств объясняется созданием специфического распределения диспрозия в поверхностных областях зерен основной фазы, что приводит к повышению поля анизотропии и ограничению обратного намагничивания в процессе размагничивания.

Согласно схеме процесса зернограничной диффузии (рис. 54) процесс предполагает (1) реакцию активного диспрозия с расплавленной фазой, богатой неодимом с образованием фазы (Nd, Dy)-Fe-B при $T > 650^{\circ}\text{C}$, которая достаточно богата диспрозием, (2) диффузию диспрозия в фазу 2-14-1 по мере увеличения температуры с образованием оболочки диспрозия вокруг зерна и (3) постепенная гомогенизация состава в процессе спекания. Таким образом, диспрозий диффундирует через жидкую фазу в границах зерен (включающую фазу, богатую неодимом, и поверхность зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Было показано, что добавки гидрида диспрозия способствуют выравниванию границ зерен [215, 217, 218].

Очевидно, что достигаемое повышение гистерезисных свойств связано с как особенностями формирующейся микроструктуры, так и существованием некоторого специфичного механизма высококоэрцитивного состояния магнитов, полученных из гидрид-содержащих смесей.

Обзор выполненных исследований показывает эффективность применения гидридов Nd, Pr и Dy в порошковых смесях для высококоэрцитивных спеченных магнитов. Прецизионная инженерия микроструктуры спеченных постоянных магнитов является методом, который позволяет разработать высококоэрцитивные магниты на основе системы Nd-Fe-B путем диспрозий-сберегающего замещения неодима, что приводит к локальному повышению магнитокристаллической анизотропии фазы 2-14-1. При этом, ключевым вопросом является понимание материаловедения происходящих процессов. Таким образом, разработки постоянных спеченных магнитов с использованием процессов зернограничной диффузии рассматриваются среди перспективных

направлений исследований. Результат использования зернограничной диффузии для экономии диспрозия при получении высокоэрцитивных магнитов показан на рис. 57 [204].

В большинстве работ проблема и механизм повышения коэрцитивной силы рассматривается с точки зрения модифицирования граничных фаз (фаза, богатая Nd, и тройные стыки зерен). Модифицирование зерен основной фазы осуществляется созданием градиентного распределения тяжелых РЗМ в приграничных областях зерен основной магнитной фазы. Состоянию самих зерен данной фазы внимания не уделяется.

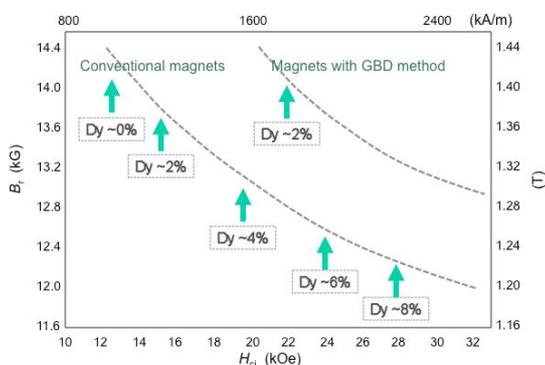


Рис. 57. Влияние процесса зернограничной диффузии диспрозия на реализацию высококоэрцитивного состояния магнитов системы Nd-Fe-B [204].

Коэрцитивная сила магнитов Nd-Fe-B является структурно-чувствительным свойством и зависит от непрерывности и состава граничных фаз, обогащенных редкоземельными металлами, дефектности границ зерен, среднего размера зерна, обменных взаимодействий между зернами основной магнитной фазы со структурой типа $Nd_2Fe_{14}B$ и т.д. Высокая коэрцитивность спеченных магнитов на основе системы Nd-Fe-B достигается в результате отжига при оптимальной температуре (около $500^\circ C$), проводимого после спекания. Роль низкотемпературной обработки состоит в формировании непрерывных немагнитных слоев фаз, богатых редкоземельным металлом, между зернами фазы $(Nd,R)_2(Fe,M)_{14}B$.

Для реализации высококоэрцитивного состояния в магнитах типа Nd-Fe-B важны следующие три этапа: (1) формирование этого состояния путем спекания и НТО (при 500-600°C), (2) его фиксация после НТО (обычно путем закалки: 10-100⁰C/сек) и (3) сохранение в процессе эксплуатации.

Очевидное снижение коэрцитивной силы после отжига при температурах, несколько ниже оптимальной температуры, наблюдалось в работе [219] и обсуждалось в работе [220].

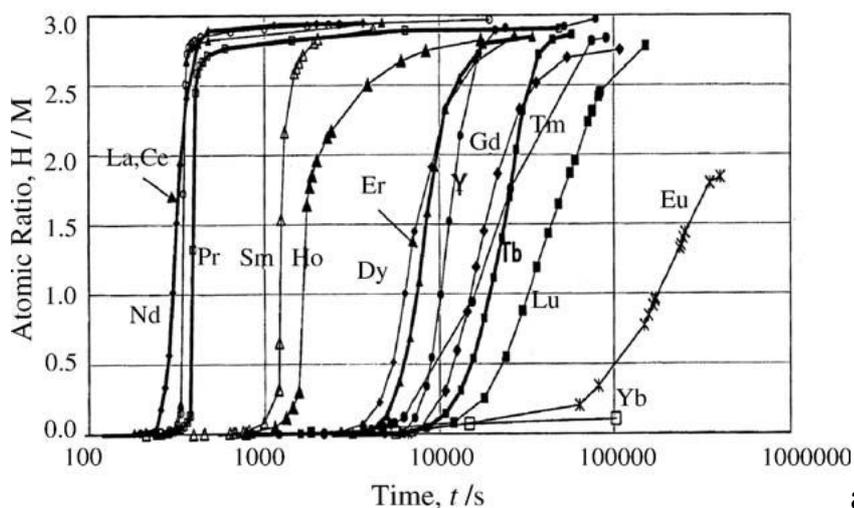
В ряде работ снижение коэрцитивной силы связывалось появлением небольшого количества фазы (Nd_{1+δ}Fe₄B₄), богатой бором, [221]. Присутствие оксидных фаз в границах зерен и тройных стыках зерен основной магнитной фазы также рассматривалось, в частности, в работе [222] в качестве возможной причины снижения коэрцитивной силы. Авторы работы [220] связывают снижение коэрцитивной силы с присутствием локальных полей рассеяния около трещин, образующихся в магните в процессе низкотемпературной обработки. Таким образом, причины снижения коэрцитивной силы при низкотемпературных обработках полностью выяснены. Этот факт затрудняет предсказание деградации магнитных характеристик постоянных магнитов в процессе работы, в частности, при повышенных температурах (150-220°C), в условиях механических нагрузок и облучения.

В ряде работ было обнаружено [223], что в зависимости от химического состава и процесса изготовления магнитов, характер процессов, происходящих при низких температурах (200-450°C) может существенно отличаться. Этот факт проявляет себя в процессе повторной оптимальной термообработки, который проводится для восстановления свойств (частичного или полного восстановления путем одностадийной или многостадийной термообработки (ТО)).

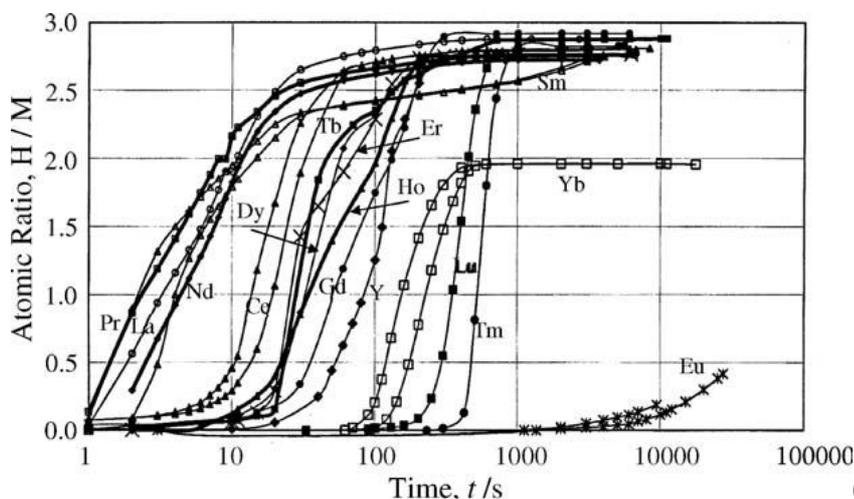
4.1.2. Получение и разложение гидридов РЗМ

Процессы получения гидридов редкоземельных металлов и условия их разложения были изучены в работах [224-227]. В работе [224] были измерены количество адсорбированного водорода и скорости реакции адсорбции водорода для 15 редкоземельных элементов с образованием гидридов с отношением водород/металл равным ~ 3 . Использовались металлы чистотой 99.9%. Количество адсорбированного водорода контролировалось по непрерывному измерению его давления в камере. Перед адсорбцией водорода образцы нагревались в атмосфере азота в течение 30 мин при температуре 573 К. Увеличение температуры адсорбции с 298 до 573 К приводит к увеличению скорости адсорбции водорода в 100 раз. Однако насыщение металла происходит при том же соотношении водород/металл, равным ~ 3 . Согласно оценкам авторов РЗМ могут быть объединены в 4 группы: группа 1 - Ce, Pr, Nd, группа 2 - Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, группа 3 - Tm, Yb, Lu и группа 4 - Y, La, Eu. Кривые адсорбции водорода при двух температурах показаны на рис. 58.

В работе [225] исследованы характеристики вакуумной десорбции дигидридов Ce, Pr, Nd, Y, Sm, Gd, Tb. Десорбция водорода различна для двух групп металлов: группа I (Ce, Pr and Nd) и группа II (Y, Sm, Gd and Tb). Гидриды были получены при нагреве в среде водорода в камере для водородного дифференциального термического анализа. Процесс десорбции проводился в той же камере при нагреве до 800-850°C. Наводораживание заканчивалось в температурном интервале от 270 (для Pr) до 455°C (для Tb). В соответствии с этим было выделено 2 группа РЗМ – образующих гидриды при низких температурах – группа I (Ce, Pr and Nd) и при высоких температурах - группа II (Y, Sm, Gd and Tb). Разложение гидридов происходило в интервале от 100°C (для SmH_{3-x}) до 820°C (для YH_2). Кривые десорбции для гидридов Pr, Nd и Tb показаны на рис. 59.



а



б

Рис. 58. Скорость адсорбции водорода редкоземельными металлами при (а) 276 и (б) 573 К после предварительного нагрева до 573 К [224].

Для всех гидридов наблюдаются два термических эффекта, связанные с разложением тригидрида и затем дигидрида до чистого металла. Была продемонстрирована очевидная разница в стабильности тригидридов и дигидридов металлов из двух вышеуказанных групп. В случае тригидридов группы I имеются два перекрывающихся пика. Пик водородной десорбции, наблюдающийся при 320-380°C предваряется при низких температурах плечом на кривой давления водорода.

Наиболее заметные эффекты наблюдались для празеодима, который демонстрирует два низкотемпературных пика. Основная десорбция происходит при 340°C и меньший, но четко прорисованный второй пик наблюдается при 255°C. Напротив, низкотемпературная десорбция металлов

группы II представлена правильным единственным пиком. Соответственно, тригидриды группы II разлагаются в значительно более узком температурном интервале (170°C для тербия) по сравнению с металлами группы I (230°C для Nd и 270°C для Pr). Дигидрид празеодима начинается разлагаться при 540°C, пик наблюдается при 675°C, и заканчивается разложение при 730°C. Соответствующие температуры для неодима и тербия – 550, 720, 800 и 620, 750, 800°C. Образование чистых металлов было подтверждено методом рентгеновской дифракции. Параметры решетки образовавшегося тербия - $a = 53.59 \text{ \AA}$ и $c = 55.66 \text{ \AA}$.

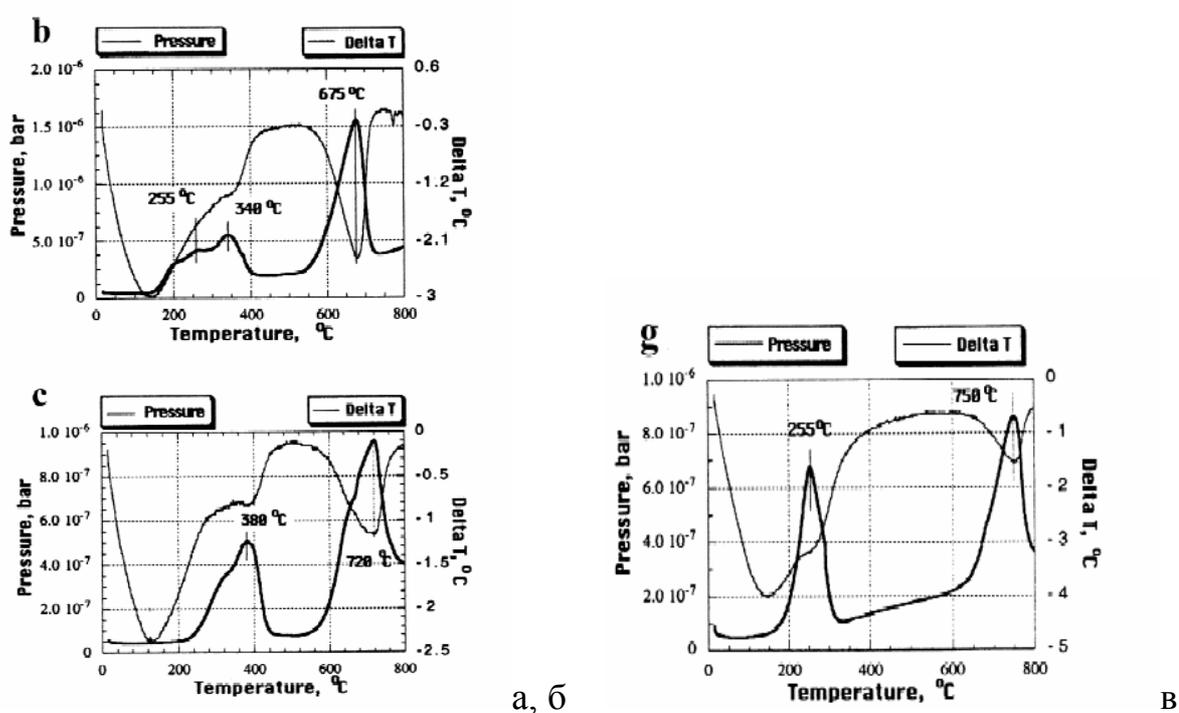


Рис. 59. Результаты водородного дифференциального анализа при десорбции водорода из гидридов (а) PrH_3 , (б) NdH_3 и (в) TbH_3 [225].

Модели десорбции водорода из частиц гидридов металлов рассмотрены в работе [228]. Десорбция водорода из порошков гидридов металлов определяется несколькими взаимосвязанными процессами, включающими десорбцию водорода и рекомбинацию на поверхности металла, диффузию внутри металла и различных гидридных фазах и разложение гидридной фазы.

Авторы делают вывод о значительной практической важности данных по разложению гидридов металлов. Согласно данным работы [228] десорбция водорода из частиц гидроксида металла включает три последовательные стадии: (1) начальная дегазация, в ходе которой водород диффундирует из β фазы (ErH_2) в α фазу (твердый раствор водорода), фазовая граница не двигается, и гидрид не разлагается (процесс длится до достижения критической концентрации β фазы на фазовой границе); (2) разложение гидроксида, в ходе которого гидридное ядро сжимается (процесс длится либо до достижения критической температуры либо до разложения гидроксида); (3) финальная дегазация (исходное распределение водорода определяется предыдущими стадиями), в ходе которой частицы дегазируются путем диффузии.

В работе [226] на примере десорбции водорода из гидроксида эрбия рассмотрено влияние скорости нагрева и температуры десорбции на положение и форму пиков на кривых спектроскопии термической десорбции (см. рис. 60).

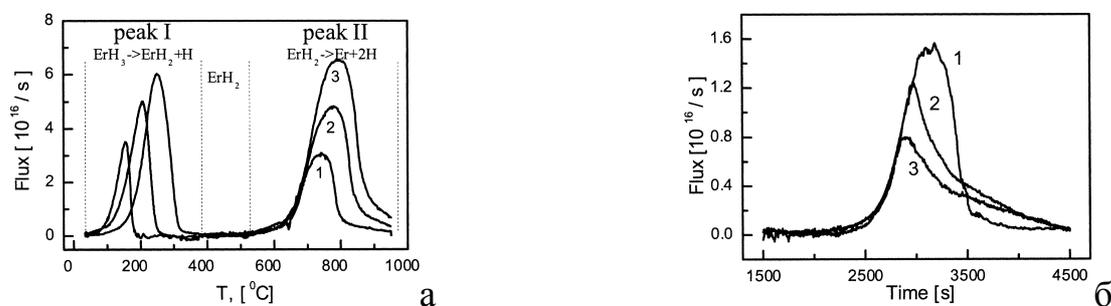


Рис. 60. Кривые термической десорбции водорода при разложении тригидрида эрбия (а) при скоростях нагрева (1) 0.1, (2) 0.2 и (3) 0.3 К/с и (б) при различных конечных температурах (1) 900, (2) 600 и (3) 550°С [226].

Видно, (рис. 60а) что при низких и высоких температурах фазы ведут себя различно при изменении скорости нагрева, что определяет применение различных моделей описания процесса. Пик I смещается в сторону более высоких температур с увеличением скорости нагрева, в то время как пик II

демонстрирует практически совпадающие начальные части при различных скоростях нагрева - отмечается только небольшое смещение максимума.

Десорбция водорода из гидридов РЗМ исследовалась методом хроматографии [227] при температурах от комнатной температуры до 1273 К (рис. 61).

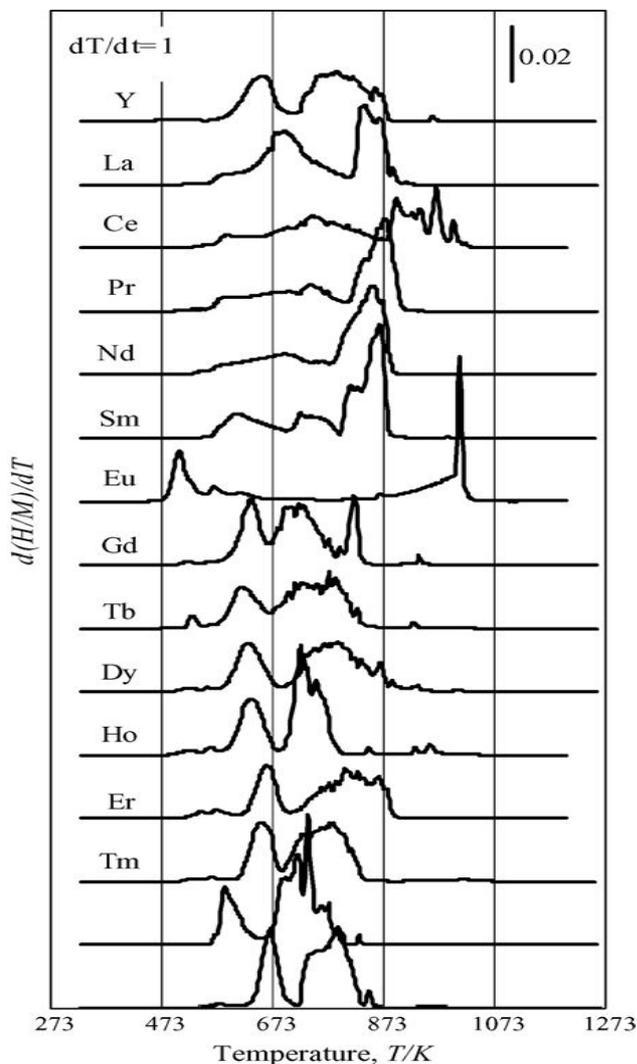


Рис. 61. Десорбция водорода для гидридов РЗМ с увеличением температуры до 1273 К со скоростью 1 К\с [227].

Было установлено наличие 2-х пиков. Первый пик наблюдается при низких температурах 60-700 К; второй пик наблюдается при более высоких температурах 700-900 К; пики разделены и не перекрываются. Причиной разделения пиков называется тип связи водорода и металлов – существование двух типов связи, которые определяют десорбцию водорода

либо при низких температурах, либо при высоких. Кроме того, первый пик может быть двух типов – острый для металлов Y и Tb-Lu и широкий – для La, Ce, Nd, Pr. Сложное десорбционное поведение наблюдается для Sm, Eu, Gd. Молярное соотношение низкотемпературного и высокотемпературного пиков примерно 1 : 2.

Данные по десорбции водорода из гидридов РЗМ и их разложению демонстрируют нерегулярность и несовпадение по температурам (см. данные [225-227]), что вероятно можно объяснить различной чистотой гидрируемых металлов и различными методами, используемыми для исследования. Таким образом, представляет интерес исследование процессов гидрирования РЗМ и разложения гидридов, полученных при использовании металлов с контролируемым содержанием примесей, в частности кислорода.

4.1.3. Существующие разработки магнитов систем R-Fe-B для низких температур

Применение магнитов Nd-Fe-B при азотных и криогенных температурах ограничено наличием спин-переориентационного перехода в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при 135 К [186], приводящего к снижению как остаточной намагниченности, а, следовательно, и магнитной энергии (см. рис. 62 [229]).

Данные о снижении остаточной индукции магнитов при температурах ниже спин-переориентационного перехода представлены в ряде работ [229-231], где показано снижение остаточной индукции как до исходных значений, так и ниже их.

Основой для таких магнитов служит соединение $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В литературе имеются данные о возможности повышения коэрцитивной силы магнитов при замещении неодима празеодимом [232, 233].

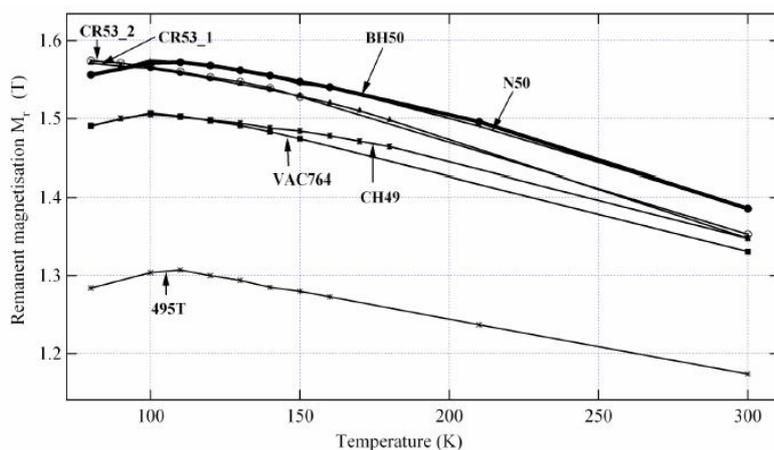


Рис. 62. Вариации остаточной индукции при изменении температуры, полученные из измерений петель гистерезиса (с помощью магнетометра). Исследовались следующие образцы со следующими параметрами при 293 К: **CR53** (Hitachi-Neomax), $B_r = 1.35$ T, $H_{cj} = 1.65$ T; **BH50** (Hitachi-Neomax), $B_r = 1.40$ T, $H_{cj} = 1.39$ T; **CH49** (Hitachi-Neomax), $B_r = 1.39$ T, $H_{cj} = 1.63$ T; **VAC674** (Vacuumschmeltze), $B_r = 1.37$ T, $H_{cj} = 1.63$ T; **495T** (Neorem), $B_r = 1.18$ T, $H_{cj} = 2.81$ T; **N50** (Atlas-Yunshen), $B_r = 1.40$ T, $H_{cj} = 1.138$ T [229].

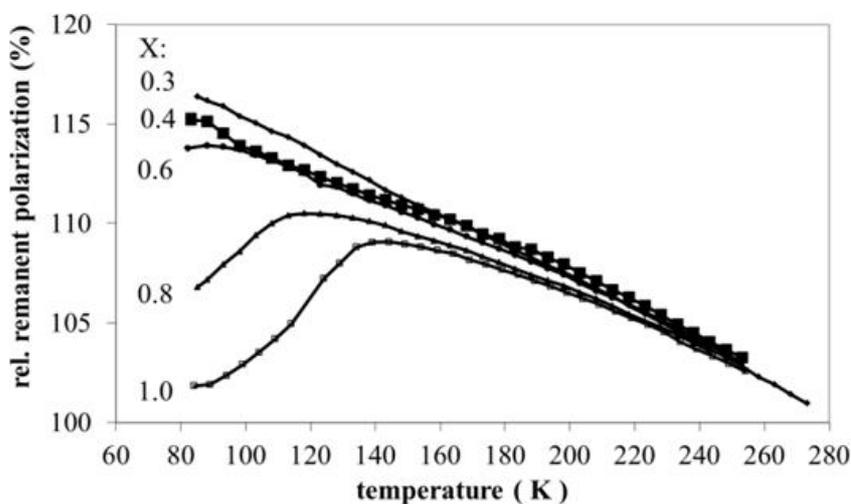


Рис. 63. Относительные изменения поляризации с изменением температуры для магнитов $(Nd_xPr_{1-x})_2Fe_{14}B$ [225 230].

Смысл частичного или полного замещения неодима на празеодим состоит в снижении температуры спин-переориентационного перехода (ниже 77 К) или полного ее исключения в случае соединения $Pr_2Fe_{14}B$. Возможность снижения температуры спин-переориентационного перехода при замещении

неодима празеодимом показана во многих работах (например, [234, 235, 236]) (см. рис. 64, 65), где было исследовано как снижение температуры спин-переориентационного перехода, так и угла спиновой переориентации. Перегибы на кривых на рис. 64а отмечены стрелками и соответствуют спиновой переориентации от одноосной анизотропии к анизотропии типа конуса осей легкого намагничивания.

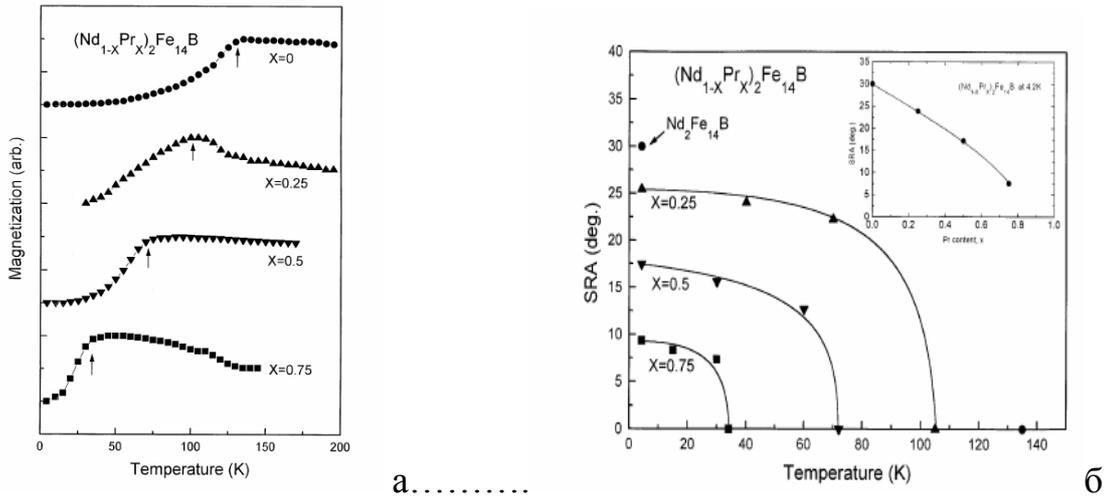


Рис. 64. Температурные зависимости (а) намагниченности (измеренной перпендикулярно оси текстуры в магнитном поле меньше 0.004 Тл) и (б) угла спиновой переориентации для соединений $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [234]. На вставке показана зависимость угла отклонения магнитного момента от оси c от содержания празеодима в соединении.

При замещении неодима на празеодим остальные магнитные характеристики остаются близкими, поскольку поле магнитной анизотропии соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B} - H_a = 90$ кЭ; для соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} - 70$ кЭ; величина B_s для соединений $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B} - 16$ и 15.6 кГс соответственно [186].

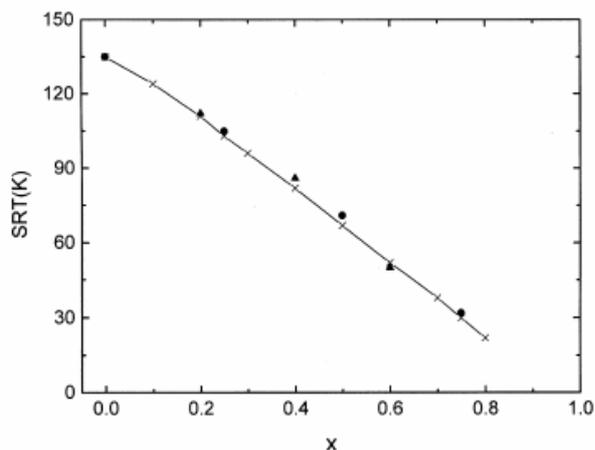


Рис. 65. Зависимость температуры спин-переориентационного перехода в соединениях $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$: расчетные данные показаны кривой с крестиками [236]; экспериментальные данные взяты из работ [234] (кружки) и [235] (треугольники).

Несмотря на актуальность разработки магнитов для низкотемпературных применений [237-242], существует всего несколько предложений, связанных с разработкой таких магнитов. Они были представлены фирмами Hitachi и Vacuumschmelze GmbH ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), в том числе на конференциях по постоянным магнитам [231, 243]. Авторы данных работ предлагают использование магнитного материала на основе соединений $(\text{Pr}_{0.8}\text{Nd}_{0.2})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ соответственно.

Фирмой Vacuumschmelze GmbH&Co разработаны новые магниты на основе соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, как с добавками диспрозия (методом зернограничной диффузии (ЗГД)), так без диспрозия (рис. 66) для криогенных применений [243].

Обычно, диффузионное насыщение постоянных магнитов тяжелыми РЗМ реализуется путем нанесения либо металлов, либо гидридов, либо фторидов на поверхность небольшого магнита (4 x 4 x 4 мм) и последующего отжига в течение нескольких часов в инертной атмосфере. Такой процесс не приводит к однородному распределению локальной коэрцитивности, когда он используется для магнитов толщиной более 5 мм. Для толстых магнитов, глубина проникновения диффундирующего элемента ограничена ~4 мм,

приводя к систематическому падению локальной коэрцитивной силы с увеличением расстояния от поверхности покрытия. Таким образом, основным недостатком магнитов, получаемых по традиционной технологии ЗГД, является ограниченность их размеров 5 x 5 x 5 мм (рис. 67). Магнитные характеристики магнитов представлены в табл. 37.

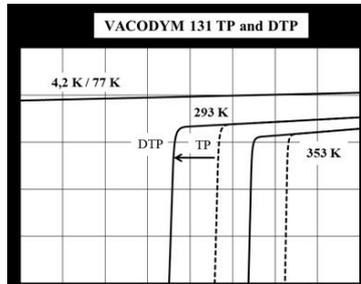


Рис. 66. Магнитные характеристики магнитов PrFeV до и после применения процесса зернограничной диффузии [242].

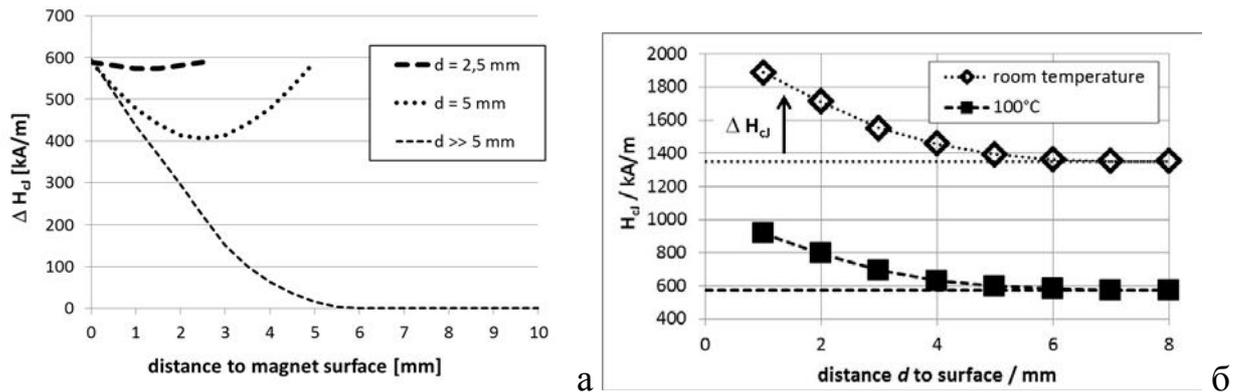


Рис. 67. (а) Увеличение коэрцитивной силы магнита Nd-Fe-B после применения процесса ЗГД в зависимости от расстояния от поверхности магнита (использовалась обработка магнита со всех сторон и с одной стороны). (б) Распределение коэрцитивности для магнита Pr-Fe-B после ЗГД при 100°C в зависимости от расстояния от поверхности, покрытой диспрозием (линия соответствует равномерному распределению без использования ЗГД) [242].

Возможным рынком сбыта разрабатываемых постоянным магнитов могут быть современные криогенные электрические машины [242]. В настоящее время имеются разработки с использованием

высокотемпературных сверхпроводников и постоянных магнитов Nd-Fe-B. Применение ВТСП материалов позволяет резко увеличить мощность известных серий малых (десятки киловатт) машин (гистерезисных и реактивных). Технико-экономический эффект от использования сверхпроводниковых аналогов существующего оборудования при одинаковой электрической проходной мощности выражается в значительном сокращении габаритов и веса при существенном увеличении перегрузочной способности и практически стопроцентном сокращении потерь энергии внутри оборудования.

Программы по разработке двигателей с использованием сверхпроводников финансируются в США (General Electric), Кореи (Doosan Heavy Industries), Японии (IshikawajimaHarima Heavy Industries (IHI), Sumitomo, Fuji Electric, Meidensha, Japan Motor & Generator Co), Германии (Oswald Elektromotoren GmbH, Siemens) и т.д. В России в последние 20 лет проводятся работы по созданию СП генераторов для общепромышленной энергетики и авиации [239].

Таблица 37

Характеристики магнитов VACODYM 131 TP и VACODYM 131 DTP [243]

Характеристика	VACODYM 131 TP	VACODYM 131 DTP
Остаточная индукция B_r , Тл при 293 К	≥ 1.38	≥ 1.38
Коэрцитивная сила H_{cJ} , кА/м при 293 К	≥ 1230	≥ 1640
Остаточная индукция B_r , Тл при 77 К	≥ 1.58	≥ 1.58
Коэрцитивная сила H_{cJ} , кА/м при 77 К	> 3185	> 3185

Разрабатываемые низкотемпературные магнитные материалы могут быть использованы для работы в низкотемпературных ондуляторах, виглерах. и т.д.

4.1.4. Задачи исследования

Ограниченность коэрцитивной силы при комнатной температуре и соответствующий риск частичного размагничивания, когда не применяется охлаждение, позволяют строить надежные прототипы магнитных систем с использованием предлагаемого типа магнитов только для работы при комнатных температурах (и ниже). Как уже отмечалось, самый распространенный прием, использующийся для повышения коэрцитивной силы, определяющей высоко-температурную стабильность этих магнитов, является замена Nd на тяжелый редкоземельный элемент (Dy, Tb). Однако эта замена приводит к снижению намагниченности насыщения, из-за антиферромагнитной связи между Dy(Tb) и Fe и, следовательно, к снижению остаточной намагниченности при одновременном снижении максимального энергетического произведения.

Задачами данного исследования является разработка физико-химических основ технологии получения высококоэрцитивных и высокоэнергетических магнитов с использованием гидридов РЗМ. Предлагаемый нами подход – легирование смесей гидридами РЗМ – позволяет создать наноструктурированное состояние зерен основной магнитной фазы за счет гетерогенного распределения легких и тяжелых РЗМ, входящих в состав материала. Создание такой структуры определяет реализацию дополнительного повышения коэрцитивности магнитотвердых материалов. Данный подход является новым, оригинальным и не рассматривается зарубежными исследователями. При этом размеры изготавливаемых магнитов не ограничены, как в случае магнитов, предлагаемых фирмой Vacuumschmelze GmbH.

При проведении исследования и разработке магнитов системы легирования и способ легирования рассматривается как основные методы, используемого физико-химического подхода при разработке составов сплавов и создании требуемого структурно-фазового состояния магнитных материалов и магнитов.

Для создания магнитных сплавов для магнитов, работающих в условиях низких температур, используется легирование празеодимом. Как было указано выше, эффективное использование (без потери свойств) Nd-Fe-B магнитов при криогенных температурах возможно при температурах $T > \sim 135$ К из-за спин-переориентационного перехода, реализующегося в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Этот переход может быть исключен полностью путем полной замены неодима на празеодим. Температура этого перехода может быть понижена путем частичной замены Nd на Pr (до 50 ат%).

Существующие различия в температурах фазовых превращений, происходящих при кристаллизации соединений, и в протяженности фазовых областей существования промежуточных и основного соединения определяют различия в условиях синтеза и кристаллизации сплавов, спекания и термообработки магнитов. При выборе условий процессов используются тройная фазовая диаграмма системы Pr-Fe-B, ее изотермические и политермические сечения, а также схема реакций, протекающих при кристаллизации сплавов. В ходе работы используется критический анализ имеющихся литературных данных и собственных данных авторов о фазовых равновесиях с целью нахождения оптимальных условий синтеза материала (без примесных фаз, ухудшающих его свойства) и получения магнитов с требуемыми свойствами.

Основная концепция, используемая для решения проблемы, - это технология, которая сочетает в себе бинарный (смесь основного сплава и гидрида тяжелого РЗМ) порошковый процесс и последующую зернограничную диффузии, реализующуюся непосредственно в процессе спекания и определяющую легирование и модификацию, как границ зерен,

так и зерен фазы 2-14-1. Обе процедуры, бинарный порошковый процесс и зернограничная диффузия, как было показано, являются эффективным способом осуществления контроля микроструктуры и фазовых составов зерен основной магнитотвердой фазы, их оптимальной поверхности и богатых Nd границ зерен в материалах Nd-Fe-B. Кроме того, эта технологическая методология предполагает сбалансированное использование редкоземельных элементов, в частности, тяжелых РЗМ в редкоземельных постоянных магнитах. Этот подход соответствует направлению развития технологий будущего, а именно, как в части улучшения эксплуатационных свойств магнитов Nd-Fe-B, так и снижения их стоимости.

Таким образом, целью наших работ была разработка физико-химических основ технологии получения магнитов с высокими гистерезисными характеристиками в широком интервале температур, в том числе при криогенных. Рассматривалась возможность использования единого базового сплава и различных добавок гидридов РЗМ для регулирования гистерезисных характеристик магнитов, предназначенных для различных применений. При этом в качестве базового сплава использовался состав с пониженным содержанием РЗМ, и в частности с оптимальным содержанием празеодима, что позволяло уменьшить его окисление.

4.2. Методы получения и исследования опытных образцов магнитов систем R-Fe-B (R=Nd, Pr, Dy, Tb)

4.2.1. Приготовление опытных образцов

Все образцы магнитов были изготовлены на предприятии АО "Спецмагнит" при участии в.н.с., к.ф.-м.н. А.А. Лукина.

В качестве исходного материала для получения магнитов с добавками гидридов редкоземельных металлов применялся сплав в виде чешуек толщиной 300 мкм, полученный методом strip-casting с использованием промышленной установки в ФГУП ВНИИНМ [244]. Химический состав сплава (в масс. %): Nd-24.0, Pr-6.5, Dy-0.5, В-1.0, Al-0.2, Fe-ост.

Чешуйки были подвергнуты гидридному диспергированию в потоке сухого водорода при 375 К в течение 1 ч с последующей пассивацией порошка в среде газообразного азота. После охлаждения до комнатной температуры полученный порошок сплава был смешан с 2 и 4 мас.% гидрида тербия TbH_{-2} и 2 мас.% гидрида диспрозия DyH_{-2} подвергнут тонкому помолу в вибрационной мельнице в среде изопропилового спирта в течение 40 мин до среднего размера частиц 3 мкм. После прессования в магнитном поле и спекания при $T = 1070^{\circ}C$ (2 ч) образцы имели, соответственно, плотность 7.50 (контрольный образец без добавок гидрида), 7.54 и 7.58×10^{-3} кг/м³ (с 2 и 4 мас.% TbH_{-2} соответственно). Полученные спеченные заготовки были обработаны по режиму: $800^{\circ}C$ (2 ч) + $623^{\circ}C$ (1 ч) + $500^{\circ}C$ (2 ч) с закалкой после каждого температурного цикла в среде газообразного азота.

В качестве исходного материала для получения магнитов для низкотемпературных применений использовался базовый сплав (разработанный в АО «Спецмагнит») состава 23% Nd, 10% Pr, 0.9% Ti, 0.4% Al, 0.2% Cu, 1.3% В (остальное железо), а также сплавы 20% Nd, 13% Pr, 0.9% Ti, 0.4% Al, 0.2% Cu, 1.3% В (остальное железо) и 18% Nd, 15% Pr, 0.9% Ti, 0.4% Al, 0.2% Cu, 1.3% В (остальное железо), составы которых были разработаны в ходе исследований. Исходные сплавы выплавлялись в вакуумной индукционной печи Balzers VSG и затем сливались в медную водоохлаждаемую изложницу (вес слитка ~8 кг). Слитки подвергались водородному охрупчиванию и последующему измельчению в вибрационной мельнице в среде изопропилового спирта. Порошки компактировались при давлении 30 МПа в текстурирующем магнитном поле 1.6 Тл. Заготовки магнитов спекались в вакууме при температурах от 1080 до $1100^{\circ}C$. Для достижения максимальных магнитных характеристик магниты подвергались отжигу при оптимальных условиях, которые для данных магнитов составляют $500^{\circ}C$, 2 ч. Для исследования стабильности свойств магнитов проводились следующие отжиги: $500^{\circ}C$, 2 ч + $475^{\circ}C$, 0,5 ч + $400^{\circ}C$, 20 ч и $500^{\circ}C$, 2 ч + $900^{\circ}C$, 2 ч.

4.2.2. Измерение гистерезисных магнитных свойств

Магнитные свойства магнитов при комнатной температуре были измерены в магнитных полях до 12 МА/м в замкнутой магнитной цепи, используя гистерезисграф MN-50. Образцы магнитов предварительно намагничивались в импульсных магнитных полях до 12 МА/м.

Петли гистерезиса при низких температурах измерялись с использованием оборудования Международной лаборатории высоких полей и низких температур Польской академии наук (г. Вроцлав), в настоящий момент Института низких температур и структурных исследований им. В. Тжебятковского Польской академии наук, – системы для измерения физических свойств PPMS (Quantum Design Inc.) в интервале полей -14 Тл ÷ +14 Тл и температур 1.9 К – 350 К, а также сверхпроводящего магнита Oxford и вибрационного магнетометра в диапазоне магнитных полей до 15 Тл и температур от 1.5 до 300 К.

Термомагнитный анализ образцов постоянных магнитов при низких температурах (измерения температурной зависимости при низких температурах) проводился в малых магнитных полях (100 Э) с использованием сверхпроводящего магнита Oxford и вибрационного магнетометра. Магнитное поле прикладывалось вдоль оси магнитной текстуры образца магнита.

4.2.3. Оптическая и электронная микроскопия

Микроструктура полученных магнитов и химический состав присутствующих фаз были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа EVO 40 (Zeiss), оборудованного приставкой X Flash 1106 SD (Bruker) и оборудования Регионального центра материаловедения и технологии (RMSTC) Технического университета (VSB-TU) г. Остравы (Чехия): автоэмиссионного электронного микроскопа высокого разрешения QUANTA 450 FEG (в режиме дифракции обратно отраженных и вторичных электронов) (electron

backscattered diffraction mode and secondary electron mode), оборудованного приставкой EDX APOLLO X для локального анализа (energy dispersive X-ray microanalysis) с разрешением 1 нм, ASPEX eExplorer сканирующего электронного микроскопа, оборудованного EDX анализатором для точечного, поверхностного анализов и картирования поверхности, детекторами вторичных и обратно отраженных электронов, инверторного оптического металлографического микроскопа Carl Zeiss Axio Observer A1m, использовавшегося для наблюдения микроструктуры магнитов с увеличением до $\times 1000$ (том числе в поляризованном свете), оборудованного пакетом программ AxioVision 4 8 2 для анализа изображений (в том числе для определения размера зерен).

4.2.4. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ образцов магнитов выполнялся с использованием дифрактометра Дифрей 401 (НП ЗАО «Научные приборы», Санкт-Петербург, Россия) и CrK_α излучения и дифрактометра Ultima IV (Rigaku», Japan), оборудованного детектором "D/teX"; использовалось излучение CuK_α (диапазон углов $2\theta = 3-100^\circ$, шаг сканирования 0.001°). Дифрактограммы обрабатывались с использованием программного пакета PowerCell.

Рентгеноструктурный анализ гидрида тербия был выполнен с использованием дифрактометра ДРОН (оборудование НИТУ МИСиС). Данная установка позволяет изучать происходящие структурные превращения при нагреве в вакууме 5×10^{-5} мм рт. ст. до 2500°C (W(Mo) нагреватель). Используемая высоко-температурная приставка предназначена для исследований фазовых переходов различных веществ в интервале температур от комнатной до 1500°C (на воздухе с Pt-Rh нагревателем) и до 2500°C в вакууме (с нагревателями Pt-Rh и W(Mo)). Высокотемпературный блок устанавливается непосредственно на гониометр с большим диапазоном измеряемого угла. Действие его основано на нагреве образца путем

непосредственного контакта с нагревательным элементом. В качестве эталона при юстировке установки использовался Si. Съемка проводится с использованием $\text{Cu K}\alpha$ излучения, в интервале углов $10-100^\circ$, с шагом 0.05° и экспозицией 2 с. Образец нагревается со скоростью 10 К/мин в условиях вакуума 5×10^{-5} торр. В качестве держателя образца используется Pt-Rh лодочка. Дифрактограммы регистрировались при 25, 300, 700, 750, 800, 850, и 25°C , а также после разложения и экспозиции образца на воздухе при 25°C .

4.2.5. Оже-спектроскопия

Распределение элементов в зерне основной фазы 2-14-1 и тройных стыках магнитов, полученных с использованием гидридов РЗМ, исследовалась при комнатной температуре с помощью Оже-спектрометров “PHI-680” (Physical Electronics) и JEOL JAMP 9500F (JEOL Auger Micro Probe). Условия работы установки: энергия первичного пучка $E=1, 10$ кэВ; ток первичного пучка $j= 10$ нА; диаметр первичного пучка $\varnothing= 40$ нм; глубина анализа $t=5-50\text{\AA}$; давление остаточных газов в исследовательской камере $P=1 \cdot 10^{-9}$ Торр; чувствительность к элементам – все элементы, кроме водорода и гелия, предел чувствительности по элементам - 0,3-1,5 ат %. Для очистки поверхности от адсорбированных атомов использовалась ионная пушка и травление ионами Ar^+ при следующих условиях: энергия ионного пучка $E=2$ кэВ - 20 мин и 3 кэВ – 10 мин; угол между поверхностью образца и ионным пучком 30° ; ионный ток $j=1,4$ и 2,6 мкА соответственно; растр 1×1 мм; скорость травления $V=20$ и 40 нм/мин соответственно (по SiO_2).

Расчет концентраций элементов проводился путем анализа возбуждаемых электронным пучком оже-линий элементов. Энергия первичного пучка электронов равнялась 10 кэВ, ток – 10 нА при диаметре зонда 40 нм. Энергетическое разрешение спектрометра $\Delta E/E$ составляло 0,5 %. Запись оже-спектров велась с шагом 1 эВ при времени накопления 20 мс/эВ в режиме счета импульсов $E \times N(E)$. Послойное распыление материала осуществлялось пучком ионов Ar^+ . Энергия пучка ионов Ar^+ ,

разворачиваемого в растр 1×1 мм при угле падения 60° , равнялась 2 и 3 кэВ. Скорость распыления (20 нм/мин для 2 кэВ и 40 нм/мин для 3 кэВ, получено для оксида кремния на кремнии) предполагалась независимой от состава распыляемого материала.

Определение положения пиков элементов на установке электронной оже-спектроскопии “PHI-680” фирмы "Physical Electronics" было выполнено с неопределенностью измерения энергий 0,03 в интервале 0-3200 эВ. Определение относительной концентрации элементов с помощью КОЭЧ было выполнено с неопределенностью не более 20 % для известных КОЭЧ, элементов находящихся в сходном состоянии с эталонным образцом, для редкоземельных элементов концентрация завышена, так как использовались КОЭЧ полученные для эталонных материалов отличных от исследуемого. Для элементов находящихся в различных условиях с эталонным образцом поправочный коэффициент может изменяться от 0,3 до 8.

Использовался также Оже-микроанализатор фирмы JEOL JAMP 9500F (JEOL Auger Micro Probe) с термополевым катодом. Прибор сочетает в себе свойства высокоточного Оже-анализатора с энергетическим разрешением ($\Delta E/E=0.05\%$) и хорошего растрового электронного микроскопа с разрешением во вторичных электронах не хуже 3 нм на 24-миллиметровом рабочем отрезке.

Электронно-оптическая система данного прибора, позволяет значительно повысить пространственное решение и получать электронный зонд с минимальным диаметром 3 нм (в режиме вторичной электронной эмиссии) и 8 нм (в режиме Оже-анализа). Оже-микрозонд JAMP 9500F оборудован энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA PentaFETx3 (Oxford Instruments, Великобритания) и микрофокусной рентгеновской трубкой с капиллярной оптикой μ IFG iMOXS (Institute for Scientific Instruments, Германия). JAMP-9500F позволяет проводить исследование изображения поверхности образца с высоким

пространственным разрешением, используя режим вторичных электронов, картирование распределения элементного и химического состава в Оже-электронах и анализировать профиль концентрации вдоль выбранной линии (линейный профиль). Давление в камере при исследовании менее 5×10^{-8} Па; минимальный диаметр рентгеновского пучка – 120 мкм.

Исследования проводились при энергии электронного зонда 10 кэВ, токе зонда 0.2 мкА, увеличении до 60 000 крат. Снимались изображения: спектры, профилирование по глубине, картирование в Оже-электронах (без углеродной контаминации), изображение во вторичных электронах.

4.2.6. Мессбауэровская спектроскопия

Традиционные Мессбауэровские исследования исходного сплава strip-casting состава Nd-24.0, Pr-6.5, Dy-0.5, В-1.0, Al-0.2, Fe-ост., использованного для получения магнита с добавкой 4 мас. % гидрида тербия TbH₂ к порошковой смеси, были выполнены при комнатной температуре с использованием изотопа ⁵⁷Fe и источника ⁵⁷Co в матрице Rh. Спектры обрабатывались с использованием программного пакета UNIVEM.

4.2.7. Дифференциальный термический анализ

Дифференциальный термический анализ процесса разложения гидридов РЗМ был выполнен с использованием установок SETARAM TAG 24 и Setsys 1750 (с использованием оборудования Регионального центра материаловедения и технологии (RMSTC) Технического университета (VSB-TU) г. Остравы (Чехия)).

4.2.8. Исследование кинетики выделения молекулярного водорода из гидридов РЗМ с использованием масс-спектрометра MS-200

Исследования были выполнены совместно к.т.н. С.В. Петровым с использованием методики, разработанной в МИЭМ. В работе

использовался стандартный газовый масс-спектрометр МС-200, дополнительно оснащенный испарительной приставкой для работы в интервале температуры от 20 до 1000°С, давление остаточных газов в холодной системе составляло $5 \cdot 10^{-5}$ Па, рис. 68.

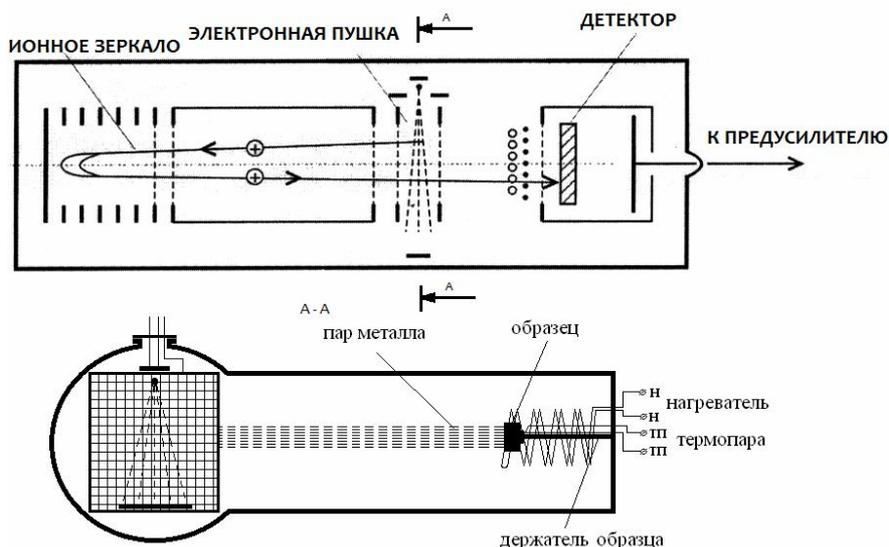


Рис. 68. Схема времяпролетного масс-спектрометра с испарительной приставкой.

Газовый времяпролетный масс-спектрометр позволяет определять газовые десорбционные потоки в интервале масс от 1 до 200 а.е.м.

Ионизация пара или газа производится методом электронного удара с энергией электронов 70 эВ. Определение масс производится по времени пролета ионизированных частиц в трубе пролета с ионным отражающим зеркалом для улучшения разрешающей способности за счет увеличения длины пролета. Отраженные ионным зеркалом ионы попадают на детектор и регистрируются на экране персонального компьютера. Для нагрева образца используется термополевая приставка с нагревателем, термопарой, держателем образца. Определение испарения или газоотделения экспериментального образца проводится при нагревании по программе, которая задается процессорным регулятором температуры.

Результатом масс-спектрометрических измерений является изотопный анализ компонентов при испарении материала (см. разрез по А-А).

4.3. Экспериментальная часть

4.3.1. Синтез гидридов редкоземельных металлов

Нами обрабатывались режимы гидрирования РЗМ с использованием дистиллированных металлов, в частности дистиллированного тербия, диспрозия и неодима, в последствии наводороживаемых до составов $RH_{\sim 2}$, которые использовались в качестве добавок при изготовлении спеченных магнитов систем R-Fe-B для улучшения их гистерезисных свойств и ресурсосберегающего расходования дефицитных тяжелых РЗМ.

Наводороживались дистиллированные металлы в виде друз со структурой, показанной на рис. 69 и состоящей из мелких (наноразмерных) зерен, организованных в волокна, направление которых совпадает с направлением теплоотвода при осаждении дистиллированного металла.

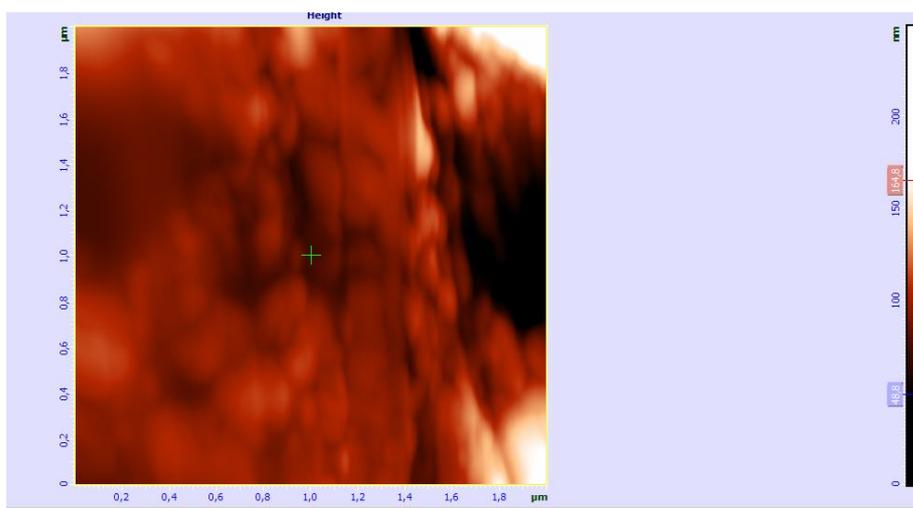


Рис. 69. Структура дистиллята тербия (изображение получено методом атомно-силовой микроскопии).

В результате дистилляции общее содержание примесей снижается с 0.88845 до 0.0237 мас.%, т. е., более чем на порядок, в основном за счет снижения содержания газообразующих примесей; содержание основного компонента повышается с 99.1115 до 99.976 мас.% (см. Главу 1). Использовался дистиллированный тербий для того, чтобы снизить

вероятность загрязнения материала магнита кислородом при добавлении гидрида к порошку основного сплава в процессе тонкого помола.

Дистиллированные металлы были подвергнуты наводороживанию (в Институте низких температур и структурных исследований Польской академии наук, г. Вроцлав) путем прямой реакции газообразного водорода с металлом, осуществляемой в стеклянном аппарате Сивертса. Металлы наводороживались чистым водородом при давлении 0.1 МПа, получаемом при разложении гидрида титана.

Были приготовлены как дигидрид TbH_2 , так и тригидрид TbH_3 тербия. Для дегазации и активации металл нагревали до $500^\circ C$ и выдерживали в течение 2 ч. При этой температуре подавался водород и после 0.5 часовой выдержки температура поднималась до $600^\circ C$, и система выдерживалась в течение 10 ч. Охлаждение образца до комнатной температуры проводилось в печи в течение 10 ч, что обеспечивало гомогенизацию водорода в образце. Избыточное давление водорода не использовалось. Состав получаемых образцов рассчитывался (с точность до ± 0.02 н/ф.ед.) по изменению давления водорода в реакционной камере после завершения реакции. Были синтезированы гидриды составов $TbH_{2.109}$, $TbH_{2.09}$, $TbH_{1.919}$, $TbH_{1.995}$.

В дальнейшем для получения три гидрида тербия реакционный объем заполнялся водородом при комнатной температуре, нагревался до $500^\circ C$, выдерживался в течение 24 ч и затем охлаждался до комнатной температуры в течение 24 ч (для гомогенизации образца по содержанию водорода). Полученные составы соответствовали $TbH_{2.93}$, $TbH_{2.53}$, $TbH_{2.986}$, $TbH_{2.88}$, $TbH_{3.13}$. Последующая десорбция водорода до состава TbH_{-2} осуществлялась при выдержке при $500^\circ C$ 3 ч и затем нагреве до $600^\circ C$ и охлаждении в печи 10 ч. Десорбция водорода начиналась при $200^\circ C$. Полученные конечные составы $TbH_{1.97}$, $TbH_{1.94}$, $TbH_{1.992}$, т.е., соответствовали TbH_{-2} или TbH_{2-x} .

Были отработаны режимы синтеза гидридов неодима и диспрозия. Состав $DyH_{2.02}$ был получен при выдержке в атмосфере водорода (после активации металла при $500^\circ C$ в течение 1 ч) в течение 10 ч и

гомогенизирующем охлаждении в течение 24 ч. Гидрирование неодима до состава $\text{NdH}_{1.2}$ осуществлялось (после 1-ч активации при 400°C) при 500°C в течение 5 ч. Был также отработан процесс гидрирования сплава $\text{Dy}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}$. Полученный состав соответствовал $(\text{Dy}, \text{Nd})\text{H}_{2.25}$.

Все синтезированные гидриды были хрупкими.

4.3.2. Исследование процесса разложения гидридов РЗМ

4.3.2.1. Исследование процесса разложение гидрида РЗМ с использованием масс-спектрометра MS-200 на примере $\text{TbH}_{1.999}$

Кинетика выделения молекулярного водорода из гидрида тербия была изучена с использованием стандартного масс-спектрометра MS-200, оборудованного испарительной приставкой. При термообработке (см. рис. 70) образца гидрида тербия $\text{TbH}_{1.999}$ в газовой фазе обнаружен молекулярный водород. Зависимость потока водорода в процентах от общего давления в системе представлена на рис. 71. Для перевода размерности в процентах в размерность массы образец взвешивался дважды: до и после нагрева. Уменьшение массы образца составило $7 \cdot 10^{-5}$ г. Масса десорбировавшегося водорода задавала масштаб по оси ординат. Для получения зависимости изменения массы от температуры было проведено интегрирование, результат на рис. 72. По данным рис. 71, было проведено дифференцирование для получения размерности потока $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, рис. 73.

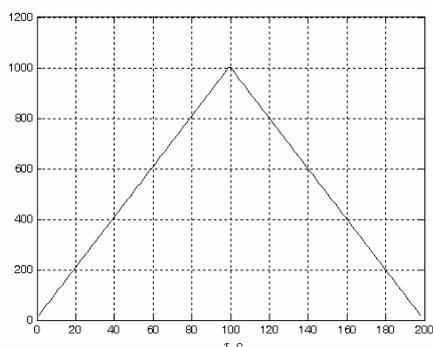


Рис.70. График термообработки, нагрет до 1000°C со скоростью $10^\circ/\text{мин}$.

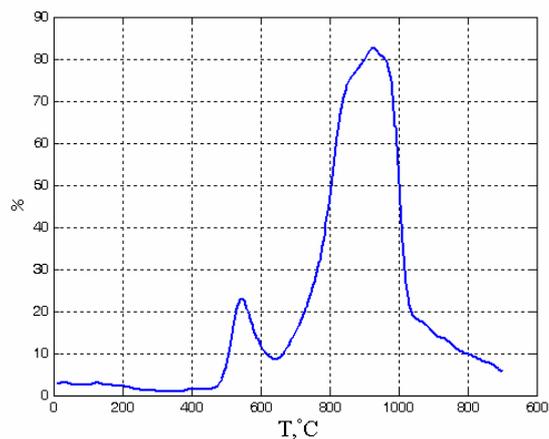


Рис. 71. Кривая десорбции молекулярного водорода в процентах от общего давления в реакционном объеме.

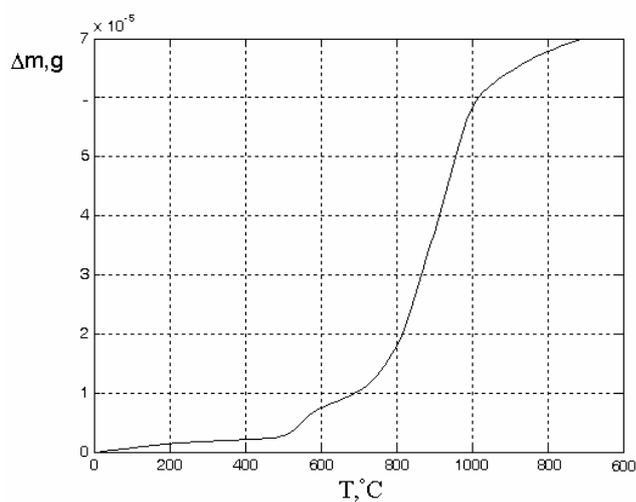


Рис. 72. Кривая изменения массы водорода в газовой фазе.

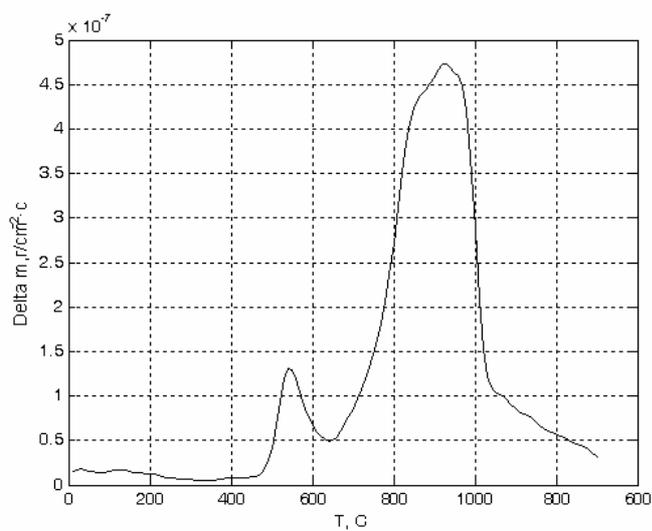


Рис. 73. Плотность потока десорбции водорода при нагреве и последующем охлаждении, определенная из данных рисунка 72.

Максимальное выделение водорода достигается при $\sim 900^\circ\text{C}$ (рис. 73). Как видно, пик при этой температуре состоит из двух наложенных пиков, соответствующих разложению соединения TbH_2 и твердого раствора водорода в тербии [245]. На основании этих данных мы можем рекомендовать выдержку образцов при температуре выше 1000°C в течение не менее 1 ч для полного удаления водорода. Низкотемпературный пик на кривой десорбции водорода связан с разложением соединения TbH_3 , которое может присутствовать в образце в небольших количествах, поскольку был рассчитан средний состав гидрида TbH_2 , и реально могут существовать области соединений TbH_3 and TbH_{2-x} .

Видно, фазовый состав образца после нагрева в вакууме до 850°C , охлаждения в вакууме и последующей выдержки на воздухе характеризуется присутствием значительного количества оксида Tb_2O_3 . Этот факт свидетельствует о высокой активности порошка в отношении кислорода. Таким образом, после разложения порошок тербия не может храниться на воздухе, поскольку в последствии может стать источником значительного содержания кислорода при использовании в порошковых смесях для магнитов Nd-Fe-B. Однако такая реакционная способность порошка может быть полезной в смесях для спеченных магнитов, поскольку будет способствовать связыванию избыточного кислорода, всегда сопровождающего процесс изготовления постоянных магнитов.

Нами была изучена кинетика окисления порошка после его высокотемпературного разложения. Разложение TbH_2 проводилось в процессе нагрева со скоростью 10 К/мин в условиях высокого вакуума 1.33×10^{-5} Па (см. рис. 74). Даже в условиях столь высокого вакуума заметен привес образца на финальной стадии нагрева (нагрев выше 850°C). На рис. 75 показано изменение веса образца после его нагрева в высоком вакууме и последующей экспозиции на воздухе. Следует отметить, что исходный гидрид стабилен на воздухе и не показывал привеса в течение длительного времени. После нагрева и десорбции поверхность становится более развитой,

активной и чувствительной в отношении водорода. Таким образом, образец активно реагирует с остаточными газами в камере с образованием оксида тербия.

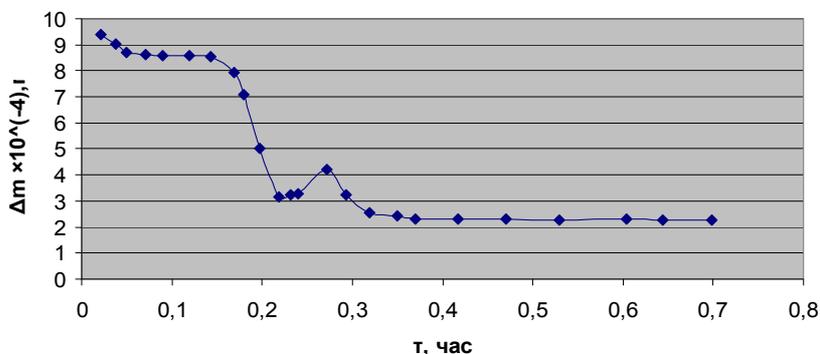


Рис. 74. ТГА кривая разложения образца тербия в условиях высокого вакуума при нагреве со скоростью 10 К/мин.

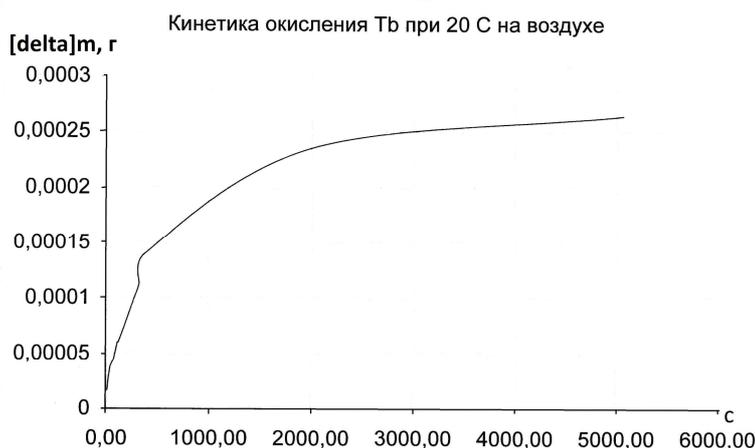


Рис. 75. Кинетика окисления (в координатах привес (г) - время (с)) порошкового образца Tb-N на воздухе после нагрева в условиях высоко вакуума (рис. 74).

4.3.2.2. Исследование процесса разложение гидридов тербия, диспрозия, неодима и сплава $Du_{0,5}Nd_{0,5}$ методами ДТА и ТГА

Разложение гидроксида тербия состава $TbH_{2,93}$ было изучено методами ДТА и ТГА с использованием установки для дифференциально-термического анализа Setaram TAG-24 (см. рис. 76). На рис. 76 показаны ДТА и ТГА кривые нагрева образца дигидрида тербия. Видно, что интенсивное

выделение водорода (потеря массы образца) наблюдается после 800°C, что совпадает с данными, полученными при использовании масс-спектрометра, оснащенного испарительной приставкой.

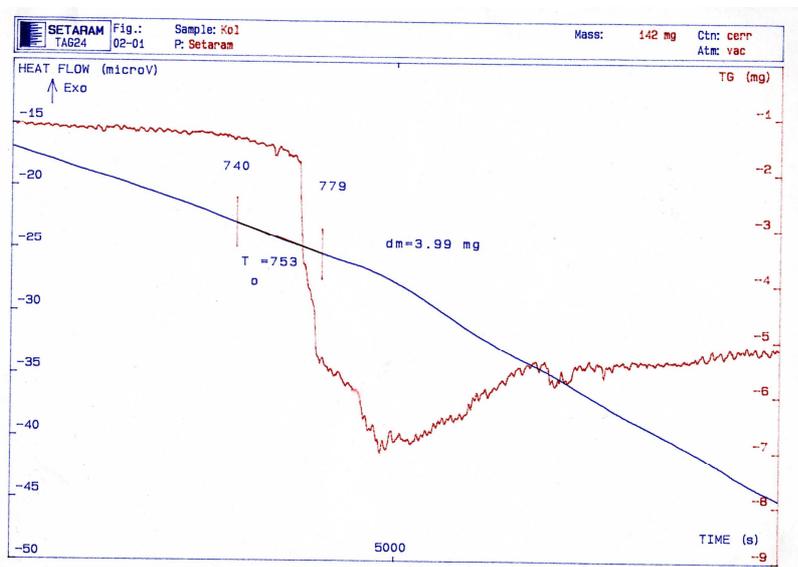
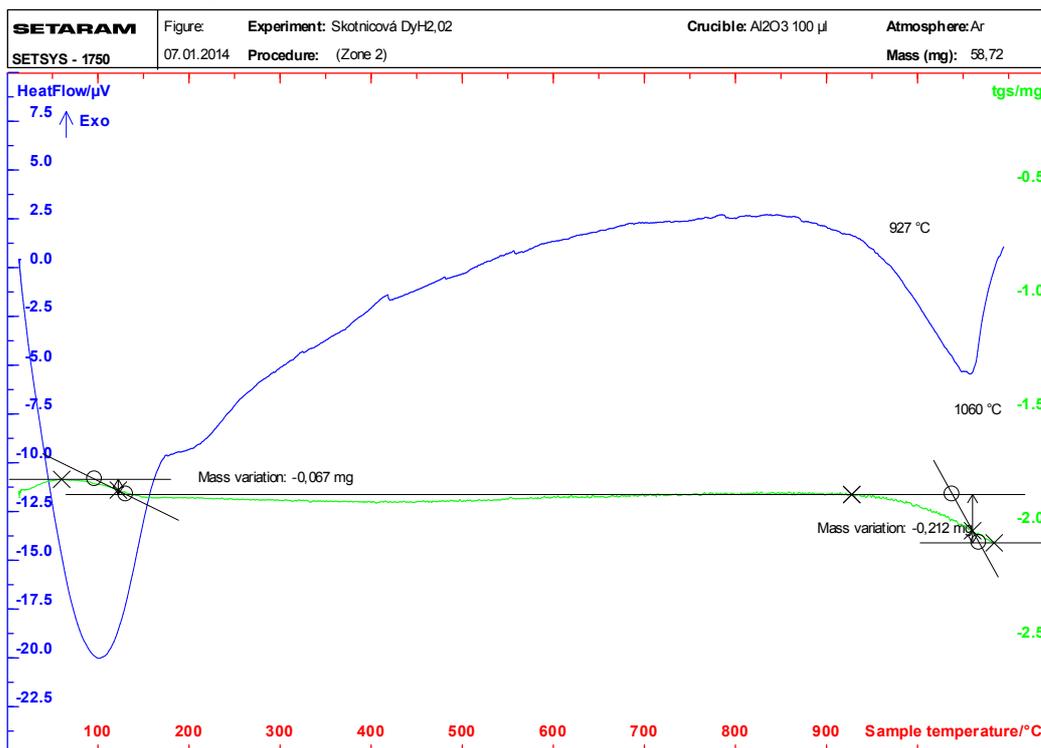


Рис. 76. ДТА и ТГА кривые, снятые при нагреве образца гидрида тербия $TbH_{2.93}$ в условиях постоянной откачки вакуумной камеры.

Согласно данным рис. 77 выделение водорода из гидрида диспрозия происходит при 100°C (выделение адсорбированного водорода) и ~980°C (начало разложения гидрида соответствует ~930°C) - предполагаемая температура разложения дигидрида диспрозия, что не совпадает с данными работы [227], согласно которым разложение DyH_2 происходит при температурах до 500°C. Согласно данным [246] разложение тригидрида диспрозия происходит при 354°C, дигидрид диспрозия разлагается при 984°C, что совпадает с нашими данными. Существует вероятность присутствия некоторого количества DyH_3 в нашем образце (потеря массы при ~400°C). Согласно данным [227] разложение гидрида тербия происходит так же до 500°C, что также не совпадает с нашими данными, полученными при использовании 2-х различных методов – термогравиметрии (и ДТА) и спектроскопии.

DyH_{2.02}, 10 °C/мин., Ar бN, тигель из оксида алюминия, **нагрев**, 58,72 мг, ДТА/TG, образец - порошок



DyH_{2.02}, 10 °C/мин, Ar бN, тигель из оксида алюминия, **охлаждение**, 58,72 мг, ДТА/TG, образец - порошок

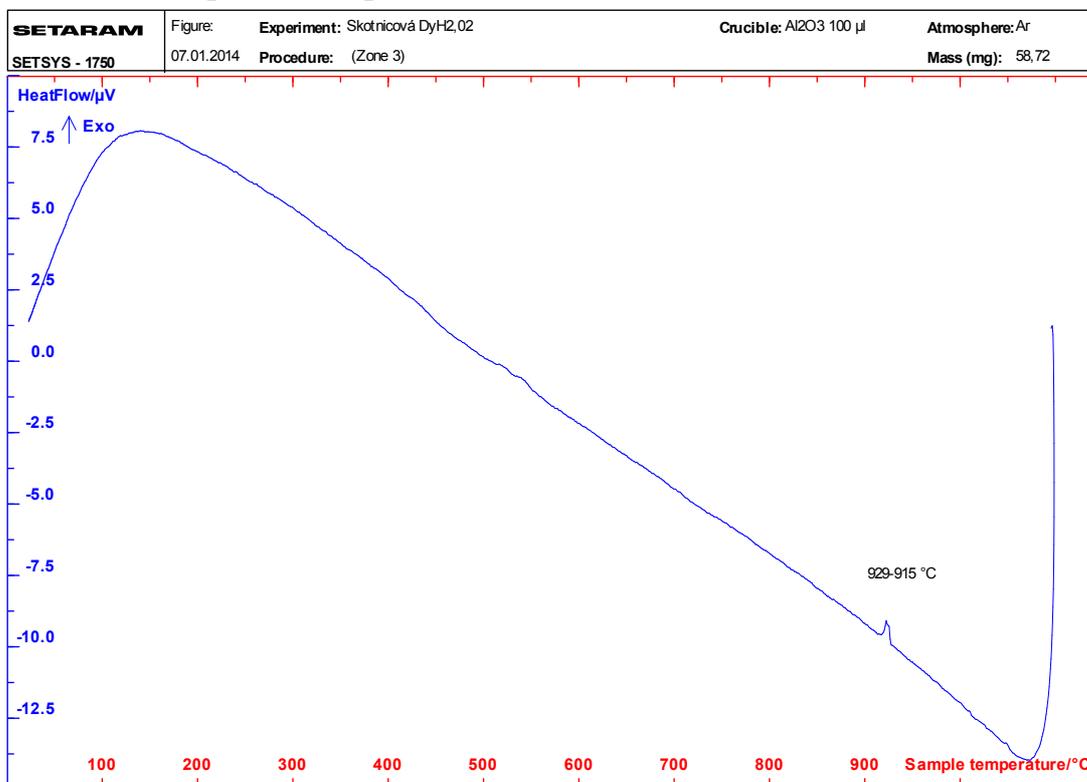
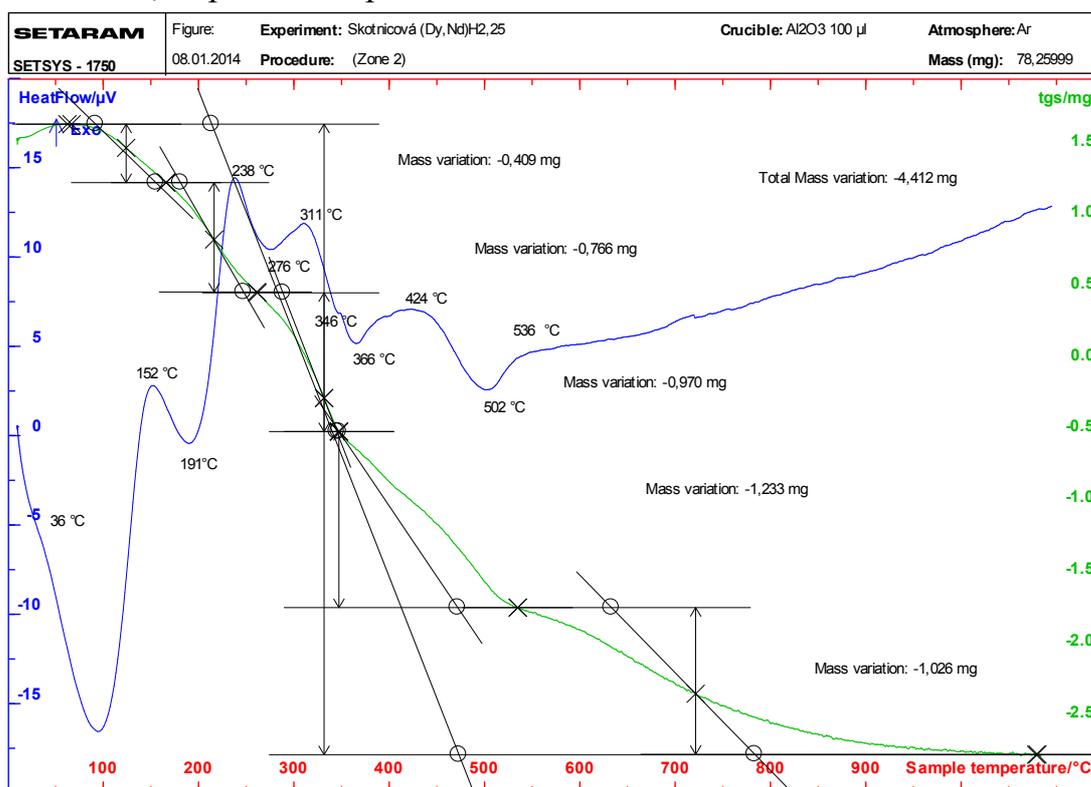


Рис. 77. Данные ДТА процесса разложения гидрида диспрозия DyH_{2.02} при нагреве и охлаждении со скоростью 10 К/мин.

(DyNd)_{2,25}, 10 °C/мин, Ar 6N, тигель из оксида алюминия, **нагрев**, 78,26 мг, ДТА/ТГ, образец - порошок



(DyNd)_{2,25}, 10 °C/мин, Ar 6N, тигель из оксида алюминия, **охлаждение**, 78,26 мг, ДТА/ТГ, образец - порошок

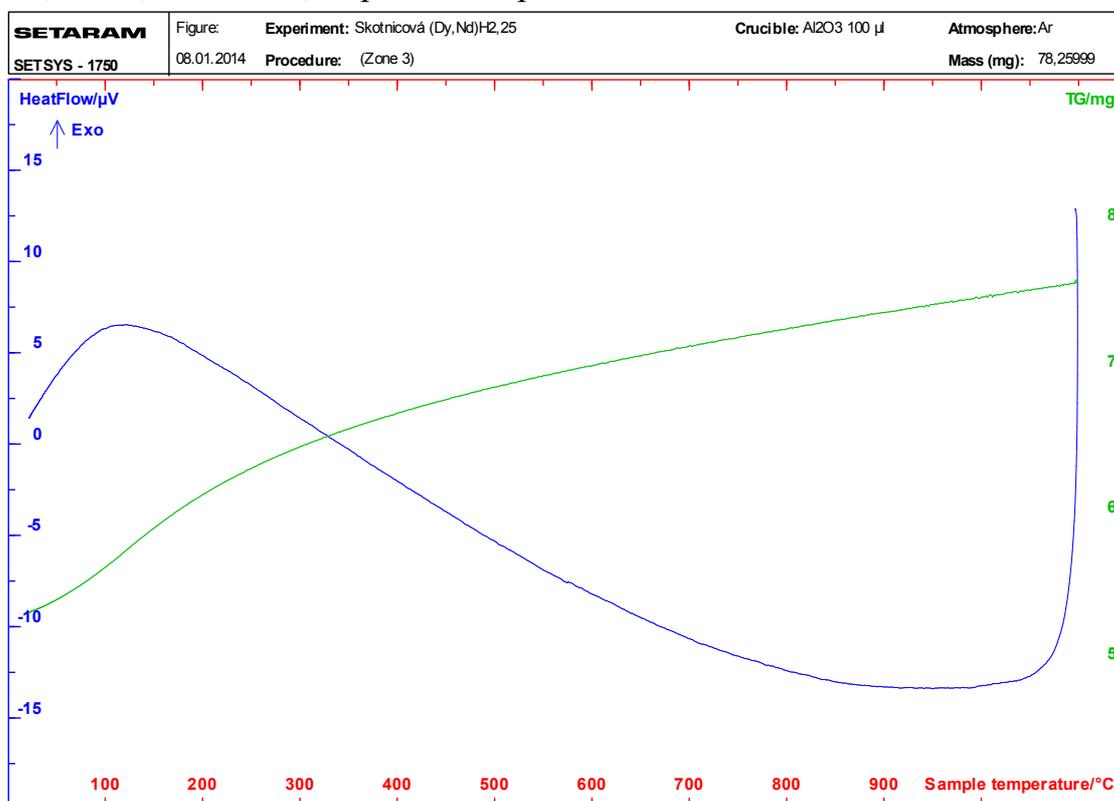
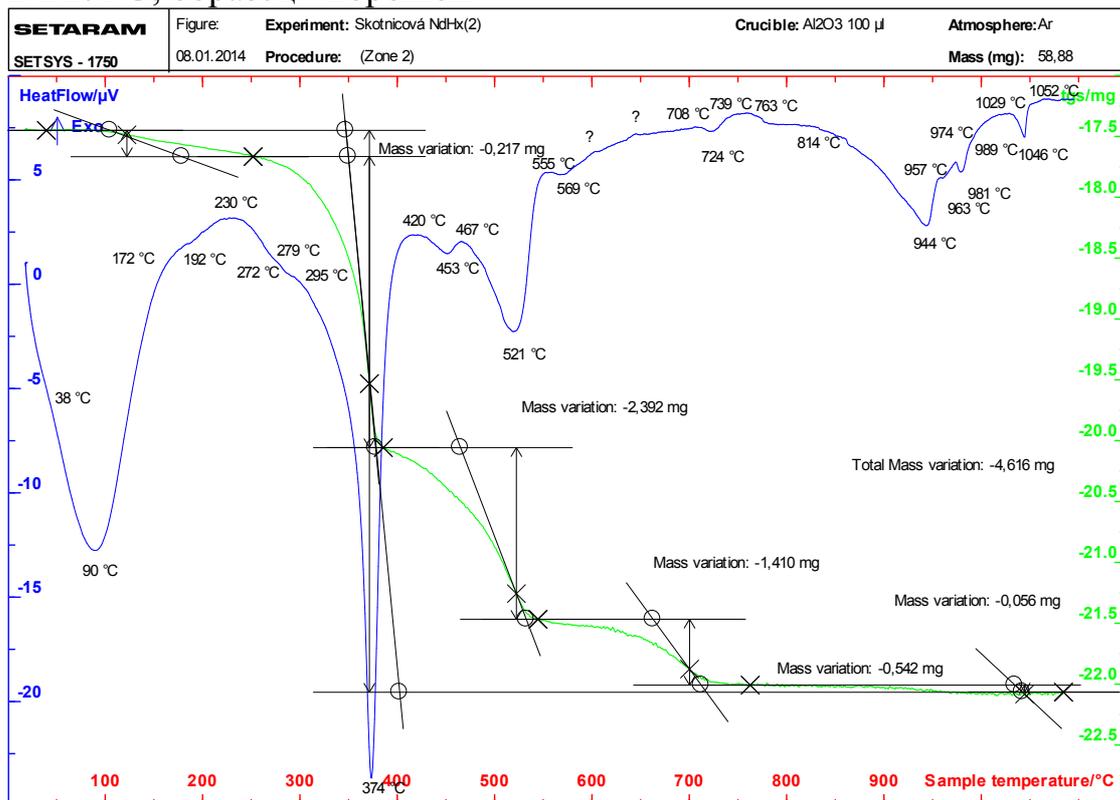


Рис. 78. Данные ДТА процесса разложения гидрида диспрозия (Nd_{0,5}Dy_{0,5})H_{2,25} при нагреве и охлаждении со скоростью 10 К/мин.

NdH_2 , 10 °C/мин, Ar 6N, тигель из оксида алюминия, **нагрев**, 58,88 мг, ДТА/TG, образец - порошок



NdH_2 , 10 °C/мин, Ar 6N, тигель из оксида алюминия, **охлаждение**, 58,88 мг, ДТА/TG, образец - порошок

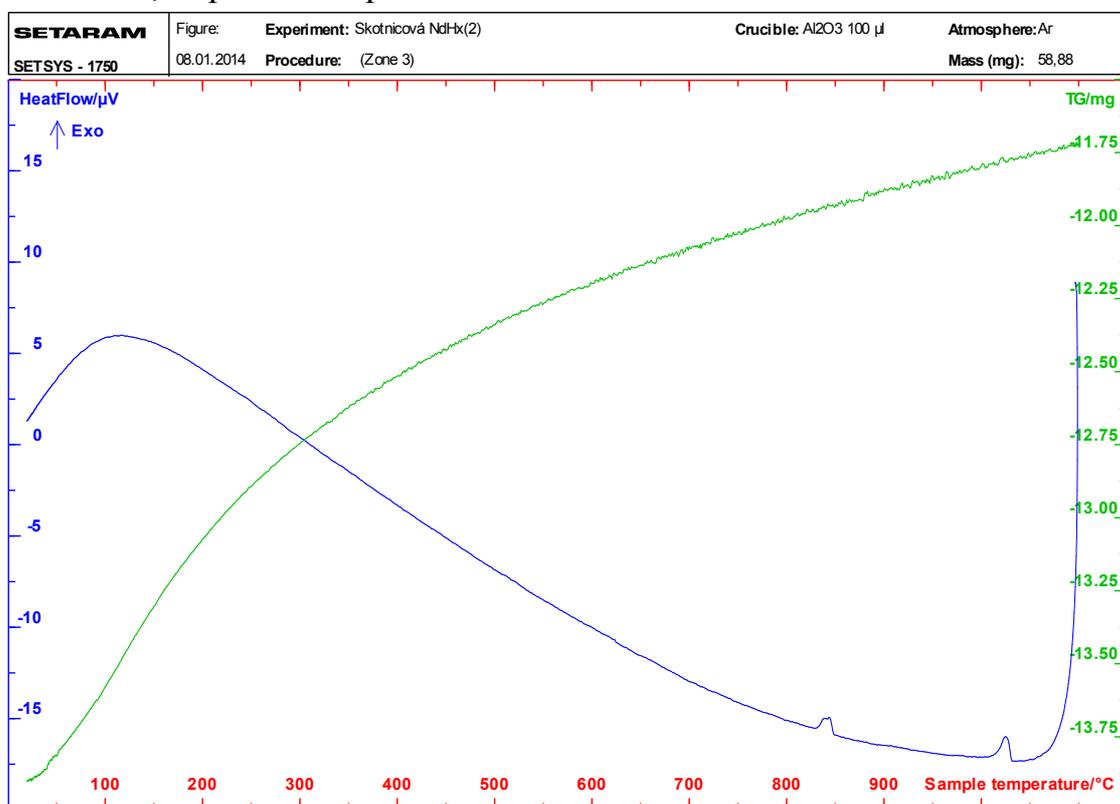


Рис. 79. Данные ДТА процесса разложения гидрида диспрозия NdH_2 при нагреве и охлаждении со скоростью 10 К/мин.

Однако наши данные по разложению гидрида тербия ближе к данным работы [226], полученным для гидрида эрбия, что позволяет сделать заключение о большей надежности наших данных, исходя из схожести металлов иттриевой подгруппы. Таким образом, данные работы [227] ненадежны.

Анализ данных по разложению гидридов неодима и сплава $Dy_{0.5}Nd_{0.5}$ (рис. 79 и 78 соответственно) показывает, что разложение в основном завершается до $520^{\circ}C$ и последняя порция водорода уходит в области $950^{\circ}C$ соответственно.

Для уточнения наших данных по разложению гидрида тербия, этот процесс был исследован методом высокотемпературного рентгеновского дифракционного анализа.

4.3.2.3. Исследование разложения гидрида тербия методом высокотемпературного рентгеновского дифракционного анализа

Структурные превращения, происходящие в процессе разложения TbH_2 , были изучены методом высокотемпературного рентгеновского анализа (рис. 80-82). Поскольку существенного отличия в дифрактограммах, снятых при 750 , 800 и $850^{\circ}C$ нет, показаны данные для $850^{\circ}C$ (рис. 80). Видно, что после нагрева до $850^{\circ}C$ даже в условиях высоко вакуума (5×10^{-5} мм рт. ст.), происходит образование оксида тербия наряду с присутствующим обедненным водородом гидридом тербия. Высокая химическая активность порошка, образующегося при разложении TbH_2 , продемонстрирована данными табл. 38 и рис. 80б, где показана дифрактограмма образца после его экспозиции на воздухе.

Четко видно температурное смещение рефлексов образца и подложки. Параметр решетки не будет соответствовать истинным значениям параметра образца. Смещение в сторону малых углов соответствует увеличению параметра решетки. Это происходит по двум причинам: (1) тепловое расширение кристаллической решетки и (2) держатель образца является

одновременно нагревателем. При высоких температурах держатель расширяется и прогибается, что способствует сдвигу рефлексов в сторону малых углов.

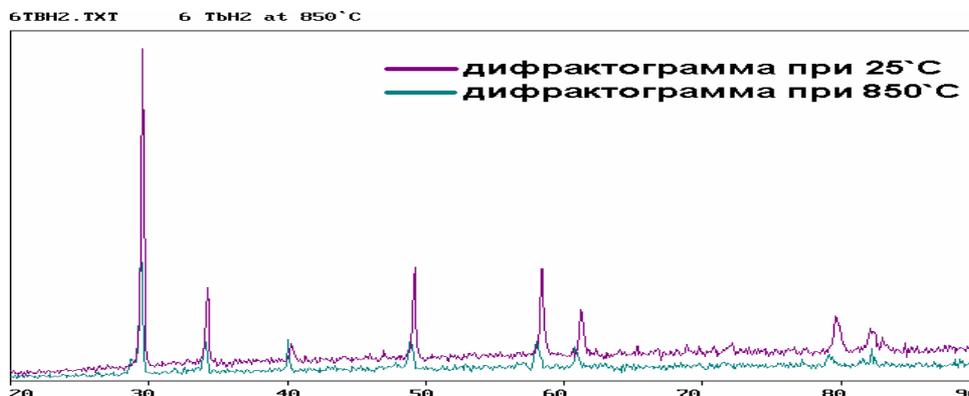


Рис. 80. Дифрактограммы исходного гидрида тербия TbH₂ при 25°C и этого же образца при 850°C.

При наложении спектров исходного образца и после ВТР (высокотемпературных рентгеновских) исследований при комнатных температурах смещение рефлексов не наблюдается, но видны рефлексы образовавшейся фазы (рис. 81).

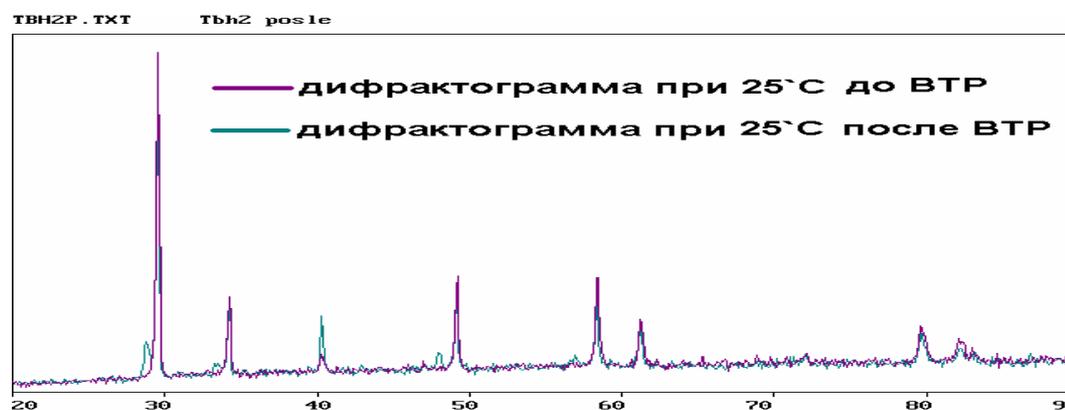


Рис. 81. Дифрактограммы исходного гидрида тербия TbH₂ при 25°C и этого же образца после нагрева до 850°C и охлаждения до 25°C.

Дифрактограммы образца после нагрева до 850° с наложенными штрих-диаграммами образовавшихся фаз показаны на рис. 82 (а-з).

Таблица 38

Фазовый состав и параметры решетки фаз, присутствующих в образце после разложения в процессе нагрева и последующей экспозиции на воздухе

Фаза	Объемная доля, об. %	Массовая доля, мас. %	Параметр решетки, Å
TbH ₂	29.2 ± 0.2	27.5 ± 0.2	$a = 5.24947 \pm 0.00018$
Tb	24.3 ± 1.3	25.5 ± 1.3	$a = 3.60531 \pm 0.00016$ $c = 5.69714 \pm 0.00048$
Tb ₂ O ₃	38.6 ± 0.3	38.8 ± 0.3	$a = 10.72933 \pm 0.00042$
Tb ₅ H	7.8 ± 1.3	8.2 ± 1.3 (твердый раствор водорода)	$a = 3.62006 \pm 0.00044$ $c = 5.69879 \pm 0.00076$

Рассчитанные диаметры блока для фаз TbH₂, Tb, Tb₂O₃ и Tb₅H составляют 533.0 ± 6.8 , 586.9 ± 14.7 , 372.0 ± 5.2 и 516.9 ± 30.1 Å, соответственно.

Параметры решетки фазы TbH₂ при различных температурах определялись, но они имеют некорректные значения, так как при разных температурах у материалов свой коэффициент теплового расширения. Это вносит ошибки в измерения структурных параметров.

Как видно, фазовый состав образца после высокотемпературного разложения и экспозиции на воздухе характеризуется присутствием значительного количества оксида Tb₂O₃. Этот факт показывает, что полученный порошок тербия после даже непродолжительной экспозиции на воздухе может быть источником загрязнения магнитов кислородом.

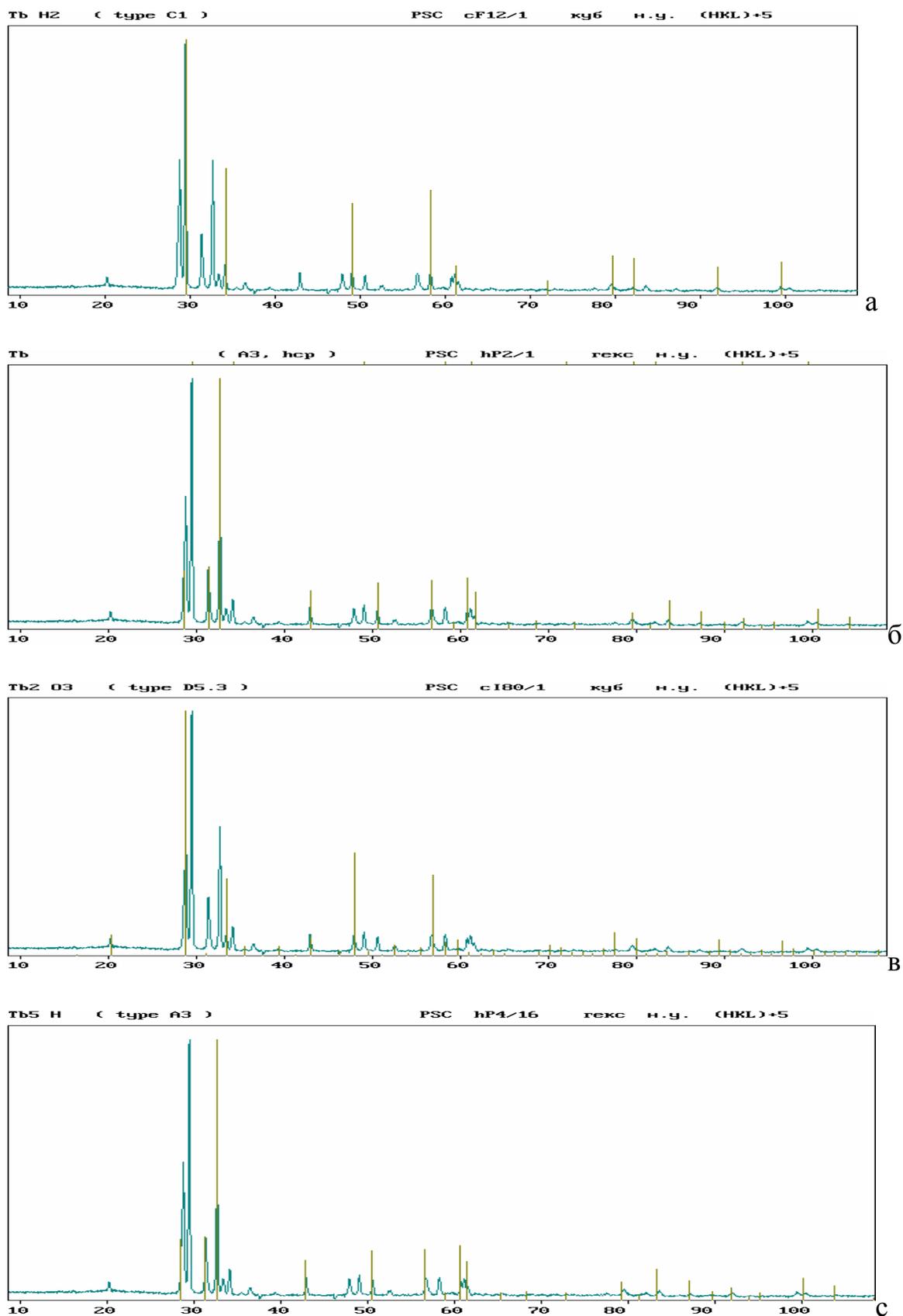


Рис. 82. Дифрактограммы образца TbH₂ после нагрева до 850°C с наложенными штрих-диаграммами фаз: (а) TbH₂, (б) Tb, (в) Tb₂O₃ и (г) Tb₅H (твёрдый раствор водорода в тербии).

Таким образом, сохранение чистоты гидроксида при его использовании в качестве добавки к порошковым смесям в процессе производства спеченных магнитов является его существенным физико-химическим и технологическими аспектом.

4.3.3. Исследование влияния содержания кислорода и форм его присутствия на гистерезисные свойства магнитов Nd-Fe-B

С использованием оригинальной методики фракционного газового анализа были установлены и проанализированы корреляции между магнитными свойствами магнитов системы Nd-Fe-B и содержанием кислорода и формами его присутствия в них [247-251] с использованием магнитов, полученных на предприятии АО "НПО Магнетон".

Известно, что кислород в значительной степени влияет на магнитные свойства сплавов $Nd_2Fe_{14}B$ [252, 253]. Поэтому контроль содержания кислорода как в шихтовых материалах, так и в готовом продукте является неотъемлемой операцией при производстве магнитов. На основе промышленных экспериментов было показано, что получение в готовом продукте сверхнизких концентраций кислорода является обязательным условием при производстве магнитов высших марок [254].

Общее содержание кислорода в объеме материала складывается из суммы кислорода оксидных фаз. При этом в зависимости от количества, соотношения и расположения оксидных фаз их влияние на магнитные свойства будет различным.

Так, дисперсные оксиды Nd_2O_3 , находящиеся в обогащенной неодимом фазе, снижают коэрцитивную силу сплавов $Nd_2Fe_{14}B$, то е соединения $Nd_xFe_yO_z$, присутствующие в промежуточной кристаллической фазе в $NdFeB$, приводят к ее существенному увеличению [255]. В связи с этим определение форм присутствия кислорода в сплавах $Nd_2Fe_{14}B$ является существенным при прогнозировании свойств постоянных магнитов. Нами были исследованы

гистерезисные свойства постоянных магнитов при одновременном контроле форм присутствия кислорода в них.

Была использована методика фракционного газового анализа (ФГА) Фракционный газовый анализ представляет собой модификацию метода восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа при заданной линейной скорости нагрева образца. Метод анализа основан на различии температурных зависимостей термодинамической прочности оксидов, в которых находится основная часть связанного в металле кислорода [256]. Таким образом, задавая режимы монотонного нагрева образца в графитовом тигле анализатора, получают эвалограмму газовой выделения кислорода в виде CO. Эвалограмма представляет спектр пиков, каждый из которых соответствует тому или иному типу оксидных включений. Пики имеют свои характеристические температуры начала и максимума восстановления, по которым возможна идентификация соединений. Использовались принципы термодинамического расчета характеристических температур оксидных включений в расплавах на основе железа изложены в работе [257].

Нами [247] в образцах магнитов Nd-Fe-B было определено содержание кислорода в двух фазах: $Nd_xFe_yO_z$ и Nd_2O_3 . В настоящей работе ФГА образцов магнитов проводили на газоанализаторе TC-600 фирмы LECO. На рис. 83 показана типичная кривая экстракции кислорода в виде CO из образца $Nd_2Fe_{14}B$ при фракционном газовом анализе. На рис. 83 можно видеть 2 пика, т.е. кислород в исследуемых образцах присутствует в форме двух соединений.

С целью идентификации пиков на кривых экстракции кислорода при ФГА магнитов (рис. 83) были исследованы модельные образцы, в которых частицы соединения Nd_2O_3 были механически внедрены в пробы переплавленного карбонильного железа. Температура начала карботермического восстановления Nd_2O_3 в модельных образцах получилась

равной 2097 ± 45 К. Температура начала экстракции кислорода первого и второго пика в девяти исследованных образцах магнитов составила $1936 \div 2000$ и $2048 \div 2236$ К соответственно. Таким образом, второй пик на кривой экстракции кислорода при ФГА промышленных образцов магнитов можно отнести к восстановлению Nd_2O_3 . Предположительно, первый пик отвечает экстракции из расплава кислорода, находящегося в виде сложных оксидов состава $\text{Nd}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$.

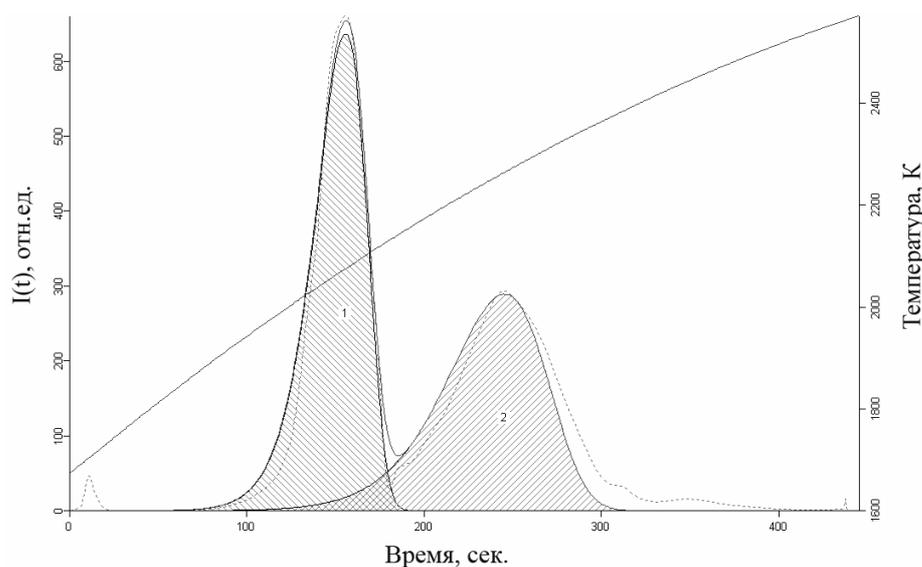


Рис. 83. Кривая экстракции кислорода (в форме CO) из образцов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ при ФГА со скоростью нагрева 2,2 К/сек; $I(t)$ – интенсивность экстракции CO из образца в относительных единицах прибора ТС-600 (Лесо); линия показывает температуру в момент времени t .

В табл. 39 приведены результаты фракционного газового анализа образцов магнитов, различающихся по магнитным свойствам. Видно, что образцы существенно различаются, как по содержанию общего кислорода, так и по содержанию кислорода в форме различных фаз. На рис. 84 показаны результаты фракционного газового анализа промышленных образцов магнитов Nd-Fe-V. Из рис. 84 видно, что все образцы существенно различаются по содержанию кислорода в различных фазах. На рис. 85 и 86

показано влияние, как общего кислорода, так и кислорода в виде Nd_2O_3 на магнитные свойства исследуемых образцов. Из рис. 85 и 86 видно, что с увеличением содержания кислорода остаточная намагниченность и коэрцитивная сила уменьшаются, т.е., наблюдаются очевидные корреляции между содержанием кислорода в форме оксида Nd_2O_3 в магнитах и остаточной намагниченностью и коэрцитивной силой.

Таблица 39

Результаты ФГА для образцов магнитов Nd-Fe-B

№ обр. (рис. 84)	Магнитные свойства			Содержание кислорода, масс.%		
	\mathbf{B}_r , Тл	$\mathbf{H}_{св}$, кА/м	$\mathbf{H}_{сj}$, кА/м	Общее	$\text{Nd}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$	Nd_2O_3
1	0.94	702	1110	0.5649	0.2913	0.2736
2	0.94	550	600	0.6813	0.2918	0.3895
3	1.02	765	1200	0.7358	0.3820	0.3538
4	1.02	750	890	0.5876	0.4064	0.1812
5	1.17	910	1500	0.4124	0.2035	0.2088
6	0.99	710	1100	0.8303	1.1489	0.6814
7	1.09	803	1070	0.4108	0.2947	0.1161

Таким образом, показана возможность определения кислорода в магнитах Nd-Fe-B, присутствующего в виде двух оксидных фаз, которые были идентифицированы как $\text{Nd}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ и Nd_2O_3 , а также продемонстрирована важность сохранения чистоты сплава Nd-Fe-B по кислороду.

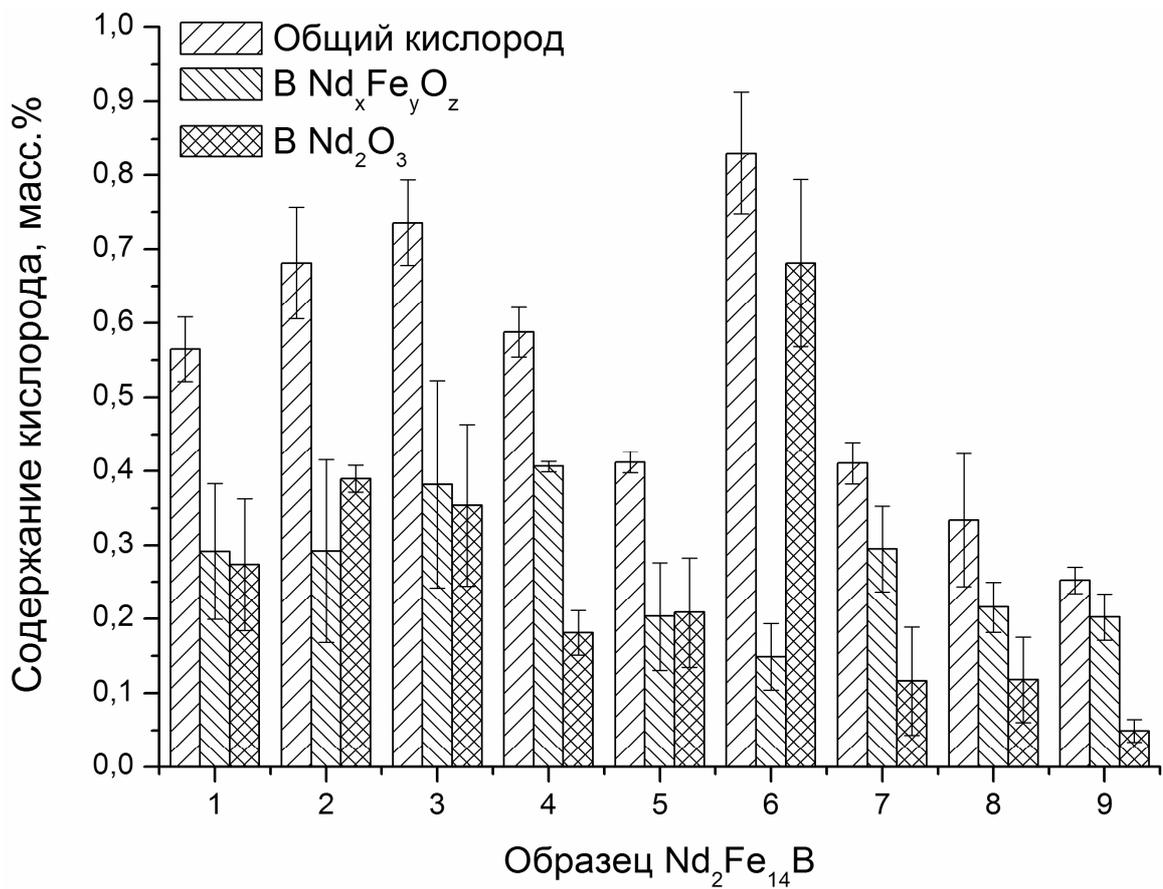


Рис. 84. Результаты ФГА промышленных образцов магнитов Nd-Fe-B.

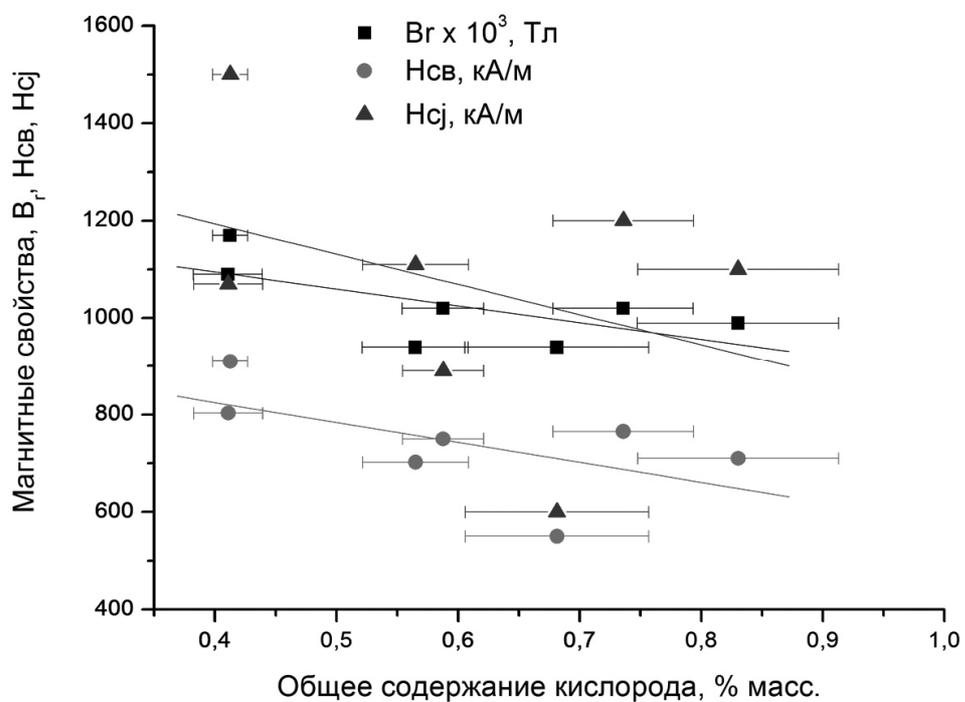


Рис. 85. Влияние кислорода на магнитные свойства образцов магнитов Nd-Fe-B.

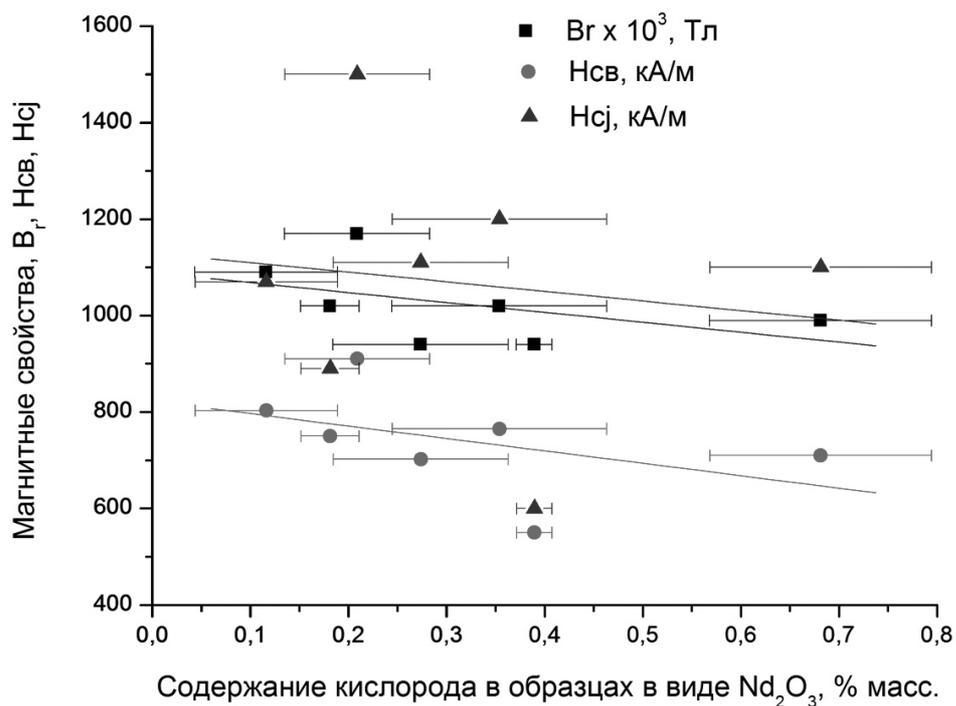


Рис. 86. Влияние кислорода в виде оксида Nd_2O_3 на магнитные свойства образцов магнитов Nd-Fe-B.

4.3.4. Исследование структуры и свойств магнитов, полученных с использованием гидридов редкоземельных металлов в порошковой смеси

4.3.4.1. Исследование структуры и фазового состава исходного сплава

Nd-Fe-B, полученного методом strip-casting

Микроструктура чешуек сплава состава Nd-24.0, Pr-6.5, Dy-0.5, B-1.0, Al-0.2, Fe-ост., полученного методом strip-casting, наблюдалась в продольных и поперечном сечениях (рис. 87а-е, табл. 40). Микроструктура представляет собой мозаику блоков, образующих группы параллельных пластин. В поперечном сечении наблюдается дендритная структура, сформированная из пластин зерен фазы 2-14-1. Зерна удлинены вдоль направления отвода тепла при кристаллизации. Размер зерен вдоль короткой оси 1-8 мкм. Наблюдаемая

структура сплава, полученного методом strip-casting, соответствует структуре аналогичных сплавов, исследованных в работах [258-261].

Данные табл. 40 показывают присутствие оксидных фаз в тройных стыках зерен фазы 2-14-1; обнаружено присутствие меди в виде отдельных включений и в тройных стыках зерен. Состав основной магнитной фазы близок к составу сплава по шихте.

Нельзя исключить существование некоторой тонкой структуры внутри зерен фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (см. рис. 87е).

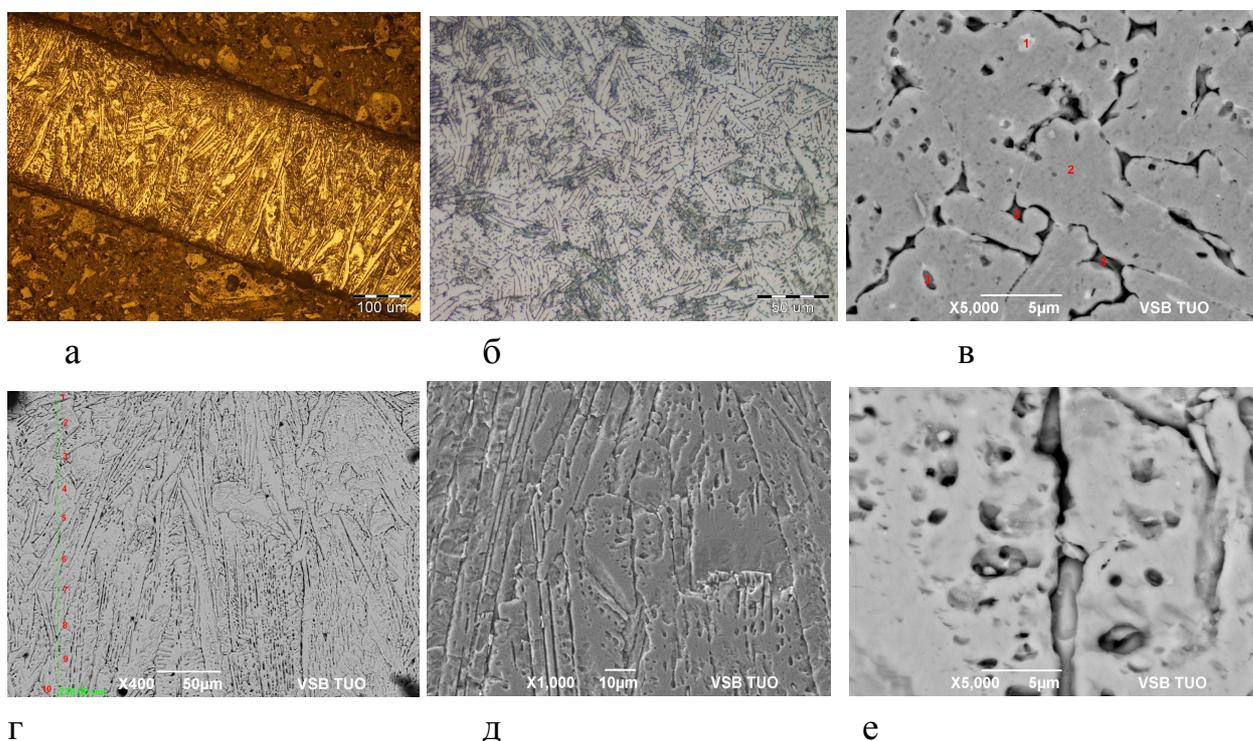


Рис. 87. Микроструктура чешуек сплава: (а,б,в) поперечное сечение и (г,д,е) продольное сечение. Элементный состав фаз (в) и распределение элементов по толщине чешуйки в фазе 2-14-1 (г) приведены в табл. 40.

Детальный анализ структуры сплава strip-casting позволяет нам сделать заключение о присутствии еще одной фазы, которая наблюдается в виде темно серых наноразмерных выделений внутри зерен фазы 2-14-1. Этот факт дает нам основание предположить, что эта фаза имеет более высокую молекулярную массу по сравнению с фазой 2-1-4-1. Среди фаз,

идентифицированных для системы Nd-Fe-B ранее, мы выбрали метастабильные фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}$ и $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ [261]. Образование фазы $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ маловероятно, поскольку использовался сплав с низким содержанием бора. Таким образом, мы предполагаем, что более темные области, наблюдаемые внутри зерен фазы 2-14-1, могут соответствовать фазе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}$, обедненной неодимом, которая определяет специфическое измельчение структуры.

Таблица 40

Содержание элементов в фазах, обнаруженных в чешуйках исходного сплава (мас.%), обработанного по методу strip-casting

Точка/сечение, фаза	Кислород	Железо	Празеодим	Неодим
1 / поперечное сечение / Nd-rich фаза (рис. 87б)	от 2.22 до 9.73	от 3.86 до 23.16	от 12.88 до 16.56	от 34.96 до 49.11
2 / поперечное сечение / фаза 2-14-1 (рис. 87б)	-	71.72 ^a	6.34 ^a	21.94 ^a
3 / поперечное сечение / Nd-rich фаза (рис. 87б)	от 5.05 до 9.86	от 33.71 до 59.92	от 8.42 до 18.19	от 26.26 до 44.20
1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10 продольное сечение / фаза 2-14-1 (рис. 87в)	-	69.91; 69.83; 70.13; 71.00; 70.42; 71.88; 71.34; 72.10; 69.47; 71.56		

^a Приводятся величины, усредненные для 3-х измерений.

На рис. 88 показаны дифрактограммы, снятые со свободной и контактной поверхностей чешуек. Смещение рефлексов основной фазы 2-14-

1 показывает присутствие значительных механических сжимающих напряжений, действие которых на угловое положение рефлексов более существенно, чем присутствие празеодима в составе сплава. Большая интенсивность рефлексов (004) и (006) (43 и 68° соответственно) для контактной поверхности говорит о большей текстурированности фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ось с перпендикулярна плоскости закалочного колеса), что соответствует данным работы [259].

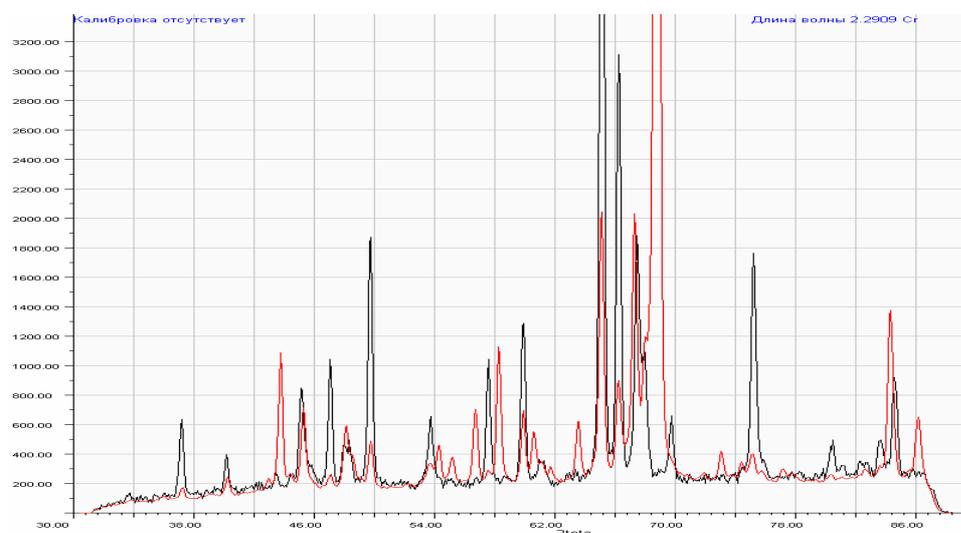


Рис. 88. Дифрактограммы исходного сплава strip-casting: черная и красная кривые соответствуют свободной и контактной поверхностям чешуек соответственно (излучение $\text{Cr } K_\alpha$).

4.3.4.2. Исследование структуры и фазового состава магнитов, полученных с использованием гидрида тербия

Были приготовлены спеченные магниты с использованием 2 и 4 мас. % гидрида тербия TbH_2 , добавленного к порошковой смеси в процессе мелкого помола. Структура магнита с 4 масс. % TbH_2 показана на рис. 89 (а, б, в); было оценено распределение размера зерна фазы 2-14-1 (рис. 89в и 90). Средний размер зерна 15 мкм.

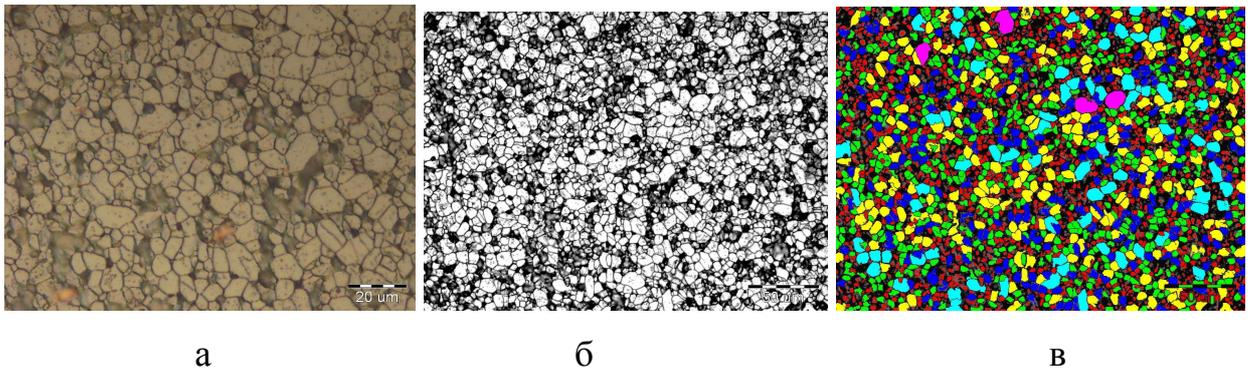


Рис. 89. Структура магнита (оптическая микроскопия), полученного с использованием 4 мас. % гидрида тербия.

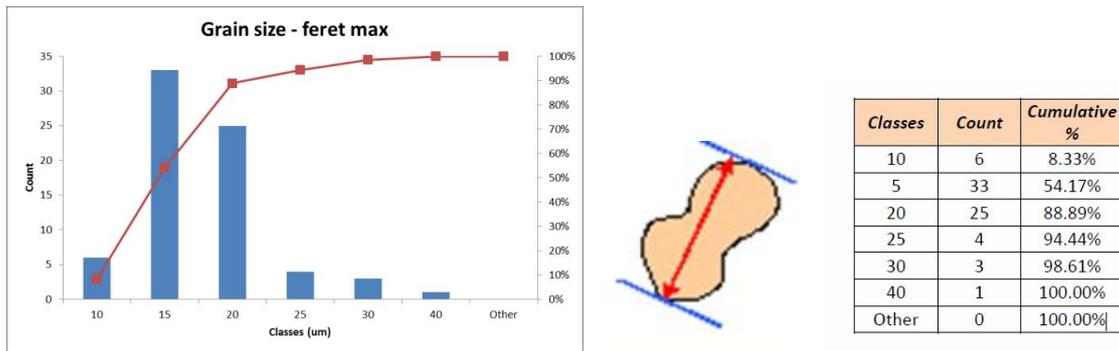


Рис. 90. Результаты оценки размера зерна фазы 2-14-1 в спеченном магните, полученном с использованием 4 мас.% гидрида тербия.

Поскольку магниты были получены с использованием гидридов, было оценено содержание водорода в магнитах. Оценка показала содержание водорода на уровне 16-23 ppmwt (см. рис. 91).

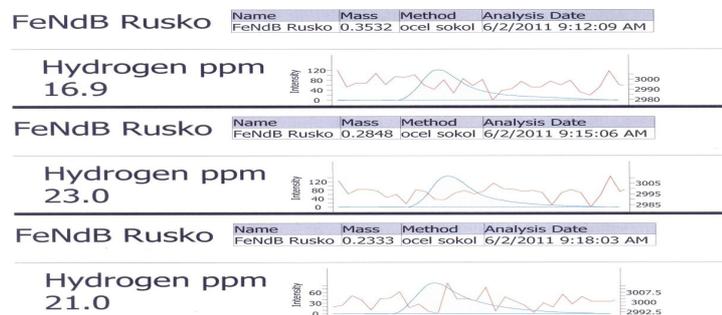
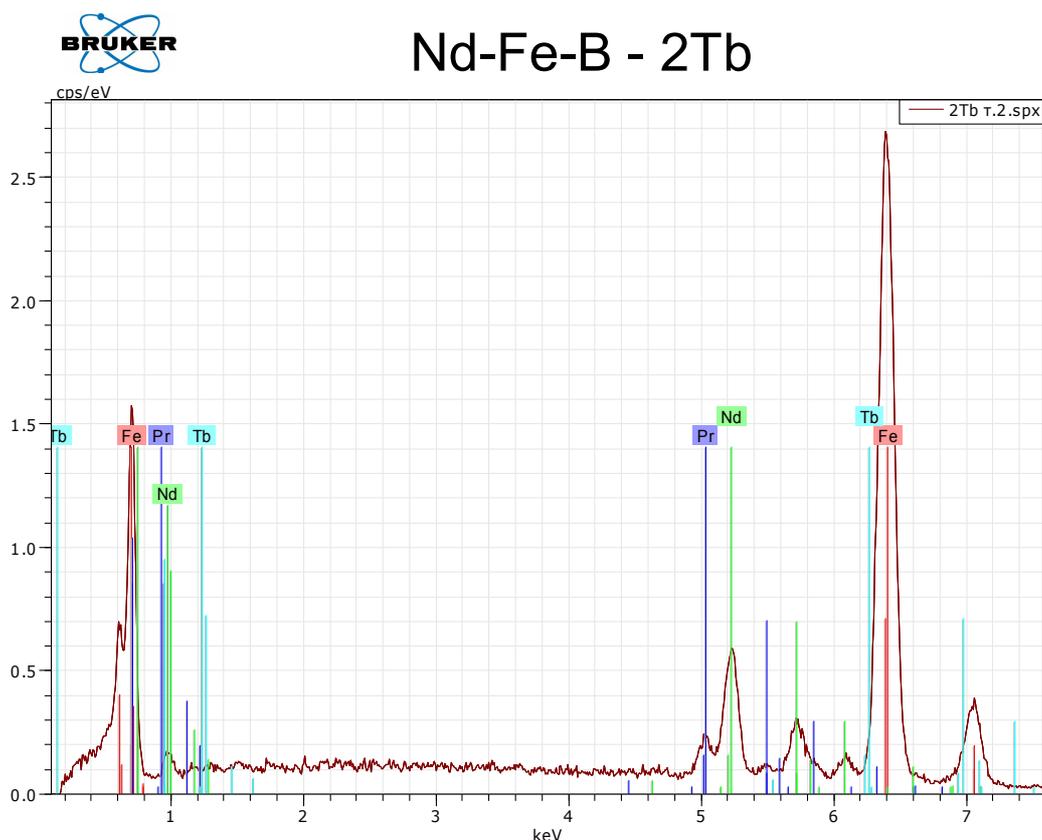


Рис. 91. Результаты анализа на содержание водорода в спеченных магнитах Nd-Fe-B + 4 масс. % TbH₂.

Результаты анализа зерен основной фазы на содержание основных компонентов и тербия приведены в виде протоколов (рис. 92, 93), которые

показывают соответствие состава зерен составу материала по шихте. Результаты исследования состава фаз в тройных стыках показаны в табл. 3 и на рис. 94.

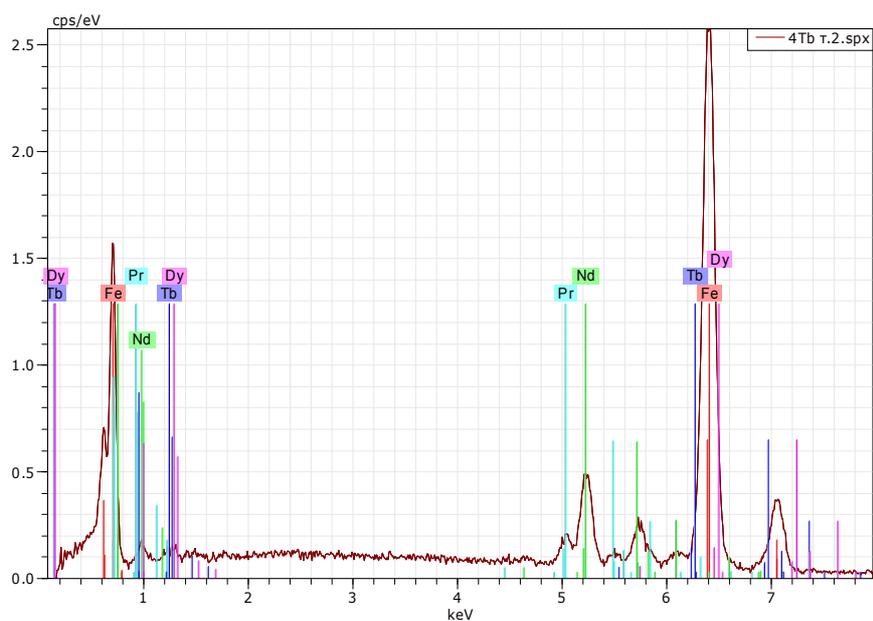
Результаты анализа структуры и состава фаз спеченных магнитов, приготовленных с 4 мас. % TbH₂ (табл. 41-42, рис. 92-94), позволяет отметить увеличение общего содержания кислорода в фазах, присутствующих в тройных стыках зерен основной магнитной фазы.



Spectrum: 2Tb т.2.spx

Element	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Iron	26	K-series	68,96	73,05	87,54
Neodymium	60	L-series	18,38	19,47	9,03
Praseodymium	59	L-series	4,77	5,05	2,40
Terbium	65	L-series	2,30	2,44	1,03
Total:			94,40	100,00	100,00

Рис. 92. Результаты EDX анализа спеченного магнита Nd-Fe-B, полученного с использованием 2 мас. % TbH₂.



Spectrum: 4Tb т.2.spx

Element	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Iron	26	K-series	70,01	74,16	88,21
Neodymium	60	L-series	16,37	17,34	7,98
Terbium	65	L-series	3,50	3,71	1,55
Praseodymium	59	L-series	4,52	4,79	2,26
Dysprosium	66	L-series	0,00	0,00	0,00

Рис. 93. Результаты EDX анализа спеченного магнита Nd-Fe-B, полученного с использованием 4 мас. % TbH₂

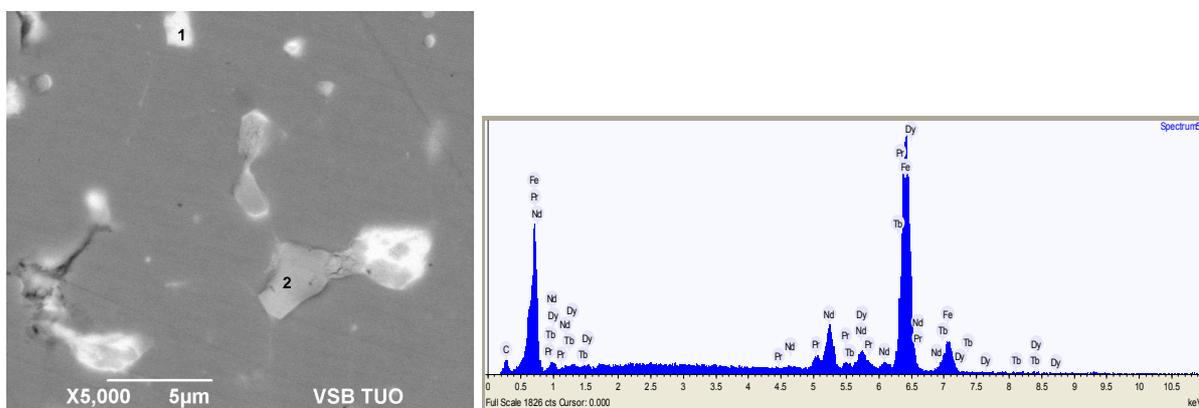


Рис. 94. Микроструктура магнита Nd-Fe-B, полученного при использовании 4 мас. % гидрида тербия в порошковой смеси и результаты EDX анализа фаз в тройных стыках зерен.

Таблица 41

Содержание элементов (мас. %) в фазах в тройных стыках зерен основной магнитной фазы в магнитах, приготовленных с 4 мас. % гидрида тербия

Фаза	Кислород	Железо	Празеодим	Неодим
Фаза, богатая неодимом (рис. 94, точка 1)	от 18.78 до 20.20	от 3.58 до 5.4	от 19.58 до 20.06	от 56.17 до 57.37
Фаза, богатая неодимом (рис. 94, точка 2)	от 25.66 до 30.81	от 6.23 до 7.38	от 15.32 до 17.24	от 47.64 до 49.71

Распределение элементов в структуре данного магнита показано на рис. 95. Результаты картирования элементов позволяют заметить, что областям с повышенным содержанием неодима и празеодима (области тройных стыков зерен) соответствуют области обедненные тербием. Аналогичное наблюдение было сделано для областей соответствующих зернам основной магнитной фазы $(Nd, Tb)_2Fe_{14}B$ (рис. 96). Кроме того, было установлено наличие неравномерного распределения тербия и неодима в зерне основной магнитной фазы, а именно, наличие нано-размерных (около 50-150 нм) областей, обедненных неодимом и обогащенных тербием (рис. 96а,з). Вариации содержаний элементов вдоль линии сканирования показаны на рис. 96в,д). Вариациям содержаний неодима и тербия соответствуют более темные и светлые области на изображении микроструктуры магнита (рис. 96д).

Поскольку содержания редкоземельных компонентов в фазе 2-14-1 варьировались, было изучено их распределение по зерну этой фазы. В табл. 42 показано содержание основных компонентов фазы вдоль линии сканирования (см. рис. 97). Анализ крупного зерна фазы 2-14-1, выполненный методом EDX с шагом 1 мкм, показал характерное неравномерное распределение тербия (табл. 42). У границы зерна содержание

тербия более высокое, что характерно для магнитов, полученных с использованием зернограничной диффузии. С увеличением расстояния от границы зерна наблюдаются вариации содержания тербия. Опять следует отметить, что высокое содержание тербия соответствует низким содержаниям неодима (празеодима).

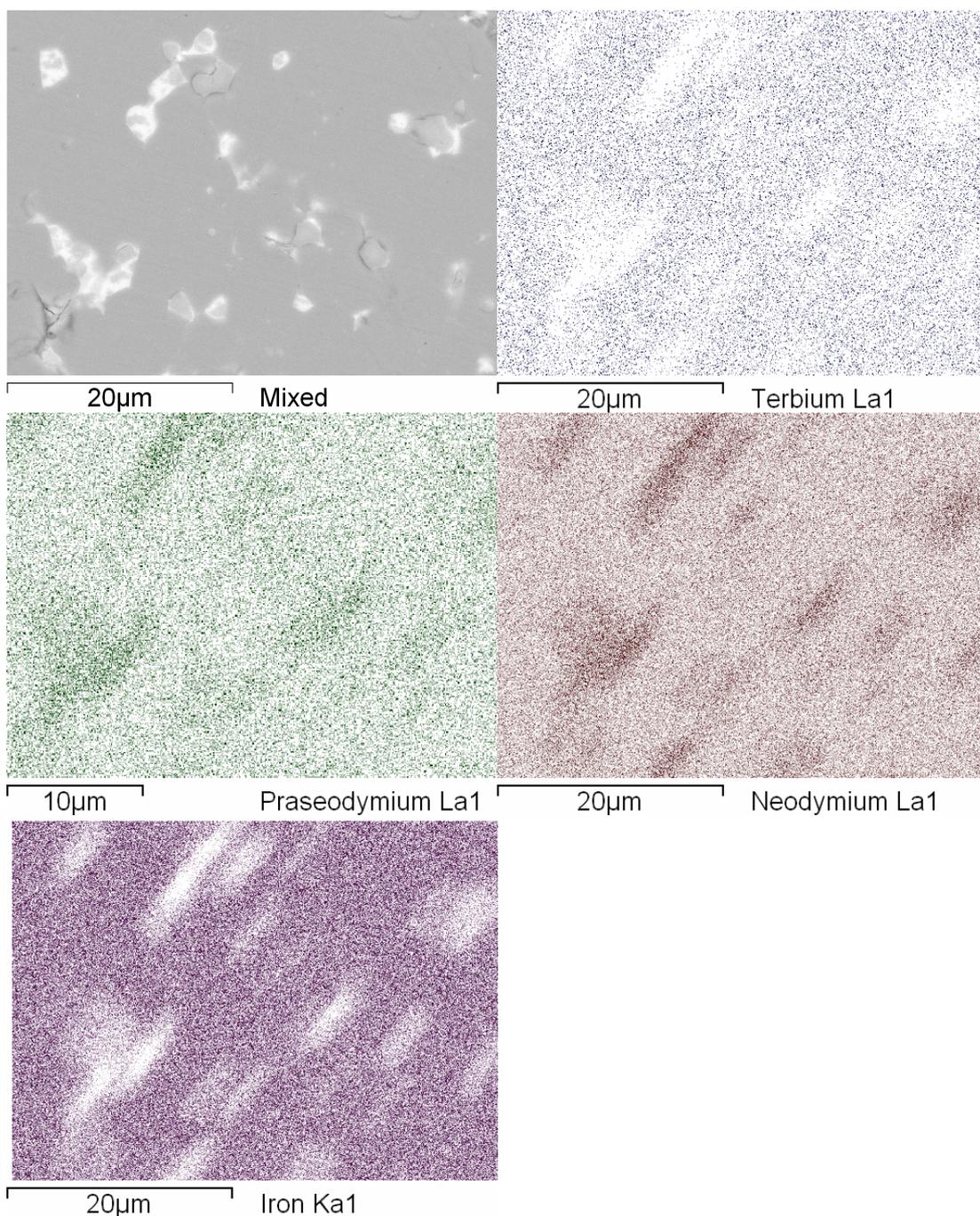


Рис. 95. Распределение элементов для магнита с 4 мас. % гидрида тербия.

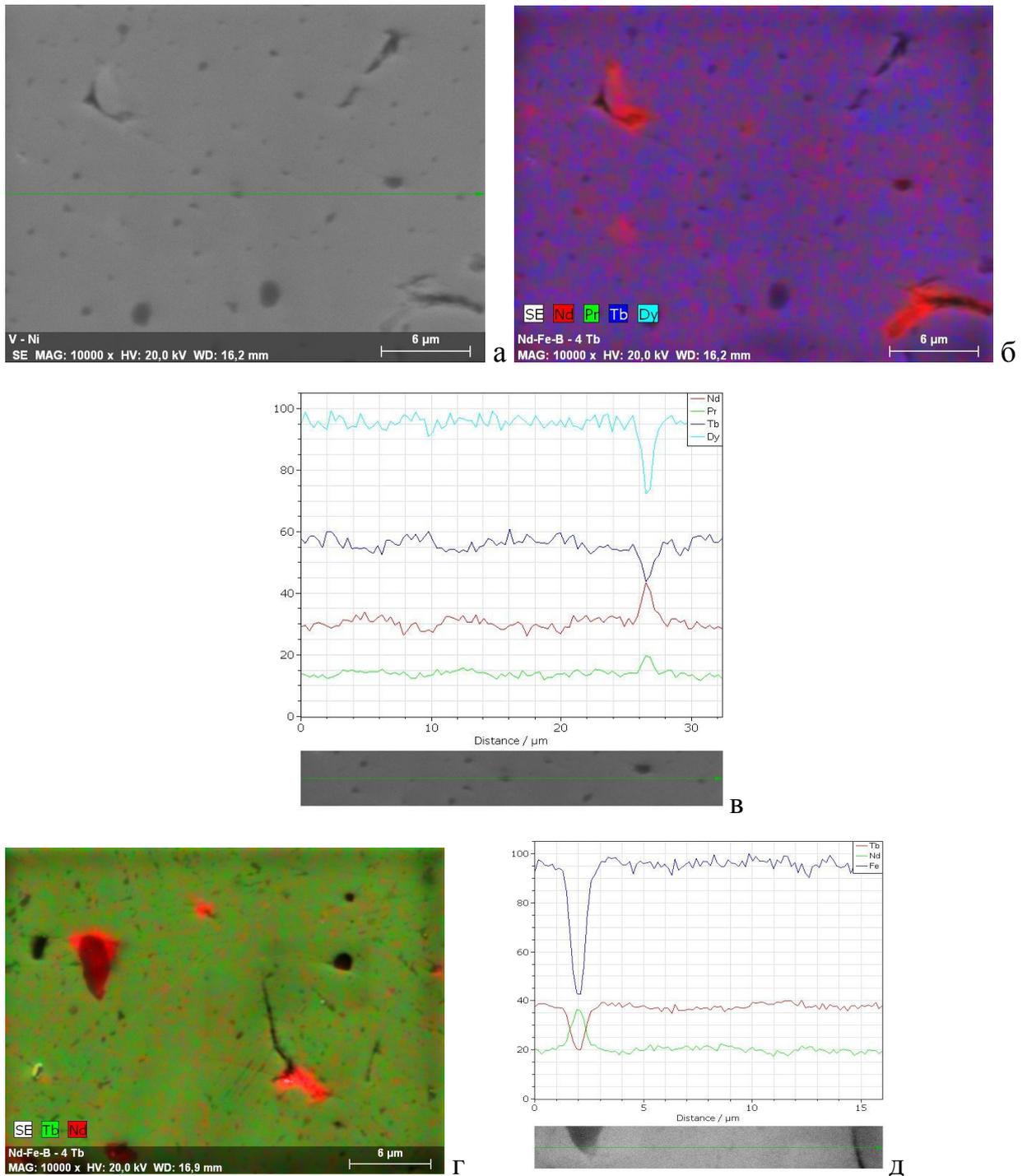


Рис. 96. (а) Микроструктура (СЭМ, режим вторичных электронов) магнита Nd-Fe-B, полученного при использовании порошковой смеси с 4 мас. % TbH₂ с наложенной картиной (б, г) распределения соответствующих элементов и (в, д) распределение элементов вдоль линии сканирования.

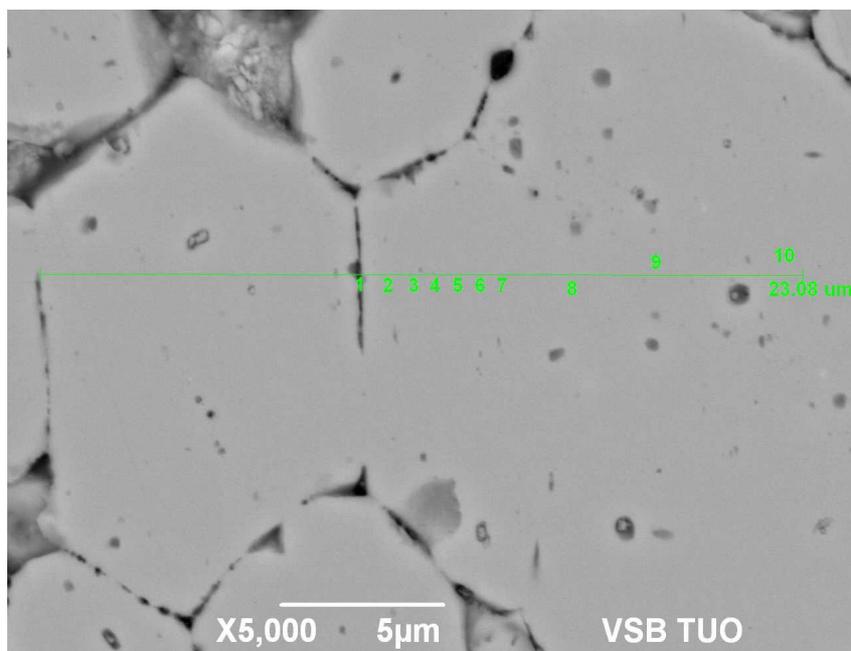


Рис. 97. Микроструктура (СЭМ) магнита, полученного с добавкой 4 мас. % гидроксида тербия (показаны точки анализа)

Таблица 42
 Распределение основных компонентов (железа и РЗМ) вдоль линии сканирования (см. рис. 97) для магнита, полученного с добавкой 4 мас. % гидроксида тербия (данные EDX)

Номер точки	Железо	Празеодим	Неодим	Тербий
1	71.7	5.22	19.83	2.25
2	71.53	5.69	19.63	1.95
3	71.73	6.05	20.44	0.96
4	71.56	5.85	19.94	2.10
5	69.37	5.79	19.57	2.81
6	72.57	5.29	19.38	2.75
7	73.07	5.10	19.47	1.97
8	73.09	5.43	18.99	1.3
9	71.79	6.18	21.13	0.00
10	70.52	5.69	20.08	1.90

Экспериментальные дифрактограммы для исходного сплава strip-casting и магнита, полученного из этого сплава с добавкой 4 мас. % TbH₂ показаны на рис. 98а и 98б соответственно. Там же приведены расчетные дифрактограммы для фаз 2: 14 :1, неодима и оксида неодима. Видно, что экспериментальная дифрактограмма для исходного сплава хорошо согласуется с расчетной дифрактограммой для основной магнитной фазы с структурой типа Nd₂Fe₁₄V с параметрами решетки $a = 8.80 \text{ \AA}$ и $c = 12.23 \text{ \AA}$. Расчетные интенсивности рефлексов пропорциональны интенсивностям экспериментальной дифрактограммы. Данный факт свидетельствует о хаотичной ориентации частиц исследуемого материала. Исключением является рефлекс, наблюдаемый при $2\Theta = 45.8^\circ$, который принадлежит некоторой богатой неодимом фазе (см. вставку на рис. 98а). Предположение о присутствии фазы Nd₂Fe₁₇V не может быть подтверждено однозначно данными рентгеновской дифракции, поскольку угловые положения рефлексов фазы Nd₂Fe₁₇V совпадают с рефлексами (410) и (006) фазы 2-14-1 (рис. 98а) [261].

Результаты рентгеновского анализа магнита с 4 мас.% Tb показывают существование заметной текстуры (рис. 98б), которая является типичной для магнитов типа Nd-Fe-V и проявляется в несовпадении интенсивностей рефлексов на экспериментальных и расчетных рентгенограммах. Рассчитанные параметры решетки основной магнитной фазы 2-14-1: $a = 8.81 \text{ \AA}$ и $c = 12.20 \text{ \AA}$. Таким образом, можно констатировать следующие изменения параметров решетки этой фазы после получения магнита из сплава strip-casting с добавкой 4 мас.% TbH₂: рост параметра a и снижение параметра c . Наблюдаемые изменения параметров решетки ожидаемы и могут быть объяснены меньшим атомным радиусом атомов Tb по сравнению с радиусом атомов Nd и специфическим распределением атомов Tb в решетке фазы со структурой типа Nd₂Fe₁₄V, которое будет рассмотрено ниже. Рентгенограмма спеченного магнита характеризуется присутствием рефлексов оксидных фаз

Nd_2O_3 и NdO (рис. 98б, см. вставку). Присутствия оксидов TbO_2 , Tb_2O_3 и Tb_4O_7 не обнаружено методом рентгеновской дифракции.

Наличие активного порошка тербия в порошковой смеси для получения магнитов, которой получился в результате разложения гидрида тербия, определяют диффузию атомов тербия в решетку фазы 2-14-1, атомный радиус которых меньше, чем атомов неодима. Диффузия атомов тербия приводит к оттеснению атомов неодима к периферии зерен основной магнитной фазы. Поскольку коэффициент диффузии неодима меньше, чем коэффициент диффузии тербия [262], диффузия тербия более существенна. Такое неравенство диффузионных потоков атомов приводит к формированию напряжений в решетке и неравномерному распределению атомов Tb и Nd(Pr) в зернах основной магнитной фазы 2-14-1.

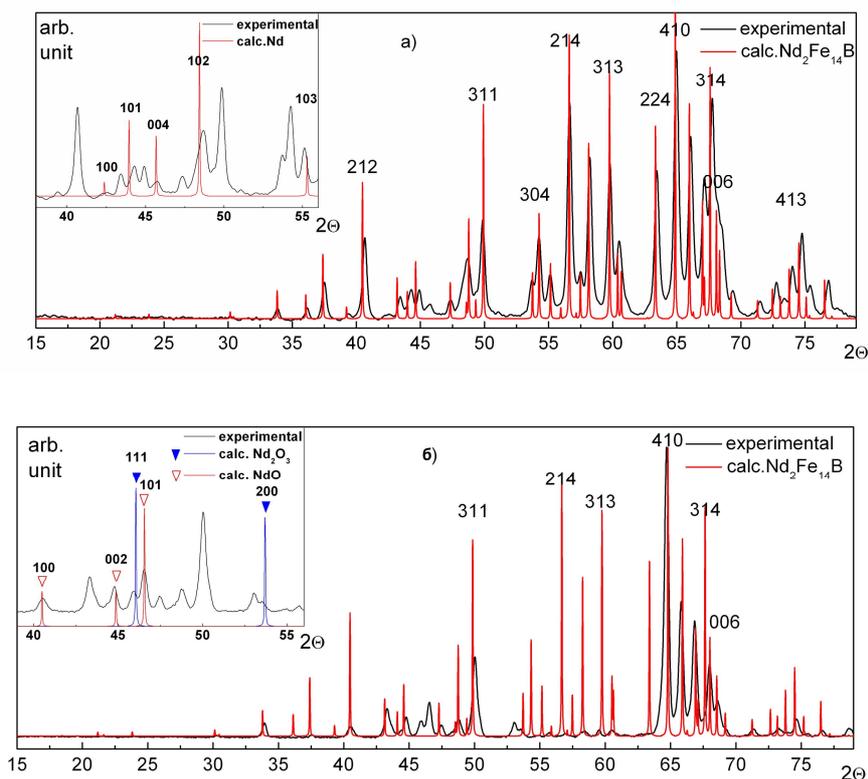


Рис. 98. Экспериментальные и расчетные рентгенограммы (а) исходного сплава, обработанного по методу стрип кастинг, и (б) спеченного магнита, полученного при использовании 4 мас. % гидрида тербия TbH_2 . На вставка показаны расчетные рентгенограммы для (а) Nd и (б) оксидов Nd_2O_3 и NdO .

4.3.4.3. Исследование структуры магнита Nd-Fe-B, полученного из сплава strip-casting с добавкой 4 мас. % TbH₂, методом Оже-спектроскопии

Специфическое неоднородное распределение тербия в зерне основной магнитной фазы было изучено методом Оже-спектроскопии (с использованием PHI-680 (Physical Electronics)). На рис. 99 и 100 показано изображение поверхности магнита, снятое с разным увеличением после травления поверхности в течение 30 мин, а также распределение компонентов магнита и кислорода. Анализ содержания элементов проводился с использованием оже-линий C KLL, O KLL, Fe LMM, Cu LMM, Pr MNN, Nd MNN, Tb MNN, Dy MNN (рис. 99в), возбуждаемых электронным пучком.

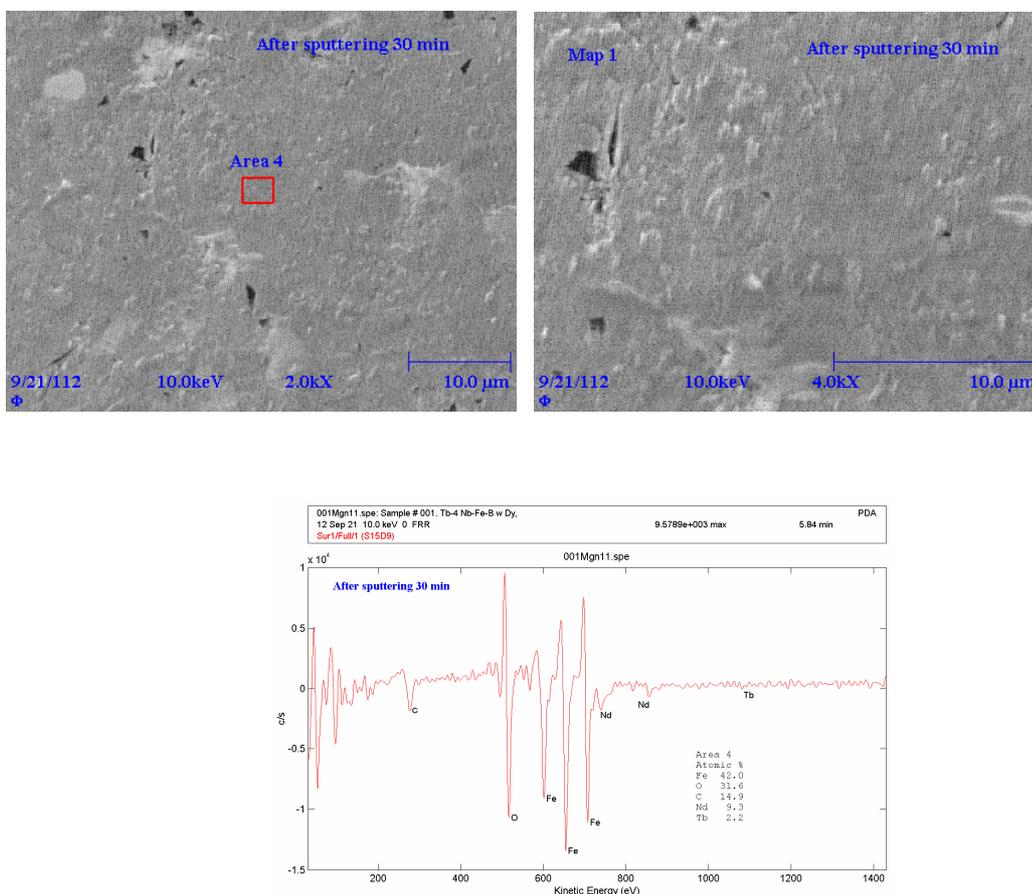


Рис. 99. Данные оже-электронной спектроскопии: (а, б) изображение (снятое в режиме вторичных электронов (SEI)) с поверхности магнита, приготовленного из порошковой смеси с 4 мас.% TbH₂ и (в) Оже-спектр, снятый для области 4 (рис. 99а) (оже-спектрометр PHI-680).

Изображения (СЭМ) поверхности магнита после травления в течение 30 мин позволяют заметить неравномерное травление поверхности, связанное с неравномерным распределением компонентов сплава в пределах зерна основной магнитной фазы 2-14-1.

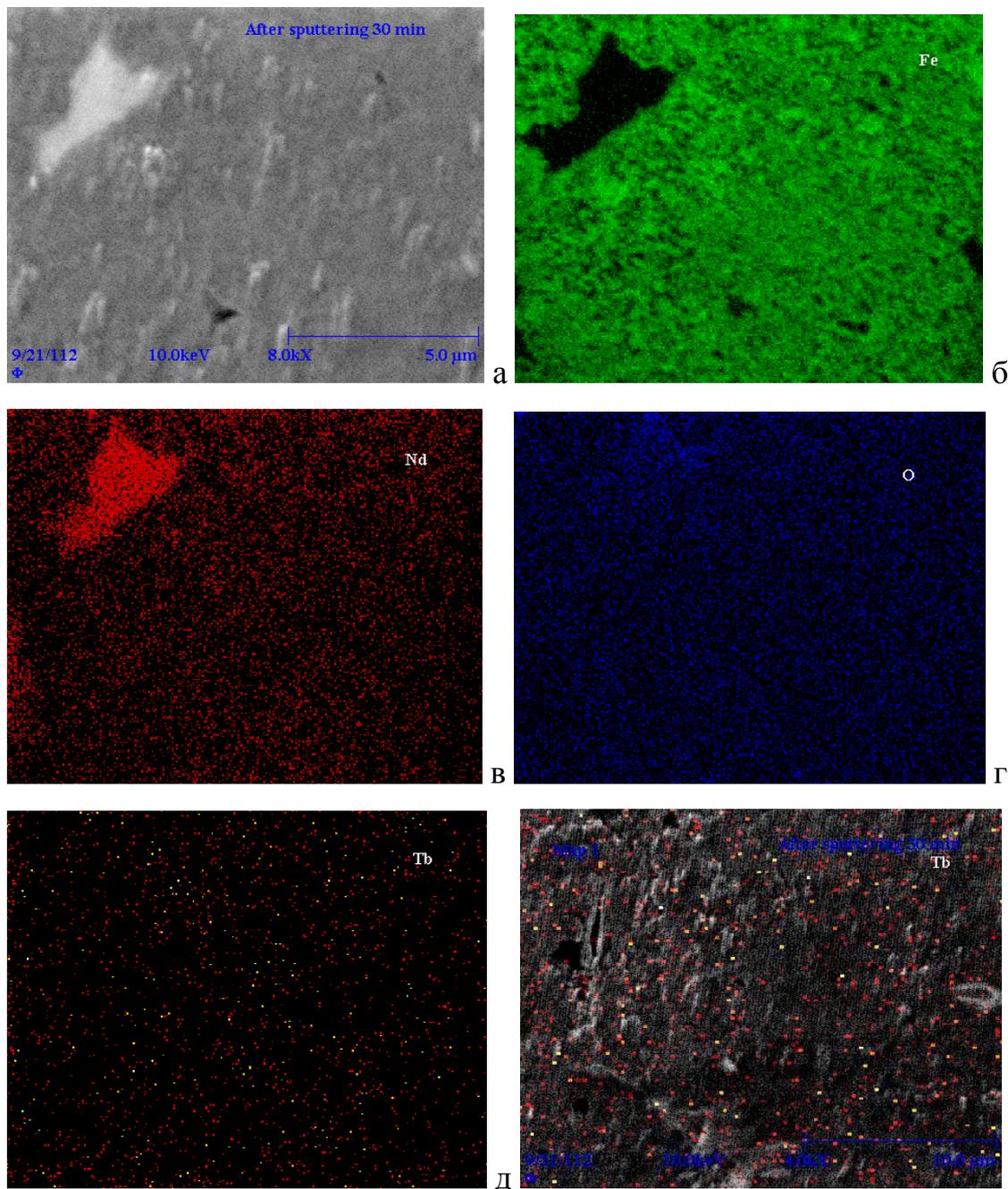


Рис. 100. Данные оже-электронной спектроскопии: (а) изображение (снятое в режиме вторичных электронов (SEI)) поверхности магнита, приготовленного из порошковой смеси с 4 мас.% TbH₂ и (б, в, г, д) распределение железа, неодима, кислорода и тербия, соответственно (оже-спектрометр РНІ-680).

На рис. 101 показаны результаты исследований распределения компонентов магнита, приготовленного из порошковой смеси с 4 мас.% TbH₂, с использованием оже-спектрометра JEOL JUMP 9500F). Наблюдается обогащение тербием приграничных областей зерен основной магнитной фазы 2-14-1 (показано стрелками на рис. 101б). Кроме того, можно отметить существование некоторой «субструктуры» в распределении тербия (рис. 101в); наблюдаются области, обогащенные и обедненные тербием, показанные геометрическими фигурами на рис. 101в. Выделения метастабильной фазы Nd₂Fe₁₇B, богатой железом и обедненной РЗМ, как предполагается, могут способствовать диффузии тербия. Вероятно, что такое распределение тербия, формирующееся в процессе спекания магнита, может быть наследием структуры сплава, обработанного по методу strip-casting (рис. 97в). Размер «субзерен» - ~1-1.5 мкм (показано ромбом на рис. 101в) и размер неоднородностей в пределах «субзерен» 30-150 нм (показано кругом и овалом на рис. 101в). Аналогичная «композитная» структура магнитов Nd-Dy-Tb-Fe-B была смоделирована в работе [263]; высококоэрцитивное состояние таких магнитов было оценено расчетами, и была доказана эффективность такой структуры.

Результаты исследований структуры магнита методом оже-спектроскопии позволили нам установить присутствие оксидов тербия в тройных стыках зерен основной магнитной фазы (рис. 101б) (несмотря на термодинамические причины присутствия тербия в структуре основной фазы [264]). Состав этих фаз: ~17.8-18.0 мас. % O, ~1.7-2.1 мас. % Fe, ~19.3-20.3 мас. % Pr, ~56.5-57.6 мас. % Nd и ~2.1-4.6 мас. % Tb, т.е., вариации содержаний РЗМ (Nd, Pr и Tb) – в пределах ~1 и ~2.5 мас. % соответственно. Нельзя исключить восстановление тербием оксидов неодима с образованием неодима и оксида тербия.

Таким образом, магнит, полученный из порошковой смеси, содержащей гидрид тербия, характеризуется специфическим гетерогенным

распределением тербия, состоящем в существовании областей, обогащенных тербием, в пределах зерен основной магнитной фазы 2-14-1.

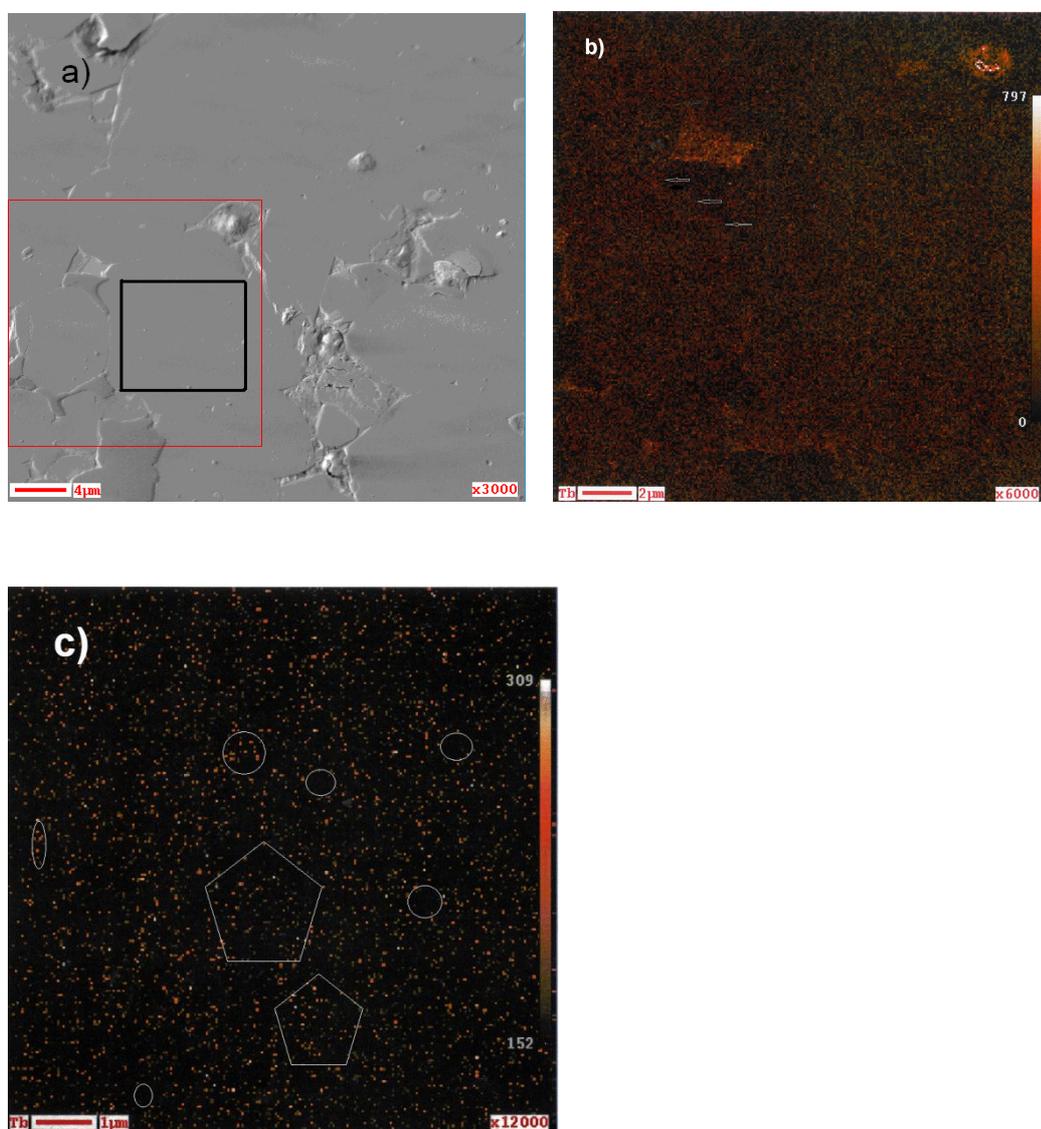


Рис. 101. Данные оже-электронной спектроскопии: (а) изображение поверхности магнита Nd-Fe-B, полученного из сплава strip-casting с использованием добавки 4 мас. % TbH₂ и (б, в) распределение тербия по поверхности для областей, показанных большим и малым квадратами на рис. 101а соответственно.

4.3.4.4. Исследование особенностей структурного состояния магнита, полученного из порошковой смеси с 4 мас. % гидрида тербия TbH₂ методом Мессбауэровской спектроскопии

Целью данного исследования было изучение особенностей распределения атомов в решетке основной магнитной фазы Nd₂Fe₁₄B в сплаве, обработанном по методу “strip-casting”, и изменение этого распределения при использовании добавки гидрида тербия и в результате последующих выполненных термообработок.

Известно [264], что структура основной магнитной фазы спеченных магнитных материалов Nd-Fe-B – тетрагональная, типа Nd₂Fe₁₄B, пространственная группа $P4_2/mmm$, параметры решетки – $a = 8.80 \text{ \AA}$ и $c = 12.20 \text{ \AA}$, на ячейку приходится 68 атомов и только 4 из 56 атомов Fe находятся в плоскостях с атомами P3M и B (рис. 102a). Существует 6 неэквивалентных кристаллографических положений атомов Fe – $16K_1$, $16K_2$, $8j_1$, $8j_2$, $4c$ и $4e$. Имеется 2 неэквивалентных положения атомов Nd – $4f$ и $4g$ и одно для атомов бора – $4f$. Характерно, что атомы бора группируются в отдельных плоскостях с малым содержанием атомов Fe($4c$). Основная масса атомов железа группируется между этими плоскостями в 8 гексагональных пирамидах, попарно соединенных вершинами друг с другом. В точках этих соединений находятся атомы Fe($8j_2$). Таким образом, структура достаточно сложная и содержит легкие атомы.

Расчетами показано [265], что при замещении атомов неодима атомами Dy происходит уменьшение размера элементарной ячейки 2-14-1 (рис. 102б). Атомы Tb и Dy предпочитают позиции $4f$, а не $4g$, эти данные согласуются с тем фактом, что объем позиции $4f$ меньше, чем $4g$ притом, что атомные радиусы Tb и Dy меньше, чем Nd. Энергия замещения атомов Nd на атомы Tb в решетке фазы 2-14-1 отрицательна и равна -0.33 эВ/атом , т.е., данное замещение стабилизирует структуру.

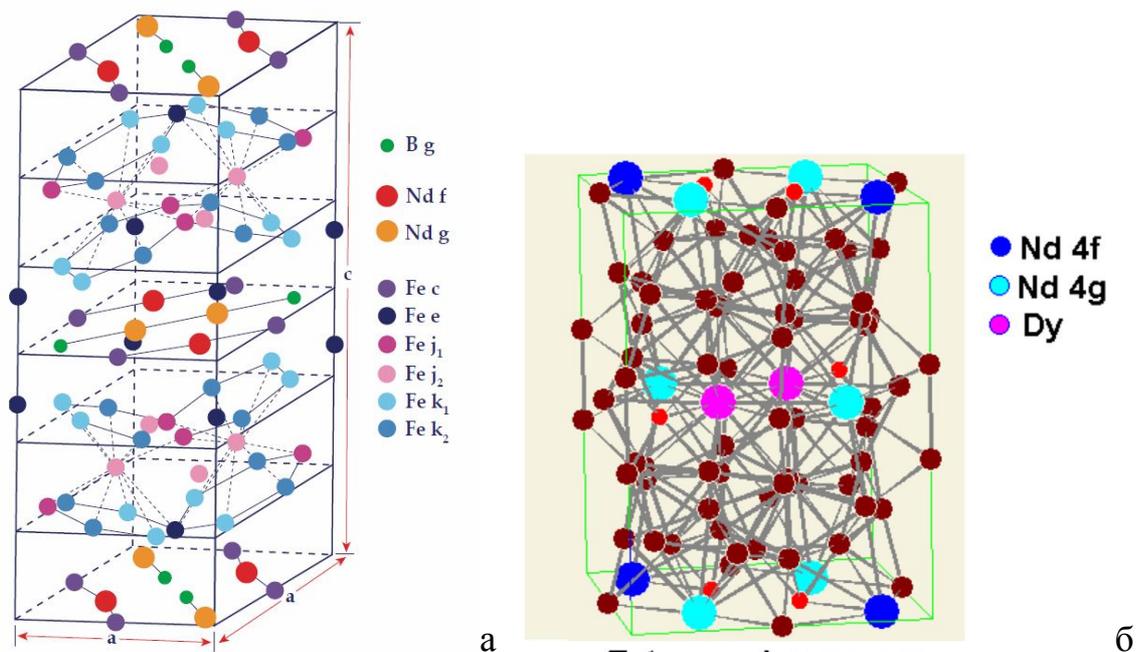


Рис. 102. (а) Структура типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [264] и (б) элементарная ячейка для состава $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [265].

Как было показано выше, структура спеченного магнита (Nd, Pr, Dy, Tb)-Fe-B, полученного при использовании добавок гидроксида тербия в порошковой смеси, характеризуется существованием областей обогащенных тербием (обедненных Nd(Pr)) внутри зерен основной магнитной фазы 2-14-1.

Были измерены Мессбауэровские спектры для исходного сплава “strip-casting” и для образца спеченного магнита, подвергнутого соответствующим обработкам в процессе его получения. Спектры (рис. 103а,б) по своему виду хорошо соответствуют литературным данным [266, 267]. Предварительная обработка по модели непрерывного распределения сверхтонких полей показала, что спектр состоит из четкого набора нескольких групп полей. В области 200-350 кЭ выделяются 4 группы полей. Именно этой области соответствуют известные литературные данные по сверхтонким полям для данного объекта. Известно, что различать все 6 положений атомов железа из анализа спектра затруднительно. В связи с этим обработка спектров проводилась по условной, но достаточно адекватной модели 4-х секстетов

линий с варьируемыми параметрами – сверхтонкое магнитное поле H_{hf} , изомерный сдвиг δ , квадрупольного расщепления Q , Γ – ширины линии, A – относительный вес парциального секстета. Каждому секстету соответствует вполне конкретная визуально определяемая особенность на спектре H_1 – 1 и 6 линии (края спектра), H_2 – 1 и 5 линии, H_3 – 2 и 5 линии, H_4 – 3 и 4 линии. Попытки обработать спектры по модели 5 или 6 секстетов приводили к неустойчивым решениям. Модель 4-х секстетов оказалась чрезвычайно устойчивой. На основании имеющихся литературных данных установлено, что поле H_1 соответствует позиции j_2 , поле H_2 – позиции K_2 , H_3 – $K_1 + j_1 + e$, поле H_4 – c [268]. Результаты обработки спектров представлены в табл. 5 43.

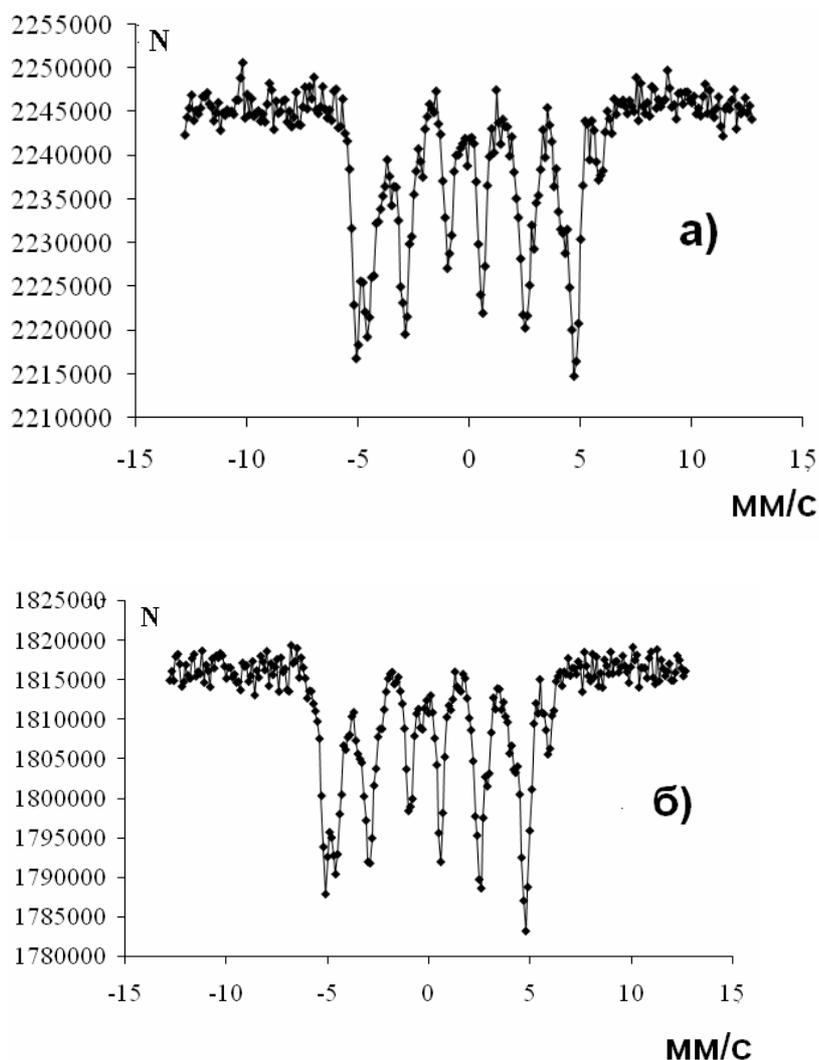


Рис. 103. Мессбауэровские спектры, измеренные для (а) исходного сплава “strip-casting” и (б) образца спеченного магнита с 4 мас. % TbH_2 .

Заполнение позиций атомами Fe в решетке основной магнитной фазы типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в исходном сплаве и спеченном магните, полученном при использовании добавки гидроксида тербия 4 мас. %

Сверхтонкое поле / Позиция	Заполнение позиций для сплава “strip-casting” (%)	Заполнение позиций для спеченного магнита с 4 мас. % TbH_2 (%)	Заполнение позиций по данным [265] (%)
H_1 / j_2	9.3	11.0	14.28
H_2 / k_2	36.3	35.8	28.8
$H_3 / k_1 + j_1 + e$	36.7	43.4	49.98
H_4 / c	17.7	9.8	7.1
k_1	-	-	28.8
j_1	-	-	14.28
e	-	-	7.1

Представленные результаты показывают, что используемые обработки (водородное охрупчивание, помол, отжиг и т.д.) и внедрение атомов Tb в кристаллическую решетку основной магнитной фазы приводят к нормализации распределения атомов Fe во всех позициях кристаллической решетки и, особенно, в позициях c , которые соответствуют плоскостям, содержащим РЗМ и имеющим в ближайшем окружении позиции $4f$, которые, преимущественно, занимаются атомами Tb. Этот факт, вероятно, определяет неоднозначные вариации параметров решетки – увеличение параметра a и уменьшения параметра c . Кроме того, было обнаружено уширение линии спектра с 0.36 до 0.42 мм/с, что означает увеличение локальной неоднородности окружения атомов железа в пределах элементарной ячейки.

Поскольку в последних работах отмечается важность структурного состояния зерен основной магнитной фазы 2-14-1 в формировании высоких магнитных характеристик магнитного материала, помимо традиционного рассмотрения структурного состояния и состава границ зерен этой фазы,

продолжение исследований позволит установить и объяснить особенности формирования высоких магнитных свойств материалов, полученных с использованием гидридов в порошковых смесях.

4.3.4.5. Исследование магнитных свойств магнитов, полученных из порошковых смесей с добавками гидроксида тербия TbH₂

На рис. 104 показаны размагничивающие части петель магнитного гистерезиса магнитов, полученных из сплава strip-casting с добавками гидроксида тербия 2 и 4 мас. %. Кривые намагничивания всех образцов из терморазмагниченного состояния, а также зависимости jH_c и B_r от величины намагничивающего поля характерны для магнитов, механизм перемагничивания которых обусловлен задержкой образования зародышей обратной магнитной фазы. Значения магнитных параметров, приведенные в табл. 44 (и рис. 104), относятся к постоянным магнитам, полученным при направлении ориентирующего магнитного поля (1200 кА/м) перпендикулярном направлению усилия прессования.

Таблица 44
Магнитные характеристики образцов магнитов, полученных

TbH ₂ (мас. %)	Обработка	B_r Тл	jH_c кА/м	bH_c кА/м	H_k кА/м	$(BH)_{max}$ кДж/м ³
0	Спекание	1.36	640	580	560	340
	Термообработка	1.36	1000	880	850	358
2	Спекание	1.31	1280	940	1120	310
	Термообработка	1.30	1520	1010	1440	328
4	Спекание	1.23	1600	930	1460	296
	Термообработка	1.22	1900	930	1760	286
4% Tb (стандартный образец)	Спекание	1.17	1400	850	1210	252
	Термообработка	1.16	1610	855	1450	248

Как видно из приведенных данных, коэрцитивная сила увеличивается с увеличением содержания тербия. Образец, полученный без использования гидроксида тербия, имеет следующие гистерезисные характеристики: $jH_c = 1000$

кА/м, $B_r = 1.36$ Тл, $(BH)_{\max} = 358$ кДж/м³. Легирование порошковой смеси 2 и 4 мас. % гидрида тербия приводит к повышению коэрцитивной силы до 1520 кА/м и 1900 кА/м, т.е., на 52 и 90% соответственно. Одновременно величины B_r и $(BH)_{\max}$ снижаются до 1.30 Тл (на ~4.4 %) и 328 кДж/м³ (на 8%) (для добавки 2 масс. % TbH₂) и 1.22 Тл (на 10%) и 286 кДж/м³ (на 20%) (для добавки 4 мас. % TbH₂).

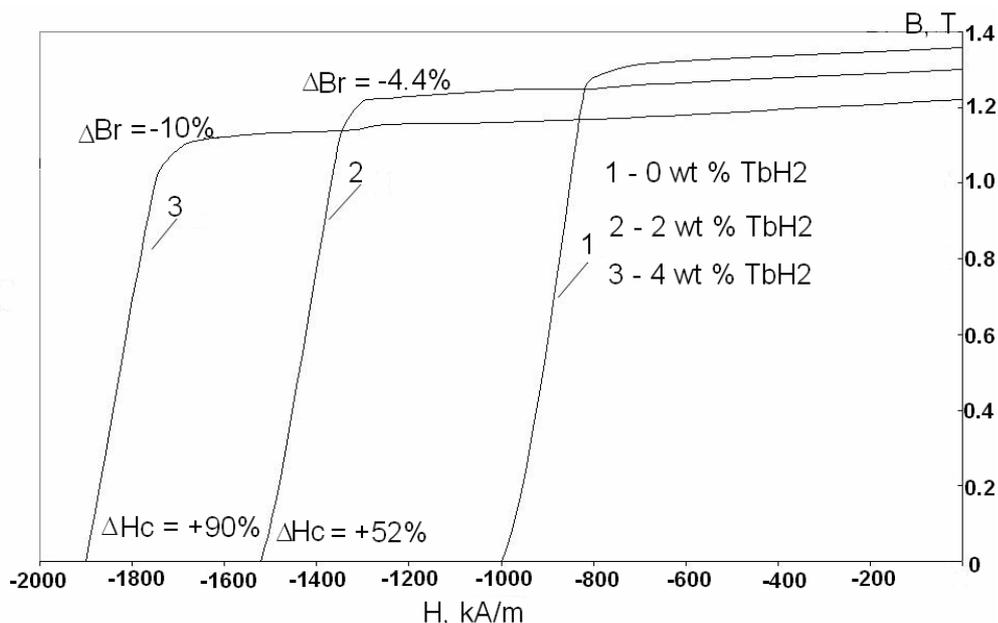


Рис. 104. Размагничивающие части петель гистерезиса для спеченных магнитов, полученных при использовании различных содержаний гидрида тербия в порошковых смесях.

Полученные данные о гистерезисных характеристиках магнитов показывают, что с увеличением содержания тербия коэрцитивная сила по намагниченности значительно увеличивается, в то время как остаточная индукция снижается не столь значительно, т.е., не пропорционально увеличению содержания тербия. Таким образом, увеличение параметра H_k (H_k – напряженность магнитного поля, при котором остаточная индукция на размагничивающей части петли гистерезиса составляет $0.9B_r$) и jH_c непропорционально высокие относительно увеличения поля анизотропии H_a формирующейся фазы $(Nd, Dy, Tb)_2Fe_{14}B$. Этот факт объясняется существованием хорошо известной структуры зерен основной магнитной

фазы, а именно, обогащенной тербием оболочки зерна и обедненной тербием сердцевины. Кроме того, присутствие нано-размерных неоднородностей в пределах крупных зерен, а именно, областей обогащенных тербием и обедненных неодимом (празеодимом), которые были впервые обнаружены в рамках данной работы, могут быть привлечены для объяснения магнитного твердения основной магнитной фазы.

Может быть проведена некоторая аналогия между магнитным и твердо-растворным твердением [269]. Неоднородности (области, в общем случае, обогащенные тяжелыми РЗМ) основной магнитной фазы магнитотвердых материалов так же могут приводить к повышению структурно-чувствительных параметров (H_k , jH_c , B_r , bH_c). Этот эффект наиболее сильно проявляется при использовании некоторых процессов обработки сплава, таких как strip-casting, механическое легирование, водородное охрупчивание, и др. Нано-гетерогенная структура формируется в процессе помола и спекания. Вероятно, что улучшение гистерезисных параметров может иметь место даже в отсутствие градиента распределения тяжелых редкоземельных элементов в зернах основной фазы около границ зерен.

4.3.5. Исследование структуры и магнитных свойств магнитов, полученных из порошковых смесей с добавками гидрида диспрозия DyH_2

Целью данных исследований было изучение поведения гистерезисных свойств магнитов, полученных с использованием добавок 2 мас. % DyH_2 к порошковой смеси, при низкотемпературных обработках.

4.3.5.1. Термообработка образцов магнитов, полученных с использованием гидрида диспрозия, и исследование магнитных характеристик

Магниты Nd-Fe-B были приготовлены с использованием сплава (мас.%) Nd – 24 %, Pr – 6.5 %, Dy – 0.5 %, B – 1 %, Al – 0.2 %, Fe – 65.8 %

полученного по методу strip-casting. Процедура подготовки включала в себя водородное диспергирование чешуек в среде сухого водорода (при 100 °С, 1 ч.) с последующей пассивацией в атмосфере газообразного азота. Гидрид диспрозия (2 вес.%) был добавлен после охлаждения порошка до комнатной температуры. Смесь подвергли тонкому помолу в течение 40 мин. до среднего размера частиц 3 мкм в вибрационной мельнице в среде изопропилового спирта. Образцы прессовались в магнитном поле и спекались при $T = 1070$ °С (2 ч). Спеченные заготовки были подвергнуты следующим термическим обработкам (НТ):

- НТ-1 (оптимальная): 500 °С (1 ч) + закалка газообразным азотом (образец 1);
- НТ-2: 500 °С (1 ч) + закалка + 500 °С (2ч) + закалка + 500 °С + охлаждение 2 ч. до 400 °С + 400 °С (6 ч.) + охлаждение с печью (в этом случае, свойства остались практически без изменений, хотя более ранние эксперименты, выполненные для магнитов изготовленных по классической технологии демонстрируют снижение магнитных свойств jH_c и H_k) (образец 2);
- НТ-3: 500 °С (1 ч) + закалка + 500 °С (2 ч) + закалка + 500 °С + охлаждение 2 ч до 400 °С + 400 °С (6 ч) + охлаждение с печью + 550 °С (1 ч) + закалка (свойства существенно ухудшаются) (образец 3);
- НТ-4: НТ-1 + НТ-2 + НТ-3 + 1050°С + 500 °С (2 ч) + закалка газообразным азотом (гистерезисные свойства магнитов полностью восстанавливаются) (образец 4).

Схема термообработок показана на рис. 105.

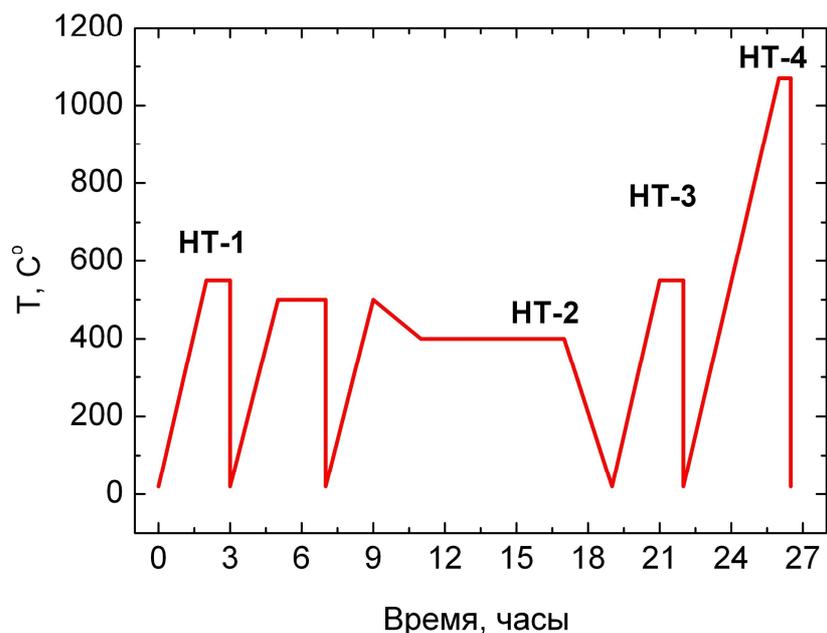


Рис. 105. Схема термообработок, проводимых для магнитов, полученных с добавкой 2 мас. % гидрида диспрозия к порошковой смеси.

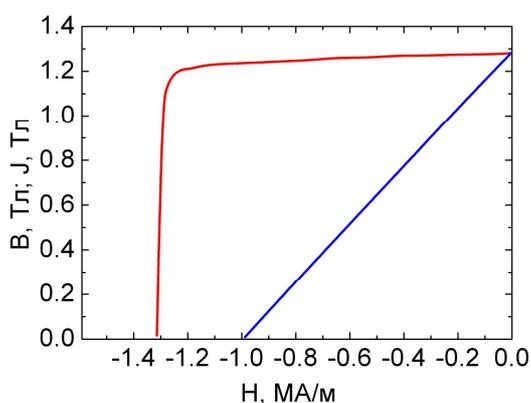
Гистерезисные свойства исследованных магнитов приведены в таблице 45 и на рис. 106. Температура оптимальной термообработки равная 500°C (образец 1) вероятно определяется максимальной смачиваемостью границ зерен фазой R_{rich} [207], обеспечивающей непрерывность границ зерен фазы 2-14-1. Последующая комбинированная термообработка в вакууме или инертной атмосфере, которая включает ступенчатый или постепенный нагрев от 250 до 500°C (общее время нагрева 20 ч), не изменяет гистерезисные свойства магнитов (образец 2). Следует отметить, что магниты того же самого состава, но полученные по традиционной технологии, демонстрируют резкое снижение гистерезисных свойств (jH_c и H_k) после нагрева в температурном интервале 350–400°C. Деградация магнитных свойств (снижение jH_c и H_k до 1105 и 960 кА/соответственно) магнитов, полученных из гидридсодержащих смесей, наблюдается только после повторного отжига при 550°C (образец 3). Отжиг при 970°C в течение 1 ч не восстанавливает

гистерезисные свойства магнитов. Магнитные свойства полностью восстанавливаются термообработкой магнитов по следующему режиму 1050°C (1 ч) + 500°C (2 ч) (образец 4).

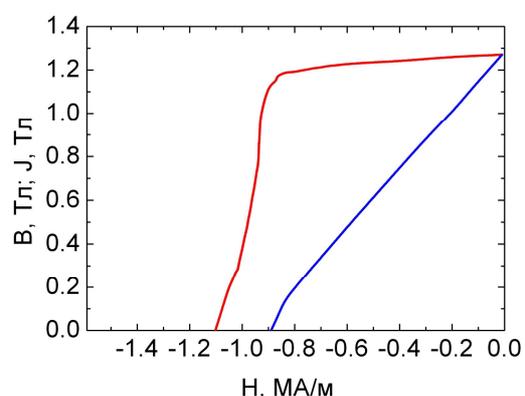
Таблица 45

Гистерезисные свойства магнитов, полученных с добавкой 2 мас. % гидроксида диспрозия к порошковой смеси.

Единицы	Образцы 1, 2, 4.		Образец 3	
	СИ	СГС	СИ	СГС
B_r	1.29 Тл	12.9 кГс	1.26 Тл	12.6 кГс
jH_c	1309 кА/м	16.5 кЭ	1105 кА/м	13.9 кЭ
bH_c	981 кА/м	12.3 кЭ	895 кА/м	11.2 кЭ
H_k	1262 кА/м	15.8 кЭ	888 кА/м	11.2 кЭ
$(BH)_{max}$	322 кДж/м ³	40 МГс*Э	303 кДж/м ³	38 МГс*Э



а



б

Рис. 106. Размагничивающие части петель гистерезиса для образцов после (а) оптимальной (образец 1), ступенчатой (образец 2) и восстанавливающей (образец 4) термообработок и (б) после ТО, приводящей к деградации гистерезисных параметров (образец 3).

Деградация и восстановление гистерезисных свойств обсуждается с точки зрения (1) образования и растворения примесной фазы $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ в тройных стыках зерен основной магнитной фазы 2-14-1, (2) изменений границ зерен этой фазы, (3) присутствия оксидных фаз, (4) существования композиционной неоднородности зерен магнитной фазы 2-14-1 и (5) в связи с инвариантным и магнитострикционным поведением основной магнитной фазы $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при температурах, выше температуры Кюри, которые были использованы для низкотемпературной обработки.

4.3.5.2. Исследование эволюции структуры образцов магнитов, полученных с использованием гидрида диспрозия DyH_2

Деградация и восстановление гистерезисных свойств обсуждается с точки зрения образования и растворения примесной фазы $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ и присутствия оксидных фаз в тройных стыках зерен магнитной фазы 2-14-1.

Рисунки 107 (а, б, в) показывают участки дифрактограмм для образцов магнитов после оптимальной (образец 1) (рис. 107а), деградирующей (образец 3) (рис. 107б) и восстанавливающей термообработок (образец 4) (рис. 107в) которые демонстрируют эволюцию фаз NdO , Nd_2O_3 и $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ в процессе вышеуказанных термообработок. На рисунке показаны экспериментальные (черная кривая) дифрактограммы и дифрактограмма, смоделированная для решетки типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (пространственная группа $\text{P4}_2/\text{mnm}$, красная линия). Экспериментальные и расчетные дифрактограммы демонстрируют хорошее соответствие за исключением нескольких пиков, вероятно, соответствующих другим фазам. Значение углов 2Θ для данных пиков - 46,01; 46,42; 53,58 и 79,13°. На основании литературных данных и моделирования дифрактограмм был проведен дальнейший анализ экспериментальных дифрактограмм. В тройных стыках зерен основной магнитной фазы 2-14-1 могут присутствовать несколько оксидных фаз: NdO (со структурой типа NaCl , пространственная группа Fm-3m) с содержанием кислорода 50 ат. %, Nd_2O_3 (со структурой типа La_2O_3 , пространственная

группа $Fm-3m$) с содержанием кислорода 60 ат. % и NdO_2 (со структурой типа CaF_2 , пространственная группа $Fm-3m$) с содержанием кислорода 67 ат. %.

На рисунках 107 (а, б, в), на основании смоделированных рефлексов, указаны рефлексы фаз NdO и Nd_2O_3 , которые хорошо соответствуют экспериментальным дифрактограммам. Небольшое расхождение углов можно объяснить тем, что моделирование проводилось для соединений NdO (рефлексы (111) и (200)) и Nd_2O_3 (рефлекс (101)). Реальный состав фаз может отличаться из-за замещения неодима другими РЗМ (Dy и Pr), присутствующими в сплаве.

Дифрактограмма образца 3 демонстрирует небольшой пик при $2\Theta = 42.7^\circ$ наряду с другими вышеуказанными рефлексами. Мы предполагаем, что данный рефлекс принадлежит фазе $Nd_{1,1}Fe_4B_4$ (рефлекс (10.10)). Эволюция данного рефлекса (практически его исчезновение) после восстанавливающего отжига позволяет нам предположить разложение данной фазы в ходе восстанавливающей термообработки.

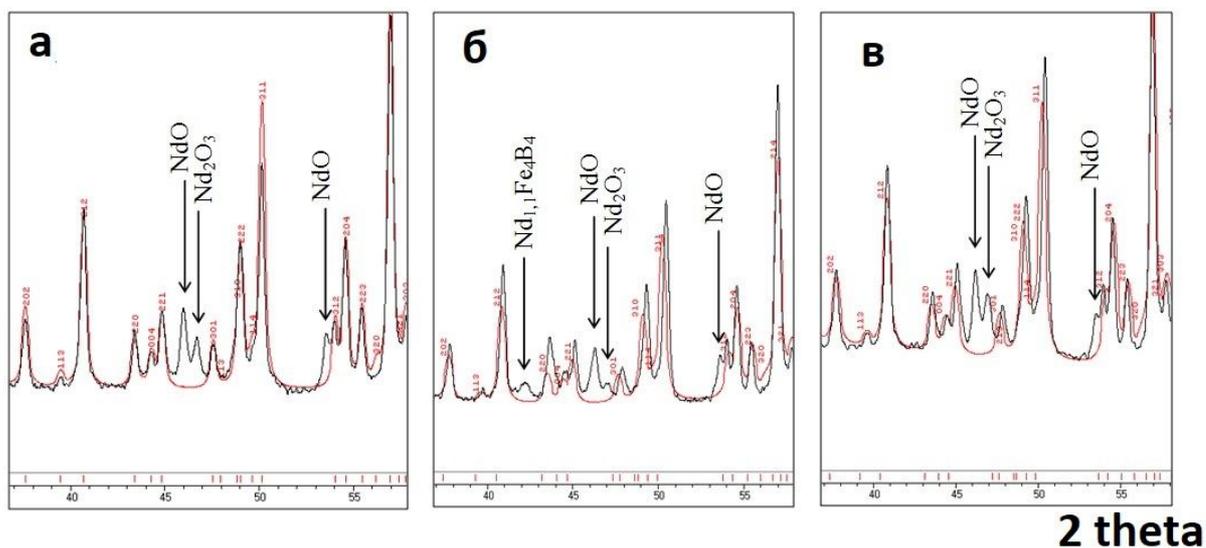


Рис. 107. Участки дифрактограмм для образцов магнитов, полученных из порошковых смесей с добавками 2 мас. % DyH_2 , после (а) оптимальной термообработки (образец 1), обработки, ухудшающей гистерезисные свойства (образец 3) и (в) восстанавливающей термообработки (образец 4). Черная и красные линии соответствуют экспериментальным ($\lambda=0,22909$ нм)

и смоделированным (для структуры типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) дифрактограммам соответственно.

Кроме того было выявлено смещение пиков дифрактограм образцов N 1-3 относительно друг друга (рис. 108). Возможно, это связано с изменением параметров кристаллической решетки основной фазы типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Рассчитанные параметры кристаллической решетки представлены в табл. 46.

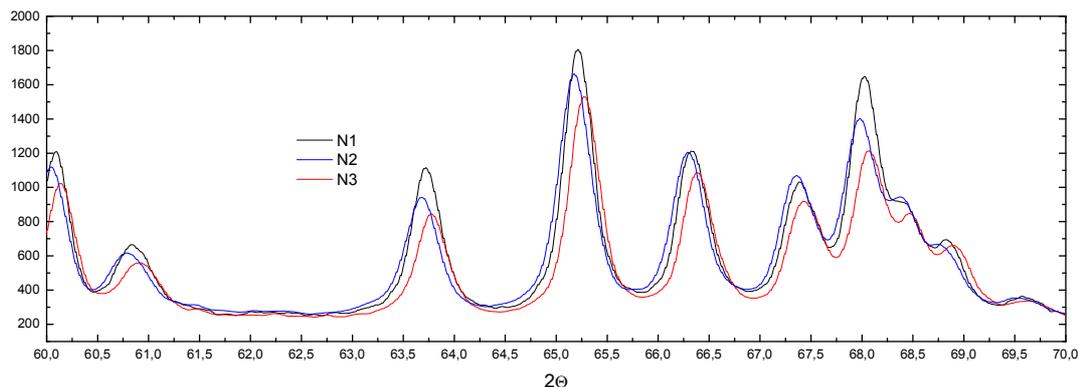


Рис. 108. Сравнение дифрактограмм для образцов магнитов, полученных из порошковых смесей с добавками 2 мас. % DyH_2 . Черная, синяя и красная кривые соответствуют образцам 1, 2 и 3.

Таблица 46

Параметры кристаллической решетки основной магнитной фазы со структурой типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ для образцов 1, 2 и 3

Образец	a (нм)	c (нм)	c/a
1	0.8761	1.2152	1.387056
2	0.8768	1.2165	1.387432
3	0.876	1.2135	1.385274

Следует отметить существенное снижение параметра c после термообработки, приводящей к деградации магнитных свойств.

По результатам локального микроанализа фаз (на содержание основных компонентов), присутствующих в магнитах, следует отметить вариации в содержании диспрозия в зернах основной магнитной фазы в

пределах ~0.4-1.2 ат. %; вариации содержаний неодима и празеодима не столь существенны (9.4-9.9 и 2.75-3 ат. % соответственно). Вариации содержания кислорода в фазах в тройных стыках – в пределах 47-59 ат. % (что близко к его содержанию в оксидных фазах NdO и Nd₂O₃).

Присутствие данных фаз косвенно подтверждается результатами исследования микроструктуры магнитов методом оже-спектроскопии (рис. 109). Присутствие оксидных фаз в тройных стыках зерен основной магнитной фазы (рис. 109в) и фазы, богатой бором (рис. 109г).

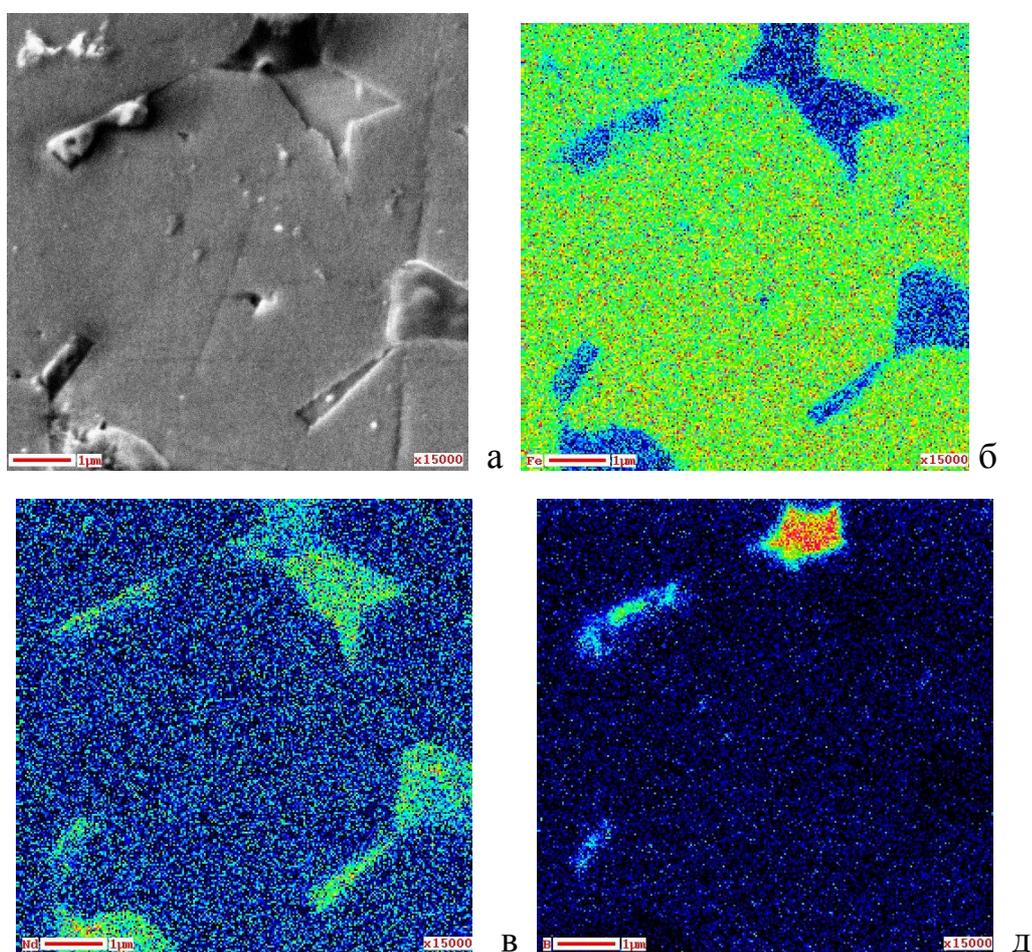


Рис. 109. (а) Изображение (СЭМ, режим вторичных электронов) поверхности магнита, полученного из порошковых смесей с добавками 2 мас. % DyH₂, после оптимальной термообработки, и (б, в, г) распределение Fe, Nd и B соответственно.

На рис. 110 показана микроструктура образцов магнитов после термообработок по вышеуказанным режимам. Следует отметить очевидную эволюцию границ зерен, а именно, формирование прерывистых границ зерен после термообработки по режиму НТ-3 (рис. 111 $_{в,з}$) (местами для данного увеличения изображения границы зерен практически не наблюдаются; при выборе другого участка сканирования на образце 3 границы зерен также имеют прерывистую структуру и слабо прослеживаются), приводящей к деградации гистерезисных свойств, и вновь восстановление границ после отжига по режиму НТ 4 (образец 4) (рис. 112). Электронное травление последнего образца перед исследованием методом оже-спектроскопии позволило выявить также микро- и нанорельеф на поверхности магнита, аналогичный обнаруженному в работе [270].

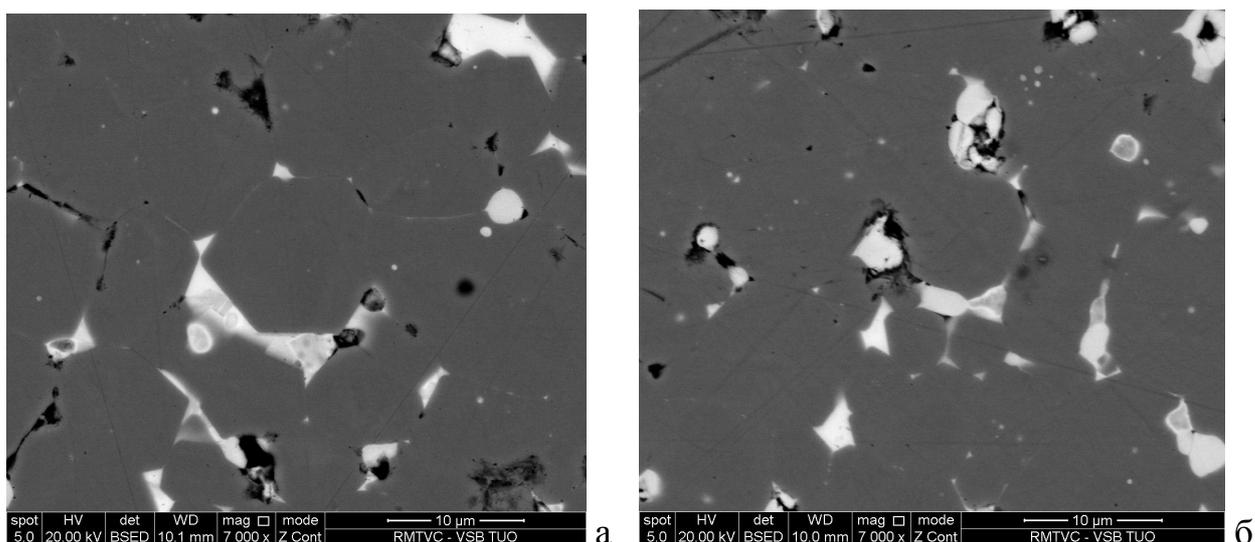
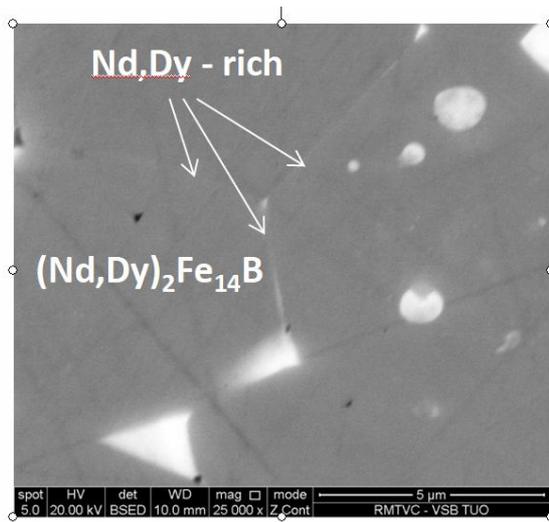
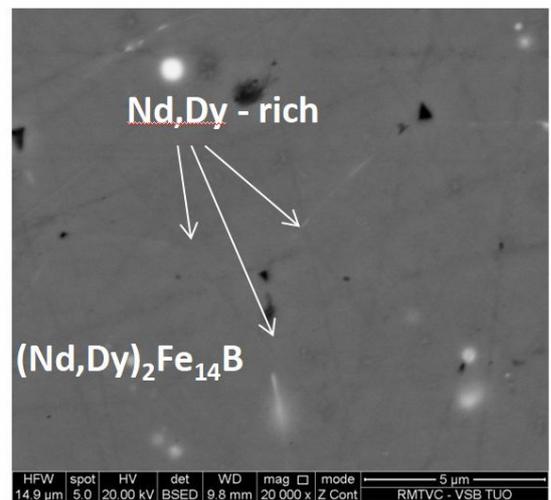


Рис. 110. Микроструктура магнита (СЭМ), полученного из порошковых смесей с добавками 2 мас. % DyH_2 , (а) после оптимальной термообработки и (б) термообработки, приводящей к деградации свойств.

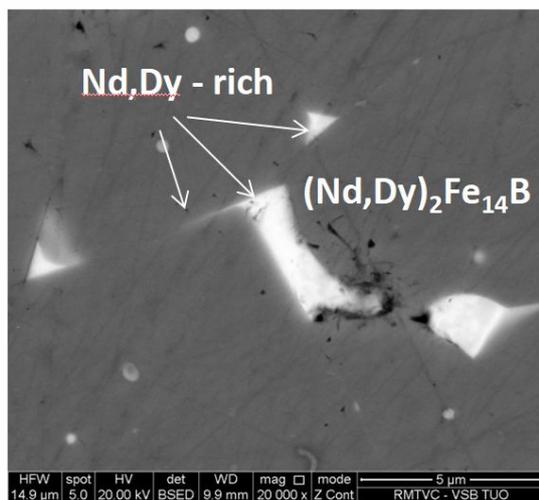
В работах [221] было изучено влияние температуры отжига на состояние межзеренных границ и магнитные свойства постоянных магнитов и показано, что прерывистые межзеренные границы приводят к снижению коэрцитивной силы.



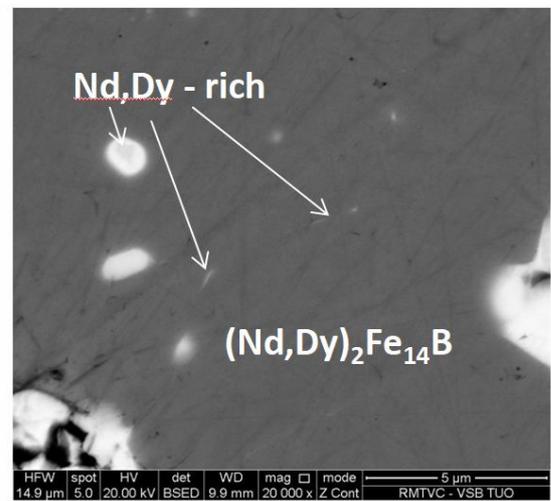
а



б



в



г

Рис. 111. Микроструктура (СЭМ) магнитов, полученных из порошковых смесей с добавками 2 мас. % DyH_2 , после (а) оптимальной термообработки (образец 1), (б) ступенчатой термообработки, не приводящей к ухудшению свойств (образец 2) и (в, г) термообработки приводящей к деградации свойств (образец 3).

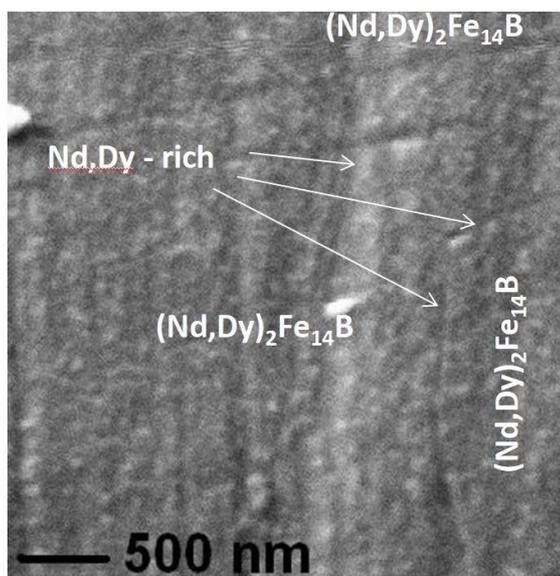


Рис. 112. Микроструктура магнита, (СЭМ, режим вторичных электронов, оже-спектроскопия), полученного с добавкой 2 мас. % DyH_2 , после отжига по режиму НТ-4 (образец 4), восстанавливающего гистерезисные свойства магнита.

Слой граничной R-rich фазы обеспечивает магнитную изоляцию зерен, что увеличивает устойчивость к размагничиванию зерна. Поэтому, чем меньше дефектность границ, тем выше коэрцитивная сила постоянного магнита. Тем не менее, чтобы сделать выводы об эффекте состояния границ зерен на коэрцитивную силу, нужно провести дополнительные исследования на микроскопах высокого разрешения.

Известно, что ряд ферромагнитных соединений редкоземельных металлов с переходными металлами, в том числе и соединения со структурой типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ испытывают сжатие и расширение решетки при нагреве и охлаждении (что связано со спонтанной объемной магнитострикцией и аномальным поведением параметра решетки при охлаждении) при переходе через их температуру Кюри [271-275]. Расширение решетки сплава в области температуры Кюри приводит к сжатию межзеренной фазы со стороны зерен основной магнитной фазы (в том числе за счет аномального поведения параметра решетки основной магнитной фазы), выдавливанию межзеренной фазы, уменьшению ее количества и потере ее изолирующих свойств,

определяющих высококоэрцитивное состояние. Исчезновение или его ослабление реакции (сжатия и расширения) основной магнитной фазы на изменение температуры (инварный эффект), что наблюдается при легировании магнитов гидридом диспрозия и их отжигах по режиму НТ-2, может быть связано с неравномерным распределением диспрозия и увеличением жесткости решетки фазы 2-14-1 за счет формирующейся наногетерогенности по составу.

Таким образом, отсутствие каких-либо изменений в магнитных характеристиках jH_c и H_k после термообработок при 250-500°C (режим НТ-2) вероятно связано появлением инварного эффекта, который обусловлен изменением жесткости решетки (за счет структурировании фазы 2-14-1) при легировании диспрозием.

Полученные данные свидетельствуют о более высокой термической стабильности гистерезисных свойств магнитов, полученных с использованием гидрид-содержащих порошковых смесей. Наблюдаемый эффект связан с образованием неравномерного распределения диспрозия в зернах основной магнитной фазы $(Nd, Pr, Dy)_2Fe_{14}B$ [270], которое формируется в процессе приготовления магнитов из гидрид-содержащих порошковых смесей и определяет специфику диффузионных процессов, происходящих при низкотемпературной отжиге. Полученные данные важны при выборе условий оптимальной термообработки магнитов на основе системы Nd-Fe-B и предсказания их стабильной работы.

4.3.6. Исследование структуры и магнитных свойств магнитов для применений при низких температурах

4.3.6.1. Составы сплавов и получение магнитов

Спеченные магниты составов (23, 20, 18)% Nd, (10, 13, 15)% Pr, 0.9% Ti, 0.4% Al, 0.2% Cu, 1.3% B, Fe-ост. были изготовлены на предприятии АО «Спецмагнит» с использованием методов традиционной порошковой металлургии [276, 277]. Исходные сплавы выплавлялись в вакуумной индукционной печи Balzers VSG и сливались в медную водоохлаждаемую изложницу (вес слитка – 8 кг). Слитки подвергались водородному охрупчиванию (при 200°C в течение 1 ч) и последующему помолу совместно с гидридом празеодима PrH₂ (для составов с 10 и 13 масс. % празеодима) в вибрационной мельнице в среде изопропилового спирта. Гидрид празеодима использовался для реализации зернограничной диффузии и зернограничного структурирования магнитов. Применение гидридов РЗМ – подход, используемый нами при получении высококоэрцитивных магнитов (где используются гидриды TbH₂ и DyH₂), который позволяет нам улучшить свойства магнитов и экономно легировать их тяжелыми РЗМ, а также при получении высокоэнергетических низкотемпературных магнитов (гидрид PrH₂).

Порошки компактировались при давлении 30 МПа в текстурирующем магнитном поле 1.6 Тл. Заготовки магнитов спекались в вакууме при температуре от 1080 до 1100°C и подвергались следующим термообработкам:

- (1) 500 °C, 2 ч;
- (2) 500 °C, 2 ч + 475 °C, 0,5 ч + 400 °C, 20 ч;
- (3) 500 °C, 2 ч + 900 °C, 2 ч.

4.3.6.2. *Магнитные свойства и структура магнитов при комнатной температуре*

В табл. 47 приведены магнитные свойства магнитов после оптимальной термообработки при 500°C в течение 2 ч, полученных при использовании шихты с содержанием празеодима 10, 13 и 15 мас. %. Для сравнения в таблице показаны свойства магнита с 15 мас.% Pr при 77 К, оцененные с помощью тесламетра.

Таблица 47

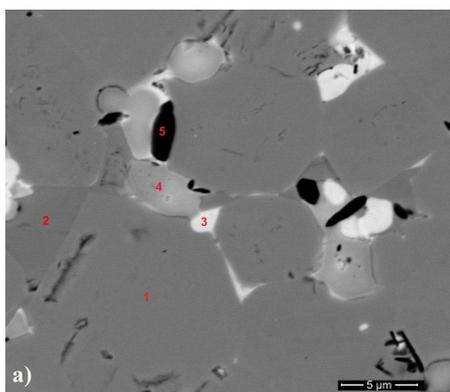
Магнитные свойства* магнитов Nd-Pr-Fe-B при комнатной температуре

Содержание Pr масс.%	jH_c , кЭ (кА/м)	H_k , кЭ (кА/м)	B_r , кГс (Тл)	$(BH)_{max}$, МГс Э (кДж/м ³)
10	15.8 (1264)	15.6 (1248)	12.5 (1.25)	38 (302)
13	14.6 (1166)	14.4 (1143)	12.7 (1.27)	39 (311)
15 (при 77 К)	1160	13.9 (1109)	12.6 (14.2)	38 (304) 49 (390)

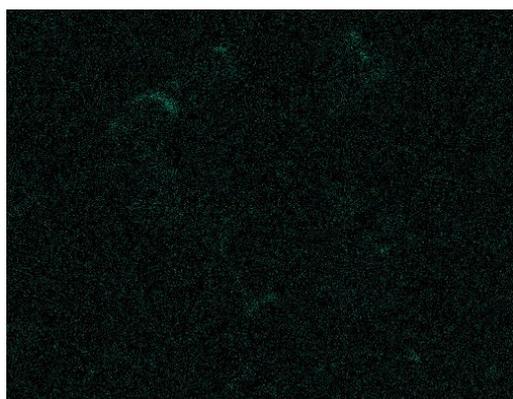
*Примечание: H_{c1} – коэрцитивная сила по намагниченности; H_k – критическое поле (поле перемагничивания, при котором имеет место 10-% снижение намагниченности относительно остаточной индукции); B_r – остаточная магнитная индукция; и $(BH)_{max}$ – максимальное энергетическое произведение.

Термообработка при 500°C в течение 2 ч является оптимальной и позволяет достичь высоких гистерезисных свойств для всех составов.

Структура магнитов с 10, 13 и 15 мас. % Pr по данным сканирующей электронной микроскопии приведена на рис. 113, 114 и 115 соответственно.

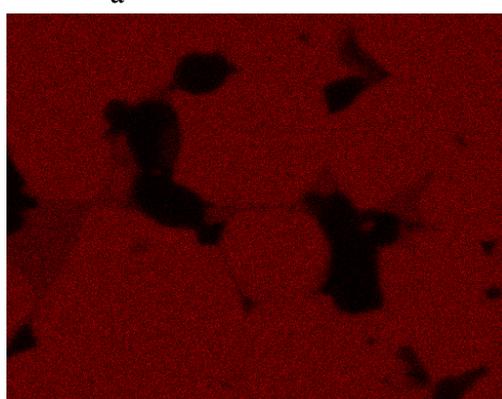


а



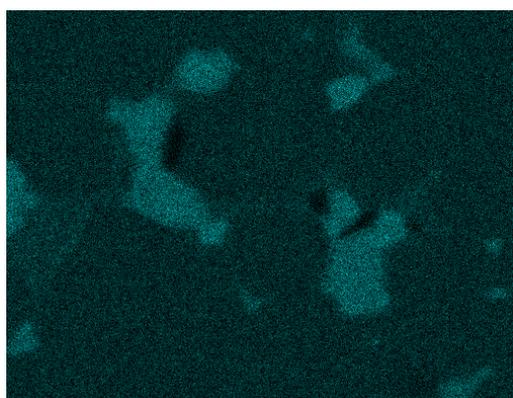
Cu

б



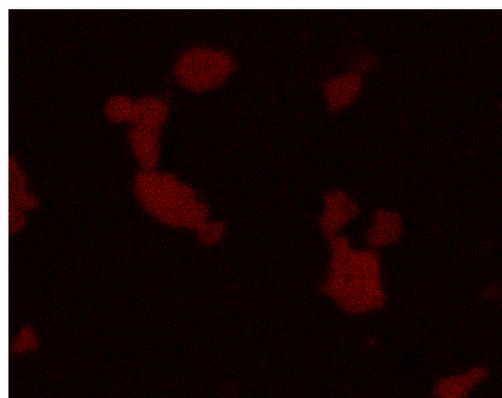
Fe

в



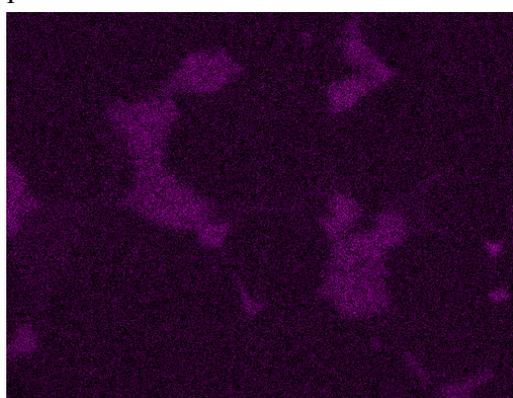
Nd

г



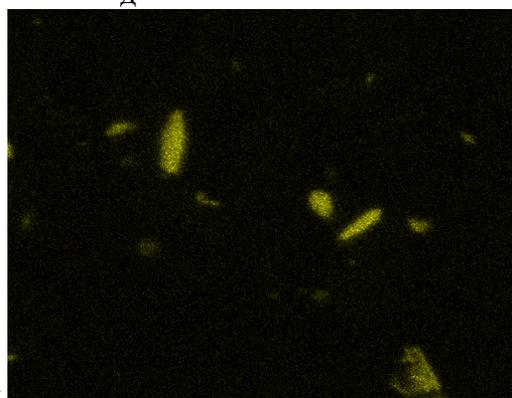
O

д



Pr

е



Ti

ж

Рис. 113. (а) Микроструктура спеченных магнитов (СЭМ) с 10 мас. % Pr с указанием точек микроанализа и (в, г, д, е, ж) распределение основных компонентов - Cu, Fe, Nd, O, Pr и Ti соответственно.

Результаты химического анализа фаз, составляющих данные магниты, приведены в табл. 48. Обнаружены следующие фазы в составе магнитов, полученных с 10 и 13 масс. % Pr в шихте и с добавками 2 масс. % PrH₂ (рис. 113 и 114): основная магнитная фаза (Nd,Pr)₂Fe₁₄B (точка 1), (Nd,Pr)_{1.1}Fe₄B₄ (точка 2), (Nd,Pr)_{rich}, наблюдаемая в границах зерен (точка 3), Nd(Pr)O, Nd(Pr)O₂ или (Nd,Pr)₂O₃ оксиды, присутствующие в тройных стыках зерен основной фазы (точка 4) и фаза на основе Ti (точка 5). Согласно данным микроанализа EDX (табл. 48) состав зерен основной магнитной фазы соответствует (Pr_{0.33}Nd_{0.67})₂Fe₁₄B, (Pr_{0.46}Nd_{0.54})₂Fe₁₄B и (Pr_{0.52}Nd_{0.48})₂Fe₁₄B для магнитов, полученных с 10, 13 и 15 масс. % Pr в шихте соответственно. В составе магнитов с 15 масс. % Pr в шихте обнаружены следующие фазовые компоненты (рис. 115): основная магнитная фаза (Nd,Pr)₂Fe₁₄B (точка 1), (Nd,Pr)_{rich}, наблюдаемая в границах зерен (точка 3), Nd(Pr)O, Nd(Pr)O₂ или (Nd,Pr)₂O₃ оксиды, присутствующие в тройных стыках зерен основной фазы (точка 4) и фаза на основе Ti (точка 5).

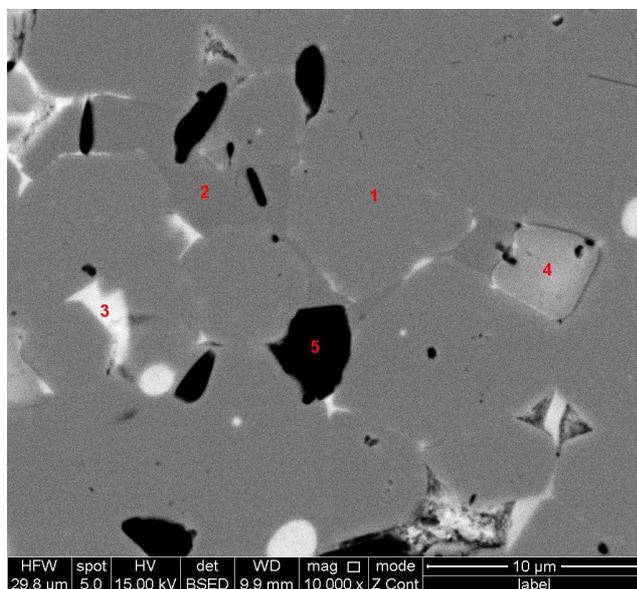


Рис. 114. (а) Микроструктура спеченных магнитов с 13 масс. % Pr; указаны точки анализа (табл. 48).

Таблица 48

Содержание основных компонентов (мас. %) в магнитах, полученных из сплавов с 10, 13. и 15 мас. % Pr (по данным EDX анализа, рис. 113, 114 и 115)

Фаза \ Элемент	Кислород	Празеодим	Неодим	Железо	Медь	Титан
Магнит с 10 мас. % Pr в шихте						
Поверхность образца	3.11	10.53	24.46	57.97	0.91	1.26
Фаза 1 (2:14:1)	1.56	8.66	21.16	66.02	0.58	0.26
Фаза 2 (1.1:4:4)	1.45	13.04	30.80	51.74	0.66	0.32
Фаза 3 (рзм-rich)	1.14	24.38	42.81	24.87	3.67	0.37
Фаза 4 (оксиды)	15.25	25.7	52.49	2.93	0.56	0.58
Фаза 5 (Ti-based)	4.11	6.09	12.61	15.58	0.52	58.89
Магнит с 13 мас. % Pr в шихте						
Поверхность образца	3.14	15.04	20.32	57.85	0.80	1.36
Фаза 1 (2:14:1)	1.64	11.96	17.99	66.33	0.37	0.23
Фаза 2 (1.1:4:4)	1.65	17.44	25.09	53.56	0.38	0.38
Фаза 3 (рзм-rich)	1.61	26.26	28.67	35.63	4.43	0.29
Фаза 4 (оксиды)	11.63	36.59	39.49	9.38	0.76	0.83
Фаза 5 (Ti-based)	1.66	2.6	2.83	10.57	0.7	80.61
Магнит с 15 мас. % Pr в шихте						
Поверхность образца	2.66	15.50	17.01	61.48	0.71	1.29
Фаза 1 (2:14:1)	1.63	13.47	16.58	66.02	0.55	0.31
Фаза 2 (1.1:4:4)	-	-	-	-	-	-
Фаза 3 (2)(рзм-rich)	1.73	23.23	31.2	40.70	0.85	0.38
Фаза 4 (оксиды)	15.15	36.94	36.96	9.43	0.44	0.36
Фаза 5 (3)(Ti-based)	1.83	6.15	5.96	20.12	0.52	64.88

Данные микроанализа показывают присутствие фазы стехиометрии 1.1 : 4 : 4 в образцах, изготовленных с 10 и 13 масс. % Pr, и отсутствие этой фазы в магнитах с 15 мас. % Pr в шихте. Кроме того, содержание празеодима в зернах основной магнитной фазы 2-14-1 в магнитах, изготовленных из сплавов с 10, 13 и 15 мас. % Pr равно 8.66, 11.96 и 13.47 мас.%, соответственно, что не соответствует составу магнитов по шихте. Именно состав этих зерен стехиометрии (определенный исходя из данных микроанализа) $(Pr_{0.33}Nd_{0.67})_2Fe_{14}B$, $(Pr_{0.46}Nd_{0.54})_2Fe_{14}B$ и $(Pr_{0.52}Nd_{0.48})_2Fe_{14}B$ будет определять температуру спин-переориентационного перехода всего магнита в целом.

Следует отметить ряд особенностей химических составов фаз в магнитах, полученных с частичным замещением неодима на празеодим. Существенно изменяется состав рзм-богатой фазы по соотношению

содержаний празеодима и неодима в ней. Очевидно, что увеличение содержания празеодима в сплаве приводит к увеличению его содержания в этой фазе не пропорционального росту содержания празеодима в основной магнитной фазе. Для магнитов, полученных с 13 мас. % Pr, что должно соответствовать замещению половины атомов неодима на празеодим в фазе 2-14-1, наблюдается равенство содержаний празеодима и неодима в рзм-богатой фазе. В магните с содержанием Pr 15 мас. % в шихте, содержание празеодима в этой фазе уже превосходит содержание в неодима.

Таким образом, очевидно, что замещение более половины неодима на празеодим $(\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})\text{Fe}_{14}\text{B}$ затруднено, и избыточный празеодим вытесняется в границы зерен.

Известно [264], что структура основной магнитной фазы спеченных магнитных материалов Nd-Fe-B – тетрагональная, типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, на ячейку приходится 68 атомов и только 4 из 56 атомов Fe находятся в плоскостях с атомами PЗМ и В. Существует 6 кристаллографических положений атомов Fe – $16K_1$, $16K_2$, $8j_1$, $8j_2$, $4c$ и $4e$. Имеется 2 неэквивалентных положения атомов Nd – $4f$ и $4g$ и одно для атомов бора – $4f$. Характерно, что атомы бора группируются в отдельных плоскостях с малым содержанием атомов Fe($4c$).

Расчетами показано [265], что при замещении атомов неодима атомами Tb (с размером атома меньшим, чем размер атома неодима) происходит уменьшение размера элементарной ячейки 2-14-1. Атомы Tb и Dy предпочитают позиции $4f$, а не $4g$, эти данные согласуются с тем фактом, что объем позиции $4f$ меньше, чем $4g$.

Вероятно, что атомы празеодима, имеющие больший атомный радиус, чем атомный радиус неодима, будут замещать атомы неодима в позициях с большим объемом, т.е., в $4g$ (см. рис. 102). При полном занятии этих позиций атомами празеодима, дальнейшее замещение неодима в позиции $4f$, по-видимому, энергетически менее выгодно, чем уход празеодима из фазы 2-14-1 в границу, что и наблюдается в исследуемых магнитах.

Необходимо отметить, что медь присутствует в фазе рзм-rich,

концентрируется в тройных стыках в виде эвтектики [278].

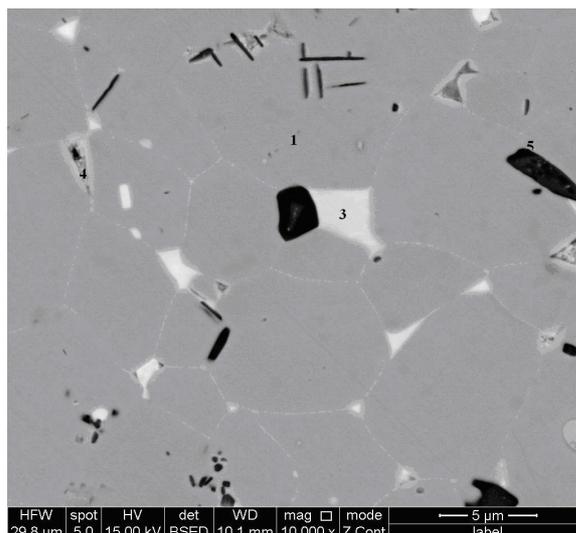


Рис. 115. (а) Микроструктура (СЭМ) спеченных магнитов, полученных с 15 мас. % Pr в шихте (указаны точки анализа, табл. 48).

Изменение состава тройных стыков, в частности по содержанию меди после отжигов при at 850 и 500°C, проводимых после спекания, было подробно изучено в работе [278]. Авторы показали, что медь, а именно присутствие эвтектической фазы, богатой медью, влияет на превращения в тройных стыках, содержащих оксидную фазу, и поведение фазы, богатой неодимом, в границах зерен. Смачивание границ фазой, богатой медью, усиливается, благодаря тому, что медь снижает температуру плавления Nd-богатой фазы и улучшает зернограничное смачивание.

Присутствие фазы, богатой медью, в магнитах с 10 масс. % Pr было обнаружено методом дифференциально-термического анализа (рис. 116).

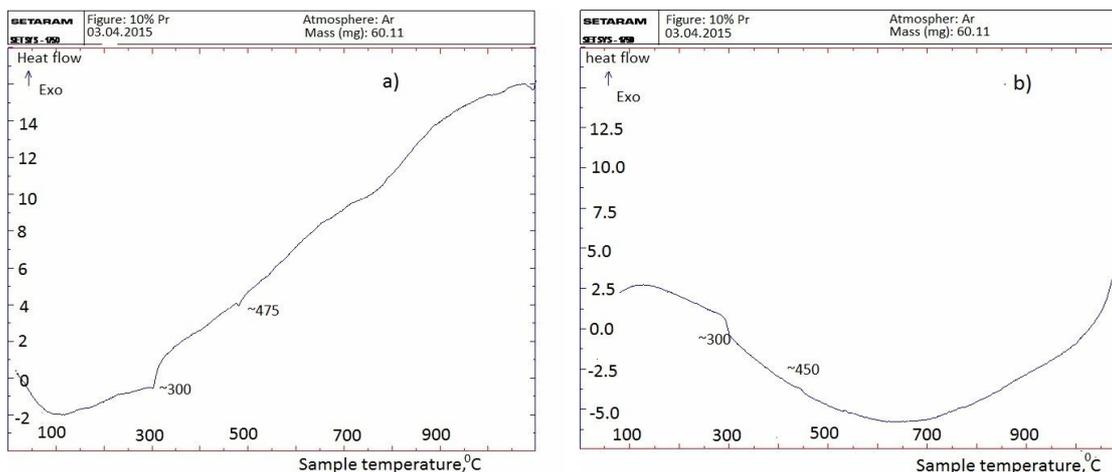


Рис. 116. Результаты ДТА для магнитов с 10 масс. % Pr (после оптимальной термообработки): (а) нагрев и (б) охлаждение со скоростью 10 К/мин.

Обе кривые (рис. 116а,б) показывают наличие эндотермического эффекта при нагреве, связанного с температурой Кюри (T_C) материала (рис. 116а), который наблюдается около 300 °С, и неявно наблюдается при этой температуре при охлаждении. Небольшой эндотермический пик при нагреве и опять слегка неявный пик при охлаждении наблюдаются при 450°С, который может быть связан с эвтектической реакцией системы (Pr,Nd)-Cu-Me (Me может быть алюминием Al). Небольшая аномалия начинается при нагреве при 700°С может быть связана с перитектической реакцией с участием фазы $(Nd,Pr)_{1.1}Fe_4B_4$.

Обогащение РЗМ-богатой фазы празеодимом на границе зерен основной магнитной фазы было изучено более подробно (рис. 117). Полученные данные показывают, что с увеличением празеодима в сплаве, РЗМ-богатая фаза основной магнитной фазы обогащаются празеодимом не пропорционально его увеличению в шихте. Для магнитов с 10, 13 и 15 масс. % Pr в шихте содержание празеодима РЗМ-богатой фазе сначала ниже, затем равно и далее превосходит содержание неодима, подтверждая, таким образом, сделанные заключения.

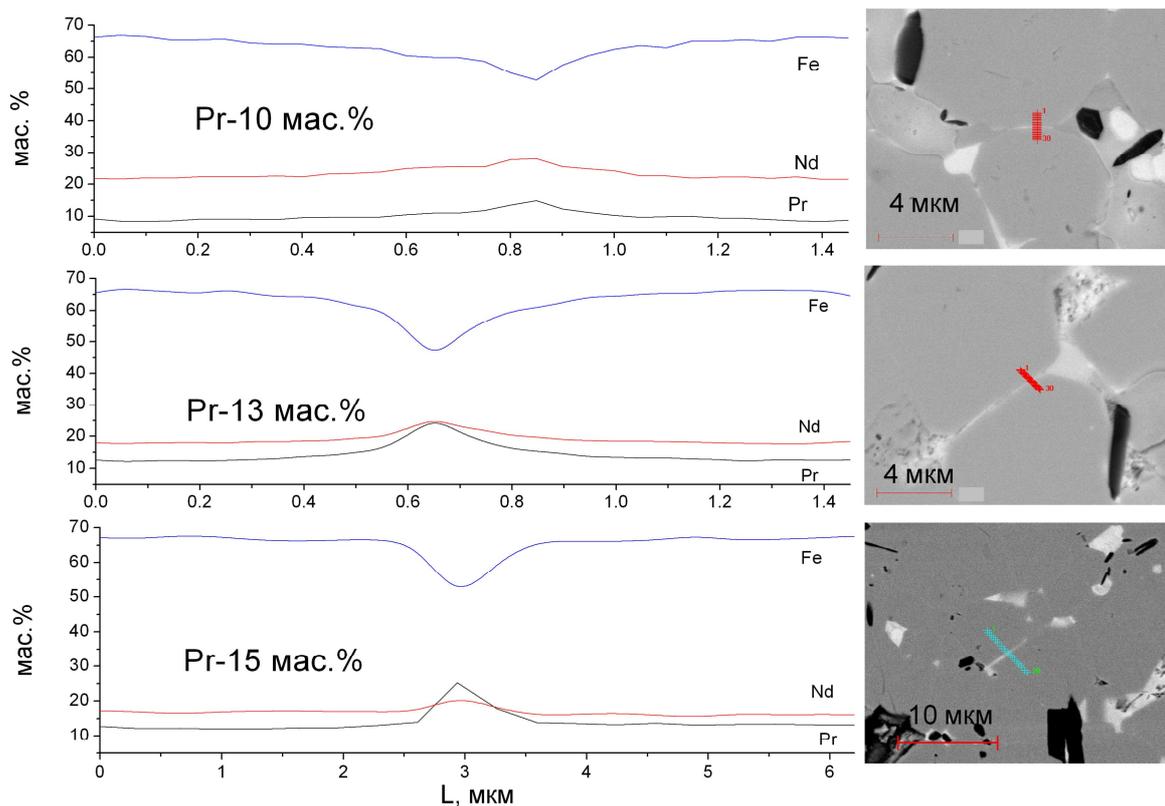


Рис. 117. Результаты анализа на содержание основных компонентов Nd, Pr и Fe для магнитов, полученных с 10, 13 и 15 мас. % Pr в шихте и изображение границы зерен основной магнитной фазы в них.

4.3.6.3. Определение температуры СПП магнитов (Nd,Pr)-Fe-B

Очевидно, что температура спин-переориентационного (СПП) постоянного магнита в основном определяется стехиометрическим составом его зерен, т.к. межзеренные фазы имеют очень низкую температуру магнитного упорядочения. Проведенный элементный анализ зерен магнитов, полученных с 10, 13 и 15 мас. % Pr показал, что стехиометрический состав зерен - $(\text{Pr}_{0.33}\text{Nd}_{0.67})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $(\text{Pr}_{0.46}\text{Nd}_{0.54})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $(\text{Pr}_{0.52}\text{Nd}_{0.48})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ соответственно. Согласно литературным данным [235, 236] составам соответствуют температуры СПП в интервале 100-75 К. Проведенный термомагнитный анализ магнитов, полученных с 10, 13 и 15 мас. % Pr в шихте в области низких температур показал наличие аномалии температурной зависимости намагниченности связанную со СПП (рис. 118). Согласно этим данным температуры СПП для магнитов с составом зерен

основной фазы $(\text{Pr}_{0.33}\text{Nd}_{0.67})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $(\text{Pr}_{0.46}\text{Nd}_{0.54})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $(\text{Pr}_{0.52}\text{Nd}_{0.48})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ равны 95, 78 и 73 К.

При составе зерна $(\text{Pr}_{0.52}\text{Nd}_{0.48})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (магниты с 15 мас. % Pr в шихте и около 13 мас. % Pr в зерне) температура СПП лежит ниже температуры кипения жидкого азота (77 К). Это делает данные магниты перспективными для применения их совместно со сверхпроводниками, работающими при температуре кипения жидкого азота.

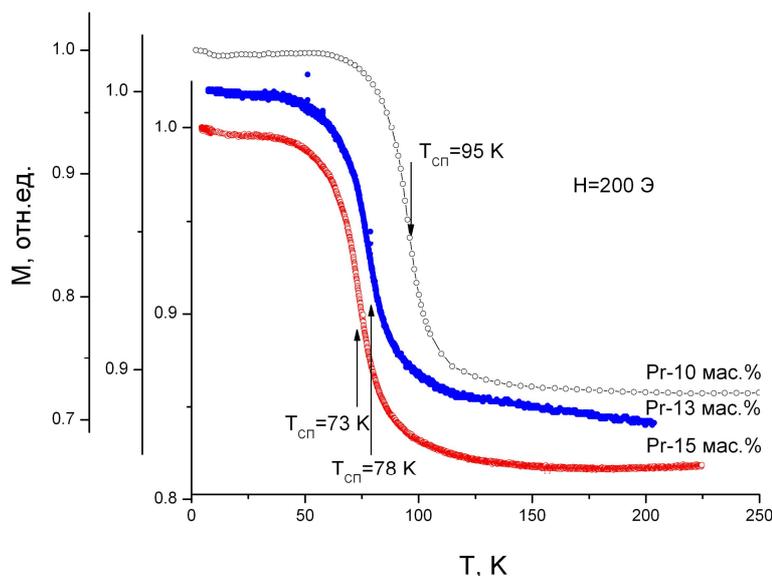


Рис. 118. Температурная зависимость намагниченности (данные термомагнитного анализа) постоянных магнитов $(\text{Pr,Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, полученных с различным содержанием празеодима в шихте.

Стоит уточнить, что мы использовали метод производной при определении температуры СПП, обычно используемый при определении температуры Кюри. Магнитные фазовые переходы - СПП и точка Кюри имеют различную природу. В первом случае происходит поворот вектора намагниченности относительно гексагональной оси c и формирование «конуса», во втором - разрушения магнитного упорядочения в результате тепловых флуктуаций магнитных моментов. Тем не менее метод производной позволяет определить относительное смещение СПП, которое в данном случае составляет ~ 20 К при переходе от магнитов с 10 мас. % Pr к магнитам с 15 мас. % Pr в шихте.

Специалисты по-разному определяют температуру СПП из результатов ТМА. Следует также отметить, что участок температурной зависимости намагниченности соответствующий началу аномалии связанной со СПП, т.е. та температура, при которой вектор намагниченности начинает отклоняться от гексагональной оси c , может соответствовать началу спиновой переориентации.

В работе [279] были изучены кривые размагничивания постоянных магнитов на основе соединений $(Nd_xPr_{1-x})_2Fe_{14}B$ в области низких температур. Показано, что повышение содержания празеодима приводит к повышению поля анизотропии H_k в области низких температур.

4.3.6.4. Исследование гистерезисных характеристик магнитов при низких температурах

На рис. 119 и 120 показаны петли магнитного гистерезиса измеренные (с использованием установки PPMS) при низких температурах для магнитов с 10 и 13 мас. % Pr в шихте. Существование ступеньки на размагничивающих частях петель гистерезиса (которые связаны с поверхностным эффектом) не позволяет достоверно определить остаточную индукцию и выделить эффект, связанный с СПП и приводящий к «провисанию» кривой. Измерение данных зависимостей дало возможность определить закономерности изменения коэрцитивной силы данных магнитов (см. табл. 49). Следует отметить более низкую коэрцитивную силу магнитов с 13 мас. % при комнатной температуре и более резкое возрастание коэрцитивной силы при понижении температуры.

Существование перегиба на размагничивающих частях петель гистерезиса связано с наличием дефектного слоя (толщиной 20 мкм). С случае маленьких образцов, его объем существенен в общем объеме образца. Наличие такого слоя в образце размером 2 x 2 x 2 см дает ступеньку площадью 8% от общей площади под петлей. При уменьшении размеров образца до 1 x 1 x 1 см увеличивается объем, соответствующий ступеньке, что дает 10 % снижение площади.

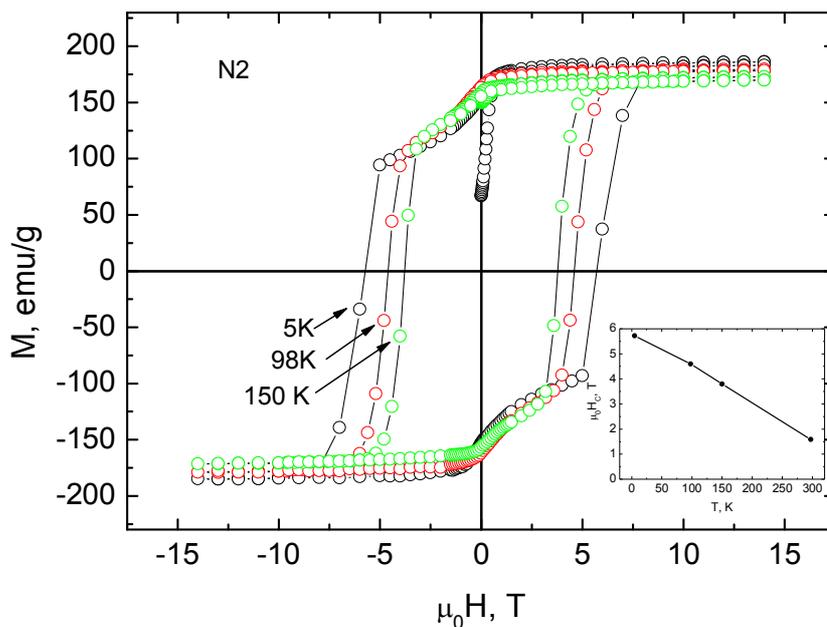


Рис. 119. Петли гистерезиса образца с 10 мас % Pr, измеренные при температурах 5 К, 98 К и 150 К. На вставке переставлена температурная зависимость коэрцитивной силы.

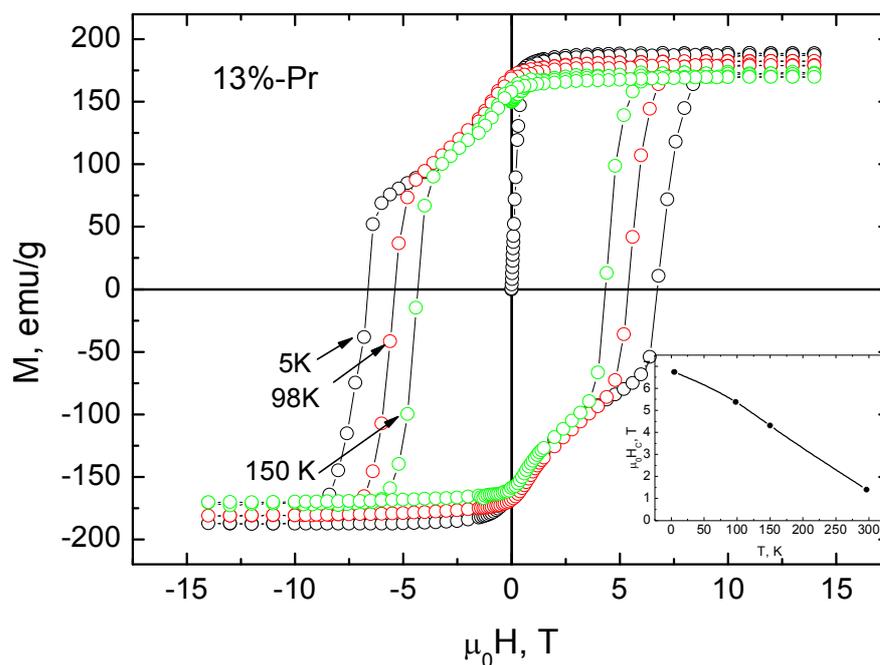


Рис. 120. Петли гистерезиса образца с 13 мас. % Pr, измеренные при температурах 5 К, 98 К и 150 К. На вставке переставлена температурная зависимость коэрцитивной силы.

В табл. 49 представлена коэрцитивная сила при различных температурах для образцов постоянных магнитов.

Коэрцитивная сила магнитов, полученных с 10, 13 и 15 мас. % Pr в шихте

Температура, К	iH_c , Тл		
	10 мас. % Pr	13 мас. % Pr	15 мас. % Pr
5	5.72	6.74	6.83
98	4.59	5.37	5.47 (100 K)
150	3.79	4.31	4.2
297	1.58	1.4	1.46

Петли гистерезиса для магнита с 10, 13 и 15 мас. % Pr, измеренные в открытой магнитной цепи и результаты расчета магнитной энергии показаны на рис. 121.

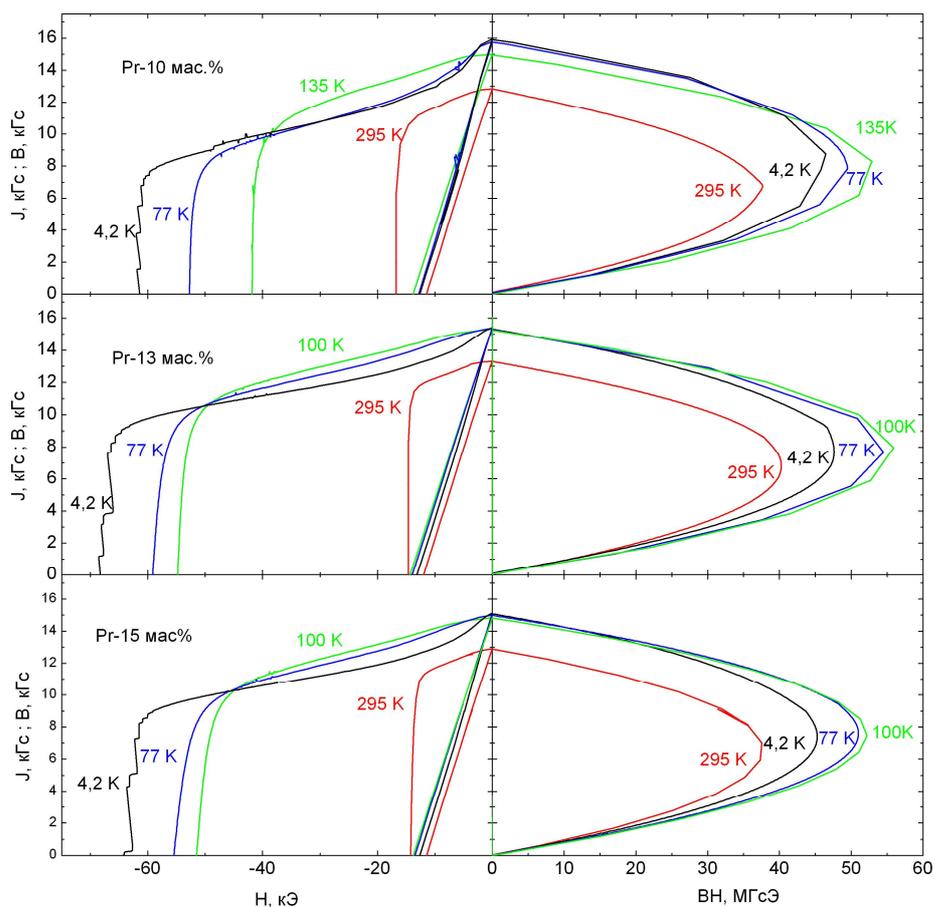


Рис. 121. Кривые размагничивания для магнитов с 10, 13 и 15 мас. % Pr (по шихте), построенные с учетом влияния размагничивающего фактора образца, и кривые магнитной энергии, построенные из кривых размагничивания.

Видно, что кривые размагничивания для всех составов, измеренные при 77 К, демонстрируют провисание, связанное с наличием спин-переориентационного перехода или с его началом, которое уменьшается с увеличением содержания празеодима (рис. 122).

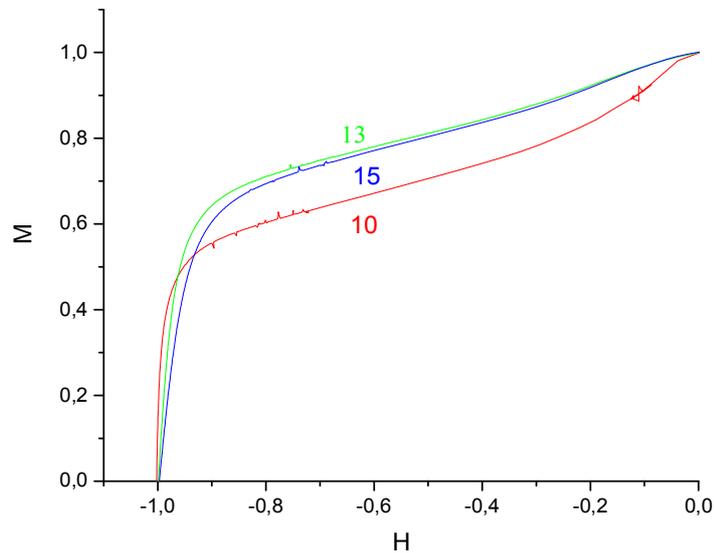


Рис. 122. Сравнение размагничивающих частей петель гистерезиса для магнитов с 10, 13 и 15 мас. % Pr (по шихте).

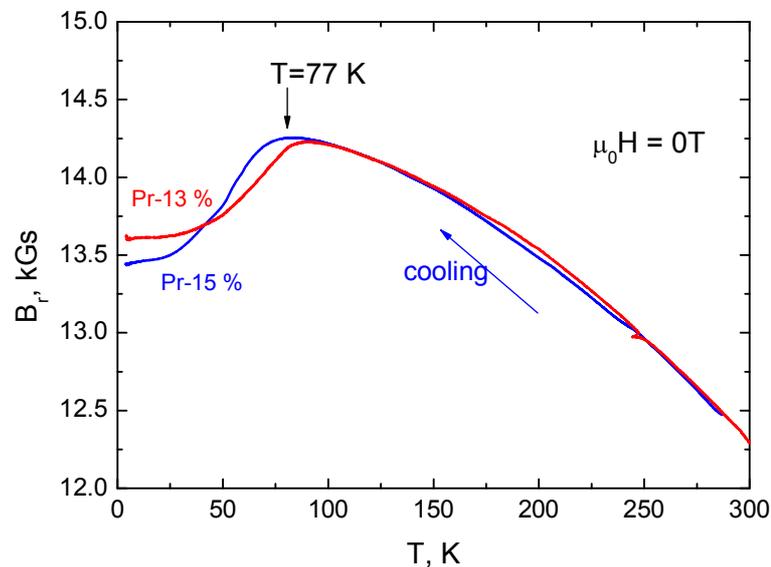


Рис. 123 Температурные зависимости остаточной намагниченности B_r , измеренные при охлаждении образцов с 13 и 15 мас. % в отсутствие внешнего магнитного поля, после его намагничивания в поле 5 Тл при комнатной температуре. На образец в момент измерения действует только собственное поле размагничивания с размагничивающим фактором $\sim 4\pi/3$.

Гистерезисные характеристики магнитов сведены в табл. 50.

Таблица 50

Гистерезисные характеристики постоянных магнитов с 10, 13 и 15 мас.% празеодима при различных температурах

Состав мас.%	T, К	B _r , кГс (Тл)	H _{cJ} , кЭ (кА/м)	H _{cB} , кЭ (кА/м)	BH _{max} , МГс *Э (кДж/м ³)	Br ² /4, МГс *Э (кДж/м ³)
Pr-15%	295	12.9 (1.29)	14.4 (1145)	11.4 (907)	37.5 (298)	41.6 (331)
	100	14.8 (1.48)	51.5 (4097)	13.8 (1098)	52.2 (415)	54.8 (436)
	77	15 (1.5)	55.5 (4416)	13.5 (1074)	51.3 (408)	56.3 (448)
	4.2	15.1 (1.51)	64.3 (5116)	12.6 (1003)	45.5 (362)	57 (454)
Pr-13%	295	13,3 (1.33)	14.6 (1168)	12 (960)	40.5 (324)	44.2 (354)
	100	15.3 (1.53)	54.7 (4376)	14.3 (1144)	55.9 (447)	58.5 (468)
	77	15.4 (1.54)	59.1 (4728)	13.9 (1112)	54.4 (435)	59.3 (474)
	4.2	1.54 (1,54)	68.3 (5464)	13.1 (1048)	48.6 (388)	59.3 (474)
Pr-10%	295	12.8 (1.28)	16.7 (1336)	11.4 (912)	37.8 (302)	40.96 (327)
	135	15 (1.5)	41.8 (3344)	13.8 (1104)	52.9 (423)	56.25 (450)
	77	15.8 (1.58)	52.8 (4224)	12.8 (1024)	49.5 (396)	62.41 (499)
	4.2	15.9 (1.59)	61.7 (4936)	12.6 (1008)	46.5 (372)	63.203 (505)

Таким образом, показана возможность достижения следующих магнитных гистерезисных характеристик постоянных магнитов системы (Nd,Pr)-Fe-B при 77 К:

$$B_r, \text{ кГс (Тл)} = 15 (1.5)$$

$$H_{cJ}, \text{ кЭ (кА/м)} = 55.5 (4416)$$

$$H_{cB}, \text{ кЭ (кА/м)} = 13.5 (1074)$$

$$(BH)_{\max}, \text{ МГс *Э (кДж/м}^3\text{)} - \text{ в интервале } 51-56 (408-448).$$

4.3.6.5. Влияние термообработки на коэрцитивную силу магнитов системы (Nd, Pr)-Fe-B

После оптимальной термообработки магнит с 10 масс % Pr был подвергнут термообработке при температурах ниже и выше температуры оптимальной термообработки. Гистерезисные характеристики, измеренные при комнатной температуре, приведены в табл. 51. Как видно, все отжижки, проведенные после оптимальной термообработки, снижают гистерезисные характеристики.

Таблица 51

Гистерезисные свойства* магнитов с 10 мас. % Pr при комнатной температуре после различных термообработок

Условия термообработки	jH_c , кЭ (кА/м)	H_k , кЭ (кА/м)	B_r , кГс (Тл)	$(BH)_{\max}$, МГс Э (кДж/м ³)
500°C, 2 ч (оптимальная)	15.8 (1264)	15.6 (1248)	12.5 (1.25)	38 (302)
500°C, 2 ч + 900°C, 2 ч	10.2 (810)	7.3 (580)	12.5 (1.25)	37 (296)
500°C, 2 ч + 475°C, 0.5 ч + 400°C, 20 ч	12.6 (1000)	12.4 (990)	12.5 (1.25)	37 (296)

*Примечание: H_{cJ} – коэрцитивная сила по намагниченности; H_k – критическое поле (поле перемагничивания, при котором имеет место 10 % снижение намагниченности относительно остаточной индукции); B_r – остаточная магнитная индукция, и $(BH)_{\max}$ – максимальное энергетическое произведение.

Особенности фазового состава и их вариации после изотермических термообработок были изучены с использованием рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов. Были обнаружены следующие фазы

после оптимального отжига и отжигов, приводящих к деградации свойств: основная магнитная фаза $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (точка 1), $(\text{Nd,Pr})_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (точка 2), $(\text{Nd,Pr})_{\text{rich}}$, наблюдаемая в границах зерен (точка 3), $\text{Nd}(\text{Pr})\text{O}$, $\text{Nd}(\text{Pr})\text{O}_2$ or $(\text{Nd,Pr})_2\text{O}_3$ оксиды, присутствующие в тройных стыках зерен (точка 4) и фаза на основе титана (TiB_2) (точка 5) (рис. 113). Следует отметить, что фаза $(\text{Nd,Pr})_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ обнаруживается как после оптимального отжига, так и после последующих термообработок при 400 и 900°C. Вариации параметров решетки для основных фаз (за исключением $(\text{Nd,Pr})_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ and TiB_2) в результате низкотемпературных отжигов приведены в табл. 52.

Как видно, каждая из фаз $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $(\text{Nd,Pr})_{\text{rich}}$ в зависимости от условий отжига, имеет различные параметры решетки и, следовательно, различный объем элементарной ячейки. Вариации этих параметров не монотонные при изменении температуры отжига. Фазы, присутствующие в магнитах, подвергнутых оптимальной термообработке, которая обеспечивает достижение высококоэрцитивного состояния, характеризуются минимальными объемами элементарных ячеек (см. табл. 52).

Для выяснения возможных причин таких вариаций параметров решеток мы исследовали подробно элементный состав фазы 2-14-1 и тройных стыков зерен этой фазы. Полученные результаты могут быть рассмотрены только как тенденции вариаций составов фаз (табл. 53). Изменения в содержании кислорода в обеих фазах незначительны. Таким образом, мы можем констатировать, что окисление, связанное с термообработками, не может рассматриваться среди причин снижения коэрцитивной силы после отжигов при (475+400) и 900°C.

В качестве возможных причин изменения гистерезисных характеристик магнитов мы рассматриваем влияние меди, содержание которой в тройных стыках, как было установлено, изменялось в ходе отжигов при (475+400) и 900°C.

Изменение состава тройных стыков, в частности по содержанию меди после отжига при 850 и 500°C, проводимых после спекания, было подробно изучено в работе [280]. Авторы показали, что медь, а именно присутствие эвтектической фазы, богатой медью, влияет на превращения в тройных стыках, содержащих оксидную фазу, и поведение фазы, богатой неодимом, в границах зерен. Смачивание границ фазой, богатой медью, усиливается, благодаря тому, что медь снижает температуру плавления Nd-богатой фазы и улучшает зернограничное смачивание.

Таблица 52

Вариации параметров решеток основных фаз в магнитах с 10 мас. % Pr после термообработки при 500°C (оптимальная) и последующих отжига при (475+400) и 900°C

Фаза	Пространственная группа	Параметр решетки		Условия термообработки
		<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	
(Nd,Pr) ₂ Fe ₁₄ B	<i>P4₂/mnm</i>	0.8790 (2)	1.2203 (6)	500°C, 2 ч (оптимальная)
(Nd,Pr) _{rich}	<i>P6₃/mmc</i>	0.3654 (2)	1.1769 (8)	
(Nd,Pr) ₂ O ₃	<i>P 3m1</i>	0.3830 (4)	0.5996 (14)	
(Nd,Pr) ₂ Fe ₁₄ B	<i>P4₂/mnm</i>	0.87945 (13)	1.2213 (3)	500°C, 2 ч + 475°C, 0.5 ч + 400°C, 20 ч
(Nd,Pr) _{rich}	<i>P6₃/mmc</i>	0.3651 (3)	1.1793 (14)	
(Nd,Pr) ₂ O ₃	<i>P 3m1</i>	0.3816 (4)	0.5953 (8)	
(Nd,Pr) ₂ Fe ₁₄ B	<i>P4₂/mnm</i>	0.87975 (7)	1.2266 (1)	500°C, 2 ч + 900°C, 2 ч
(Nd,Pr) _{rich}	<i>P6₃/mmc</i>	0.36538 (14)	1.1787 (9)	
(Nd,Pr) ₂ O ₃	<i>P 3m1</i>	0.38426 (12)	0.5972 (2)	

В случае отжига при 900°C имеет место как течение межзеренной фазы, так и диффузия меди [280]. Таким образом, влияние фазы, содержащей медь, на снижение гистерезисных параметров магнитов в процессе отжига при 450 (0.5 ч) + 400 (20 ч) и при 900°C (2 ч) не исключено. Эффект состоит в деградации межзеренной фазы и магнитной изоляции. Деградация границ зерен и гистерезисных характеристик магнитов с добавками DyH₂ была

показана в нашей работе [277].

Таблица 53

Химический состав фаз (мас. %) в магните с 10 мас. % Pr (по шихте) после различных термообработок

Оптимальный отжиг 500°C, 2 ч					
Содержание элементов в фазе (Nd,Pr) ₂ Fe ₁₄ B			Содержание элементов в тройных стыках		
Nd+Pr	Cu	O	Nd+Pr	Cu	O
8.71+21.45	0.65	1.94	26.14+50.44	0.94	14.11
Отжиг при 500°C, 2 ч + 475°C, 0.5 ч + 400°C, 20 ч					
8.63+21.18	0.91	1.77	(20.64 to 22.16) + (47.37 to 52.52)	0.53	11.58-13- 65
Отжиг при 500°C, 2 ч + 900°C, 2 h					
8.74+22.12	0.93	2.11	14.27 + 29.53	0.85	3.69

4.4. Заключение к Главе 4

1. Отработаны режимы синтеза гидридов тербия, диспрозия и неодима RH_{2} , которые были в последствии адаптированы для условий производства постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B.

2. На примере гидроксида тербия TbH_{2} изучен процесс разложения гидридов, определены условия разложения, показана стадийность данного процесса, включающего последовательное разложение гидридов стехиометрии 1:3 и 1:2 и выход водорода из твердого раствора тербия, при температуре, близкой к температуре разложения гидроксида стехиометрии 1:2.

3. Показана существенная активность порошка тербия, образующегося при разложении гидридов, в отношении атмосферного кислорода.

4. Полученные данные послужили научным обоснованием использования гидридов РЗМ в качестве компонентов порошковых смесей в процессе производства спеченных постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B для реализации процессов зернограничной диффузии и

зернограничного структурирования и создания оптимальной структуры спеченных магнитов.

5. С использованием оригинальной методики фракционного газового анализа были установлены и проанализированы корреляции между магнитными свойствами магнитов системы Nd-Fe-B и содержанием кислорода и формами его присутствия в них.

6. Были получены постоянные магниты с использованием сплава strip-casting состава Nd-24.0, Pr-6.5, Dy-0.5, B-1.0, Al-0.2, Fe-ост. и добавок гидроксида тербия (2 и 4 масс %) к порошковой смеси, изучена их структура, фазовый состав и магнитные гистерезисные характеристики. Полученные данные показывают, что с увеличением содержания тербия коэрцитивная сила по намагниченности значительно увеличивается, в то время как остаточная индукция снижается не столь значительно. Этот факт экспериментально подтвержден существованием хорошо известной структуры зерен основной магнитной фазы, а именно, обогащенной тербием оболочки зерна и обедненной тербием сердцевины.

6. Для вышеуказанных магнитов установлено присутствие наноразмерных неоднородностей в пределах крупных зерен, а именно, областей обогащенных тербием и обедненных неодимом (празеодимом), которые были впервые обнаружены в рамках данной работы и могут быть привлечены для объяснения магнитного твердения основной магнитной фазы.

7. Были получены постоянные магниты с использованием сплава strip-casting состава Nd-24.0, Pr-6.5, Dy-0.5, B-1.0, Al-0.2, Fe-ост. и добавок гидроксида диспрозия (2 масс %) к порошковой смеси, изучена их структура, фазовый состав и магнитные гистерезисные характеристики. Установлена стабильность гистерезисных характеристик в ходе ступенчатых отжигов в интервале от 250⁰С до 500⁰С с суммарным временем выдержки более 20 часов, что связано с изменением жесткости решетки (за счет структурировании фазы 2-14-1) при легировании диспрозием и является существенной положительной особенностью данных магнитов, получаемых с использованием гидроксида в порошковой смеси. Определены условия

низкотемпературных отжигов, приводящих к деградации и последующему восстановлению гистерезисных свойств. Обсуждены корреляции структурных изменений с наблюдаемыми гистерезисными свойствами магнитов с точки зрения специфики теплового расширения фазы 2-14-1 (инварный эффект).

8. Спеченные магниты состава (масс.%) (23-18)% Nd, (10-15)% Pr, 0.9% Ti, 0.4% Al, 0.2% Cu, 1.3% B, Fe – ост. были получены по традиционной технологии порошковой металлургии. Гистерезисные свойства магнитов были изучены как при комнатной, так и при низких и криогенных температурах. Показано, что стехиометрический состав зерен основной фазы в магнитах с 10, 13 и 15 масс. % Pr в шихте соответствует соединениям $(Pr_{0.33}Nd_{0.67})_2Fe_{14}B$, $(Pr_{0.46}Nd_{0.54})_2Fe_{14}B$ и $(Pr_{0.52}Nd_{0.48})_2Fe_{14}B$ соответственно.

9. Продемонстрированы особенности использования гидрида празеодима PrH_2 при получении магнитов системы (Nd, Pr)-Fe-B и показан положительный эффект его применения, заключающийся в структурировании границ зерен основной магнитной фазы, что позволяет получить магниты с высокой коэрцитивной силой.

10. Показано, что с увеличением содержания празеодима в сплаве наблюдается преимущественное повышение его содержания в $(Nd,Pr)_{rich}$ фазе. При достижении 50% замещения неодима на празеодим в основной магнитной фазе (13 мас. % Pr), т.е., когда произошло замещение неодима на празеодим во всех позициях с большим объемом (4g), дальнейшее замещение неодима в позиции 4f, по-видимому, энергетически менее выгодно, чем уход празеодима из фазы 2-14-1 в границу.

11. Исследования низкотемпературных свойств магнитов с 10, 13 и 15 мас. % Pr в шихте показали наличие СПП, температура которого 95, 78 и 73 К соответственно. Полученные данные по химическому составу фаз и данным по температурам СПП позволяют сделать заключение об оптимальном содержании празеодима в сплаве для получения магнитов для работы при температуре 77 К. Повышение содержания празеодима выше 13

мас. % будет приводить к увеличению его содержания в границах зерен и увеличению окисляемости магнитов.

12. Показано существенное увеличение коэрцитивной силы магнитов при понижении температуры. При этом, коэрцитивная сила магнитов с 13 и 15 мас. % Pr показывает более быстрый рост при понижении температуры по сравнению с аналогичным ростом коэрцитивной силы для магнитов с 10 мас. % Pr.

13. Фазы 2-14-1 и R-rich в магнитах состава 23% Nd, 10% Pr, 0.9% Ti, 0.4% Al, 0.2% Cu, 1.3% B, Fe – остальное в высококоэрцитивном состоянии (после оптимального отжига при 500°C, 2 ч) характеризуются минимальным объемом элементарной ячейки.

14. Изучено влияние низкотемпературных обработок при (475+400) и 900°C на гистерезисные свойства магнитов с 10 мас. % Pr. Показано деградирующее влияние этих отжигов на параметры jH_c and H_k , которое обсуждается с точки зрения возможных превращений межзеренной фазы, содержащей медь.

15. Показана возможность достижения следующих магнитных характеристик постоянных магнитов системы (Nd,Pr)-Fe-B с содержанием празеодима 13 мас. % при 77 К:

$$B_r, \text{ кГс (Тл)} = 15 (1.5)$$

$$H_{cJ}, \text{ кЭ (кА/м)} = 55.5 (4416)$$

$$H_{cB}, \text{ кЭ (кА/м)} = 13.5 (1074)$$

$$(BH)_{\max}, \text{ МГс *Э (кДж/м}^3\text{)} - \text{ в интервале } 51-56 (408-448).$$

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Выполнен комплекс систематических исследований, связанных с очисткой РЗМ, изучением их свойств и свойств сплавов и соединений, содержащих эти металлы, что позволяет объединить полученные результаты в аспекте примесного состава РЗМ и его существенного влияния на свойства материалов.

2. Методом вакуумной дистилляции-сублимации очищены РЗМ и по результатам анализа их примесного состава и систематизации большого объема полученных нами данных может быть представлено следующее распределение примесей по их содержанию (в мас.%): газообразующие ($\sim 10^{-2}$); Fe, Cu, Al ($\sim 10^{-3}$); другие РЗМ ($10^{-3} - 10^{-6}$); легколетучие и тугоплавкие ($10^{-5} - 10^{-7}$). На основании этих данных и согласно принятой классификации дистиллированные-сублимированные РЗМ можно отнести к веществам особой чистоты. Уровень чистоты редкоземельных металлов, полученных по технологии, реализованной в ИМЕТ РАН, (≥ 99.9 мас.% по содержанию основного металла), соответствует мировому уровню РЗМ, используемых для проведения исследований их фундаментальных свойств и свойств сплавов и соединений на их основе.

3. Показана эффективность зонной перекристаллизации с электродуговым нагревом для очистки неодима технической чистоты, который является одним из основных компонентов, используемых при производстве постоянных магнитов на основе системы неодим-железо-бор; данная процедура очистки рекомендуется в качестве операции при подготовке шихты при изготовлении магнитов с повышенными магнитными свойствами.

4. Установлено, что в результате кристаллизации редкоземельного металла из паровой фазы в процессе дистилляции-сублимации формируется направленная структура, состоящая из удлиненных кристаллов от 0.5 до 2.5 мкм в поперечном сечении, и мелких округлых зерен размером 30-50 нм, расположенных в промежутках между кристаллами. Наличие такой

структуры определяет ряд особенностей функциональных свойств данных металлов, типичных для их монокристаллического состояния.

5. Исследована температурная зависимость теплоемкости иттрия, лютеция празеодима и сублимированных эрбия и тулия особой чистоты при криогенных и низких температурах. Получены данные о термодинамических параметрах (приведенной энергии Гиббса, энтропии и разности энтальпий) празеодима, эрбия и тулия и магнитных переходах в этих металлах: (1) в празеодиме не подтверждено наличие антиферромагнитного превращения в области 25 К; (2) для сублимированного эрбия выявлены аномалии теплоемкости, обусловленные эффектами соизмеримости кристаллических и магнитных периодичностей; (3) для тулия впервые наблюдали аномалию на температурной зависимости теплоемкости в интервале 31-34 К (температура Кюри), соответствующую переходу тулия в ферромагнитное состояние, что стало возможным только при исследовании металлов высокого уровня чистоты. Показана значительная примесная чувствительность величины теплоемкости для иттрия и лютеция при 5-15 К; для празеодима и тулия аномалии на температурной зависимости теплоемкости, наблюдающиеся в интервалах 100-160 и 200-280 К, с значительной долей вероятности связаны с присутствием примесного водорода.

6. Выполнены комплексные исследования сплавов системы Pr-Fe с использованием дистиллированного празеодима. Получены новые данные об образовании соединения PrFe_2 и связанных с ним фазовых равновесиях и предложен новый уточненный вариант фазовой диаграммы системы Pr-Fe. Впервые установлено образование соединения PrFe_2 в двух модификациях MgCu_2 (C15) и MgZn_2 (C14), последняя из которых является равновесной для данной системы. Фазы Лавеса C14 и C15 образуются в широком интервале концентраций (40-95 мас.% Pr) и температур (1060-650°C), и в процессе низкотемпературных отжигов (400°C и 600°C) происходит следующая перестройка:



7. Установленные равновесия в двойной системе с участием соединения PrFe_2 дали возможность аналитически уточнить фазовые равновесия в тройной системе Pr-Fe-B . Показано существование четырехфазных реакций $L + \text{Pr}_2\text{Fe}_{17} \rightleftharpoons \text{PrFe}_2 + \text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (U_2), $L \rightleftharpoons \text{PrFe}_2 + \alpha\text{Pr}$, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (D_1) и $\text{PrFe}_2 \rightleftharpoons \text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, αPr (D_2), связанных с образованием и разложением двойного соединения PrFe_2 при охлаждении, и уточнена проекция поверхности ликвидуса.

8. Выполненные исследования процессов гидрирования РЗМ особой чистоты Pr , Nd , Tb , Dy и термического разложения синтезированных гидридов показали возможность получения высокорреакционных порошков РЗМ. Полученные результаты послужили научным обоснованием использования гидридов РЗМ в качестве компонентов порошковых смесей в процессе производства спеченных постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B для реализации процессов зернограничной диффузии и зернограничного структурирования и создания оптимальной структуры спеченных магнитов.

9. Показано, что сочетание технологии порошковых бинарных смесей, содержащих гидриды тяжелых РЗМ, с последующей зернограничной диффузией тяжелых РЗМ, образующихся при разложении гидридов, является эффективным способом контроля микроструктуры и элементного состава основной магнитной и межзеренной фаз. Установлено формирование хорошо известной структуры зерен основной магнитной фазы, а именно, обогащенной тяжелым РЗМ оболочки и обедненной этим металлом сердцевины зерна при использовании гидридов тяжелых РЗМ, что позволяет повысить коэрцитивную силу магнитов по намагниченности при незначительном снижении остаточной индукции. Для магнитов, полученных с использованием гидридов тяжелых РЗМ в порошковых смесях, впервые установлено существование нано-размерных неоднородностей в распределении РЗМ в пределах зерен, а именно, областей, обогащенных тяжелым РЗМ и обедненных неодимом (празеодимом). Существование

неоднородного распределения РЗМ привлечено для обоснования дополнительного магнитного твердения основной магнитной фазы.

10. Установлена повышенная термическая стабильность гистерезисных свойств магнитов, полученных при использовании гидридсодержащих смесей, которая проявляется в стабильности коэрцитивной силы по намагниченности jH_c и критического поля H_k после продолжительных (до 20 ч) термообработок при 250-500°C. Наблюдаемый эффект связан с существованием инварного эффекта в фазе 2-14-1, который обеспечивается за счет ее структурирования при использовании гидридов в порошковых смесях и приводит к тому, что изоляция зерен в процессе низкотемпературного отжига не нарушается, обеспечивая сохранение гистерезисных характеристик.

11. Разработаны оптимальные (по соотношению Pr/Nd) составы спеченных магнитов системы Nd-Pr-Fe-B для применений при низких температурах (77-273 К), которые обеспечивают получение высоких гистерезисных характеристик магнитов с пониженной (до 77 К) температурой спин-переориентационного перехода основной магнитной фазы $(Nd,Pr)_2Fe_{14}B$. Разработанные магниты предназначены для эффективного функционирования в инновационных устройствах, в том числе в паре с высокотемпературными сверхпроводниками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Г. Девярых, М.Ф. Чурбанов, Развитие понятия «Высокочистое вещество» // Высокочистые вещества. – 1987. - № 2. - С. 5-11.
2. Г.Г. Девярых, Г.С. Бурханов. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. - М.: Наука, 1993. – 223 с.
3. K.A. Gschneidner, Jr. / High-Purity Rare-Earth Metals – Do We Need Them? // Proceedings of the Ist Symposium Rare Metals Forum. Extra-High Purification Technology and New Functional Materials Creation of Rare Metals, Society of Non-Traditional Technology: Tokyo, Japan, 1989. - P. 13-29.
4. Г.Г. Девярых, Ю.А. Карпов, Л.И. Осипова. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. – М.: Наука, 2003. – 236 с.
5. В.Т. Калинин, А.И. Николаев, М.Л. Коцарь / Нетрадиционное редкометальное сырье Кольского полуострова: обоснование и перспективы его использования в технологии // Горный информационно-аналитический бюллетень. Функциональные металлические материалы. Отдельный выпуск 1: Сырьевая база, магнитные материалы и системы, Под ред. Г.С. Бурханова. - М.: Изд. МГГУ, 2007. - С. 13-23.
6. Ю.А. Верещагин, Т.Н. Емелина / Редкоземельная сырьевая база России: прошлое, настоящее, будущее // Горный информационно-аналитический бюллетень. Функциональные металлические материалы. Отдельный выпуск 1: Сырьевая база, магнитные материалы и системы, под ред. Г.С. Бурханова. - М.: Изд. МГГУ, 2007. - С. 24-34.
7. В.J. Beaudry, K.A. Gschneidner, Jr. / Preparation and Basic Properties of the Rare Earth Metals // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths, eds. by K.A. Gschneidner, Jr., Eyring, L. - North-Holland Publ. Comp., 1978. – Vol. 1. - P. 73-232.
8. K.A. Gschneidner, Jr. // Science and Technology of Rare Earth Metals /Eds. E.C. Subbarov and W.E. Wallace. - Academic Press. Inc., 1980. - P. 25-47.

9. В.С. Павлов, И.И. Иванцов, Е.М. Саенко, Л.Н. Решетова / Вакуумная дистилляция диспрозия // Изв. Ан СССР, Металлы. – 1972. - № 6. - С. 99-104.
10. K.A. Gschneidner / Metals, Alloys, and Compounds – High Purities Do Make a Difference // J. Alloys Compd. – 1993. - Vol. 193. - P. 1-6.
11. J.D. Verhoeven // J. Metals. – 1966. - Vol. 18. - P. 26.
12. R.G. Jordan, D.W. Jones, V.J. Hems // J. Less-Comm. Met.. – 1974. - Vol. 42. - P. 101.
13. D.T. Peterson / Experimental Factors in the Purification of Metals by Electrotransport // Atomic Transport in Solids and Liquids, Eds. By A. Lodding and T. Lagerwall. - Tubingen: Verlag der Zeitschrift fur Naturforschung, 1971. - P. 104.
14. V.T. Volkov, T.V. Nikiforova, A.M. Ionov, A.N. Pustovit, G.G. Sikharulidse / Preparation of high-purity yttrium single crystals by electrotransport // J. Less-Comm. Met. – 1981. - Vol. 79. - P. 199-205.
15. P.G. Mattocks, R.C. Young // J. Phys. F. – 1978. - Vol. 8. - P. 1417.
16. D. Fort, B.J. Beaudry, K.A. Gschneidner, Jr. // J. Less-Comm. Met. – 1987. - Vol. 134. - P. 27.
17. K. Mimura, M. Isshiki // Proc. 1st International Conf. on Processing Materials for Properties, Eds. by H. Hansen, T. T. Oki. - TMS, 1993. - P. 897.
18. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, В.С. Павлов, Н.Н. Пилипенко, Г.Ф. Тихинский / Рафинирование редкоземельных металлов физическими методами // Высокочистые вещества. – 1993. - № 2. - С. 25-12.
19. D. Fort, V.K. Pecharskii, K.A. Gschneidner, Jr. / Solid state electrotransport purification of dysprosium // J. Alloys Compd. – 1995. - Vol. 226. - P. 190-196.
20. K. Mimura, S.-W. Lee, M. Isshiki / Removal of alloying elements from zirconium alloys by hydrogen plasma-arc melting // J. Alloys Compd. – 1995. – Vol. 221. - P. 267.
21. M. Isshiki / Purificatin of rare-earth metals // Vacuum. – 1996. - Vol. 47. - Nos. 6-8. - P. 885-887.

22. Z. Zhang, Z. Wang, R. Miao, Q. Zhu, D. Chen, X. Zhang, L. Zhou, Z. Li, S. Yan / Purification of yttrium to 4N5+ purity // Vacuum. – 2014. – Vol. 107. – P. 77-82.
23. Z. Zhang, Z. Wang, D. Chen, R. Miao, Q. Zhu, X. Zhang, L. Zhou, Z. Li / Purification of praseodymium to 4N5+ purity // Vacuum. – 2014. – Vol. 102. – P. 67-71.
24. Е.М. Савицкий, О.Д. Чистяков, В.Ф. Терехова, Н.Б. Кольчугина / Получение высокочистых редкоземельных металлов и монокристаллов, исследование их структуры и свойств // *Металловедение и новая технология легких и жаропрочных сплавов: сб.* - М.: Изд. ВИЛС, 1982. - С. 77-89.
25. Г.С. Бурханов, О.Д. Чистяков, В.Ф. Терехова, Н.Б. Кольчугина / Получение высокочистых и монокристаллических редкоземельных металлов // *Высокочистые и монокристаллические металлические материалы: сб.* - М.: Наука, 1987. - С. 46-52.
26. A.G. Blinov, L.A. Boyarskii, G.S. Burkhanov, N.B. Kolchugina, O.D. Chistyakov / Preparation of high purity rare earth metals and investigation of phase transformations and antiferromagnetic state // *Int. J. Materials and Product Technology.* – 1993. - Vol. 3. - No.1. - P. 23-28.
27. О.Д. Чистяков, Г.С. Бурханов, Н.Б. Кольчугина, Н.Н. Панов / Рафинирование редкоземельных металлов кристаллизацией из паровой фазы // *Высокочистые вещества.* – 1994. - № 3. - С. 57-65.
28. Г.С. Бурханов, Н.Б. Кольчугина, Ю.С. Бурханов / Высокочистые редкоземельные металлы - стратегический резерв для создания нового поколения материалов функционального назначения // *Горный информационно-аналитический бюллетень. Тематическое приложение Функциональные материалы: сб.* - М.: Изд-во МГГУ, 2005. - С. 13-33.
29. N.B. Kol`chugina G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov, Yu.S. Burkhanov / High-purity rare-earth metals: preparation, properties and application // *Journal of Guangdong non-ferrous metals (selected Proc. of the 8th Chine-Russia Symp. on*

new Materials and Technologies, Guangzhou, Chine, Nov.2-5, 2005. -2005. - Vol.15. – Nos. 2-3. - P.332-335.

30. Н.Б. Кольчугина, О.Д. Чистяков, Г.С. Бурханов, И.В. Беляев, А.В.Кутепов / Очистка редкоземельных металлов цериевой подгруппы // Сб. трудов международной научно-технической конференции Материалы для пассивных радиоэлектронных компонентов. - г. Пенза: НИИЭМП, 2005. - С. 226–235.

31. Г.С. Бурханов, Н.Б. Кольчугина, О.Д. Чистяков / Высокочистые редкоземельные металлы для фундаментальных исследований и разработки функциональных материалов нового поколения // Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 70 лет: сб. - М.: Интерконтакт-Наука, 2008. - С. 246-267.

32. Н.Б. Кольчугина / Особенности примесного состава высокочистых редкоземельных металлов // Перспективные материалы. – 2008. - Спец. выпуск, декабрь, часть 1. - С. 49-54.

33. Г.С. Бурханов, А.С. Илюшин, О.Д. Чистяков, Н.А. Хатанова, Н.Б. Кольчугина, Е.А. Рыкова / Влияние чистоты празеодима на его структуру в быстрозакаленных лентах // Высокочистые вещества. – 1993. - № 1. - С. 50-53.

34. Н.Б. Кольчугина / Очистка редкоземельных металлов цериевой подгруппы для фундаментальных исследований и разработки новых материалов: I. Зонная перекристаллизация // Перспективные материалы. – 2011. - № 4. – С. 5-9.

35. Н.Б. Кольчугина / Очистка редкоземельных металлов цериевой подгруппы для фундаментальных исследований и разработки новых материалов: II. Дистилляционная перекристаллизация // Перспективные материалы. – 2011. - № 5. – С. 12-17.

36. N.B. Kol'chugina / Distillation purification of cerium-group rare-earth metals for fundamental research and designing new materials // *Inorg. Mater: Appl. Res.* – 2012. - Vol. 3. - No. 2. - P. 75-80.
37. N. B. Kolchugina, G. S. Burkhanov, A. G. Dormidontov, A. A. Lukin, Yu. S. Koshkid'ko, K. Skotnicová, H. Drulis and B. Smetana / Purification of rare-earth metals as the approach to improving properties of hard magnetic Nd₂Fe₁₄B-based materials // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* - 2016. – Vol. 112. - P. 012009.
38. Р. Канн // *Физическое металловедение. Фазовые превращения. Metallografia: Пер. с англ.* - М.: Мир, 1968. – 490 с.
39. Б.Н. Александров // *Высокочистые вещества* . – 1992. - № 4. - С. 35-46.
40. К.А. Gschneidner, Jr., А.Н. Daane // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths* / Eds. K.A. Gschneidner Jr. and L. Eyring, Elsevier Science Publ. B.V., 1988. - Vol. 11. - P. 409-484.
41. Г.Ф. Тихинский, Г.П. Ковтун, В.М. Ажажа // *Получение сверхчистых редких металлов.* - М.: Metallurgia, 1986. – 161 с.
42. Н.Б. Кольчугина / *Высокочистый празеодим и его сплавы с железом и никелем. Получение, структура и свойства: дис. канд. техн. наук: 06.15.01.* – М.: 1994. – 148 с.
43. А.Н. Несмеянов // *Давление пара химических элементов.* - М.: Изд. АН СССР, 1961. – 198 с.
44. Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова // *Металловедение редкоземельных металлов.* - М.: Наука, 1975. – 271 с.
45. В.И. Кононенко, В.Г. Шевченко, А.Л. Сухман // *Изв. АН СССР, Металлы.* – 1979. - Вып. 6. - С. 85-88.
46. С.Е. Lundin, А.С. Yamamoto, J.F. Nachman // *Acta Metallurgica.* – 1965. - Vol. 13. - P. 149-154.
47. В.А. Пазухин, А.Я. Фишер // *Разделение и рафинирование металлов в вакууме.* - М.: Metallurgia, 1969. – 203 с.
48. S. Richter // *Freiberger Forschungshefte.* – 1965. - В 102. - S. 35-53.

49. А.Г. Морачевский, Н.А. Смирнова, Е.М. Пиотровская и др. // Термодинамика равновесия жидкость-пар. - Л.: Химия, 1989. – 344 с.
50. P. Franke, D. Neuschütz / Fe-Pr (Iron-Praseodymium) // Landolt-Bornstein, Group IV Physical Chemistry. Vol. 19B3, Binary systems. Part 3: Binary systems from Cs-K to Mg-Zr. - Berlin Heidelberg: Springer, 2005. - P. 1-3.
51. O. Ogawa, K. Kamihira, C. Song, A. Ando, and R. Hasegawa // Removal of oxygen from praseodymium by calcium vapor // J. Alloys Compd. – 1993. - Vol. 193. - P. 17-19.
52. Я. Драпала, Л. Кухарж, Г.С. Бурханов // Периодическая зависимость коэффициентов распределения примесей в металлах от атомного номера примеси // Неорганические материалы. – 1998. - Том 34. - № 2. - С. 1-14.
53. L.A. Boyarsky, G.S. Burkhanov, N.B. Kol'chugina, O.D. Chistiakov / Effect of impurities on magnetic transformations in high purity REM // Mater. Sci. Forum. - 1990. - Vol. 62-64. - P. 36-41.
54. А.Г. Блинов, Л.А. Боярский, Г.С. Бурханов, Н.Б. Кольчугина, О.Д. Чистяков / Примесные эффекты и аномалии физических свойств высокочистых редкоземельных металлов // Высокочистые вещества. - 1991. - № 7. - С. 197-202.
55. A.G. Blinov, L.A. Boyarsky, G.S. Burkhanov, N.B. Kol'chugina, O.D. Chistiakov / Phase transitions and peculiarities of antiferromagnetic state in pure REM and their binary alloys // Proc. Second Intern. Conf. on Rare Earth Elements. - China, Beijing, 1992. - P. 57--59.
56. Ю.В. Князев, Ю.И. Кузьмин, Г.С. Бурханов, О.Д. Чистяков, Н.Б. Кольчугина / Особенности оптического поглощения монокристаллического празеодима // Физ. мет. металловед. - 1993. Том 76. - Вып. 6. - С. 76-81.
57. G.S. Burkhanov, N.B. Kolchugina, E.A. Tereshina, I.S. Tereshina, G.A. Politova, V.B. Chzhan, D. Badurski, O.D. Chistyakov, M. Paukov, H. Drulis, L. Havela / Magnetocaloric properties of distilled gadolinium: Effects of structural inhomogeneity and hydrogen impurity // Appl. Phys. Lett. – 2014. – Vol. 104. – P. 242402.

58. G.S. Burkhanov, V.B. Chzhan, G.A. Politova, J. Cwik, N.B. Kolchugina, I.S. Tereshina / Multifunctional phenomena in sublimated dysprosium in high magnetic fields: the magnetocaloric effect and magnetostriction // *Doklady Physics*. – 2016. - Vol. 61. - No. 4. - P. 168–171.
59. Г.С. Бурханов, Н.Л. Кореновский, Н.Р. Рошан, Н.Б. Кольчугина / Фазовая диаграмма и некоторые свойства сплавов Pd-Lu // Тез. докладов XVI Междунар. Черняевского совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов, Екатеринбург, 1996. - С. 103.
60. Г.С. Бурханов, А.С. Илюшин, Н.Б. Кольчугина, Н.А. Хатанова, О.Д. Чистяков, Ц. Отгонтуул / Фазовая диаграмма системы Lu-Pd в области 0-25 ат.% Lu // *Металлы*. – 1999. - № 6. - С. 111-114.
61. G.S. Burkhanov, N.B. Kol'chugina, O.D. Chistyakov, A.S. Ilyushin, N.A. Khatanova, E.A. Rykova, E.V. Silonova / Berthollides in the Lu-Pd system // *Russian Metallurgy*. – 2001. - No. 1. - P. 91-95.
62. N.B. Kolchugina, G.S. Burkhanov, J. Drapala / Phase equilibria in the Lu-Pd system in the composition range 0-50 at.% Lu // *Russian Metallurgy*. – 2011. - No.7. - P. 634-639.
63. А.С. Илюшин, Н.А. Хатанова, Е.В. Силонова, Г.С. Бурханов, Н.Б. Кольчугина, О.Д. Чистяков / Формирование интерметаллида Pd₄Tb₃ в системе Pd-Tb // *Вестн. Моск. Универ., Сер. Физика. Астрономия*. – 2002.- № 5. - С. 53-57.
64. А.С. Илюшин, Н.А. Хатанова, Г.С. Бурханов, Н.Б. Кольчугина, О.Д. Чистяков, М.В. Ланин, А.А. Габдуллин / Формирование и кристаллическая структура интерметаллидов в системе Pd-Tb // *Горный информационно-аналитический бюллетень. Тематическое приложение Функциональные материалы: сб.* - М.: Изд-во МГГУ, 2005. - С. 456-474.
65. А.С. Илюшин, Н.А. Хатанова, М.В. Ланин, Г.С. Бурханов, О.Д. Чистяков, Н.Б. Кольчугина / Кристаллическая структура интерметаллида Pd₃Tb₂ // *Вестн. Моск. Универ. Сер. Физика. Астрономия*. – 2006. - № 2. - С. 45-49.

66. Н.Б. Кольчугина, О.Д. Чистяков, Г.С. Бурханов, И.С. Терешина, В. Суски, Г. Друлис, М.В. Макарова / Магнитные свойства соединения TbPd и его гидрида» // Труды XIX международной школы-семинара: сб. – М.: Изд. Физ. ф-та МГУ, 2004. - С. 199-201.
67. N.B. Kolchugina, O.D. Chistyakov, G.S. Burkhanov, I.S. Tereshina, T. Palewskii, W. Suski / Low-temperature magnetic properties of TbPd and TbPd₃ compounds // J. Magn. Mater. – 2006. - Vol. 300. - No. 1. - P. E415-E417.
68. L.J. Sundstrom / Low-temperature heat capacity of the rare-earth metals // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths, Ed. by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring. North-Holland, 1978. - P. 379-410.
69. P.E. Lindelof, I.E., Miller, G.H. Pickett / Nuclear cooperative ordering in single-crystal praseodymium at low temperatures // Phys. Rev. Let. – 1975. Vol. 35. - No. 19. - P. 1297-1299.
70. B. Lebech, K.A. McEwen, P.A. Lindgard / Magnetism in praseodymium-neodymium single-crystal alloys // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1975. - Vol. 8 - P. 1684.
71. K.A. McEwen, W.G. Stirling // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1981. - Vol. 14. - P. 157-165.
72. M. Eriksen, E.V. Forgan, C.M. Muirhead, R.C. Young / The heat capacity of single-crystal praseodymium below 1 K // J. Phys. F: Met. Phys. – 1983. - Vol. 13. - P. 929-944.
73. O.V. Lounasmaa // Phys. Rev. – 1964. - Vol. 134. - P. A1620.
74. O.V. Lounasmaa, L.J. Sundstrom / Specific heat of lanthanum, praseodymium, neodymium, and samarium metals between 3 and 25 K // Phys. Rev. – 1967. - Vol. 158. - P. 591-600.
75. D.H. Parkinson, F.E. Simon, F.H. Spedding / The Atomic heats of rare-earth elements // Proc. Roy. Soc.. – 1951. - Vol. A207. - No. 1. - P. 137.
76. M. Narayana, Rao R. Bamyi // Indian J. Pure and Appl. Phys. – 1983. - Vol. 21. - No. 11. - P. 623.

77. H. Atoji / Magnetic structures of Er single crystal in 0-20 kOe field // *Solid State Commun.* – 1974. - Vol. 14. - No. 10, P. 1047-1050.
78. M. Habenschuss, C. Stassis, S.K. Sinha, et al. / Neutron diffraction study of magnetic structures of erbium // *Phys. Rev. B.* – 1974. - Vol. 10. - No. 3. - P. 1020-1026.
79. R.E. Skohdopole, M. Griffel, F.H. Spedding // *J. Chem, Phys.* - 1955. - V. 23. - No. 12. - P. 2258.
80. R.W. Hill, J. Cosier, D.A. Hukin // *J. Phys. F.: Met. Phys.* – 1984. - Vol. 14 - P. 1267.
81. C. Schmitzer, G. Hilscher, P. Vaida, J.N. Daou // *J. Phys. F.: Met. Phys.* – 1987. – Vol. 17. - P. 865.
82. M. Krusius, G.R. Pickett, M.C. Veuro // *Solid State Commun.* – 1974. - Vol. 14. - P. 191.
83. N. Sano, M. Teraoka, K. Shimizu, J. Itoh // *J. Phys., Soc., Jap.* – 1972. - Vol. 32. - P. 571.
84. R.D. Parks // *Proceedings of the 2nd Conference on Rare-Earth Research, Glenwodd Springs, Colorado, 1961, Ed. by J.F. Nachman, C.E. Lundin.* - New York: Gordon and Breach, 1962. - P. 225-231.
85. L.J. Sundstrem // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Ed. by K.A. Gschneidner and L. Eyring.* - North Holland Publishing Comp., 1978. - P. 379-410.
86. R. Ramji Rao, J.V.S.S. Narayana Murty / Magnetic contribution to the specific heats of gadolinium, dysprosium, and erbium // *J. Low Temp. Phys.* – 1978. - Vol. 33. - Nos. 5-6. - P. 413-418.
87. V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., D. Fort / Zero-field and magnetic-field low-temperature heat capacity of solid-state electrotransport-purified erbium // *Phys. Rev. B.* – 1993. - Vol. 47. - No. 9. - P. 5063-5070.
88. L.D. Jennings, E. Hill, F.H. Spedding / Heat capacity of thulium from 15 to 360 K // *J. Chem. Phys.* – 1961. - Vol. 34. - No. 6. - P. 2082-2089.

89. O.V. Lounasmaa / Specific heat of thulium metal between 0.38 and 3.9 K // Phys. Rev. – 1964. - Vol. 134. - No. 6A. - P. 1620-1624.
90. O.V. Lounasmaa, L.J. Sundstrom / Specific heat of gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, and thulium metals between 3 and 25 K // Phys. Rev. – 1966. - Vol. 150. - No. 2. - P. 399-412.
91. J. N. Daou, P. Vajda / Quenching behaviour of H or D in the solid solutions with erbium, thulium and lutetium at low temperature // J. Phys. F: Met. Phys. – 1982. – Vol. 12. – P. L13-L18.
92. J. N. Daou, P. Vajda, A. Lucasson, P. Lucasson // Solid State Commun. - 1980. - Vol. 35. - P. 809.
93. J.N. Daou, P. Vajda, A. Lucasson, P. Lucasson, / An investigation of solid solutions of hydrogen in thulium at low temperature and of their behaviour under electron irradiation // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1981. – Vol. 14. – P. 129-142.
94. J.N. Daou, P. Radhakrishna, R. Tur, P. Vajda / Magnetic properties of thulium-hydrogen solid solutions // J. Phys. F: Metal Phys. – 1981. – Vol. 11. – P. L263-268.
95. P. Vajda, J.N. Daou, J.P. Burger, G. Hilscher, N. Pillmayr / Influence of hydrogen in solution on the magnetism of monocrystalline thulium // J. Phys.: Condens. Matter. – 1989. – Vol. 1. – P. 4099-4109.
96. T.-W.E. Tsang, K.A. Gschneidner, Jr., F.A. Schmidt, D.K. Thome / Low-temperature heat capacity of electrotransport-purified scandium, yttrium, gadolinium, and lutetium // Phys. Rev. B. - 1985. - Vol.31. - No.1. - P. 235.
97. P. Wells, P.C. Lanchester, D.W. Jones, R.G. Jordan / The low-temperature heat capacities of Tb, Lu and Y // J. Phys. F: Met. Phys. - 1976. - Vol. 6. - No. 1. - P. 11.
98. T.C. Cetas, J.C. Holste, C.A. Swenson / Heat Capacities from 1 to 30 K of Zn, Cd, Sn, Bi, and Y // Phys. Rev. - 1969. - Vol. 182. - P. 679.
99. W.A. Taylor, M.B. Levy, F.H. Spedding / Specific heat of lutetium from 1.6 to 18 K // Journal of Physics F: Met. Phys.. - 1978. - Vol. 8. - P. 2293.

100. O.V. Lounasmaa / Specific heat of lutetium metal between 0.38 and 4K // Phys. Rev. - 1964. - Vol. 133. - P. A219.
101. K. Thome, K.A. Gschneidner, G.S. Mowry, J.F. Smith // Influence of hydrogen on the low temperature heat capacity of lutetium-rich lutetium-hydrogen alloys // Solid State Commun. - 1978. - Vol. 25. - P. 297-301.
102. Г.А. Березовский, О. Давронов, Л.М. Ланда / Термодинамические свойства аморфных фаз диоксида кремния в интервале 6-340 К: препринт № 87-6. - Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1987. – 28 с.
103. Н.П. Рыбкин, М.П. Орлова, А.К. Баранюк и др. // Измерительная техника. – 1974. - № 7. - С. 29.
104. Таблицы стандартных справочных данных. Бензойная кислота. Изобарная теплоемкость в диапазоне температур 4-273.15 К. ГСССД 20-81. Москва, 1982.
105. А.В. Гусев, А.В. Кабанов, Н.В. Жерненко, С.А. Полозков / Установка для измерения теплоемкости в интервале температур 2-15 К // Заводская лаборатория. - 1987. – Том 53. - № 11. - С. 55-56.
106. Г.А. Березовский, Л.А. Боярский, А.М. Казаков, Н.Б. Кольчугина, И.Е. Пауков, Е.М. Савицкий, О.Д. Чистяков / Аномалии теплоемкости монокристаллического эрбия // Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума «Неоднородные электронные состояния». - Новосибирск: ИНХ СО РАН, 1984. - Том 1. - С. 52-53.
107. Г.А. Березовский, Л.А. Боярский, Г.С. Бурханов, А.М. Казаков, Н.Б. Кольчугина, И.Е. Пауков, О.Д. Чистяков / Теплоемкость эрбия в интервале 5-300 К // Ж. физ. хим. – 1993. - Том 67. - № 11. - С. 2153-2156.
108. Г.А. Березовский, А.Г. Блинов, Л.А. Боярский, Н.Б. Кольчугина, В.Ф. Терехова / Видоизменения антиферромагнитных структур в монокристаллическом эрбии // Высокочистые и монокристаллические металлические материалы: сб. - М.: Наука, 1987. - С. 141-145.
109. Г.А. Березовский, А.Г. Блинов, Л.А. Боярский, А.Б. Тараров, Г.С. Бурханов, Н.Б. Кольчугина, О.Д. Чистяков / Антиферромагнитные

превращения в эрбии и тулии. Эффекты, связанные с изменением размерности // Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума «Неоднородные электронные состояния». - Новосибирск: ИНХ СО РАН, 1986. - Том 2. - С. 202-203.

110. A.G. Blinov, L.A. Boyarskii, G.S. Burkhanov, N.B. Kolchugina, O.D. Chistyakov / Preparation of high-purity rare-earth metals and investigation of phase transformations and antiferromagnetic state // Int. J. of Materials and Product Technology. – 1993. - Vol. 8. - No. 1. - P. 23-28.

111. Л.А. Боярский, А.Г. Блинов, О.Д. Чистяков, Н.Б. Кольчугина, Г.А. Березовский / Получение высокочистых тулия и эрбия и исследование их магнитных свойств // Высокочистые вещества. – 1988. - № 4. - С. 93-97.

112. Л.А. Боярский / Антиферромагнитное состояние и фазовые переходы в редкоземельных металлах: учебное пособие. - Новосибирск: Новосибирский гос. ун-т, 2004. – 54 с.

113. А.Г. Блинов, Л.А. Боярский, Н.Б. Кольчугина, Е.М. Савицкий, М.А. Стариков, А.В. Тараров, О.Д. Чистяков / Неоднородные состояния и магнитные превращения в монокристалле эрбия // Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума «Неоднородные электронные состояния». - Новосибирск: ИНХ СО РАН, 1984. - Том 1. - С. 50-51.

114. W.A. Taylor, B.C. Gerstein, F.H. Spedding, 1975, private communication; цитируется по К.А. McEwen / Magnetic and Transport Properties of the Rare Earths // Handbook on the Physics and Chemistry of rare-earths, Ed. by K.A. Schneider, Jr., L.R. Eyring. – Amsterdam: North-Holl. Publ. Comp. - Vol. 1. - P. 411-488.

115. Е.Б. Амитин, В.Г. Бессергенов, Ю.А. Ковалевская, О.А. Набутовская, И.Е. Пауков, Н.Б. Кольчугина, О.Д. Чистяков, В.Ф. Терехова / Особенности термодинамических свойств геликоидальных магнетиков с магнитной структурой типа «простая спираль // Высокочистые и монокристаллические металлические материалы: сб. - М.: Наука, 1987. - С. 146-149.

116. L.D. Jennings, E. Hill, F.H. Spedding // Heat capacity of thulium from 15 to 360 K // J. Chem. Phys. – 1961. - Vol. 34. - No. 6. - P. 2082-2089.
117. O.V. Lounassmaa, L.J. Sundstrom / Specific heat of gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, and thulium metals between 3 and 25 K // Phys. Rev. – 1966. - Vol. 150. - No. 2. - p. 399-412.
118. B.C. Gerstein, W.A. Taylor, W.D. Shickell, F.H. Spedding // J. Chem. Phys. – 1969. - Vol. 51. - P. 2924.
119. T.O. Brun, S.K. Sinha, N. Wakabayashi, G.H. Lander, L.R. Edwards, F.H. Spedding / Temperature dependence of the periodicity of the magnetic structure of thulium metal // Phys. Rev. – 1970. - Vol. 1. - No. 3. - P. 1251-1253.
120. J. Dudas / Anomalous electrical and structural properties of dysprosium and thulium thin films at low temperatures, J. Elect. Eng. – 2003. - Vol. 54. - Nos. 5-6. – P. 160-165.
121. J. Dudas, A. Feher, V. Kavecansky / Unusual electrical resistivity anomalies of thulium thin films at low temperatures. – J. Alloys Compd. 1998. – Vol. 278. – P. 1–5.
122. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Mitsuura / New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe // J. Appl. Phys. - 1984. - Vol. 55. - No. 6. - P. 2083-2087.
123. C. Brombacher, K. Uestuener, F.-J. Boergermann, M. Katter / Grain-boundary diffusion of Pr-Fe-B magnets for cryogenic applications // Proceeding of 23rd International Workshop on Rare-Earth and Further Permanent Magnets and Their Applications. - Annapolis, Maryland, USA, 2014. P. 339-341.
124. S. Hirosawa, Y. Mitsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, H. Yamauchi / Magnetization and magnetic anisotropy of $R_2Fe_{14}B$ measured on single crystals // J. Appl. Phys. – 1986. – Vol. 59. - P. 873-879.
125. Landolt-Börnstein – New Series IV/11DI, Iron Systems. – 2008. Part I. - P. 482-511.
126. W.G. Moffat // The Handbook of Binary Phase Diagrams. - General Electric Comp. 1976-1981. - Vol. 2.

127. A.E. Ray / Technical Report. AFML-TR-69-239. // Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Dayton, OH, 1969. - P. 1-13.
128. O. Kubaschewski // Iron-Binary Phase Diagrams. - Berlin/Heidelberg: Springer Verlag, 1982. (Пер. О. Кубашевски // Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: справочник: Пер. с англ. - М.: Metallургия, 1985. – 184 с).
129. A.E. Ray, K. Strnat, D. Feldmann // Proceedings of the 3rd Conf. Rare Earths Res. Ed. by K.S. Vorres. - New York: Gordon&Breach, 1964. - P. 443.
130. J.F. Cannon, D.L. Robertson, H.T. Hall // Synthesis of lanthanide-iron Laves phases at high pressures and temperatures // Mater. Res. Bull. - 1972. - Vol. 7. - No. 1. - P. 5-11.
131. X. Zhao, J. Li, S. Liu, S. Ji, K. Jia // Magnetic properties and thermal stability of PrFe₂ compound // J. Alloys Compd. - 1997. – Vol. 258. – P. 39-41.
132. Y.G. Shi, S.L. Tang, Y.J. Huang, B. Nie, B. Qian, L.Y. Lu, Y.W. Du / Structure, thermal stability and magnetostrictive properties of PrFe_x (1.5 ≤ x ≤ 3.0) alloys // J. Alloys Compd. - 2007. - Vol. 443. – P. 11-14.
133. J. Tian, Y. Huang, J. Liang / The Pr-Fe-B Ternary System // Sci. Sin. Ser. - 1987. – Vol. A 30. - P. 607-619.
134. S. Bär, H.-J. Schaller / Zur Konstitution und Thermodynamik von Fe-Pr-Legierungen // Z. Metallkunde. - 1995. - B. 86. - H. 6. - P. 388-394.
135. G. Zhou, D. Zeng // Mater. Sci. Forum. - 2010. - Vols. 654-656. - P. 2442-2445.
136. Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Vol. IV/5E. O. Madelung / Dy-Er - Fr-Mo. Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. - Berlin: Springer-Verlag, 1995.
137. Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Vol. IV/19B3. P. Franke, D. Neuschütz / Binary Systems. Part 3: Binary Systems from Cs-K to Mg-Zr.

Thermodynamic Properties of Inorganic Materials. Berlin Heidelberg: Springer, 2005.

138. W. Zhang, C. Li, X. Su / The Fe-Pr (Iron-Praseodymium) system // J. Phase Equilibria. – 1999. - Vol. 20. - No. 2. - 158-162.

139. I.A. Santos, A.A. Coelho, C.A. Ribeiro, S. Gama / Evidence for the precipitation of the Fe₂Pr phase in the Fe-Pr binary system // J. Appl. Phys. - 2001. - Vol. 90. - No. 6. – P. 2934-2938.

140. I.A. Santos, A.A. Coelho, R.C. Araujo, C.A. Ribeiro, S. Gama / Directional solidification and characterization of binary Fe-Pr and Fe-Nd eutectic alloys // J. Alloys Compd. - 2001. - Vol. 325. – P. 194-200.

141. В.Ф. Терехова, Э.В. Маслова, Е.М. Савицкий / Диаграмма состояния сплавов системы железо-неодим // Известия АН СССР. Металлы. - 1965. - № 3. – С. 128-130.

142. G. Schneider, E.T. Henig, G. Petzow, H.H. Stadelmaier // Z. Metallkunde. - 1987. - B.78. - H.10. - S. 694-696.

143. F.J.G. Landgraf, G.S. Schneider, V. Villas-Boas, F.P. Missell // J. Less-Comm. Met. - 1990. - Vol. 163. - No. 1. - P. 209-218.

144. J.M. Moreau, L. Paccard, J.P. Nozeires, F.P. Missell, G. Schneider, V.A. Villas-Boas // J. Less-Comm. Met. - 1990. - Vol. 163. - No. 1. - P. 245-251.

145. G. Schneider, G. Martinek, H.H. Stadelmaier, G. Petzow / Mater. Lett. - 1988. - Vol. 7. - P. 215-218.

146. A. Tsoukatos, J. Strzeszewski, G.C. Hadjipanayis // J. Appl. Phys. - 1988. - Vol. 64. - P. 5971-5973.

147. G. Schneider, F.J.G. Landgraf, F.P. Missel // J. Less-Comm. Met. - 1989. - Vol. 115. - P. 169-180.

148. G. Schneider, F.J.G. Landgraf, V. Villas-Boas, G.H. Bezerra, F.P. Missel, A.E. Ray // Mater. Lett. - 1989. - Vol. 8. - P. 472-476.

149. F.A.O Cabral, R.S. Turtelli, S. Gama, F.L.A. Macahado / Magnetic behavior of the rare-earth binary R-Fe alloys // IEEE Trans. Magnet. - 1989. - Vol. 25. - No. 5. - P. 3318-3320.

150. F.A.O. Cabral, S. Gama / Evolution of stable and metastable phases and coercivity in rare-earth-rich alloys of the Fe-Nd and Fe-Pr systems // IEEE Trans. Magnet. - 1990. - Vol. 26. - No. 5. - P. 2622-2624.
151. J. Delamare, D. Lemarchand, P. Viger / Structural investigation of the metastable compound A1 in an as-cast Fe-Nd eutectic alloy // J. Alloys Compd. - 1994. - Vol. 216. - P. 273-280.
152. F.A.O. Cabral, S. Gama // J. Less-Comm. Met. - 1990. - Vol. 167. - No.1. - P. 31-43.
153. I.A. Santos, S. Gama // J. Appl. Phys. - 1999. - Vol. 86. - P. 2334-2336.
154. S. Ozawa, K. Kuribayashi / Microstructures of Fe₂RE (RE = Tb and Nd) alloys produced by drop tube processing // J. Alloys Compd. - 2006. - Vol. 415. - P. 129-133.
155. S.S. Bogomolov, A.L. Greer, W.C. Shih, O.D. Chistyakov, N.B. Kolchugina / The magnetic properties and microstructures of rapidly quenched and highly undercooled Pr-Fe alloys // Rare Earths, Resources, Science, Technology and Applications, Ed. by R.G. Bautista, N. Jackson. - The Minerals, Metals and Materials Society, 1991. - P. 321-333.
156. I.I. Piratinskaya, V.V. Singer, I.Z. Radovskii, O.D. Chistyakov, N.B. Kolchugina // J. Mater. Chem. Phys. - 1992. - No. 1. - P. 163-165.
157. А.С. Илюшин, Н.А. Хатанова, Е.А. Рыкова, Н.Б. Кольчугина, О.Д. Чистяков, Г.С. Бурханов / Электронно-дифракционное определение структуры фаз в сплавах Pr-Fe // Вестн. Моск. Универ. Серия 3. Физика, астрономия. - 1993. Том 3. - № 6. - С. 91-94.
158. Г.С. Бурханов, А.С. Илюшин, Н.А. Хатанова, О.Д. Чистяков, Н.Б. Кольчугина, Е.А. Рыкова / Равновесные и метастабильные фазы в сплавах Pr-Fe // Известия РАН. Металлы. - 1994. - № 5. - С. 163-169.
159. Г.С. Бурханов, А.С. Илюшин, Н.Б. Кольчугина, Е.А. Рыкова, Н.А. Хатанова, О.Д. Чистяков / Структурные состояния в сплавах Pr-77 ат.% Fe выше 620°C // Известия РАН. Металлы. - 1997. - № 2. - С. 152-157.

160. Г.С. Бурханов, А.С. Илюшин, Н.Б. Кольчугина, Е.А. Рыкова, Н.А. Хатанова, О.Д. Чистяков / К вопросу о существовании интерметаллида PrFe_2 в системе Pr-Fe // Известия РАН. Металлы. - 1998. - № 2. - С. 88-91.
161. Г.С. Бурханов, А.С. Илюшин, О.Д. Чистяков, Н.А. Хатанова, Н.Б. Кольчугина, Е.А. Рыкова / Влияние чистоты празеодима на его структуру в быстрозакаленных лентах // Высокочистые вещества. - 1993. - № 1. - С. 50-53.
162. Г.С. Бурханов, А.С. Илюшин, О.Д. Чистяков, Н.А. Хатанова, Н.Б. Кольчугина, Е.А. Рыкова / О структуре высокочистого быстрозакаленного празеодима // Высокочистые вещества. - 1993. - № 2. - С. 40-43.
163. N.B. Kolchugina, G.S. Burkhanov, O. Fabrichnaya / On the existence of PrFe_2 compound in the Pr-Fe system // Rare Metals. – 2009. - Vol. 28. - Special issue, October. – P. 345-348.
164. J.F. Herbst, J.J. Croat, F.E. Pinkerton, W.B. Yelon / Relationships between crystal structure and magnetic properties in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ // Phys. Rev. B. – 1984. – Vol. 29. – P.4176.
165. D. Goll, S. Schweizer, C. Wegierski, G. Schneider / Towards a better understanding of intergranular phases in Fe-Nd-B sintered magnets // Phys. Status Solidi, RRL – 2012. - Vol. 6. - Nos. 9-10. - P. 388-390.
166. Q. Jonson, D.H. Wood, C.S. Smith, A.E. Ray / Refinement of a $\text{Th}_2\text{Zr}_{17}$ // Acta Crystallogr. - 1968. - B24. - Part 2. - P. 274-276.
167. H.H. Stadelmaier, G. Schneider, M. Ellner / A CaCu_5 -type iron-neodymium phase stabilized by rapid solidification // J. Less-Comm. Met. - 1986. - Vol. 115. - P. L11-L14.
168. А.С. Илюшин / Введение в структурную физику редкоземельных интерметаллических соединений. - М.: Изд. Моск. Ун-та, 1991. – 176 с.
169. F.E. Wang, J.V. Glifrich / The crystal structures of LuMn_5 and RMn_{12} compounds // Acta Crystallogr. - 1966. - Vol. 21. - P. 476.
170. H.H. Stadelmaier, G. Schneider, M. Ellner / A CaCu_5 -type iron-neodymium phase stabilized by rapid solidification // J. Less-Comm. Met. - 1986. - Vol. 115. - P. L11-L14.

171. Ю.Н. Таран // Структура эвтектических сплавов. - М.: Металлургия, 1978. - 312 с.
172. D.J. Germano, R.A. Butera, K.A. Gschneidner, Jr. / Heat capacity and thermodynamic functions of the RFe_2 compounds ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) over the temperature Region 8 to 300 K // J. Sol. State Chem. – 1981. - Vol. 37. - P. 383-389.
173. J.-H. Tian, Y.-Y. Huang, J.-K. Liang / The Pr-Fe-B ternary system // Sci. Sin. A (Engl. Ed.). - 1987. – Vol. 30. – No. 6. - P. 607-619.
174. Л.В. Завалий, Н.С. Белоножко, Ю.Б. Кузьма / Диаграммы фазовых равновесий систем Pr-Fe-B и Eu-Fe-B // Изв. Академии наук СССР. Неорганические материалы. – 1990. - Том 26. - № 12. - С. 2665-2667.
175. A.C. Neiva, A.P. Tschiptschin, F.P. Missell / Phase diagram of the Pr-Fe-B system // J. Alloys Compd. – 1995. – Vol. 217. - No. 2. – P. 273-282.
176. V. Raghavan / The B-Fe-Pr (Boron-Iron-Praseodymium) system // Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, Indian Institute of Metals (Calcutta). 1992. – Vol. 6A. - P. 395-399.
177. A.V. Andreev, M.I. Bartashevich, A.V. Deryagin, S.M. Zadvorkin, E.N. Tarasov, S.V. Terent'ev / Crystal structure and magnetic properties of the compounds $R_2Fe_{14}B$ // Sov. Physics Doklady. – 1985. – Vol. 30. - No. 8. - P. 720-721.
178. A.M. Wims, C.D. Fuerst / X-ray powder data for $Nd_2Co_{14}B$, $Pr_2Co_{14}B$ and $Pr_2Fe_{14}B$ // Powder Diffr. – 1994. – Vol. 9. – No. 3. - P. 189-193.
179. W.Y. Zhang, C.H. Chiu, L.C. Zhang, K. Biswas, H. Ehrenberg, W.C. Chang, J. Eckert / Complete suppression of metastable phase and significant enhancement of magnetic properties of B-Rich PrFeB nanocomposites prepared by devitrifying amorphous ribbons // J. Magn. Mater. – 2007. – Vol. 308. – No. 1. P. 24-27.
180. P. Villars, L.D. Calvert // Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. - American Society for Metals. Metal Parc Ohio, 1986. - Vols. 1-3. - 3258 p.

181. A. Bezinge, H. F. Braun, J. Muller, K. Yvon / Tetragonal rare earth (R) iron borides, $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ ($\epsilon \sim 0.1$), with incommensurate rare earth and iron substructures // *Solid State Commun.* – 1985. – Vol. 55. – No. 2. – P. 131-135.
182. Zh. Chen, B.R. Smith, B.-M. Ma, M.-Q. Huang, Y.-Q. Wu, M.J. Kramer / Formation of metastable $Pr_2Fe_{23}B_3$ phase and its effect on magnetic properties in rapidly quenched $Pr_9Fe_{91-x}B_x$ nanocomposites // *IEEE Trans. Magn.* – 2003. – Vol. 39. No. 5. – P. 2938-2940.
183. Y.-Ch. Jung, Y. Ohmori, K. Nakai, S. Hirosawa, H. Kanekiyo / Crystallisation and phase decomposition processes in $Pr_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ amorphous ribbon // *Mater. Trans.* – 2001. – Vol. 42. No. 10. - P. 2102-2111.
184. L. Rokhlin, N. Bochvar, T. Dobatkina, N. Kolchugina / B-Fe-Pr ternary phase diagram evaluation // *MSI Eureka*, Ed. by G. Effenberg. – Stuttgart: Materials Science International MSI, 2015, , Stuttgart (2015), Document ID: 10.13555.1.4 (Crys. Structure, Phase Diagram, Phase Relations, Assessment, 99).
185. М.В. Пикунов, И.В. Беляев, А.Б. Колтыгин, О.П. Сиделева / Структура сплавов Fe-Pr-B // *Изв. Акад. Наук СССР. Металлы.* – 1996. - № 1. - С. 123-126.
186. F. Herbst / $R_2Fe_{14}B$ materials: Intrinsic properties and technological aspects // *Rev. Mod. Phys.* – 1991. - Vol. 63. - No. 4. - P. 819-898.
187. A.K. Pathak, K.A. Gschneidner Jr., M. Khan, R.W. McCallum, V.K. Pecharsky / High performance Nd-Fe-B permanent magnets without critical elements // *J. Alloys Compd.* – 2016. – Vol. 668. – P. 80-86.
188. B. Chen, X. Liu, R. Chen, S. Guo, Ch. Yan, D. Lee, A. Yan / Design and fabrication of Dy-free sintered permanent magnets with high coercivity // *J. Appl. Phys.* – 2012. - Vol. 111. – P. 07A710.
189. H. Nakamura, K. Hirota, M. Shima, T. Minowa, M. Honshima Magnetic properties of extremely small Nd-Fe-B sintered magnets // *IEEE Trans. Magn.* – 2005. – Vol. 41. – No. 10. – P. 3844-3846.

190. M. Yue, W.Q. Liu, D.T. Zhang, Z.G. Jian, A.L. Cao, J.X. Zhang / Tb nanoparticles doped Nd–Fe–B sintered permanent magnet with enhanced coercivity // *Appl. Phys. Let.* – 2009. – Vol. 94. - P. 092501-092503.
191. W.Q. Liu, H. Sun, X.F. Yi, X.C. Liu, D.T. Zhang, M. Yue, J.X. Zhang / Coercivity enhancement in Nd–Fe–B sintered permanent magnet by Dy nanoparticles doping // *J. Alloys Compd.* – 2010. – Vol. 501. - P. 67-69.
192. H. Sun, W.Q. Liu, X.R. Zhang, M. Yue, D.T. Zhang, J.X. Zhang / Coercivity enhancement in Nd-Fe-B sintered permanent magnet doped with Pr nanoparticles // *J. Appl. Phys.* – 2011. - Vol. 109. – P. 07A749-07A751.
193. P. Minxing, Zh. Pengyue, L.I. Xianjun, G.E. Hongliang, W.U. Qiong, J. Zhiwei, L.I.U. Tingting, / Effect of terbium addition on the coercivity of the sintered NdFeB magnets // *J. Rare Earths.* – 2010. – Vol. 28. - Supl. 1. - P. 399-402.
194. N. Watanabe, H. Umemoto, M. Ishimaru, M. Itakura, M. Nishida, K. Machida / Microstructure analysis of Nd-Fe-B sintered magnets improves by Tb-metal vapor sorption // *J. Microscopy.* - 2009. – Vol. 236. – P. 104-108.
195. M. Choi, D. Kim, J. Yu, Y. Kim / Improvement of the magnetic properties of Nd₂Fe₁₄B powders by dysprosium diffusion // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2011. – Vol. 28. – P. 134-140.
196. A.M. Gabay, M. Marinescu, W.F. Li, J.F. Liu, G.C. Hadjipanayis / Dysprosium-saving improvement of coercivity in Nd-Fe-B sintered magnets by Dy₂S₃ additions // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 109. – P. 083916-083920.
197. T.-H. Kim, S.-R. Lee, H.-J. Kim, M.-W. Lee, T.-S. Jang / Magnetic and microstructural modification of the Nd–Fe–B sintered magnet by mixed DyF₃/DyH_x powder doping // *J. Appl. Phys.* – 2014. - Vol. 115. - P. 17A763.
198. M. Komuro, Y. Satsu, H. Suzuki / Increase of coercivity and composition distribution in fluoride-diffused NdFeB sintered magnets treated by fluoride solutions // *IEEE Trans. Magn.* – 2010. - Vol. 46. - P. 3831-3833.

199. Q. Liu, L. Zhang, F. Xu, X. Dong, J. Wu, M. Komuro / Dysprosium nitride-modified sintered Nd–Fe–B magnets with increased coercivity and resistivity // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 49. - P. 093001-093005.
200. L. Liang, T. Man, P. Zhang, J. Jin, M. Yan / Coercivity enhancement of NdFeB sintered magnets by low melting point $\text{Dy}_{32.5}\text{Fe}_{62}\text{Cu}_{5.5}$ alloy modification // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2014. – Vol. 355. – P. 131–135.
201. X. Liu, X. Wang, L. Liang, P. Zhang, J. Jin, Y. Zhang, T. Man, M. Yann / Rapid coercivity increment of Nd–Fe–B sintered magnets by $\text{Dy}_{69}\text{Ni}_{31}$ grain boundary restructuring // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2014. – Vol. 370. – P. 76–80.
202. X. Li, S. Liu, X. Cao, B. Zhou, L. Chen, A. Yan, G. Yan / Coercivity and thermal stability improvement in sintered Nd–Fe–B permanent magnets by intergranular addition of Dy–Mn alloy // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2016. – Vol. 407. – P. 247–251.
203. X. Zhang, S. Guo, C.-J. Yan, L. Cai, R. Chen, D. Lee, A. Yan / Improvement of the thermal stability of sintered Nd-Fe-B magnets by intergranular addition of $\text{Dy}_{82.3}\text{Co}_{17.7}$ // *J. Appl. Phys.* – 2014. - Vol. 115. - P 17A757.
204. T. Iriyama / Recent trends and perspectives on development of permanent magnets in Japan // *Proceeding of the 23rd International Workshop on Rare-Earth and Further Permanent Magnets and Their Applications*, Annapolis, Maryland, USA, 2014. - P. 180-188.
205. T. Akiya, J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, K. Hono / High-coercivity hot-deformed Nd–Fe–B permanent magnets processed by Nd–Cu eutectic diffusion under expansion constraint // *Scripta Materialia*. – 2014. – Vol. 81. - P. 48-51.
206. A. Kianvash, R.S. Mottram, I.R. Harris / Densification of a $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{78}\text{NbCoB}_7$ -type sintered magnet by (Nd, Dy) hydride additions using a powder blending technique // *J. Alloys Compd.* – 1999. – Vol. 287. – P. 206–214.
207. G. Yan, P.J. McGuinness, J.P.G. Farr, I.R. Harris / Optimization of the processing of Nd–Fe–B with dysprosium addition // *J. Alloys Compd.* – 2010. – Vol. 491. – P. L20–L24.

208. S. Guo, R.J. Chen, Y. Ding, G.H. Yan, D. Lee, A.R. Yan / Effect of DyH_x addition on the magnetic properties and microstructure of Nd_{14.1}Co_{1.34}Cu_{0.04}Fe_{bal.}B_{5.84} magnets // J. Phys.: Conference Series. – 2011. – Vol. 266. – P. 012030.
209. H. Wang, A. Li, W. Li / Effect of metal hydride addition on the strength and microstructure of Nd-Fe-B sintered magnets // Rare Metal Mater. Eng. – 2007. – Vol. 36. - P. 1088-1090.
210. W.-Q. Liu, C. Chang, M. Yue, J.-S. Yang, D.-T. Zhang, J.-X. Zhang, Y.-Q. Liu / Coercivity, microstructure, and thermal stability of sintered Nd–Fe–B magnets by grain boundary diffusion with TbH₃ nanoparticles // Rare Metals. – 2017. – Vol. 36. – No. 9. – P. 718-722.
211. W.F. Li, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, N. Hase, K. Hono / Distribution of Dy in high-coercivity (Nd,Dy)–Fe–B sintered magnet // Acta Mater. – 2011. – Vol. 59. – P. 3061–3069.
212. A.G. Popov, D.Yu. Vasilenko, T.Z. Puzanova, A.V. Shitov, A.V. Vlasyuga / Effect of diffusion annealing on hysteretic properties of sintered Nd-Fe-B magnets // The Phys. Met. Metallogr. – 2011. - Vol. 111. – P. 471-478.
213. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hono / The mechanism of coercivity enhancement by the grain boundary diffusion process of Nd–Fe–B sintered magnets // Acta Materialia. – 2013. - Vol. 61. – P. 1982–1990.
214. W.Q. Liu, C. Li, M. Zakotnik, M. Yue, D.T. Zhang, T.Y. Zuo / Waste Nd-Fe-B sintered magnets recycling by doping with DyH₃ nanoparticles // Proceedings of the 23rd International Workshop on Rare-Earth and Further Permanent Magnets and Their Applications. Annapolis, Maryland, USA, 2014. – P. 116-118.
215. K.-H. Bae, T.-H. Kim, S.-R. Lee, S. Namkung, T.-S. Jang / Effects of DyH_x and Dy₂O₃ powder addition on magnetic and microstructural properties of Nd-Fe-B sintered magnets // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 112. – P. 093912.
216. C. Chang, W.Q. Liu, D. Wu, M. Yue, D.T. Zhang, T.Y. Zuo / Coercivity enhancement of bulk sintered Nd-Fe-B magnets by DyH₃ nanoparticles // Proceedings of the 23rd International Workshop on Rare-Earth and Further

Permanent Magnets and Their Applications. Annapolis, Maryland, USA, 2014. – P.157-159.

217. S. Guo, Q.Y. Zhou, R.J. Chen, D. Lee, A.R. Yan / Microstructure and magnetic properties of sintered Nd–Fe–B magnets with high hydrogen content // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 109. – P. 07A734.

218. T. Mizoguchi, M. Sagawa, N. Iwata, H. Matsui, A. Kimura // Proceedings of 2014 International Conference on NdFeB Magnets: Supply Chain, Critical Properties & Applications, 2014. – P. 154-157.

219. T. Akiya, T.T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Une, M. Sagawa, H. Kato, K. Hono / The origin of the coercivity reduction of Nd–Fe–B sintered magnet annealed below an optimal temperature // J. Magn. Magn. Mater. – 2013. - Vol. 342. - P. 4-10.

220. T.G. Woodcock, F. Bittner, T. Mix, K.-H. Mueller, S. Sawatzki, O. Gutfleisch / On the reversible and fully repeatable increase in coercive field of sintered Nd–Fe–B magnets following post sinter annealing // J. Magn. Magn. Mater. – 2014. – Vol. 360. – P. 157-164.

221. T.G. Woodcock, O. Gutfleisch / Multi-phase EBSD mapping and local texture analysis in NdFeB sintered magnets // Acta Materialia. – 2011. – Vol. 59. – P. 1026-1036.

222. M. Matsuura, R. Goto, N. Tezuka, S. Sugimoto / Influence of Nd Oxide Phase on the Coercivity of Nd-Fe-B Thin Films // Mater. Trans. – 2010. – Vol. 51. – P. 1901-1904.

223. A.A. Lukin, S. Szymura // Peculiarities of forming of coercive force by heat treatment processes of sintered Nd-Fe-B type magnets // Archives of Materials Science. – 2000. – Vol. 21. - No. 1. – P. 2130.

224. K. Hirano, J. Kadono, S. Yamamoto, T. Tanabe, H. Miyake / Hydrogen-absorbing characteristics of 15 rare earth elements // J. Alloys Compd. – 2006. – Vols. 408–412. – P. 351–354.

225. V.A. Yartys, O. Gutfleisch, V.V. Panasyk, I.R. Harris / Desorption characteristics of rare earth (R) hydrides (R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, and Tb) in

- relation to the HDDR behavior of R-Fe-based compounds // *J. Alloys Compd.* – 1996. – Vols. 253-254. – P. 128-133.
226. Gabis, E. Evard, A. Voyt, I. Chernov, Yu. Zaika / Kinetics of decomposition of erbium hydride // *J. Alloys Compd.* – 2003. – Vols. 356-357. – P. 353-357.
227. N. Yoshihiro, J. Kadono, S. Nishiuchi, S. Yamamoto, T. Tanabe, H. Miyake / Hydrogen-desorbing behavior of the hydrides in 15 rare earth elements measured by temperature swing column chromatography // *J. Alloys Compd.* – 2006. – Vols. 408–412. P. 355–358.
228. I.E. Gabis, A.P. Voit, E.A. Evard, Yu.V. Zaika, I.A. Chernov, V.A. Yartys / Kinetics of hydrogen desorption from the powders of metal hydrides // *J. Alloys Compd.* – 2005. – Vols. 404–406. – P. 312–316.
229. C. Benabderrahmane¹, M. Valléau, P. Berteaud, K. Tavakoli, J.L. Marlats, R. Nagaoka, N. Béchu, D. Zerbib, P. Brunelle, L. Chapuis, D. Dallé, C. Herbeaux, A. Lestrade, M. Louvet, M.E. Couprie // Development of a 2m Pr₂Fe₁₄B cryogenic permanent magnet undulator at SOLEIL // *J. Phys.: Conference Series.* – 2013. Vol. 425. – P. 032019.
230. F.-J. Börgermann, C. Brombacher, K. Üstüner / Properties, options and limitations of PrFeB-magnets for cryogenic undulators // *Proceedings of IPAC2014.* – P. 1238-1240.
231. Uestuener, M. Katter, R. Blank, D. Benedikt, J. Bahrtdt, A. Gaupp, B. Klemke, F. Grüner, R. Weingartner / Sintered (Pr,Nd)-Fe-B permanent magnets with (BH)_{max} of 520 kJ/m³ at 85 K for cryogenic applications // *Proceedings of 20th Int. Workshop on Rare Earth Permanent Magnets & Their Applications, Crete, Greece, 2008.*
232. M.F. de Campos, F.A.S. da Silva, J.A. de Castro / Upper limit for the coercive force in NdFeB and PrFeB magnets // *Mater. Sci. Forum.* – 2014. - Vol. 802. – P. 596-600.
233. B. Chen, X. Liu, R. Chen, S. Guo, D. Lee, A. Yan / The mechanism of enhanced magnetic properties of sintered permanent magnets by substitution of Pr for Nd // *J. Alloys Compd.* – 2012. – Vol. 516. – P. 73–77.

234. Y.B. Kim, M.J. Kim, J. Han-min, T.K. Kim / Spin reorientation and magnetocrystalline anisotropy of $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ // J. Magn. Magn. Mater. – 1999. – Vol. 191. – P. 133-136.
235. G. Marusi, N.V. Mushnikov, L. Pareti, M. Solzi, A.E. Ermakov / Magnetocrystalline anisotropy and first-order magnetization processes in $(\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compounds // J. Phys: Condens. Matter. – 1999. - Vol. 2. - No. 35. – P. 7317-7328.
236. Y. Yu, J. Han-min, Y.B. Kim / Crystal Field analysis of magnetization curves for aligned $(\text{Pr},\text{Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ // J. Magn. Magn. Mater. – 2000. – Vol. 221. – P. 382-390.
237. Л.К. Ковалев, К.Л. Ковалев, С.М. Конев, В.Т. Пенкин, В.Н. Полтавец, Р.И. Ильясов, Д.С. Дежин // Электрические машины и устройства на основе массивных высокотемпературный сверхпроводников. - М.: Физматлит, 2010. – 396 с.
238. Л.К. Ковалев, К.Л. Ковалев, И.П. Колчанова / Анализ состояния зарубежных и отечественных разработок по созданию сверхпроводниковых электрических машин // Электричество. – 2013. - № 1. - С. 2-13.
239. Л.К. Ковалев, К.Л. Ковалев, И.П. Колчанова, В.Н. Полтавец / Зарубежные и российские разработки в области создания сверхпроводниковых электрических машин и устройств // Известия Росс. академии наук. Энергетика. – 2012. - № 6. - С. 3-26.
240. Л.К. Ковалев, Л.Л. Ковалев, В.Н. Полтавец, В.Т. Пенкин, Д.С. Дежин, П.С. Васич, А.В. Левин / Высокодинамичные электрические машины с постоянными магнитами и массивными ВТСП элементами // Электричество. – 2012. - № 2. - С. 2-10.
241. Л.К. Ковалев, К.Л. Ковалев, Е.Е. Тулинова, Н.С. Иванов / Многополюсные синхронные генераторы с постоянными магнитами для ветроэнергетических установок // Известия Росс. акад. наук. Энергетика. – 2012. - № 6. – С. 64-74.

242. C. Benabderrahmane, P. Berteaud, M. Valle' au, C. Kitegi, K. Tavakoli, N. Be'chu, A. Mary, J.M. Filhol, M.E. Coupri / Nd₂Fe₁₄B and Pr₂Fe₁₄B magnets characterization and modeling for cryogenic permanent magnet undulator applications // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. – 2012. – Vol. A 669. – P. 1–6.
243. C. Brombacher, K. Uestuener, F.-J. Boergermann, M. Kattener / Grain-boundary diffusion of Pr-Fe-B magnets for cryogenic applications // Proc. 23th Int. Workshop on Rare Earth Permanent Magnets & Their Applications, Annapolis, Maryland, 2014. - P. 339-341.
244. В.А. Глебов, А.В. Глебов, А.С. Бакулина, И.В. Ефремов, С.И. Иванов, Б.В. Сафронов, Э.Н. Шингарев, В.П. Вяткин, Д.Ю. Василенко, Д.Ю. Братушев, А.Г. Попов, Т.З. Пузанова, Н.В. Кудреватых / Исследование первых отечественных магнитных сплавов, полученных по технологии «strip casting» // Физика и химия обработки материалов. – 2011. - № 3. - С. 16-20.
245. P. Vajda / Hydrogen in rare-earth metals, including RH_{2+x} phases // Handbook on the Physics and Chemistry of rare earths. – Elsevier Science, 1995. - Vol. 20. - P. 207-291.
246. P. Liu, T. Ma, X. Wang, Y. Zhang, M. Yan / Role of hydrogen in Nd-Fe-B sintered magnets with DyH_x addition // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 628. – P. 282–286.
247. К.В. Григорович, А.К. Гарбер, С.С. Шибяев, Н.Б. Кольчугина, И.В. Беляев, А.В. Кутепов / Определение форм присутствия кислорода в магнитах типа Nd-Fe-B методом фракционного газового анализа // Горный информационно-аналитический бюллетень. Функциональные металлические материалы. Отдельный выпуск 1: Сырьевая база, магнитные материалы и системы, Под ред. Г.С. Бурханова. - М.: Изд. МГГУ, 2007. - С. 120-132.
248. N.V. Kolchugina, K.V. Grigorovich, G.S. Burkhanov, I.V. Belyaev / Correlation between the magnetic properties of Nd-Fe-B magnets and purity of Nd component // Перспективные материалы. – 2007. - Спец. вып. Октябрь. - Том 2. - С. 363-367.

249. К.В. Григорович, С.С. Шибает, А.Ю. Долматов, И.В. Беляев, Н.Б. Кольчугина / Применение фракционного газового анализа для определения содержания оксидных и нитридных фаз в магнитотвердых материалах // Перспективные материалы. – 2008. - Спец. вып. Март. - С. 228-232.
250. I.V. Belyaev, K.V. Grigorovich, G.S. Burkhanov, N.B. Kolchugina, S.S. Shibaev / Effect of purity of starting materials on the structure and properties of permanent magnets // Rare Metals. – 2009. - Vol. 28. Special issue October. - P. 375-378.
251. И.В. Беляев, К.В. Григорович, Н.Б. Кольчугина, С.С. Шибает / Влияние чистоты шихтовых компонентов по примесям на структуру и свойства постоянных магнитов // Неорганические материалы. – 2010. - Том 46. - № 3. - С. 341-344.
252. A.S. Kim, F.E. Camp, E.J. Dulis / Effect of oxygen, carbon and nitrogen content on the corrosion resistance of Nd-Fe-B magnets // IEEE Trans. on Magnetism. - 1990. - Vol. 26. – No. 5. – P. 1936-1938.
253. A.S. Kim / Effect of oxygen on magnetic properties of Nd-Fe-B magnets // J. Appl. Phys. - 1988. Vol. 64. - No. 10. - P. 5571.
254. A.S. Kim, F.E. Camp / The role of oxygen for improving magnetic properties and thermal stability of sintered (Nd,Dy)(Fe,Co)B magnets // IEEE Trans. on Magnetism. - 1995. - Vol. 31. – No. 6. - P. 3656-3658.
255. W. Peng, Y. Zhigang, W. Haizhou / Releasing behavior of different oxides in Nd₂Fe₁₄B // 7th International Workshop. Progress in analytical chemistry in the steel and metal industries. – 2006. - P. 321-326.
256. К.В. Григорович / Фракционный газовый анализ – новое направление в контроле качества материалов // Аналитика и контроль. - 2000. – Том 4. - № 3. - С. 244-251.
257. П.В. Красовский, К.В. Григорович / Термодинамика процессов неизотермического восстановления оксидных включений в насыщенных углеродом расплавах // Металлы. - 2002. - № 2. - С.10-16.

258. Bernardi, J. Fidler, M. Sagawa, Y. Hirose / Microstructural analysis of strip cast Nd–Fe–B alloys for high (BH_{max}) magnets // *J. Appl. Phys.* – 1998. - Vol. 83. - No. 11. - 6396-6398.
259. T. Hattori, N. Fukamachi, R. Goto, N. Tezuka, S. Sugimoto / Microstructural evaluation of Nd-Fe-B strip cast alloys // *Mater. Trans.* – 2009. - Vol. 50. - No. 3 -P. 479-482.
260. A.G. Popov, N.B. Kudrevatykh, V.P. Vyatkin, D.Yu. Vasilenko, D.Yu. Bratushev, T.Z. Puzanova, E.G. Gerasimov / Preparation of high-power permanent magnets from platelike Nd–Fe–B alloys // *The Phys. Met. Metallogr.* – 2010. - Vol. 109 .- No. 3. - P. 238–246.
261. J. Gao, T. Volkmann, S. Reutzel, D.M. Herlach / Characterization of the microstructure of gas-atomized Nd–Fe–B alloy particles of non-peritectic chemical compositions // *J. Alloys Compd.* – 2005. – Vol. 388. – P. 235-240.
262. B.A. Cook, J.L. Haringa, F.C. Laabs, K.W. Dennis, A.M. Russel, R.W. MacCallum / Diffusion of Fe, Co, Nd, and Dy in $R_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ where R=Nd or Dy // *J. Magn. Mater.* – 2001. – Vol. 233. - No. 3. - P. 136-141.
263. Kawasaki, T. Yanai, M. Nakano, H. Fukunaga / Computer simulation of enhancement of coercivity in Nd-Fe-B/(Nd,Dy)-Fe-B composite magnets // *J. Magnetism.* - 2011. – Vol. 16. – P. 145-149.
264. J.F. Herbst, J.J. Croat, F.E. Pinkerton / Relationships between crystal structure and magnetic properties in $Nd_2Fe_{14}B$ // *Phys. Rev. B.* - 1984. - Vol. 29. – No. 7. - P. 4176-4178.
265. X.B. Liu, Z. Altounian / The partitioning of Dy and Tb in NdFeB magnets: A first-principles study // *J. Appl. Phys.* - 2012. - Vol. 111. - P. 07A701.
266. D. Niarchos / Mössbauer spectroscopy in modern permanent magnet alloys // *Hyperfine Interact.* - 1989. - Vol. 49. - P. 367-392.
267. P. Deppe, M. Rosenberg / A ^{57}Fe Mössbauer study of $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ // *J. Appl. Phys.* - 1987. - Vol. 61.- P. 4337.

268. S.K. Godovikov, E.S. Lagutina / Self-oscillations of atomic and magnetic structure in an $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ crystal // *Phys. Met. Metallogr.* - 2009. - Vol. 108. – No. 1. - P. 67-76.
269. Ю.И. Устиновщиков, Б.У. Пушкарев / Упорядочение, расслоение и фазовые превращения в сплавах Fe-M // *УФН.* - 2006. - Том 176. - № 6. - С. 611-621.
270. Г.С. Бурханов, Е.М. Семенова, Д.Ю. Карпенков, А.А. Лукин, Н.Б. Кольчугина, J. Cwik, K. Rogacki, M. Kursa, K. Skotnicova / Использование процесса дуплекс-спекания для улучшения энергетических параметров термостабильных постоянных магнитов Pr – Dy – Fe – Co – B – Cu – Al // *Перспективные материалы.* – 2016. - № 11. - С. 39-47.
271. Yang, K. W. Dennis, R.W. McCallum, M.J. Kramer, Y. Zhang, P.L. Lee / Role of the Fe on the Invar anomaly in $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compounds // *J. Appl. Phys.* – 2003. - Vol. 93. - No. 10. - P. 7990-7992.
272. А.В. Андреев, А.В. Дерягин, С.М. Задворкин, С.В. Терентьев / Тепловое расширение и спонтанная магнитострикция соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (R – Y, Nd, Sm) // *Физика твердого тела.* – 1985. - Том 27. - № 6. - С. 1641-1645.
273. K.H.J. Buschow / Invar effect in $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compounds (R – La, Ce, Nd, Sm, Gd, Er) // *J. Less-Comm. Met.* – 1986. - Vol. 118. - P. 349-353.
274. А.В. Андреев, М.И. Барташевич / Спонтанная магнитострикция монокристаллов $\text{Y}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ // *Физика твердого тела.* – 1990. - Том 32. - № 4. - С. 1140-1143.
275. A.V. Andreev, M.I. Bartashevich / Spontaneous magnetostriction of the $\text{Y}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ intermetallic compounds // *J. Less-Comm. Met.* – 1990. - Vol. 162. - P. 33-37.
276. Kolchugina, A. Lukin, G.S. Burkhanov, K. Skotnicova, H. Drulis, and V. Petrov / Role of terbium hydride additions in the formation of microstructure and magnetic properties of sintered Nd-Pr-Dy-Fe-B magnets // 21th International Conference on Metallurgy and Materials. May 23rd-25th 2012 Brno, Czech Republic (2012) 1387-1392. WOS: 000318506500215.

277. Y.S. Koshkid'ko, K. Skotnicova, M. Kursá, T. Čegan, G.S. Burkhanov, N.B. Kolchugina, A.A. Lukin, A.G. Dormidontov, V.V. Sitnov / The effect of heat treatment under various conditions on microstructure of sintered (Nd,Pr,Dy)-Fe-B magnets // Conf. Proceedings of 23nd International Conference on Metallurgy and Materials (METAL2014). – Ostrava: TANGER Ltd., 2014. P. 1369-1374. (WOS: 000350641700227).
278. T.-H. Kim, S.-R. Lee, S. Namkung, T.-S. Jang / A study on the Nd-rich phase evolution in the Nd–Fe–B sintered magnet and its mechanism during post-sintering annealing // J. Alloys Compd. – 2012. – Vol. 537. – P. 261–268.
279. L.H. Lewis, V. Panchanathan, J.-Y. Wang / Technical magnetic properties of melt-spun (Nd_{1-x}Pr_x)₂Fe₁₄B at low temperature // J. Magn. Mater. – 1997. – Vol. 176. – Nos. 1-2. - P. 288-296.
280. S. Lee, J. Kwon, H.-R. Cha, K. M. Kim, H.-W. Kwon, J. Lee, D. Lee / Enhancement of coercivity in sintered Nd-Fe-B magnets by grain-boundary diffusion of electrodeposited Cu-Nd alloys // Met. Mater. Int. - 2016. - Vol. 22. - No. 2. - P. 340-344.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Отделение физико-химии и технологии неорганических материалов

**Всесоюзная постоянно действующая
выставка — коллекция веществ особой чистоты**03600, г. Горький, ул. Тропинина, 49
Институт химии АН СССР

Тел. 66-47-50

*17.06.87
~ 12108 - Сер. 4 - 5132*Зав. лабораторией I2 ИМЕТ АН СССР,
д.т.н., профессору БУРХАНОВУ Г.С.II79II, г. Москва, В-334,
Ленинский проспект, 49

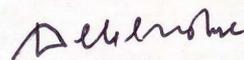
Глубокоуважаемый Геннадий Сергеевич!

Направляем Вам результаты масс-спектрального анализа образца празеодима особой чистоты, представленного Вами на Выставку-коллекцию веществ особой чистоты в 1986 году.

Данный образец является наиболее чистым из полученных в настоящее время в нашей стране.

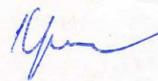
Благодарим за участие в Выставке-коллекции.

Председатель Оргкомитета
Выставки-коллекции
академик



Г.Г.ДЕВЯТЫХ

Секретарь Оргкомитета
Выставки-коллекции
к.х.н.



С.Г.КРАСНОВА

Результаты анализа образца празеодима особой чистоты, представленного ИМЕТ АН СССР на Выставку-коллекцию веществ особой чистоты в 1986 г.

Примесь	: Содержание, % ат.	Примесь	: Содержание, % ат.
Na	: $\leq 3 \cdot 10^{-6}$	F	: $5 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-2}$ (*)
K	: $< 1 \cdot 10^{-4}$	Cr	: $3 \cdot 10^{-4}$
Cu	: $2 \cdot 10^{-2}$	Co	: $8 \cdot 10^{-5}$
Ca	: $1 \cdot 10^{-4}$	Ni	: $2 \cdot 10^{-4}$
Mg	: $5 \cdot 10^{-4}$	Se	: $< 9 \cdot 10^{-5}$
Zn	: $5 \cdot 10^{-5}$	Br	: $< 1 \cdot 10^{-5}$
B	: $2 \cdot 10^{-5}$	Rb	: $< 1 \cdot 10^{-5}$
Al	: $1 \cdot 10^{-2}$	Sr	: $< 1 \cdot 10^{-5}$
Si	: $1 \cdot 10^{-3}$	Zr	: $< 5 \cdot 10^{-6}$
P	: $4 \cdot 10^{-5}$	Mo	: $1 \cdot 10^{-5}$
V	: $1 \cdot 10^{-5}$	Cd	: $3 \cdot 10^{-5}$
S	: $3 \cdot 10^{-4}$	In	: $< 1 \cdot 10^{-5}$
Mn	: $3 \cdot 10^{-5}$	Sn	: $< 3 \cdot 10^{-5}$
Fe	: $1 \cdot 10^{-2}$	Sb	: $< 1 \cdot 10^{-5}$
Cl	: $3 \cdot 10^{-4}$	Te	: $< 3 \cdot 10^{-5}$
Y	: $2 \cdot 10^{-4}$	I	: $< 9 \cdot 10^{-6}$
La	: $2 \cdot 10^{-4}$	Cs	: $< 9 \cdot 10^{-6}$
Ce	: $1 \cdot 10^{-4}$	Ba	: $5 \cdot 10^{-5}$
Nd	: $1 \cdot 10^{-2}$	Hf	: $< 3 \cdot 10^{-5}$
Sm	: $< 1 \cdot 10^{-5}$	Re	: $< 2 \cdot 10^{-5}$
Eu	: $< 7 \cdot 10^{-6}$	Os	: $< 3 \cdot 10^{-5}$
Gd	: $8 \cdot 10^{-4}$	Ir	: $< 6 \cdot 10^{-6}$
Tb	: $2 \cdot 10^{-4}$	Pt	: $< 3 \cdot 10^{-5}$
Dy	: $< 1 \cdot 10^{-5}$	Tl	: $1,5 \cdot 10^{-5}$
Er	: $< 1 \cdot 10^{-5}$	Pb	: $2 \cdot 10^{-5}$
Tm	: $< 4 \cdot 10^{-6}$	Nb	: $3 \cdot 10^{-5} + 1 \cdot 10^{-3}$ (*)
Yb	: $< 1 \cdot 10^{-5}$	Ta	: $3 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-2}$ (*)
Lu	: $< 4 \cdot 10^{-6}$		

(*) - примесь распределена неравномерно

Исполнитель: ст.н.сотр. ИХ АН СССР

к.х.н.



И.Д.Ковалев

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Отделение физико-химии и технологии неорганических материалов

**Всесоюзная постоянно действующая
выставка — коллекция веществ особой чистоты**

603600, г. Горький, ул. Тропинина, 49
Институт химии АН СССР

Тел. 66-47-50

9.01.90 12215-04-5732/64

Зав. лабораторией I2 ИМЕТ АН СССР
д.т.н., профессору БУРХАНОВУ Г.С.

II79II, г. Москва, В-334,
Ленинский проспект, 49

Глубокоуважаемый Геннадий Сергеевич!

Направляем Вам результаты масс-спектрального анализа образца неодима особой чистоты, представленного Вами на Выставку-коллекцию веществ особой чистоты в 1988 году.

Данный образец является наиболее чистым из полученных в настоящее время в нашей стране.

Благодарим за участие в Выставке-коллекции.

Председатель Оргкомитета
Выставки-коллекции
академик

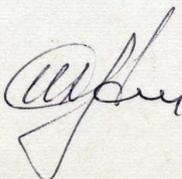
Г.Г. Девярых

Г.Г.ДЕВЯРЬХ

Результаты масс-спектрального анализа образца неодима особой чистоты представленного ИМЕТ АН СССР на Выставку-коллекцию веществ особой чистоты в 1990 году:

Примесь	: Содержание, % ат.	: Примесь	: Содержание, % ат.
Na	< 4.10 ⁻⁶	Cr	7.10 ⁻⁴
K	≤ 2.10 ⁻⁵	Co	< 6.10 ⁻⁷
Cu	5.10 ⁻³	Ni	3.10 ⁻⁵
Ca	≤ 2.10 ⁻⁵	Ga	< 5.10 ⁻⁶
Mg	1.10 ⁻⁴	Ge	< 8.10 ⁻⁶
Zn	9.10 ⁻⁶	Br	< 2.10 ⁻⁵
B	1.10 ⁻⁵	Rb	< 1.10 ⁻⁶
Al	5.10 ⁻⁴	Sr	6.10 ⁻⁶
Si	5.10 ⁻⁴	Mo	< 2.10 ⁻⁶
Ti	3.10 ⁻⁴	Ru	< 2.10 ⁻⁶
P	6.10 ⁻⁶	Rh	< 9.10 ⁻⁷
V	8.10 ⁻⁶	Ag	3.10 ⁻⁶
S	1.10 ⁻⁵	Cd	3.10 ⁻⁶
Mn	3.10 ⁻⁵	In	7.10 ⁻⁷
Fe	3.10 ⁻³	Sn	2.10 ⁻⁶
Cl	1.10 ⁻⁴	Sb	1.10 ⁻⁶
Se	< 6.10 ⁻⁶	Te	3.10 ⁻⁶
Y	8.10 ⁻⁵	I	7.10 ⁻⁶
La	1.10 ⁻⁴	Cs	< 4.10 ⁻⁶
Ce	6.10 ⁻⁴	Ba	< 2.10 ⁻⁵
Pr	8.10 ⁻⁴	Hf	< 4.10 ⁻⁵
Gd	4.10 ⁻⁵	W	< 2.10 ⁻⁵
Sm	< 2.10 ⁻⁵	Re	< 8.10 ⁻⁶
Eu	< 7.10 ⁻⁶	Os	< 1.10 ⁻⁵
Tb	6.10 ⁻⁵	Ir	< 8.10 ⁻⁶
Dy	2.10 ⁻⁵	Pt	< 1.10 ⁻⁵
Ho	6.10 ⁻⁶	Tl	< 7.10 ⁻⁶
Er	1.10 ⁻⁴	Pb	< 3.10 ⁻⁵
Tm	< 2.10 ⁻⁶	Bi	< 5.10 ⁻⁶
Yb	< 7.10 ⁻⁶	Sc	1.10 ⁻⁵
Lu	7.10 ⁻⁶	Nb	< 5.10 ⁻⁷
Ta	< 5.10 ⁻⁶	Pd	3.10 ⁻⁶
Zr	< 6.10 ⁻⁷	Au	6.10 ⁻⁶
F	6.10 ⁻⁴		

Исполнитель: зав. лаб. метрологии
ИХВВ АН СССР, к.х.н.



И.Д.Ковалев

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Отделение физико-химии и технологии неорганических материалов

**Всесоюзная постоянно действующая
выставка — коллекция веществ особой чистоты**

403600, г. Горький, ул. Тропинина, 49
Институт химии АН СССР

Тел. 66-47-50

3.06.91 12215-04-5732/038

Зав. лабораторией I2 ИМЕТ АН СССР
д.т.н., профессору БУРХАНОВУ Г.С.

117911, г. Москва, В-334,
Ленинский проспект, 49

Глубокоуважаемый Геннадий Сергеевич!

Направляем Вам паспорт образца тербия, представленного Вашей лабораторией на Выставку-коллекцию веществ особой чистоты в 1990 г.

Данный образец является наиболее чистым из полученных в настоящее время в нашей стране.

Благодарим за участие в Выставке-коллекции.

Председатель Комитета
Выставки-коллекции
академик

Г.Г. Девярых Г.Г. ДЕВЯРЫХ

ПАСПОРТ ОБРАЗЦА Ть А6510390

ПРИМЕСЬ: СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЬ: СОДЕРЖАНИЕ

Ag	<8.0e-7	N	2.0e-3
Al	2.0e-3	Na	1.0e-5
As	1.0e-5	Nb	<4.0e-7
Au	<6.0e-6	Nd	3.0e-3
B	3.0e-6	Ni	2.0e-5
Ba	<6.0e-7	O	1.0e-1
Be	<4.0e-7	Os	<4.0e-6
Bi	<1.0e-6	P	4.0e-6
Br	4.0e-6	Pb	5.0e-6
C	1.0e-1	Pd	<3.0e-6
Ca	2.0e-4	Pr	1.0e-4
Cd	<1.0e-6	Pt	<4.0e-6
Ce	1.0e-5	Rb	<3.0e-7
Cl	3.0e-5	Re	<2.0e-6
Co	1.0e-6	Rh	<8.0e-7
Cr	3.0e-5	Ru	<1.0e-6
Cs	<9.0e-7	S	1.0e-5
Cu	3.0e-3	Sb	<8.0e-7
Dy	7.0e-5	Sc	<2.0e-6
Er	2.0e-5	Se	<9.0e-7
Eu	<2.0e-6	Si	1.0e-4
F	1.0e-5	Sm	<5.0e-6
Fe	1.0e-2	Sn	<1.0e-6
Ga	<2.0e-6	Sr	<3.0e-7
Gd	5.0e-4	Ta	2.0e-5
Ge	<8.0e-7	Tc	<1.0e-6
Hf	<4.0e-6	Te	<1.0e-6
Hg	<5.0e-6	Th	<4.0e-6
Ho	8.0e-5	Ti	3.0e-4
I	1.0e-6	Tl	<2.0e-6
In	<9.0e-7	Tm	4.0e-6
Ir	<2.0e-6	V	7.0e-6
K	1.0e-5	W	<5.0e-6
La	9.0e-6	Y	5.0e-3
Lu	2.0e-6	Yb	<4.0e-6
Mg	9.0e-6	Zn	<2.0e-7
Mn	2.0e-6	Zr	8.0e-6
Mo	<2.0e-6		

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Отделение физико-химии и технологии неорганических материалов

**Всесоюзная постоянно действующая
выставка — коллекция веществ особой чистоты**

603600, г. Горький, ул. Тропинина, 49
Институт химии АН СССР

Тел. 66-47-50

10.12.87
12106-04.4-5732

Директору ИМЕТ АН СССР
члену-корреспонденту АН СССР
ЛЯКИШЕВУ Н.П.

117911, г. Москва, В-334,
Ленинский проспект, 49

Зел. л. 12

*Бурханову ? Г.
Скобелеву
5.01.88*

Глубокоуважаемый Николай Павлович!

Направляем Вам результаты контрольных анализов образца лютеция особой чистоты, представленного Вами на Выставку-коллекцию веществ особой чистоты в 1987 году.

Данный образец является наиболее чистым из полученных в настоящее время в нашей стране.

Благодарим за участие в Выставке-коллекции.

Председатель Оргкомитета
Выставки-коллекции
академик

Девятых

Г.Г.ДЕВЯТЫХ

Секретарь Оргкомитета
Выставки-коллекции
к.х.н.

Краснова

С.Г.КРАСНОВА

Результаты контрольных анализов образца литеция
особой чистоты, представленного ИМЕТ АН СССР на Выставку-
коллекцию веществ особой чистоты в 1987 году:

Примесь : Содержание, % ат. : Примесь : Содержание, % ат.

Na	-		Rh	-
	-5			-5
K	<5.10		Pd	<7.10
	-2			-5
Cu	2.10		Ag	<4.10
	-4			-4
Ca	<1.10		Cd	2.10
				-5
Mg	-		In	<2.10
	-4			-5
Zn	2.10		Sn	<7.10
	-5			-5
B	2.10		Sb	<4.10
	-2			-5
Al	4.10		Te	7.10
	-2			-5
Si	1.10		I	<2.10
	-2			-5
Ti	2.10		Cs	<2.10
				-4
As	-		Ba	<2.10
	-5			
U	7.10		La	-
	-4			-4
S	5.10		Ce	8.10
	-3			-4
Mn	2.10		Pr	2.10
	-2			-3
Fe	2.10		Nd	3.10
	-2			-4
C	7.10		Sm	<2.10
	-2			-5
N	2.10		Eu	<5.10
	-4			-2
Cl	3.10		Gd	1.10
	-5			-3
Nb	2.10		Tb	1.10
	-4			-3
Hf	<2.10		Dy	4.10
	-5			-4
W	<9.10		Ho	8.10
				-3
Be	-		Er	8.10
	-3			-5
F	5.10		Tm	8.10
				-3
Sc	-		Yb	<1.10

Cr	8.10 ⁻⁴	:	Lu	-
Co	2.10 ⁻⁴	:	Re	<7.10 ⁻⁵
Ni	2.10 ⁻³	:	Os	<2.10 ⁻³
Ga	-	:	Ir	<4.10 ⁻⁵
Ge	-	:	Pt	<1.10 ⁻⁴
Se	-	:	Au	-
Br	-	:	Hg	-
Rb	<2.10 ⁻⁴	:	Tl	<4.10 ⁻⁵
Sr	<6.10 ⁻⁴	:	Pb	8.10 ⁻⁴
Y	9.10 ⁻³	:	Bi	9.10 ⁻⁵
Zr	<1.10 ⁻⁴	:	P	3.10 ⁻⁵
Mo	<1.10 ⁻⁴	:	O	2.10 ⁻⁴
Ru	<3.10 ⁻⁴	:		

Исполнитель: вед. науч. сотр.
ИХ АН СССР

И. Д. Ковалев

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Отделение физико-химии и технологии неорганических материалов

**Всесоюзная постоянно действующая
выставка — коллекция веществ особой чистоты**

603600, г. Горький, ул. Тропинина, 49
Институт химии АН СССР

Тел. 66-47-50

*№12106-04-5132/2469
от. 31.12.86*

Зав. лабораторией I2 ИМЕТ АН СССР
д.т.н., проф. БУРХАНОВУ Г.С.

II79II, г.Москва, В-334,
Ленинский проспект, 49

Глубокоуважаемый Геннадий Сергеевич!

Высылаем Вам результаты контрольного анализа образца тулия особой чистоты, представленного Вами на Выставку-коллекцию веществ особой чистоты.

По степени чистоты данный образец тулия является наиболее чистым из получаемых в настоящее время в нашей стране.

Благодарим за участие в Выставке-коллекции.

Председатель Оргкомитета
Выставки-коллекции
академик

Г.Г. Девятых

Г.Г.ДЕВЯТЫХ

Секретарь Оргкомитета
Выставки-коллекции
к.х.н.

С.Г. Краснова

С.Г.КРАСНОВА

Результаты анализа образца тулия особой чистоты, представленного
ИМЕТ АН СССР на Выставку-коллекцию веществ особой чистоты в 1985 г.

Примесь	:	Содержание, % ат.	:	Примесь	:	Содержание, % ат.
Na	:	$< 7 \cdot 10^{-6}$:	Gd	:	$< 8 \cdot 10^{-6}$
K	:	$9 \cdot 10^{-5}$:	Tb	:	$< 1 \cdot 10^{-6}$
Cu	:	$3 \cdot 10^{-3}$:	Dy	:	$1 \cdot 10^{-4}$
Ca	:	$2 \cdot 10^{-3}$:	Ho	:	$1 \cdot 10^{-5}$
Mg	:	$6 \cdot 10^{-4}$:	Er	:	$5 \cdot 10^{-5}$
Zn	:	$1 \cdot 10^{-5}$:	Yb	:	$2 \cdot 10^{-3}$
B	:	$1 \cdot 10^{-6}$:	Lu	:	$< 1 \cdot 10^{-6}$
Al	:	$1 \cdot 10^{-4}$:	F	:	$3 \cdot 10^{-2}$
Si	:	$1 \cdot 10^{-4}$:	Cr	:	$3 \cdot 10^{-4}$
Ti	:	$< 1 \cdot 10^{-5}$:	Mo	:	$9 \cdot 10^{-5}$
P	:	$7 \cdot 10^{-6}$:		:	
As	:	$6 \cdot 10^{-5}$:		:	
V	:	$< 6 \cdot 10^{-7}$:		:	
S	:	$5 \cdot 10^{-4}$:		:	
Mn	:	$7 \cdot 10^{-3}$:		:	
Fe	:	$3 \cdot 10^{-4}$:		:	
Cl	:	$2 \cdot 10^{-2}$:		:	
Sc	:	$< 5 \cdot 10^{-7}$:		:	
Y	:	$1 \cdot 10^{-5}$:		:	
La	:	$1 \cdot 10^{-4}$:		:	
Ce	:	$1 \cdot 10^{-6}$:		:	
Pr	:	$9 \cdot 10^{-6}$:		:	
Nd	:	$6 \cdot 10^{-5}$:		:	
Sm	:	$4 \cdot 10^{-4}$:		:	
Eu	:	$2 \cdot 10^{-6}$:		:	

Исполнитель: ст.н.сотр. ИХ АН СССР
к.х.н.

 И.Д.Ковалев

*Испытательный аналитико-сертификационный центр
ИХВВ РАН*

603600, Россия, Н.Новгород, ГСП-75, ул.Тропинина, 49. Тел.(8312)66-86-50,
Факс(8312)66-86-66

*Аккредитован в области анализа высокочистых веществ
Ассоциацией аналитических центров "Аналитика" и
Госстандартом России*

14.05.93 Аттестат № РОСС RU. 00001.510005

**ПРОТОКОЛ
испытаний
№ 14-97**

Дата 14.01.97

Действителен только оригинал

Заказчик **ИМЕТ РАН**

Материал **Эрбий**

Партия **№ 54**

Сумма содержаний контролируемых примесей не более **0.041 % мас.**
Содержание основного компонента не менее **99,959 % мас.:**

Протокол составлен на основе результатов анализа, приведенных на обратной стороне.



Руководитель ИАСЦ ИХВВ РАН
д.х.н. И.Д.Ковалев

14 января 1997 г.

Результаты химического анализа.

Материал: Эрбий

Проба: № 54

Пробоотбор произведен заказчиком.

Анализ выполнен методом лазерной масс-спектрометрии на масс-спектрометре с двойной фокусировкой ЭМАЛ-2, производства ПО "Электрон" г.Сумы. Масс-спектры регистрировались на фотопластины Ilford Q2. Количественная обработка спектров выполнялась на микрофотометре G-2 фирмы Carl-Zeiss-Jena (DDR), совмещенном с РС/АТ. Расчет содержания примесей проводился усреднением трех параллельных экспозиций по интегральным характеристикам линий с использованием логнормального распределения. Случайная погрешность характеризуется стандартным отклонением 0.1-0.3. Содержание инертных газов в данном образце находится ниже их пределов обнаружения - $5 \cdot 10^{-5}$ %. "-" означает, что данные элементы не определялись, ≤ - содержание примеси не более.

Результаты анализа приведены в массовых частях на миллион.
(1 ppm = 0.0001 % масс)

Элемент	ppm	Элемент	ppm	Элемент	ppm
B	0,07	Ge	<0,1	Pr	1,6
C	<21	As	<0,8	Nd	3,2
N	<4,2	Se	<0,9	Sm	<0,8
O	<210	Br	<0,2	Eu	<0,5
F	5,0	Rb	<0,1	Gd	6,7
Na	0,01	Sr	<0,1	Tb	7,7
Mg	0,02	Y	1,0	Dy	57
Al	0,3	Zr	<0,2	Ho	38
Si	1,7	Nb	0,2	Er	Основа
P	<0,02	Mo	<0,5	Tm	2,6
S	0,6	Tc	-	Yb	0,9
Cl	0,2	Ru	<0,4	Lu	2,3
K	<0,03	Rh	<0,1	Hf	<0,8
Ca	0,1	Pd	<0,5	Ta	-
Sc	-	Ag	<0,3	W	1,0
Ti	0,1	Cd	<0,5	Re	<0,5
V	<0,05	In	<0,2	Os	<0,8
Cr	0,4	Sn	0,7	Ir	<0,5
Mn	0,1	Sb	<0,3	Pt	<1,0
Fe	2,3	Te	<0,5	Au	<0,3
Co	0,05	I	<0,2	Hg	<1,1
Ni	<0,08	Cs	<0,2	Pb	<0,5
Cu	32	Ba	0,7	Pb	2,2
Zn	<0,1	La	2,5	Bi	<0,5
Ga	<0,1	Ce	1,1	U	-

14 января 1997 г.

Исполнитель  А.М.Потапов

*Испытательный аналитико-сертификационный центр
ИХВВ РАН*

603950, Россия, Н.Новгород, ГСП-75, ул.Тропинина, 49. Тел.(8312)12-75-90,
Факс(8312)12-56-66

Аккредитован Госстандартом России

14.05.93 Аттестат № РОСС RU. 00001.510005

**ПРОТОКОЛ
ИСПЫТАНИЙ
№ 0109-04**

Дата 27.01.04

Действителен только оригинал

Заказчик **ИМЕТ РАН**

Материал **Диспрозий**

Партия **№**

Сумма содеожаний контролируемых примесей (без газообразующих) не более 0,037 % масс

Содержание основного компонента не менее 99,963 % масс

Протокол составлен на основе результатов анализа, приведенных на обратной стороне.



ИАСЦ ИХВВ РАН
д.х.н. И.Д.Ковалев

27 января 2004 г.

Результаты химического анализа.

Материал: Диспрозий

Проба: №1

Пробоотбор произведен с глубины 10 мкм.

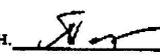
Анализ выполнен методом лазерной масс-спектрометрии на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-AX-100, производства JSC "Электрон" г.Сумы. Масс-спектры регистрировались на фотопластины Ilford Q2. Количественная обработка спектров выполнялась на микрофотометре G-2 фирмы Carl-Zeiss-Jena (DDR), совмещенном с PC/AT (USA). Расчет содержания примесей проводился усреднением трех параллельных экспозиций по интегральным характеристикам линий с использованием логнормального распределения. Случайная погрешность характеризуется стандартным отклонением 0.1-0.3. Содержание инертных газов в данном образце находится ниже их пределов обнаружения - $5 \cdot 10^{-5}$ %; "-" означает, что данные элементы не определялись "х" означает, - содержание элемента в пробе не более...

Результаты анализа приведены в массовых частях на миллион.
(1 ppm = 0,0001 % масс)

Элемент	ppm wt.	Элемент	ppm wt.	Элемент	ppm wt.
H	-	Zn	<0.2	Pr	0.9
Li	-	Ga	<0.1	Nd	16
Be	-	Ge	<0.2	Sm	<0.8
B	<0.05	As	<0.1	Eu	<0.6
C ^{*)}	≤100	Se	-	Gd	4.7
N ^{*)}	<4	Br	<0.1	Tb	3.0
O ^{*)}	≤900	Rb	<0.1	Dy	Основа
F	64	Sr	<0.1	Ho	65
Na	0.3	Y	4.1	Er	66
Mg	0.05	Zr	<0.2	Tm	<0.4
Al	3.1	Nb	<0.1	Yb	<1.0
Si	0.3	Mn	<0.4	In	16
P	<0.05	Ru	<0.4	Hf	<7
S	2.5	Rh	<0.1	Ta	<5
Cl	0.5	Pd	<0.5	W	<1.0
K	<1.5	Ag	<0.3	Re	<0.7
Ca	<2.5	Cd	<0.4	Os	<1.0
Sc	<0.05	In	<0.2	Ir	<0.7
Ti	0.2	Sn	<0.5	Pt	<1.1
V	<0.06	Sb	<0.3	Au	<0.5
Cr	3.5	Te	-	Hg	<1.0
Mn	0.4	I	<0.2	Tl	<0.7
Fe	46	Cs	<0.2	Pb	<0.8
Co	<0.06	Ba	<0.4	Bi	<0.5
Ni	<0.08	La	16		
Cu	58	Ce	0.9		

*)ориентировочно

26 января 2004 г.

Исполнитель, к.х.н.  А.М.Потанов

109017 Москва, Б.Толмачевский пер.5 Тел.233-87-91 Факс 239-20-53

**Испытательный аналитический центр
ГИРЕДМЕТА**

С Е Р Т И Ф И К А Т
полного примесного состава

Образец - гадолиний дистиллированный, N.2.

Отбор пробы осуществлен заказчиком

Метод анализа - искровая масс-спектрометрия.

Результаты анализа. Протокол испытаний полного примесного состава
N.036.92 (на обратной стороне).

Выводы:

Суммарное содержание примеси в образце гадолиния дистиллированного N.2
(без учета газообразующих примесей H, C, N, O) - не более **0.04 %** масс.
Содержание основного компонента в образце гадолиния исходного N.1
составляет - не менее **99.96 %** масс.



Президент Испытательного
аналитического центра ГИРЕДМЕТА,
профессор, чл.-кор. РАН

Ю.А. Карпов

12 марта 1992

109017 Москва, Б.Толмачевский пер.5 Тел.(095)239-94-30, (095)239-94-39

Лаборатория масс-спектрометрии и хроматографии
MS & GC Lab

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

полного примесного состава N.036.92

Метод анализа - искровая масс-спектрометрия.

Образец - гадолиний дистиллированный, N.2.

Результаты анализов представлены в массовых частях на миллион (ppm).

Элемент	ppm масс	Элемент	ppm масс	Элемент	ppm масс
H	H.O.	Zn	< 0.2	Pr	10
Li	< 0.007	Ga	< 0.2	Nd	5
Be	< 0.04	Ge	< 4	Sm	4
B	< 0.01	As	< 0.1	Eu	< 0.3
C	H.O.	Se	< 1	Gd	ОСНОВА
N	H.O.	Br	< 0.3	Tb	50
O	H.O.	Rb	< 0.2	Dy	< 7
F	20	Sr	< 0.05	Ho	< 2
Na	< 0.1	Y	9	Er	< 6
Mg	0.1	Zr	< 0.09	Tm	< 2
Al	30	Nb	< 0.05	Yb	< 0.6
Si	< 0.7	Mo	< 0.3	Lu	< 6
P	< 0.2	Ru	< 0.3	Hf	< 0.9
S	< 0.9	Rh	< 0.09	Ta	< 2
Cl	5	Pd	< 0.6	W	< 1
K	< 0.7	Ag	< 0.2	Re	< 0.5
Ca	< 0.7	Cd	< 0.4	Os	< 0.8
Sc	< 0.05	In	< 0.1	Ir	< 0.6
Ti	2	Sn	< 0.4	Pt	< 1
V	< 0.09	Sb	< 0.3	Au	< 0.4
Cr	< 0.6	Te	< 0.6	Hg	< 1
Mn	< 0.03	I	< 0.2	Tl	< 0.4
Fe	30	Cs	< 0.08	Pb	< 0.6
Co	< 0.5	Ba	< 0.7	Bi	< 0.3
Ni	0.3	La	10	Th	< 0.4
Cu	30	Ce	50	U	< 0.4

Случайная погрешность результатов анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения 0.15-0.30.

Руководитель
MS & GC Lab, к. х. н.

Г.Г.Главин

12 марта 1992

Испытательный аналитико-сертификационный центр
ИХВВ РАН

603600, Россия, Н.Новгород, ГСП-75, ул.Тропинина, 49. Тел. (8312)66-86-50,
Факс(8312)66-86-66

СЕРТИФИКАТ
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
№ 32-93

Дата **9.03.93**
Действителен только оригинал

Заказчик ИМЕТ РАН

Материал Гольмий

Партия Но-25

Содержание основного компонента не менее 99.952 % масс

Сумма контролируемых примесей не более 0.048 % масс
(без газообразующих Н, С, N, О)

Сертификат составлен на основе результатов анализа, приведенных в
Протоколе испытаний № 32 (см. на обратной стороне).




Руководитель ИАСЦ ИХВВ РАН
д.х.н. И.Д.Ковалев

3 марта 1993 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№ 32

Материал **Гельмий**

Партия **Но-25**

Пробоотбор произведен заказчиком.

Анализ выполнен методом искровой масс-спектрометрии на масс-спектрометре с двойной фокусировкой МХ3301, производства НТО АН СССР г. Ленинград. Масс спектры регистрировались на фотопластины Ilford Q2. Количественная обработка спектров выполнялась на микрофотометре G-2 фирмы Carl-Zeiss-Jena (DDR), совмещенном с РС/АТ (USA). Расчет содержания примесей проводился усреднением двух параллельных экспозиций по интегральным характеристикам линий с использованием логнормального распределения по программе, разработанной в лаборатории. Случайная погрешность характеризуется стандартным отклонением 0.1-0.3. Правильность анализа контролировалась по стандартному образцу высокочистой меди ГСО №5813-91. Содержание инертных газов в данном образце находится ниже их пределов обнаружения - $1 \cdot 10^{-6}$ %.

Результаты анализа приведены в массовых частях на миллион.
(1 ppm = 0.0001 % масс)

Элемент	ppm	Элемент	ppm	Элемент	ppm
H	-	Zn	0.5	Pr	0.8
Li	-	Ga	<0.06	Nd	10
Be	-	Ge	<0.3	Sm	<0.8
B	0.04	As	-	Eu	<0.2
C	<300	Se	<0.3	Gd	1
N	<5	Br	<0.3	Tb	<0.1
O	<100	Rb	<7	Dy	200
F	20	Sr	<0.06	Ho	ОСНОВА
Na	<0.02	Y	0.3	Er	200
Mg	<0.4	Zr	<0.1	Tm	7
Al	2	Nb	<0.05	Yb	<2
Si	5	Mo	<0.2	Lu	<0.1
P	<0.03	Ru	<0.2	Hf	-
S	0.2	Rh	<0.06	Ta	-
Cl	0.7	Pd	<0.3	W	<0.5
K	<0.08	Ag	<0.1	Re	<0.4
Ca	0.6	Cd	-	Os	<0.4
Sc	<0.02	In	<0.08	Ir	<0.3
Ti	-	Sn	<0.5	Pt	<0.5
V	-	Sb	1	Au	-
Cr	0.9	Te	0.9	Hg	<0.6
Mn	-	I	<0.09	Tl	<0.3
Fe	3	Cs	<0.09	Pb	<0.4
Co	-	Ba	-	Bi	<0.2
Ni	-	La	0.6	Th	<0.2
Cu	2	Ce	0.6	U	<0.2

3 марта 1993 г.

Исполнитель П.Ю. Сутягин П.Ю. Сутягин

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова

Лаборатория диагностики материалов
Москва, 117911, ГСП-1, Ленинский пр-т, 49

Протокол № 936

Заказ № 936

Дата проведения анализа: 04.06.2009 г.

Объект анализа: РЗМ

Заказчик: Кольчугина Н.Б., лаб. 12

Пробоотбор проведен: заказчиком

Средства измерений: анализатор водорода RH-402 Leco

Методика выполнения измерений (МВИ): Восстановительное плавление (графитовый тигель), в индукционной печи, в токе инертного газа (азот), в оловянно-никелевой ванне. Водород определяли по теплопроводности

Результаты анализа, ppm

Образец	Водород			
Dy	12.2	12.7	10.7	10.4
Tm	57.0	58.6	65.3	
Y	13.0	11.4	15.3	
Ho	11.9	21.0	9.51	
Lu	18.1	7.05	5.0	6.2
Er	8.14	25.7	12.8	9.52
Gd	12.9	18.3	7.3	
Tb	9.5	5.2	13.1	

Любые исправления и дополнения выполняются только отдельным документом.
Любые частичные перепечатка и копирование запрещены.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова

Лаборатория диагностики материалов
Москва, 117911, ГСП-1, Ленинский пр-т, 49

Протокол № 936

Заказ № 936

Дата проведения анализа: 28.05.2009 г.

Объект анализа: РЗМ

Заказчик:

Пробоотбор проведен: заказчиком

Средства измерений: Анализатор кислорода и азота фирмы "Leco", модель TC-600

Методика выполнения измерений (МВИ): ГОСТ 17745-90. Восстановительное плавление (графитовый тигель), в импульсной печи сопротивления, в токе инертного газа (гелий), в оловянной ванне с графитовой пудрой. Кислород определяют по количеству образовавшегося диоксида углерода методом инфракрасного поглощения.

Результаты анализа, % масс.

Образец	Кислород	СКО	Азот	СКО
1	2	3	4	5
Dy	0.018	0.002	<0.001	-
Tm	0.059	0.014	<0.001	-
Y	0.0487	0.0035	<0.001	-
Ho	0.0145	0.0013	<0.001	-
Lu	0.0218	0.0036	0.0033	0.0006
Er	0.0227	0.002	<0.001	-
Gd	0.0336	0.0037	<0.001	-
Tb	0.0145	0.0016	<0.001	-

Любые исправления и дополнения выполняются только отдельным документом.
Любые частичные перепечатка и копирование запрещены.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова

Лаборатория диагностики материалов
Москва, 117911, ГСП-1, Ленинский пр-т, 49

Протокол № 936

Заказ № 936

Дата проведения анализа: 08 июня 2009 г.

Объект анализа: РЗМ

Заказчик: Кольчугина Н.Б., лаб. 12

Пробоотбор проведен: заказчиком

Средства измерений: анализатор углерода и серы CS-400 Leco

Методика выполнения измерений (МВИ): окислительное плавление в керамическом тигле в индукционной печи с плавнем – железом, с последующим измерением содержания углерода и серы в газообразных CO₂ и SO₂ методом инфракрасной абсорбции.

Результаты анализа, % масс.

Образец	Углерод	СКО	Сера	СКО
Dy	0,0033	0,0008	0,0004	0,0003
Tm	0,0144	0,0019	0,0005	0,0002
Y	0,0036	0,0015	0,0005	0,0002
Ho	0,0022	0,0012	0,0005	0,0002
Lu	0,0027	0,0006	0,0002	-
Er	0,0088	0,0001	0,0006	0,0001
Gd	0,0056	0,0037	0,0004	0,0002
Tb	0,0101	0,0091	0,0006	0,0004

Любые исправления и дополнения выполняются только отдельным документом.
Любые частичные перепечатка и копирование запрещены.

Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/моль К) дистиллированного
празеодима

Т, К	C_p	Т, К	C_p						
Серия 1		98.10	26.06	11.13	4.654	Серия 8		Серия 11	
173.92	26.70	100.89	25.99	12.06	5.465	5.57	0.8722	126.86	26.11
176.36	26.73	103.84	26.04	Серия 6		6.44	1.338	130.66	26.15
179.18	26.81	107.24	26.06	5.94	1.096	7.13	1.776	134.60	26.20
182.38	26.81	110.84	26.06	8.68	2.770	7.74	2.088	138.47	26.21
185.57	26.83	114.37	26.07	11.10	4.618	8.42	2.592	142.29	26.26
188.73	26.88	118.06	26.09	12.37	5.754	9.13	3.149	146.05	26.29
191.87	26.92	121.93	26.11	15.32	8.711	Серия 9		149.76	26.35
194.99	26.99	125.71	26.17	17.94	11.32	12.82	6.178	153.43	26.40
198.09	27.08	129.44	26.19	19.44	12.78	13.88	7.261	157.06	26.48
201.17	27.07	136.70	26.24	21.04	14.34	14.81	8.217	160.64	26.55
204.23	27.17	Серия 4		25.05	17.88	15.75	9.158	164.80	26.58
207.28	27.18	215.22	27.31	27.10	19.46	16.73	10.11	169.51	26.65
210.31	27.20	217.76	27.35	29.36	20.92	17.62	11.00	174.17	26.71
213.32	27.24	221.54	27.45	31.62	20.92	18.44	11.79	178.78	26.77
216.32	27.33	226.14	27.45	Серия 7		19.34	12.70	183.33	26.87
Серия 2		230.28	27.52	34.01	23.20	20.30	13.62	187.84	26.89
129.00	26.12	234.40	27.59	36.17	23.92	21.18	14.47	192.31	26.95
132.12	26.19	238.50	27.66	38.50	24.57	22.02	15.25	Серия 12	
145.20	26.32	242.99	27.73	40.90	25.02	22.81	15.96	142.95	26.22
150.07	26.32	247.87	27.74	43.42	25.38	23.68	16.74	146.49	26.28
154.39	26.38	252.73	27.76	46.16	25.65	24.62	17.52	149.48	26.30
158.18	26.54	257.57	27.82	48.91	25.81	25.52	18.27	151.90	26.36
161.93	26.59	262.37	27.91	51.48	25.95	26.37	18.92	153.74	26.41
165.63	26.59	267.15	27.94	54.08	26.03	27.20	19.49	155.72	26.41
169.31	26.66	271.90	27.97	56.93	26.07	29.03	20.76	157.84	26.52

171.59	26.63	276.62	27.94	60.06	26.09	29.94	21.27	159.80	26.49
Серия 3		281.32	27.98	63.29	26.09	Серия 10		161.89	26.55
81.57	25.90	286.01	28.05	66.36	26.05	91.35	25.90	164.56	26.60
84.31	25.91	291.38	28.10	69.29	26.02	95.33	25.93	167.51	26.68
86.97	25.91	296.72	28.18	72.78	26.06	99.17	25.98	Серия 13	
89.56	25.94	Серия 5		76.13	26.02	102.90	25.99	300.07	28.15
92.32	25.92	9.06	3.120			106.53	26.01	304.65	28.27
95.24	26.00	10.02	3.788			110.51	26.03	309.21	28.29
						114.82	26.02	313.74	28.34

Таблица 2

Экспериментальные значения теплоемкости (C_p , Дж/моль К) эрбия

Т, К	C_p	Т, К	C_p	Т, К	C_p	Т, К	C_p
Серия 1		55.51	29.56	85.66	34.57	170.66	25.63
8.16	1.578	56.64	29.53	86.34	34.05	201.20	25.96
8.86	1.778	57.82	29.62	87.04	28.29	203.41	25.99
9.61	2.191	58.96	29.76	87.76	25.98	Серия 14	
10.36	2.688	60.09	29.95	88.49	25.14	207.51	25.98
11.11	3.270	61.18	30.11	89.23	25.05	211.99	26.02
12.46	4.459	62.53	30.37	Серия 9		216.42	26.07
13.54	5.376	64.32	30.68	86.63	32.72	220.79	26.09
14.42	6.339	66.27	31.02	87.21	27.60	225.28	26.15
15.36	7.334	68.14	31.55	88.53	25.29	229.89	26.33
16.34	8.500	69.96	31.65	89.27	25.07	234.45	26.25
Серия 2		71.84	31.99	92.62	24.83	238.97	26.26
17.11	9.73-	73.77	23.30	94.34	24.78	243.45	26.30
17.89	12.07	75.64	32.62	96.04	24.76	247.90	26.33
18.44	20.94	77.47	32.93	97.70	24.76	252.31	26.32
18.74	50.83	79.24	33.20	99.33	24.77	256.69	26.34
19.00	25.06	80.98	33.58	100.95	24.78	Серия 15	
19.44	15.87	Серия 5		Серия 10		261.55	26.34

20.00	14.25	25.19	16.81	102.18	24.77	265.91	26.38
20.59	14.02	25.83	17.77	104.30	24.82	271.08	26.39
21.31	14.07	26.45	18.04	106.39	24.86	275.46	26.43
22.13	14.41	27.06	18.24	108.43	24.88	279.78	26.44
23.02	14.95	27.66	18.52	110.46	24.89	284.05	26.50
23.96	15.59	28.24	18.76	112.44	24.91	288.28	26.46
24.85	16.40	28.81	19.03	Серия 11		Серия 16	
25.69	17.60	Серия 6		115.82	24.97	45.95	27.88
26.56	18.13	17.65	10.72	119.15	25.00	47.06	28.21
27.48	18.46	17.99	12.38	122.41	25.02	48.13	28.72
28.32	18.81	18.30	14.74	125.61	25.07	49.17	29.22
29.29	19.31	18.54	24.24	128.74	25.12	50.18	29.63
30.58	19.96	18.67	49.68	131.82	25.16	51.04	29.88
Серия 3		18.79	28.26	134.85	25.21	51.76	30.41
31.90	20.68	18.94	26.59	137.84	25.23	52.47	30.67
33.03	21.29	19.13	18.87	140.78	25.28	53.16	30.41
34.11	21.85	19.39	15.82	143.67	25.32	53.85	30.05
35.15	22.43	19.68	14.69	146.52	25.34	54.54	29.77
36.14	22.96	19.98	14.18	149.34	25.37	Серия 17	
37.17	23.49	Серия 7		152.13	25.37	22.51	14.43
38.22	24.01	5.56	0.3234	154.89	25.04	23.30	15.00
39.23	24.54	6.35	0.6581	157.62	25.42	24.05	15.84
40.21	25.03	7.03	0.8985	Серия 12		24.68	16.16
41.36	25.49	7.85	1.251	166.62	25.62	25.28	16.99
42.08	25.93	8.73	1.703	169.94	25.66	26.41	17.73
42.97	26.38	9.63	2.182	174.30	25.69	Серия 18	
43.94	26.86	10.55	2.825	177.51	25.73	294.40	26.54
44.96	27.24	11.43	3.483	180.70	25.77	298.04	26.51
Серия 4		Серия 8		183.85	25.82	301.65	26.61
47.65	28.45	78.17	32.95	186.98	25.87	305.23	26.63
48.71	28.98	79.29	33.20	190.08	25.89	Серия 19	

49.81	29.50	80.31	33.38	193.19	25.91	295.16	26.67
51.03	29.89	81.48	33.63	Серия 13		298.90	26.59
52.18	30.60	82.90	33.93	160.48	25.46	302.60	26.54
53.30	30.34	84.12	34.23	163.94	25.54	306.03	26.64
54.41	29.82	84.98	34.47	167.33	25.61		

Таблица 3

Экспериментальные значения теплоемкости (C_p° , Дж/моль К) тулия

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		255.53	27.08	53.15	40.44	57.31	40.05
175.75	26.32	260.73	27.16	54.74	41.28	57.74	30.24
180.38	26.45	265.84	27.15	56.40	42.26	58.26	25.15
184.96	26.43	270.95	27.26	58.13	28.69	58.77	24.84
194.46	26.54	Серия 5		60.23	24.54	59.24	24.64
199.06	26.61	7.79	0.3666	62.58	24.48	60.17	24.51
202.98	26.64	8.63	0.5126	65.15	24.46	60.71	24.46
207.08	26.66	10.10	0.8842	67.87	24.49	61.33	24.50
210.95	26.65	10.69	1.081	73.15	24.57	62.08	24.52
215.78	26.70	11.69	1.520	Серия 7		Серия 9	
Серия 2		12.68	2.101	28.21	19.95	31.60	23.97
81.93	24.98	13.67	2.826	28.97	20.83	31.97	24.47
84.63	25.02	14.83	3.864	29.69	21.70	32.28	24.91
87.24	25.09	15.99	4.988	30.38	22.46	32.53	25.27
89.98	25.11	17.34	6.457	30.98	23.17	32.78	25.39
92.85	25.14	18.86	8.266	31.50	23.81	33.03	25.36
95.43	25.16	20.27	10.00	31.99	24.48	33.27	25.58
97.76	25.19	21.59	11.74	32.36	24.92	33.58	25.74
102.34	25.4	22.95	13.50	32.65	25.36	Серия 10	
105.88	25.48	24.38	15.36	33.00	25.32	31.09	23.13
Серия 3		25.94	17.30	33.44	25.62	31.52	23.57
110.1	25.36	27.42	19.05	33.91	26.12	Серия 11	

115.01	25.38	28.74	20.56	34.43	26.54	294.16	27.34
120.21	25.60	30.03	22.05	35.02	27.15	298.58	27.39
124.55	25.72	31.42	23.71	35.59	27.69	303.09	27.38
128.78	25.79	32.84	25.36	Серия 8		307.59	27.36
133.43	25.85	34.38	26.38	48.67	37.77	312.09	27.44
138.48	25.89	35.770	27.81	49.47	38.31	316.54	27.49
143.42	25.90	Серия 6		50.25	38.91	320.96	27.52
148.26	25.93	36.74	28.62	52.02	39.85	325.34	27.25
153.01	26.00	38.04	29.94	52.75	40.29	Серия 12	
157.92	26.10	38.53	30.36	53.47	40.62	94.93	25.14
Серия 4		40.49	32.00	54.17	41.08	97.78	25.25
227.17	26.82	42.17	33.27	54.80	41.26	103.66	25.40
231.68	26.80	43.75	34.48	55.33	41.55	106.50	25.51
236.16	26.86	45.24	35.56	55.84	41.82	109.47	25.44
240.61	26.84	46.69	36.56	56.26	42.21	112.56	25.28
245.47	26.90	48.10	37.45	56.61	42.60	115.52	25.34
250.53	26.95	51.43	39.39	56.96	42.57	118.33	25.52
						121.33	25.59

Таблица 4

Экспериментальные значения теплоемкости иттрия (мДж/моль·К)

Т, К	C_p	Т, К	C_p	Т, К	C_p
2,024	17,86	4,57	47,34	9,52	198,1
2,046	18,35	4,76	49,42	9,73	203,8
2,183	19,19	4,79	52,02	9,92	221,2
2,316	20,24	4,96	53,55	10,12	233,2
2,410	21,55	5,08	56,70	10,34	250,7
2,514	22,21	5,11	56,93	10,60	266,2
2,522	22,56	5,23	59,02	11,04	298,5

2,636	23,55	5,37	63,03	11,25	313,2
2,658	23,90	5,52	67,06	11,47	335,2
2,762	25,41	5,68	70,21	11,87	368,7
2,820	25,68	5,84	74,16	12,12	391,8
2,947	27,29	6,04	78,47	12,36	416,2
3,061	28,55	6,25	85,07	12,59	438,7
3,180	29,90	6,68	92,52	12,80	464,1
3,299	31,40	6,95	99,75	13,08	492,9
3,424	32,59	7,20	107,3	13,33	528,4
3,555	33,95	7,41	113,1	13,59	561,1
3,689	35,57	7,61	120,2	13,87	595,5
3,827	37,44	7,82	127,1	14,42	676,0
4,075	40,60	8,17	139,1	14,69	706,8
4,195	41,68	8,40	147,1	14,92	771,7
4,310	43,17	8,65	158,2	15,13	779,2
4,438	45,22	8,83	165,8		
4,570	48,12	9,07	176,1		

Таблица 5

Экспериментальные значения теплоемкости лютеция (мДж/моль К)

Т, К	Ср	Т, К	Ср	Т, К	Ср
2,0	19,71	6,4	142	10,8	617,5
2,2	22,19	6,6	152,8	11,0	653,6
2,4	24,85	6,8	164,2	11,2	691,7
2,6	27,74	7,0	176,2	11,4	731,7
2,8	30,76	7,2	188,6	11,6	775,2
3,0	33,99	7,4	202,3	11,8	818,8
3,2	37,3	7,6	217,5	12,0	862,4

3,4	40,87	7,8	233	12,2	907,9
3,6	44,66	8,0	249,9	12,4	955,6
3,8	48,62	8,2	268	12,6	1003
4,0	52,82	8,4	286,9	12,8	1050
4,2	57,56	8,6	308	13,0	1100
4,4	62,74	8,8	329,9	13,2	1156
4,6	68,38	9,0	353,2	13,4	1214
4,8	74,38	9,2	376,1	13,6	1274
5,0	81,24	9,4	400,4	13,8	1337
5,2	88,59	9,6	425,5	14,0	1399
5,4	96,35	9,8	451,4	14,2	1463
5,6	104,3	10	478,1	14,4	1527
5,8	112,6	10,2	510	14,6	1591
6,0	121,8	10,4	545,1	14,8	1655
6,2	131,6	10,6	581,3	15,0	1718

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Таблица 1

Экспериментальные и табличные значения d и относительные интенсивности линий I сплавов Fe-Pr

Экспериментальные данные								Расчетные данные									
88.0 мас.% Pr 650°C, 30 мин		69.1 мас.% Pr 400°, 100 ч		42.5 мас.% Pr 600°C, 100 ч		42.5 мас.% Pr 600°C, 500 ч		α -Pr		Pr ₂ Fe ₁₇ [166, 167]		PrFe ₂ (C14) тип MgZn ₂ [168]		PrFe ₂ (C15) тип MgCu ₂ $a = 0.676$ нм		PrFe ₂ (C15) тип MgCu ₂ $a = 0.747$ нм	
$d, \text{Å}$	I , отн.ед.	$d, \text{Å}$	I , отн.ед.	$d, \text{Å}$	I , отн.ед.	$d, \text{Å}$	I , отн.ед.	$d, \text{Å}$	I , отн.ед.	$d, \text{Å}$	I , отн.ед.	$d, \text{Å}$	I , отн.ед. (hkl)	$d, \text{Å}$	I , отн.ед. (hkl)	$d, \text{Å}$	I , отн.ед. (hkl)
3.19	С.	3.17	О.сл.	-	-	3.18	Сл.	3.18	Сл.	3.19	Сл.	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.12	Сл.	-	-	-	-
3.08	С.	3.06	О.сл.	3.08	О.сл.	-	-	3.08	Ср.	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	2.98	Ср.	-	-	-	-	2.98	Ср.	-	-	-	-	-	-
2.95	Сл.	2.95	С.	-	-	2.94	Ср.	2.95	С.	-	-	-	-	-	-	-	-
2.80	О.с.	2.80	О.с.	2.80	Ср.	2.80	Ср.	<u>2.80</u>	<u>О.с.</u>	-	-	-	-	-	-	2.64	Ср.(220)
2.63	О.сл.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.63	С.	-	-	-	-
2.55	О.сл.	2.55	О.сл.	2.56	О.сл.	2.55	О.сл.	2.56	О.сл.	-	-	-	-	-	-	-	-
2.47	Ср.	2.47	Ср.	2.47	Ср.	2.50	Сл.	2.48	Ср.	2.48	Ср.	2.43	О.с.(110)	-	-	-	-
2.40	О.сл.	2.40	О.сл.	2.40	Ср.	2.38	О.сл.	-	-	2.39	-	-	-	2.39	Ср.(220)	-	-
2.24	О.сл.	2.24	О.сл.	-	-	-	-	-	-	-	-	<u>2.24</u>	<u>О.с.(103)</u>	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.20	Ср.	-	-	2.25	<u>О.с.(311)</u>
2.14	О.сл.	2.15	С.	2.15	О.с.	2.15	О.с.	-	-	<u>2.146</u>	<u>О.с.</u>	2.14	О.сл.	-	-	-	-
2.12	О.сл.	2.13	С.	2.13	О.с.	2.12	С.	-	-	2.128	С.	-	-	-	-	2.16	Сл.(222)
-	-	2.09	Сл.	2.09	Ср.	-	-	-	-	2.087	Ср.	-	-	-	-	-	-
2.07	О.сл.	2.07	Сл.	2.07	Ср.с.	2.07	Сл.	-	-	2.077	С.	-	-	-	-	-	-
-	-	2.04	О.сл.	2.03	Ср.	-	-	-	-	-	-	-	-	2.04	<u>О.с.(311)</u>	-	-
1.94	Сл.	1.92	О.сл.	-	-	-	-	-	-	-	-	1.94	Ср.112	1.95	Сл. (222)	-	-
-	-	-	-	1.91	Ср.	1.90	Сл.	1.90	Сл.	1.907	Ср.сл.	-	-	-	-	-	-
-	-	1.88	О.сл.	-	-	-	-	-	-	1.865	Сл.	-	-	-	-	1.87	О.о.сл.
1.84	Ср.	1.84	Ср.	1.84	Ср.	1.84	О.сл.	1.835	О.сл.	1.838	О.сл.	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.78	Сл.	-	-	-	-

-	-	-	-	1.74	Ср.с.	1.75	О.сл.	-	-	1.732	Сл.	-	-	-	-	-	-
1.69	О.сл.	1.69	Ср.	1.69	Сл.	1.69	О.сл.	-	-	1.689	Сл.	-	-	1.69	О.о.сл.	1.67	О.о.сл.
1.67	Ср.	1.67	Ср.	1.67	Сл.	-	-	1.676	Ср.	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	1.59	О.сл.	1.60	О.сл.	1.60	О.сл.	1.59	О.сл.	1.601	Сл.	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.592	Ср.сл.	-	-	-	-	-	-
1.58	Ср.	1.58	Сл.	1.57	О.сл.	1.58	О.сл.	1.57	О.сл.	-	-	-	-	1.55	О.о.сл.	-	-
1.55	Ср.	1.55	О.сл.	1.56	О.сл.	-	-	1.535	Ср.сл.	-	-	-	-	1.52	Сл.	1.52	Сл.ср.
-	-	-	-	-	-	1.51	Ср.	-	-	1.512	Ср.	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.502	Ср.	-	-	-	-	-	-
1.48	Сл.	1.49	Ср.	1.49	Ср.с.	-	-	-	-	1.496	Ср.	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1492	Ср.	-	-	-	-	-	-
$\alpha\text{Pr}+\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}+\text{PrFe}_2(\text{C14})$		$\alpha\text{Pr}+\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}+\text{PrFe}_2(\text{C14})+\text{PrFe}_2(\text{C15})$		$\alpha\text{Pr}+\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}+\text{PrFe}_2(\text{C15})$		$\alpha\text{Pr}+\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$											

*Интенсивности линий:

О.с. – очень сильная;

С. – сильная;

Ср. – средняя;

Ср.с. – средне сильная;

Ср.сл. – средне слабая;

Сл. – слабая;

О.сл. – очень слабая.

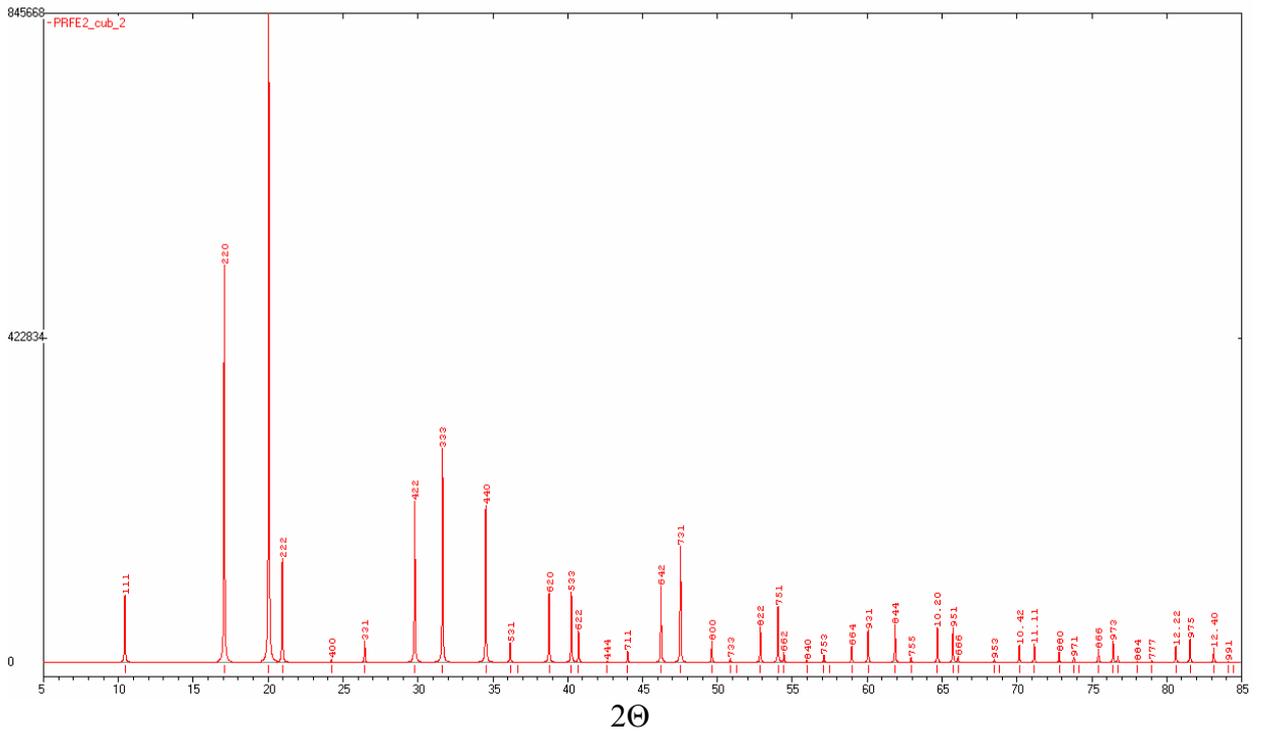


Рис.1 Дифрактограмма рассчитанная для соединения PrFe_2 кубической решеткой типа MgCu_2 (параметр $a = 6.76 \text{ \AA}$ пространственная группа $Fd-3m$). Длина волны = 0.7093165 \AA (Mo).

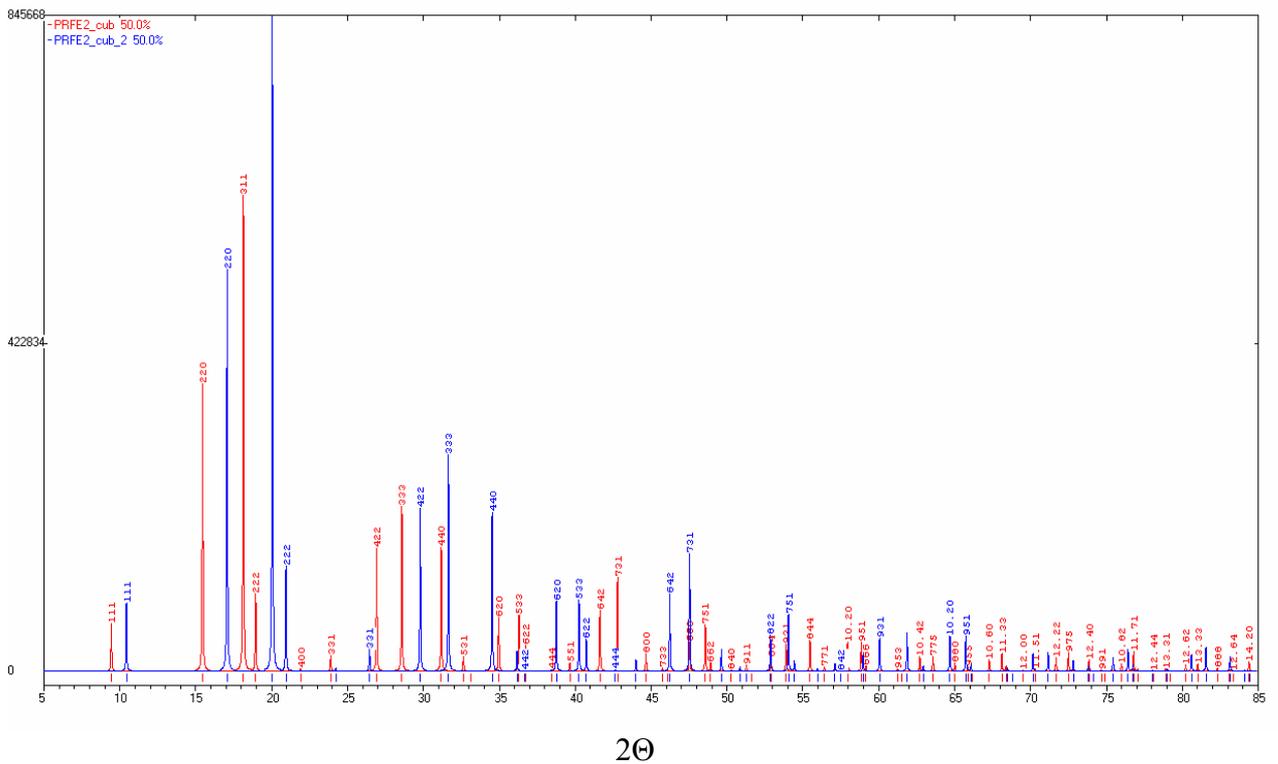


Рис.2 Дифрактограмма рассчитанная для соединения PrFe_2 кубической решеткой типа MgCu_2 (параметр $a = 7.467 \text{ \AA}$ (красная линия), $a = 6.76 \text{ \AA}$ (синяя линия) пространственная группа $Fd-3m$). Длина волны = 0.7093165 \AA (Mo).

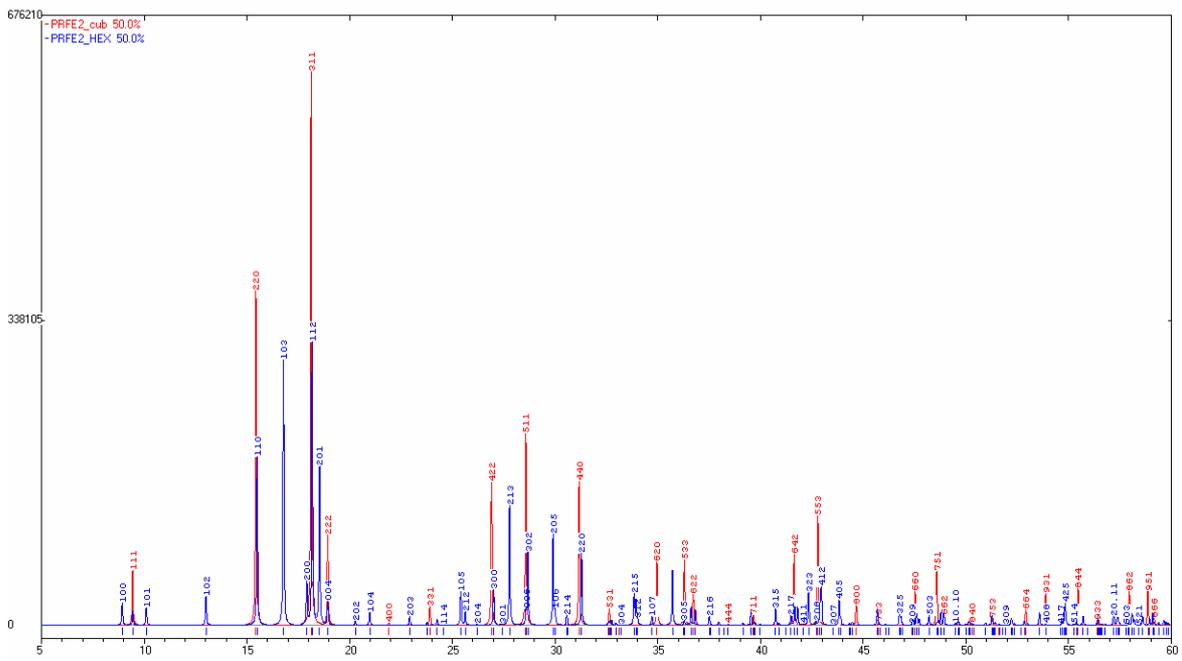


Рис.3 Сопоставление дифрактограмм, рассчитанных для соединения PrFe_2 с кубической решеткой типа MgCu_2 (красная линия) и с гексагональной решеткой типа MgZn_2 . Длина волны = 0.7093165\AA (Mo).

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей

Fe-42.5 масс. % Pr, 600°C, 500 ч + 800°C, 10 ч + 1000°C, 1 ч		α -Pr		Pr ₂ Fe ₁₇		PrFe ₂					
						C14			C15		
Экспериментальные данные		Расчетные данные									
<i>d</i> , Å	<i>I</i> , отн. ед.	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , отн. ед.	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , отн. ед.	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , отн. ед.	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , отн. ед.
3.20	Сл.	-	-	3.19	Ср.сл.	-	-	-	-	-	-
3.12	Ср.сл.	-	-	-	-	102	3.13	Оч.сл.	-	-	-
2.98	Сл.	-	-	2.98	С.	-	-	-	-	-	-
2.95	Оч.сл.	2.95	Ср.	-	-	-	-	-	-	-	-
2.87	Оч.сл.	-	-	2.87	Ср.	-	-	-	-	-	-
2.81	Оч.сл.	2.80	Оч.с.	-	-	-	-	-	-	-	-
2.74	Оч.сл.	-	-	2.74	Ср.	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	110	2.63	Ср.	220	2.64	Ср.
2.56	Сл.	-	-	2.56	Ср.сл.	-	-	-	-	-	-
2.48	Сл.	2.47	Ср.	2.48	С.	-	-	-	-	-	-
2.43	Сл.	-	-	-	-	103	2.43	С.	-	-	-
2.39	Сл.	-	-	2.38	Ср.с.	-	-	-	-	-	-
2.25	Ср.	-	-	-	-	-	-	-	311	2.25	С.
2.24	Ср.	-	-	-	-	112	2.24	С.	-	-	-
-	-	-	-	-	-	201	2.20	Ср.	-	-	-
2.14	С.	-	-	2.146	С.	004	2.15	Оч.сл.	222	2.15	
2.13	С.	-	-	2.128	Оч.с.	-	-	-	-	-	Сл.
2.09	С.	-	-	2.087	Ср.с.	-	-	-	-	-	-
2.08	С.	-	-	2.077	С.	-	-	-	-	-	-
1.94	Оч.сл.	-	-	-	-	104	1.948	Оч.сл.	-	-	-
1.90	Ср.	-	-	1.907	С.	-	-	-	-	-	-
1.83	Ср.	1.835	Ср.сл.	1.833	Оч.сл.	-	-	-	-	-	-
1.78	Оч.сл.	-	-	-	-	203	1.785	Оч.сл.	-	-	-
1.68	Оч.сл.	-	-	-	-	211	1.689	Оч.сл.	-	-	-

1.67	Сл.	1.676	Ср.	-	-	-	-	-	-	-	-
1.62	Сл.ср.	-	-	1.622	Оч.сл.	-	-	-	-	-	-
1.52	Сл.	-	-	-	-	300	1.519	Сл.	422	1.524	Сл.
1.49	Сл.	-	-	1.492	Сл.	-	-	-	-	-	-

*Интенсивности линий:

О.с. – очень сильная;

С. – сильная;

Ср. – средняя;

Ср.с. – средне сильная;

Ср.сл. – средне слабая;

Сл. – слабая;

О.сл. – очень слабая.