

## ОБЩАЯ ХИМИЯ

УДК 669.017.72.666.192

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Er – Fe – Pd ПРИ 600°

Ю.И. Русняк, Н.А. Тиникашвили, К.Б. Калмыков, М.В. Раевская

(кафедра общей химии)

По данным комплекса методов физико-химического анализа (микроструктурного, рентгенофазового, микрорентгеноспектрального, метода диффузионных пар) впервые исследовано взаимодействие компонентов в тройной системе эрбий – железо – палладий при температуре 600° в полном интервале концентраций.

В настоящее время изучению сплавов редкоземельных металлов (РЗМ) с переходными металлами уделяется большое внимание. Установлено, что некоторые интерметаллические соединения (ИМС) РЗМ с переходными металлами триады железа имеют достаточно высокие намагниченность насыщения и температуру Кюри, поэтому их можно рассматривать как возможные материалы для использования в магнитных устройствах. Добавки палладия в сплавах РЗМ с элементами триады железа помогают решить задачу получения неокисляющихся магнитных порошков. Этим объясняется необходимость экспериментального исследования двойных и более сложных композиций с целью выявления характера взаимодействия компонентов, фазовых превращений и оптимальных условий термообработки.

В настоящей работе исследовано взаимодействие редкоземельного металла эрбия с железом и палладием, а также построено изотермическое сечение диаграммы состояния тройной системы Er – Fe – Pd при 600° в полном интервале концентраций (рис. 1).

В литературе имеются достаточно полные сведения о строении диаграмм состояния исходных бинарных систем. Для диаграммы состояния системы эрбий – палладий, изученной авторами [1], характерно образование семи ИМС, состав и строение которых приведены в табл. 1. Кристаллическая структура фаз  $\text{ErPd}_2$  и  $\text{Er}_2\text{Pd}_3$  не определена. Более поздние исследования [2] не подтвердили существование обнаруженной авторами [1] фазы  $\text{Er}_4\text{Pd}_5$ . Однако ими было открыто близкое по составу соединение  $\text{Er}_3\text{Pd}_4$  и определена его кристаллическая структура (ромбоэдрическая, структурный тип  $\text{Pu}_3\text{Pd}_4$ ). Соединение данного стехиометрического состава характерно для бинарных систем палладия с большинством РЗМ. Взаимодействие эрбия с железом изучено достаточно полно и характеризуется образованием четырех ИМС следующих составов:  $\text{ErFe}_2$ ,  $\text{ErFe}_3$ ,  $\text{Er}_6\text{Fe}_{23}$ ,  $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$  (из которых  $\text{ErFe}_2$ ,  $\text{Er}_6\text{Fe}_{23}$ ,  $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$  – продукты перитектических реакций) [3 – 4].

Для бинарной системы Fe – Pd, по литературным данным, характерно образование непрерывного ряда твердых растворов. При понижении температуры  $\gamma$ -твердый раствор претерпевает превращения, связанные с полиморфным превращением железа и образованием соединений Курнакова PdFe (структурный тип CuAu),  $\text{Pd}_3\text{Fe}$  (структурный тип  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ) [5 – 10].

В литературе отсутствуют данные по исследованию взаимодействия компонентов в тройной системе Er – Fe – Pd.

## Экспериментальная часть

Исходными материалами для приготовления сплавов служили: палладий губчатый (порошок 99,9%), железо карбонильное в виде порошка (чистота 99,95 мас. % Fe), эрбий дистиллированный (99,87%).

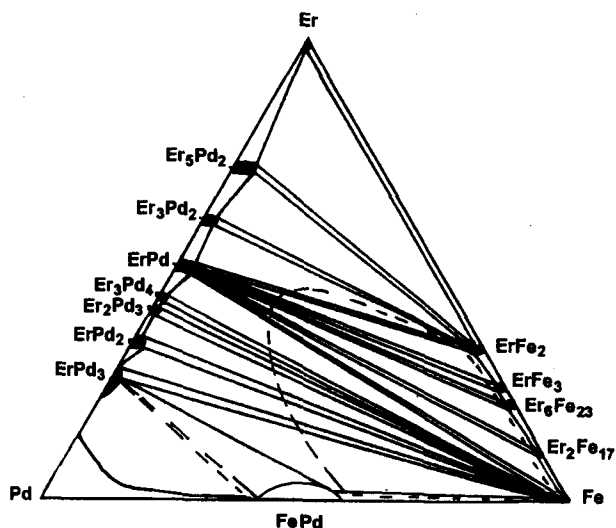


Рис. 1. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Er – Fe – Pd при 600°

Т а б л и ц а 1

## Промежуточные фазы, образующиеся в системе Pd – Er и Fe – Er

Соединение	Структурный тип	Периоды решетки, Å				Способ образования	T <sub>пл.</sub> , °C	Литература
		a	b	c	c/a			
ErPd <sub>3</sub>	AuCu <sub>3</sub>	4.064	-	-	-	конгр.	1710	1
ErPd <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	перит.	1335	1
Er <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	перит.	1323	1
Er <sub>3</sub> Pd <sub>4</sub>	Pu <sub>3</sub> Pd <sub>4</sub>	13.000		5.671	0.436		-	2
Er <sub>4</sub> Pd <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	конгр.	1450	1
ErPd	CsCl	3.155	-	-	-	конгр.	1540	1
Er <sub>3</sub> Pd <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	7.670	-	3.906	-	перит.	991	1
Er <sub>3</sub> Pd <sub>2</sub>	Dy <sub>3</sub> Pd <sub>2</sub>	9.58	-	13.56	-	конгр.	940	1
ErFe <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7.270	-	-	-	перит.	1275	4
		7.260						
ErFe <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	5.09	-	-	-	конгр.	1261	3
Er <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub>	Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	11.0	-	-	-	перит.	1258	4
Er <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	8.50	-	8.020	-	перит.	1290	4
		8.432		8.294				3

Образцы для исследования готовили путем плавки в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поддоне в атмосфере аргона. Геттером служил титан. Состав сплавов контролировали взвешиванием образцов до и после плавки, а также методом локального рентгеноспектрального анализа однофазных образцов. В дальнейшей работе были использованы сплавы, угар которых не превышал 1,5 – 2 мас.%. Для приведения сплавов в равновесное состояние проводили гомогенизирующий отжиг в вакуумированных кварцевых ампулах при 600° в течение 2500 ч с последующей закалкой в ледяную воду.

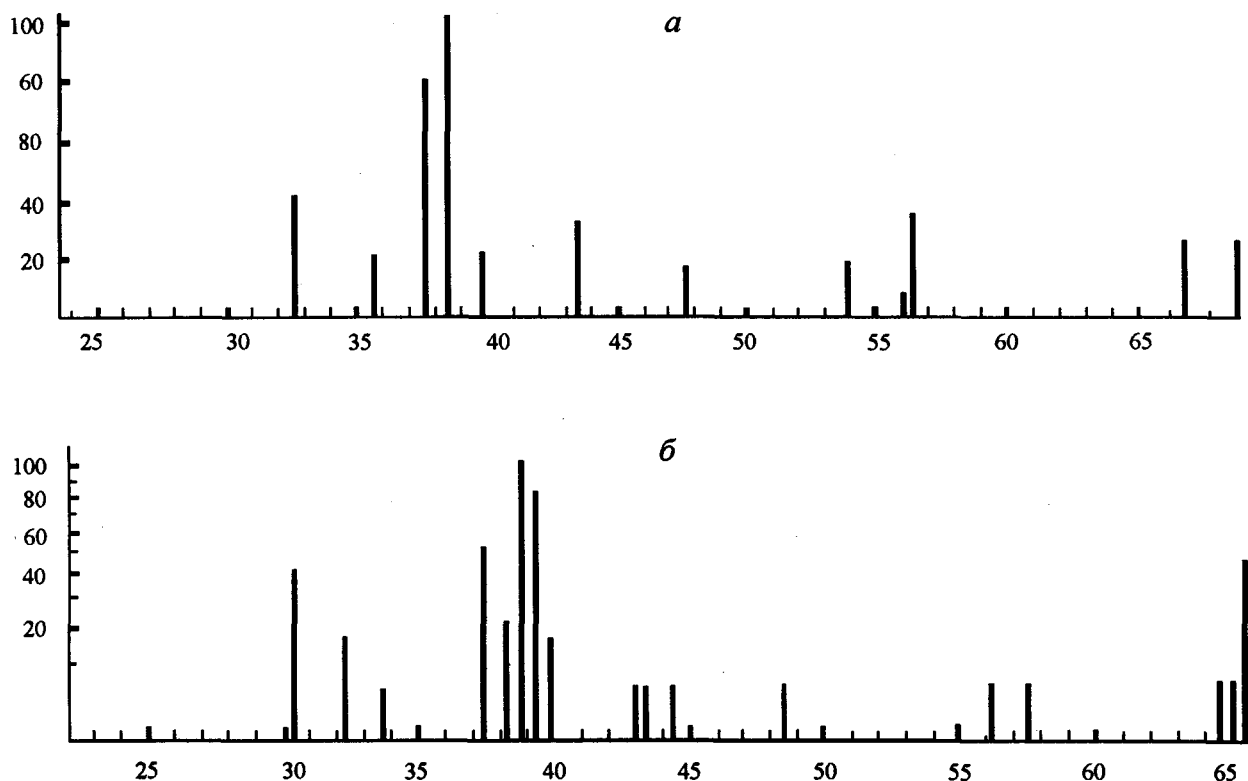
Исследование сплавов палладия с железом и эрбием проводили следующими методами физико-химического анализа: микроструктурным, рентгенофазовым, микро-рентгеноспектральным, растровой электронной микроскопии и методом диффузионных пар. Микроструктуру сплавов изучали на микроскопе “НЕОРНОТ-2” при увеличении в 400 раз. Образцы предварительно подвергали

химическому травлению с использованием следующих реактивов:

- 1) HNO<sub>3</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1 : 2 для образцов, богатых эрбием;
- 2) раствор Br<sub>2</sub> в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1 : 4) для образцов, богатых палладием;
- 3) 10%-й CH<sub>3</sub>COOH для образцов, богатых железом.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре “ДРОН-3” с использованием Co-K<sub>α</sub>-излучения. Растровую электронную микроскопию и микро-рентгеноспектральный анализ проводили на приборе “САМЕВАХ-microbeam”. Распределение элементов в переходных зонах диффузионных пар, а также составы фаз в равновесных образцах сплавов определяли методом электронно-зондового микроанализа на приборе “САМЕВАХ-microbeam”. В качестве аналитических использовали K<sub>α</sub>- и L<sub>α</sub>-линии всех элементов.

Фазовая диаграмма системы Er – Fe – Pd имеет сложное строение, что обусловлено наличием большого

Рис. 2. Штрихдифрактограмма соединений: *a* –  $\text{Er}_2\text{Pd}_3$ , *б* –  $\text{ErPd}_2$ 

числа промежуточных фаз в ограничивающих двойных системах. Распространение двойных интерметаллидов в тройную систему невелико. Содержание третьего компонента не превышает 4 ат.%. В бинарной системе  $\text{Er} - \text{Pd}$  при  $600^\circ$  реализуются следующие интерметаллические соединения:  $\text{ErPd}_3$ ,  $\text{ErPd}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{Pd}_3$ ,  $\text{Er}_3\text{Pd}_4$ ,  $\text{ErPd}$ ,  $\text{Er}_3\text{Pd}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{Pd}_2$ . Соединение эквиатомного состава  $\text{ErPd}$ , по литературным данным, претерпевает структурные превращения. Высокотемпературная модификация имеет ОЦК-структуру типа  $\text{CsCl}$ , при охлаждении она испытывает мартенситное превращение при температуре  $565^\circ$ . Мартенситные превращения относятся к переходам второго рода, в этом случае высокотемпературная модификация закалкой не фиксируется. В нашем исследовании структура сплава  $\text{Er50Pd50}$  соответствовала ОЦК-решетке типа  $\text{CsCl}$ . Но по мере повышения содержания палладия процесс дестабилизации решетки  $\text{CsCl}$  усиливается и мартенситное превращение осуществляется при более высокой температуре. Сплав состава  $\text{Er45Pd55}$  обладал орторомбической структурой типа  $\text{CrB}$ . Однако при легировании железом составов, богатых палладием, температура мартенситного превращения, по-видимому, снижается, так как в сплавах тройной системы присутствовал только

один вид отражений – от ОЦК решетки типа  $\text{CsCl}$ . Дифрактограммы сплавов составов  $\text{Er40, Pd60}$  и  $\text{Er33.3, Pd67.7}$  (ат.%), соответствующие ИМС  $\text{Er}_2\text{Pd}_3$  и  $\text{ErPd}_2$ , содержали наборы отражений рентгеновских лучей от двух систем плоскостей, идентифицировать которые полностью не удалось. На рис. 2, *a, б* изображены штрихдифрактограммы сплавов, отвечающих этим составам. На них присутствует по одной системе отражений, не свойственных отражениям рентгеновских лучей от плоскостей кристаллических решеток соседних интерметаллических фаз  $\text{ErPd}_3$  и  $\text{Er}_3\text{Pd}_4$ . Это подтверждают данные работы [1] о существовании в системе  $\text{Er} - \text{Pd}$  интерметаллидов составов  $\text{Er}_2\text{Pd}_3$  и  $\text{ErPd}_2$ . Наличие фаз  $\text{ErPd}_2$  и  $\text{Er}_2\text{Pd}_3$  также было подтверждено микроструктурным и локальным рентгеноспектральным методами анализа. Образцы сплавов данных составов были однофазны, состав фаз по данным ЛРСА соответствовал стехиометрии 1:2 и 2:3. Фаза состава  $\text{P3MPd}_2$  обнаружена во всех изученных системах  $\text{Pd} - \text{P3M}$ . В большинстве случаев их кристаллическая структура не расшифрована. По литературным данным, фаза Лавеса состава  $\text{RPd}_2$  не образуется в системах палладий –  $\text{P3M}$ . Известны только две кубические фазы Лавеса –  $\text{EuPd}_2$  и  $\text{ScPd}_2$  [11]. Однако соединения со стехиометрией

Таблица 2

Состав находящихся в равновесии фаз в сплавах системы Er – Fe – Pd при 600°

Номер образца	Состав сплава по шихте			Результаты ЛРСА			Фазовый состав
	Er	Fe	Pd	Er	Fe	Pd	
1	2,5	95	2,5	0.000 43.357	99.94 2.957	0.055 53.686	Fe матр. Er <sub>3</sub> Pd <sub>4</sub> вкл.
2	10	85	5	50.00 10.00 0	1.55 89.60 100	48.45 0.40 0	ErPd вкл. Er <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> Fe матр.
3	20,7	74,3	5	20.592 10.692 48.524	78.302 89.258 4.10	1.106 0.134 47.375	Er <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub> Er <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> матр. ErPd вкл.
4	33,3	61,7	5	25.593 33.713 50.896	74.00 64.22 4.119	0.407 2.067 44.985	ErFe <sub>3</sub> ErFe <sub>2</sub> ErPd
5	10	80	10	0.00 48.08 9.78 42.23	100 4.73 86.42 0.28	0.00 47.19 3.80 57.49	Fe матр. ErPd вкл. Er <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> матр. Er <sub>3</sub> Pd <sub>4</sub> вкл.
6	20,7	69,3	10	10 50.16 21.00	90.00 2.43 7834	0.00 47.41 0.66	Er <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> матр. ErPd вкл. Er <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub> матр.
7	33,3	57,67	10	0.00 42.96 33.60	99.89 3.05 64.30	0.1 53.98 2.10	Fe матр. ErPd вкл. ErFe <sub>2</sub> матр.
8	10	10	80	2.52 24.39	13.94 1.74	83.54 75.85	Pd ErPd <sub>3</sub>
9	25	10	65	23.58 0.2	1.66 99.30	74.76 0.5	ErPd <sub>3</sub> Fe + ErPd <sub>2</sub>
10	10	30	60	29.07 1.63	2.257 45.44	70.93 52.-93	ErPd <sub>3</sub> FePd

1 : 2 в системах Pd – PЗМ известны: SmPd<sub>2</sub> (моноклинная структура), LuPd<sub>2</sub> (тетрагональная, типа MoSi<sub>2</sub>). Для остальных соединений RPd<sub>2</sub> (R – Y, Dy, Ho, Er, Yb) структуры не расшифрованы.

В системе Er – Fe реализуются ИМС ErFe<sub>2</sub>, ErFe<sub>3</sub>, Er<sub>6</sub>Fe<sub>23</sub>, Er<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, в полном соответствии с литературными данными по кристаллической структуре ИМС системы Er – Fe (табл. 1).

При рентгенофазовом исследовании двойных сплавов системы Fe – Pd и тройных сплавов с содержанием Er до 20 ат. % были обнаружены структурные линии, принадлежащие соединению Курнакова FePd. Наличие этого соединения было также подтверждено методом микрорентгеноспектрального анализа (табл. 2). Соединение FePd<sub>3</sub> в настоящем исследовании обнаружено не было.

Твердые растворы на основе ИМС систем Er – Pd и Er – Fe и твердые растворы на основе исходных компонентов взаимодействуют между собой и образуют области двух- и трехфазных равновесий. Как показано на рис. 1, в трехкомпонентной системе Er – Fe – Pd реализуются следующие двухфазные взаимодействия: ErFe<sub>2</sub> + Er<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub>, ErFe<sub>2</sub> + Er<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub>, ErFe<sub>2</sub> + ErPd, ErFe<sub>3</sub> + ErPd, Er<sub>6</sub>Fe<sub>23</sub> + ErPd, Er<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> + ErPd, Fe + ErPd, Fe + Er<sub>3</sub>Pd<sub>4</sub>, Fe + Er<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>, Fe + ErPd<sub>2</sub>, Fe + ErPd<sub>3</sub>, ErPd<sub>3</sub> + FePd, ErPd<sub>3</sub> + Pd. Наиболее широкая область двухфазного равновесия образуется между интерметаллидом ErPd<sub>3</sub> и твердым раствором на основе Pd.

Трехфазным областям на диаграмме состояния отвечают следующие взаимодействия: Er + Er<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub> + ErFe<sub>2</sub>; Er<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub> + Er<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub> + ErFe<sub>2</sub>; Er<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub> + ErPd + ErFe<sub>2</sub>;

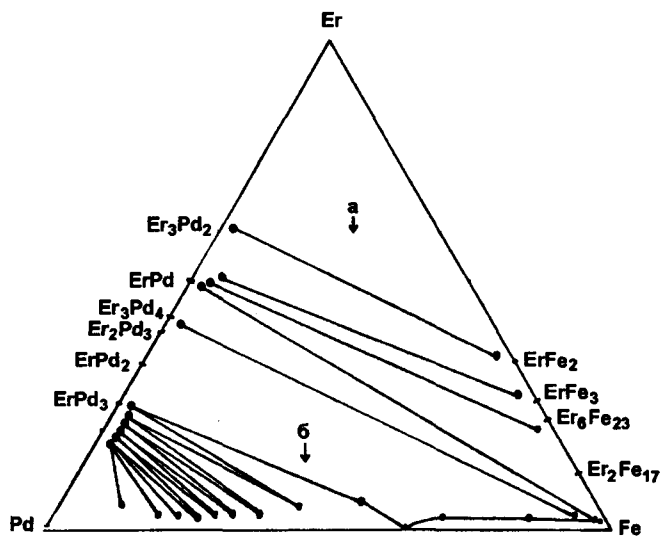


Рис. 3. Диффузионные пути и расположение конод в системе Er – Fe – Pd при 600°, построенные на основании распределения элементов в переходных зонах композиций (составы, ат.%): а – Er<sub>20</sub>Pd<sub>80</sub> + Er<sub>35</sub>Fe<sub>60</sub>Pd<sub>5</sub>; б – Fe + Er<sub>10</sub>Fe<sub>10</sub>Pd<sub>80</sub>

ErPd + ErFe<sub>2</sub> + ErFe<sub>3</sub>; ErPd + ErFe<sub>3</sub> + Er<sub>6</sub>Fe<sub>23</sub>; ErPd + Er<sub>6</sub>Fe<sub>23</sub> + Er<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>; ErPd + Er<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> + Fe; Fe + ErPd + Er<sub>3</sub>Pd<sub>4</sub>; Fe + Er<sub>3</sub>Pd<sub>4</sub> + Er<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>; Fe + Er<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub> + ErPd<sub>2</sub>; Fe + ErPd<sub>2</sub> + ErPd<sub>3</sub>; ErPd<sub>3</sub> + Fe + FePd; ErPd<sub>3</sub> + FePd + Pd.

Главной особенностью строения тройной диаграммы состояния системы Er – Fe – Pd является наличие обширной области несмешиваемости компонентов (рис. 1). Применение металлов высокой чистоты, многократная переплавка, длительный отжиг, а также расположение образцов с расслаиванием в четко ограниченной, локализованной области на изотермическом сечении не исключили появления области несмешиваемости. Результаты микрорентгеноспектрального анализа показали, что несмешивающимися фазами являются либо железо и ИМС системы Er – Pd (ErPd, Er<sub>3</sub>Pd<sub>4</sub>, ErPd<sub>3</sub>), либо ИМС системы Er – Fe (Er<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, ErFe<sub>2</sub>) и ИМС системы Er – Pd (ErPd<sub>3</sub>, ErPd<sub>2</sub>).

Диффузионные пути, построенные на основании распределения элементов в переходных зонах композиций: Fe + Er<sub>10</sub>Fe<sub>10</sub>Pd<sub>80</sub> и Er<sub>20</sub>Pd<sub>80</sub> + Er<sub>35</sub>Fe<sub>60</sub>Pd<sub>5</sub> (ат.%),

соответствуют строению изотермического сечения системы Er – Fe – Pd. При исследовании диффузионной пары состава Fe + Er<sub>10</sub>Fe<sub>10</sub>Pd<sub>80</sub> было обнаружено, что диффузионный путь проходит через область α-твердого раствора на основе железа, область гомогенности фазы на основе соединения Курнакова FePd и далее четко очерчивает границы существования тройного твердого раствора на основе γ-Pd. В двухфазной области ErPd<sub>3</sub> + γ-Pd диффузионные пути четко показывают состав и направление конод в данной двухфазной области, что полностью совпадает с результатами микрорентгеноспектрального анализа равновесных сплавов (рис. 3). Диффузионный путь композиции Er<sub>20</sub>Pd<sub>80</sub> + Er<sub>35</sub>Fe<sub>60</sub>Pd<sub>5</sub> проходит через область фазовых равновесий, в которых участвуют не менее 8 ИМС. Причем последовательность образования интерметаллидных фаз на поверхности раздела образца зависит от времени отжига. Каждая последующая термообработка приводит не только к появлению новых фаз, но и заметно утолщению прослойки ИМС. Фазовые равновесия в центральной части концентрационного треугольника представляют собой сплошное чередование областей двух- и трехфазных равновесий на основе ИМС, причем области их гомогенности чрезвычайно малы. Поэтому диффузионный путь пары Er<sub>20</sub>Pd<sub>80</sub> + Er<sub>35</sub>Fe<sub>60</sub>Pd<sub>5</sub> показывает направление конод в системе Er – Fe – Pd (рис. 3). Хрупкость переходной зоны не позволяет добиться формирования всех интерметаллидов, участвующих в фазовых равновесиях. Тройных ИМС в системе Er – Fe – Pd не обнаружено.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Loebich O.J., Raub E. // J. Les.-Com. Met. 1973. 30. P.47.
2. Landelic A, Palenzona A. // J. Les.-Com. Met. 1974. 34. P.121.
3. Meuer A. // J. Les.-Com. Met. 1969. 18. P.41.
4. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Калинин В.Б. // Изв.АН СССР. Неорг. матер. 1971. 7. С.123.
5. Grigoriev A.T. //Z. Anorg. Allgem. Chem. 1932. 209. S. 295.
6. Куприна В.В., Григорьев А.Т. // ЖНХ. 1959. IV. С.655.
7. Grangle J. // Philos. Mag. 1960. 52. P. 335.
8. Макарова Г.М., Шур Я.С., Магам П.М. // Физика металлов и металловедение. 1968. 25. С.431.
9. Меньшиков А.З., Гасникова Г.П., Дорофеев Ю.А. и др. // Физика металлов и металловедение. 1977. 44. С. 250.
10. Raub E., Beeskow H., Loebich O. // Z. Metallkunde. 1963. 54. P. 549.
11. Landelli A, Palenzona A. // J. Les.-Com. Met. 1974. 38. P. 1.