А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР
ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ им. А. А. БАЙКОВА

Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. В. Буров,
И. А. Маркова, О. П. Наумкин

СПЛАВЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва 1962

В монографии представлен большой экспериментальный материал авторов и последние литературные данные по физико-химическим свойствам редкоземельных металлов, иттрия и скандия. Приведены диаграммы состояния двойных и тройных металлических систем редкоземельных металлов с элементами периодической системы с рассмотрением общих принципов легирующего поведения редкоземельных металлов. Дано подробное описание всех известных в настоящее время областей применения редкоземельных металлов в промышленности.

Монография рассчитана на научных работников и инженеров исследовательских институтов, проектных организаций и заводских лабораторий, работающих в области получения, изучения свойств и применения редких металлов и сплавов, и может явиться пособием для профессорско-преподавательского состава, аспирантов и студентов металлургических и машиностроительных вузов.

Ответственный редактор

профессор доктор химических наук Е. М. САВИЦКИЙ

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Монография написана коллективом авторов — сотрудников лаборатории редких металлов и сплавов Института металлургии им. А. А. Байкова, занимающихся исследованиями физико-химических свойств, диаграмм состояния и изысканиями областей применения в промышленности редкоземельных металлов, их сплавов и соединений. Научная специальность авторов в первую очередь и определила профиль данной монографии.

Но дело не только в этом. Рассмотрение отечественной и зарубежной литературы по редкоземельным металлам показывает, что в опубликованных до сих пор монографиях, сборниках и научно-технических статьях главное внимание уделяется сырьевым ресурсам, химической технологии и аналитической химии этой группы элементов. Данные же о структуре, физико-химических и металлургических свойствах редкоземельных металлов, их сплавов и соединений и потенциальных возможностях их промышленного применения встречаются в литературе лишь в виде отдельных эпизодических статей. Это свидетельствует о слабой лабораторной и производственной проработке указанных вопросов и недостаточной концентрации сил на этом участке исследований.

В настоящее время применение редкоземельных металлов в промышленности и других отраслях народного хозяйства стало главным вопросом в проблеме редкоземельных металлов. Всем, кто имеет дело с применением редкоземельных металлов, из повседневной практической деятельности ясно, что их использованию в первую очередь мешают недостаточное знание свойств редкоземельных металлов, их сплавов и соединений и плохая информация о положительных результатах проведенных опытных работ в различных отраслях промышленности.

Возникший в последнее время большой интерес работников науки и производства к редкоземельным металлам и сплавам, указанные пробелы в литературе о редкоземельных металлах, желание помочь их внедрению в те отрасли народного хозяйства, где они могут оказаться эффективными,— все это явилось причинами, побудившими авторский коллектив написать данную книгу.

Эта монография является первой попыткой объединить все сведения, имеющиеся в мировой литературе, а также экспериментальные данные авторов о строении, физико-химических свойствах, диаграммах состояния и перспективах промышленного применения редкоземельных металлов, их сплавов и соединений.

Всюду в тексте принято сокращенное наименование редкоземельных металлов — РЗМ.

Авторский коллектив с благодарностью примет все замечания читателей о данной монографии.

Профессор Е. М. САВИЦКИЙ

ВВЕДЕНИЕ

Выдающиеся достижения нашей страны в освоении космоса, атомной энергии, ракетной технике и радиоэлектронике в значительной мере связаны с достижениями в области изыскания новых металлических материалов. Техника в своем бурном развитии предъявляет все более высокие требования к металлическим материалам, которые должны обладать целым комплексом качественно новых физико-химических, технологических и эксплуатационных свойств. В силу этого в номенклатуру промышленных материалов наряду с уже освоенными металлами, сталями и сплавами все больше вовлекаются новые сплавы и соединения.

Редкоземельные металлы вместе с аналогичными им иттрием и скандием составляют одну шестую часть периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Не так давно они находились в резерве техники и были лабораторной редкостью. Теперь положение коренным образом изменяется.

Задачи создания материально-технической базы коммунизма требуют дальнейшего быстрого увеличения производства металла. Новая Программа КПСС, принятая XXII съездом КПСС, особо отмечает необходимость всемерного ускорения производства легких, цветных и редких металлов. Это требование относится и к редкоземельным металлам и сплавам с особыми физическими свойствами. Для выполнения поставленной задачи необходимо быстрое расширение объема и ускорение темпов научно-исследовательских работ. Редкоземельные металлы стали объектом интенсивного исследования. Технология производства РЗМ, их суммы (мишметалла), сплавов, лигатур и соединений в значительной мере уже освоена. Промышленность РЗМ создана и все в больших масштабах выпускает индивидуальные металлы, их сумму (мишметалл), лигатуры с железом (ферроцерий), магнием, алюминием и т. д. На десятках заводов производятся крупные опытные плавки модифицированного редкоземельной лигатурой высокопрочного чугуна, различных марок стали с присадкой ферроцерия, теплопрочных магниевых, алюминиевых, никелевых, титановых, медных сплавов, легированных РЗМ. Эти металлы начинают также находить себе применение и в производстве сплавов тугоплавких металлов и сплавов с особыми физическими свойствами. Однако область применения РЗМ должна быть значительно увеличена. Накопленный до сих пор опыт убедительно показывает, что при умелом применении РЗМ резко улучшают структуру, механические, физические и другие свойства сплавов буквально на всех основах. Теперь особенно важно выбрать области наиболее эффективного и экономически целесообразного применения РЗМ. Редкоземельные металлы обладают комплексом свойств, делающих их весьма перспективными для использования в металлургии, машиностроении, приборостроении, атомной технике, радиоэлектронике, химической и стекольной промышленности, а также в сельском хозяйстве и медицине. В связи с этим в последнее время в ряде стран — особенно США, Франции, Англии, ФРГ — резко возрос интерес к редкоземельным

металлам. Исследованиями физико-химических свойств этих металлов, их сплавов и соединений занимается ряд крупных институтов и лабораторий. Регулярно проводятся специальные научные конференции по РЗМ. В последнее время за рубежом особенно интенсивно исследуются электрические, магнитные и другие физические свойства РЗМ и их соединений [1]. Выявились основные научные центры, занимающиеся исследованием РЗМ и их сплавов. Из зарубежных ученых наибольших успехов в области разработки проблемы РЗМ достигли: в США — Спеддинг, Даан, Карлсон, Дрисцен, Смит, Макинтош (Университет штата Айова в г. Эймсе), Гшнейднер (Калифорнийский университет, Лос-Аламосская лаборатория), Лундин (Денверовский институт, штат Колорадо), Симмонс, Коллинз, Калкинз, Макгерти, Фунстон (Исследовательская лаборатория фирмы «Дженераль Электрик» в г. Цинциннати), Миллер, Химес (Институт им. Баттеля в г. Коламбосе), Клебер, Кирпатрик (Ядерная корпорация США), Колер (Окриджская лаборатория), Лове (Химическая компания в г. Бурбанке) и др.; во Франции — Тромб (Лаборатория РЗМ Национального исследовательского центра в г. Белевю); в Англии — Локк; в ФРГ — В. Ноддак и И. Ноддак (Институт геохимии в г. Бамберге); Ианделли (Итальянская академия наук, г. Генуя); Брауер (Фрайбургский университет).

Исследования по РЗМ интенсивно развертываются в КНР, ГДР и других странах народной демократии.

В СССР работы по сплавам РЗМ получили значительное развитие в Институте металлургии им. А. А. Байкова и в других научно-исследовательских организациях [2—5]. В связи с важностью проблемы использования РЗМ в промышленности в последние годы был проведен ряд совещаний. Так, в июне 1956 г. ГЕОХИ АН СССР провел совещание по получению, анализу и применению редкоземельных элементов [6]. В 1957 г. в Москве состоялось первое Всесоюзное совещание по редким металлам, проведенное в ИМЕТ, где 14 докладов были посвящены исследованиям, связанным с редкоземельными металлами [7]. В 1958 г. в Ленинграде была проведена Конференция по применению редкоземельных элементов в сталях и сплавах [8]. В ноябре 1959 г. был проведен симпозиум по редкоземельным металлам в г. Чикаго [9].

Местоположение редкоземельных металлов в периодической системе, их атомные веса и порядковые номера приведены в табл. 1. Группа лантанидов вынесена в нижнюю часть таблицы.

По сходству атомного строения, физических свойств и нахождения в рудном сырье РЗМ принято разделять на две основные группы: цериевую, в которую входят лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, и иттриевую, к которой относятся гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций. Наиболее доступной и изученной является цериевая группа [10].

Редкоземельные элементы довольно широко распространены в природе: в земной коре их содержится около 0,01% (значительно больше, чем цинка, свинца, олова, молибдена, вольфрама, благородных металлов и др.). Наиболее распространены церий, неодим и другие РЗМ с четными атомными номерами. В природе РЗМ встречаются в смеси друг с другом и с другими элементами. Известно более 200 изотопов РЗМ, из них 54 встречаются в природной смеси элементов, остальные получены искусственным путем и обладают радиоактивностью [11].

Физическое и химическое сходство редкоземельных элементов связано с особым строением их атомов.

Редкоземельные металлы встречаются во многих минералах, число которых достигает 250. Эти минералы представляют собой большей частью фосфаты, фторкарбонаты или силикаты РЗМ, а также сравнительно близких к ним по свойствам металлов: тория, иттрия, скандия или титана, ниобия и тантала. Наиболее важными в промышленном отношении

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева Таблица 1

Периоды	Ряды	Группы элементов I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			0
I	1	1 1,0080 **H** водород						(H)				2 4,003 **He** гелий
II	2	3 6,940 **Li** литий	4 9,013 **Be** бериллий	**B** 10,82 5 бор	6 12,010 **C** углерод	7 14,008 **N** азот	8 16,0000 **O** кислород	9 19,00 **F** фтор				10 20,183 **Ne** неон
III	3	11 22,997 **Na** натрий	12 24,32 **Mg** магний	**Al** 26,97 13 алюминий	14 28,06 **Si** кремний	15 30,98 **P** фосфор	16 32,066 **S** сера	17 35,457 **Cl** хлор				18 39,944 **Ar** аргон
IV	4	19 39,096 **K** калий	20 40,08 **Ca** кальций	21 45,10 **Sc** скандий	**Ti** 47,90 22 титан	**V** 50,95 23 ванадий	**Cr** 52,01 24 хром	**Mn** 54,93 25 марганец	**Fe** 55,85 26 железо	**Co** 58,94 27 кобальт	**Ni** 58,69 28 никель	
	5	**Cu** 63,54 29 медь	**Zn** 65,3 30 цинк	**Ga** 69,72 31 галлий	32 72,60 **Ge** германий	33 74,91 **As** мышьяк	34 78,96 **Se** селен	35 79,916 **Br** бром				36 83,7 **Kr** криптон
V	6	37 85,48 **Rb** рубидий	38 87,63 **Sr** стронций	39 88,92 **Y** иттрий	**Zr** 91,22 40 цирконий	**Nb** 92,91 41 ниобий	**Mo** 95,95 42 молибден	**Tc** (99) 43 технеций	**Ru** 101,7 44 рутений	**Rh** 102,91 45 родий	**Pd** 106,7 46 палладий	
	7	**Ag** 107,880 47 серебро	**Cd** 112,41 48 кадмий	**In** 114,76 49 индий	50 118,70 **Sn** олово	51 121,76 **Sb** сурьма	52 127,61 **Te** теллур	53 126,92 **J** йод				54 131,3 **Xe** ксенон
VI	8	55 132,91 **Cs** цезий	56 137,36 **Ba** барий	57 138,92 **La** *) 57 лантан	**Hf** 178,6 72 гафний	**Ta** 180,88 73 тантал	**W** 183,92 74 вольфрам	**Re** 186,31 75 рений	**Os** 190,2 76 осмий	**Ir** 193,1 77 иридий	**Pt** 195,23 78 платина	
	9	**Au** 197,2 79 золото	**Hg** 200,61 80 ртуть	**Tl** 204,39 81 таллий	82 207,21 **Pb** свинец	83 209,00 **Bi** висмут	84 (210) **Po** полоний	85 (211) **At** астат				86 (222) **Rn** радон
VII	10	87 (223) **Fr** франций	88 226,05 **Ra** радий	89 (227) **Ac** актиний	**Th** 232,12 90 торий	**Pa** 231 91 протактиний	**U** **) 238,07 92 уран					
Высшие солеобразующие окислы		R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4			
Высшие газообразные водородные соединения					RH_4	RH_3	RH_2	RH				

*) Лантаниды	58 140,13 **Ce** церий	59 140,92 **Pr** празеодим	60 144,27 **Nd** неодим	61 (147) **Pm** прометий	62 150,43 **Sm** самарий	63 152,0 **Eu** европий	64 156,9 **Gd** гадолиний	65 159,2 **Tb** тербий	66 162,46 **Dy** диспрозий	67 164,94 **Ho** гольмий	68 167,7 **Er** эрбий	69 169,4 **Tu** тулий	70 173,04 **Yb** иттербий	71 174,99 **Lu** лютеций
**) Трансурановые элементы	**Np** (237) 93 нептуний	**Pu** (239) 94 плутоний	**Am** (241) 95 америций	**Cm** (242) 96 кюрий	**Bk** (243) 97 берклий	**Cf** (249) 98 калифорний	**Es** (253) 99 эйнштейний	**Fm** (255) 100 фермий	**Md** (256) 101 менделевий	**No** 102 нобелий				

минералами являются монацит, лопарит и бастнезит. Монацит является изоморфной смесью фосфатов РЗМ (Ce, La, Y, Th) (PO_4), в которой содержание цериевой подгруппы элементов колеблется от 52 до 74%, иттриевой от 1 до 5% и от 6 до 12% ThO_2. Лопарит-титано-ниобиевые соединения РЗМ и щелочных металлов $(Na, Ca, Ce...)_2$ $(Ti, Nb)_2O_6$ содержит 30—35% элементов цериевой подгруппы и до 0,5% иттриевой подгруппы. Бастнезит — фторкарбонат РЗМ цериевой подгруппы — (Ce, La) $(CO_3)F$ содержит 74—77% окиси лантана и церия.

Как известно, иттриевая подгруппа в земной коре менее распространена, чем цериевая, составляя примерно $^1/_4$ суммы РЗМ. Сырьевые возможности нашей страны позволяют обеспечить практически любую потребность народного хозяйства в РЗМ.

Некоторые минералы содержат преимущественно металлы цериевой подгруппы с примесью до 5% иттриевой (монацит, бастнезит), а ксенотит, эвксенит являются минералами иттриевой группы с малым содержанием цериевой.

При переработке руды РЗМ обычно вначале выделяют в виде окислов или других соединений. Дальнейшее разделение их из-за близости физико-химических свойств представляет большие технологические трудности, которые удалось преодолеть благодаря успехам в химии комплексообразователей и ионнообменной хроматографии. Основные исследования по разработке химической технологии получения и разделения РЗМ, а также их аналитической химии в нашей стране проводятся рядом лабораторий, работы которых опубликованы [4, 6, 7].

В промышленности распространены два основных метода разложения монацита — основного сырья для производства РЗМ, которые применимы также для разложения ксенотима, бастнезита и паризита [3]: а) серной кислотой, в результате которого получают сернокислые растворы, содержащие РЗМ, торий и фосфорную кислоту; б) растворами едкого натра, при котором получают гидроокиси РЗМ и тория, в то время как большая часть фосфора извлекается в щелочной раствор.

При первом методе измельченный монацитовый концентрат ($\sim$ 100—150 меш) разлагают концентрированной серной кислотой при 200°. Время разложения в зависимости от степени измельчения концентрата составляет 2—4 часа. После отделения тория смесь РЗМ выделяется в виде фосфатов, двойных сульфатов или оксалатов, а в некоторых производствах используют также метод осаждения РЗМ в виде фторидов. Процессы разложения монацита проходят по реакциям:

$$(РЗМ)PO_4 + 3NaOH \rightarrow РЗМ(OH)_3 + Na_3PO_4;$$
$$Th_3(PO_4)_4 + 12NaOH \rightarrow 3Th(OH)_4 + 4Na_3PO_4.$$

Основным недостатком второго метода разложения монацита едким натром является высокий расход реагента. Преимущества щелочного метода перед методом разложения монацита серной кислотой заключаются в отделении на первой стадии фосфора от тория и РЗМ с получением полезного побочного продукта — фосфата натрия. В результате щелочного метода разложения получается остаток гидроокиси РЗМ.

При переработке титано-тантало-ниобиевых концентратов, содержащихся в минералах эвксените, лопарите, самарските и др., выбор метода зависит от минералогического состава концентрата [11]. Технологические процессы переработки комплексного концентрата должны обеспечивать извлечение основных его ценных составляющих. В зависимости от применяемого способа разложения они могут быть разделены на следующие группы:

1) разложение плавиковой кислотой;
2) разложение серной кислотой;

3) сплавление с щелочами (NaOH и KOH);
4) хлорирование.

Поступающую на разделение смесь РЗМ прежде всего необходимо очистить от примесей других элементов. Очистка от большинства загрязняющих элементов достигается в процессе осаждения малорастворимых соединений РЗМ (двойных сульфатов, оксалатов, фторидов).

Для разделения РЗМ используются различные методы: дробной кристаллизации, дробного осаждения, избирательного окисления или восстановления, термического разложения солей, ионного обмена и экстракции органическими растворителями [1]. Метод дробной кристаллизации солей в сочетании с фракционным осаждением различных соединений до последнего времени были основными методами разделения РЗМ. Эти методы основаны на различии в растворимости аналогичных солей РЗМ. Благодаря этому достигается обогащение твердой фазы менее растворимыми компонентами смеси при распределении элементов между двумя фазами — раствором солей и твердой фазой. Основным недостатком этих методов является большая длительность процесса разделения, особенно для элементов иттриевой подгруппы. Для получения РЗМ в относительно чистом виде требуется проведение сотен и даже тысяч фракционирований.

Методы избирательного окисления или восстановления основаны на способности некоторых РЗМ окисляться до четырехвалентного состояния (церий, празеодим, тербий) или восстанавливаться до двухвалентного состояния (самарий, европий, иттербий). Эти методы отличаются большой эффективностью из-за заметного различия в свойствах получаемых соединений и трехвалентных соединений, характерных для других РЗМ.

Методы дробного термического разложения солей основаны на разнице в скорости и температурах разложения солей различных РЗМ. Так, нитраты разлагаются в следующем порядке: торий, церий (четырехвалентный), скандий, иттербий, тулий, европий, гольмий, тербий, иттрий, самарий, гадолиний, неодим, празеодим, лантан. Разложение сульфатов происходит в другой последовательности: скандий, самарий, гадолиний, неодим, празеодим, европий, иттербий, лютеций, иттрий, лантан. Дробное термическое разложение осуществляется регулировкой температуры разложения и времени выдержки. Этот метод разделения РЗМ относительно прост и может быть использован в промышленности для отделения церия и лантана от других элементов цериевой подгруппы.

Значительные успехи в разделении РЗМ достигнуты использованием комплексообразования и ионнообменной хроматографии, обеспечивающим необходимую степень разделения и чистоту редких земель [1, 11]. Метод разделения РЗМ на ионнообменных колонках заключается в адсорбции ионов редкоземельных элементов в слое смолы с последующей десорбцией их с этого слоя вдоль колонки. Методом ионного обмена удалось получить все РЗМ чистотой 99,99%. Но этот метод требует сложной аппаратуры и длительного времени для получения небольших количеств металла.

Экстракционные методы разделения РЗМ в значительной степени находятся в стадии разработки; этим методам уделяется большое внимание. Метод основан на избирательном извлечении солей отдельных элементов органическими растворителями из водной фазы в присутствии солей с одноименным анионом. В качестве органического растворителя наибольший интерес представляет трибутилфосфат $(C_4H_9O)_3PO$.

Экстракционные методы наиболее перспективны для разделения РЗМ в промышленном масштабе.

Каждый из вышеописанных методов не может быть единственным и достаточно эффективным для получения любого РЗМ в чистом виде в значительных количествах. Поэтому следует иногда сочетать несколько методов, используя каждый из них в максимально выгодных условиях. Необходимо иметь в виду, что РЗМ в металлургии, силикатной и других

отраслях промышленности часто могут быть использованы в сумме друг с другом и другими металлами (мишметалл, ферроцерий), в виде суммы окислов и других соединений. Естественно, что в таких случаях в разделении суммы РЗМ на индивидуальные металлы нет необходимости.

Получение РЗМ в металлическом виде из индивидуальных соединений является весьма трудоемкой операцией. В связи с тем, что теплоты образования большинства соединений РЗМ очень высоки, нельзя использовать ни карбидный, ни иодидный методы получения чистых металлов. Иодидный метод трудно применить потому, что РЗМ имеют очень прочные иодиды, которые разлагаются при относительно высокой температуре. Кроме трудностей, связанных с высокой температурой процесса, необходимо поддерживать температуру в очень узком интервале между температурой разложения иодида и температурой плавления самого металла. Например, для скандия температура заметного разложения иодида составляет 1400—1450°, а температура плавления — 1540°.

Так как РЗМ образуют сплавы почти со всеми металлами, то трудно подобрать материал для плавильной аппаратуры и тиглей. Менее всего взаимодействуют с РЗМ вольфрам, молибден и тантал. Лучшим материалом для тиглей и другой плавильной аппаратуры является тантал.

Для получения чистых РЗМ в металлическом виде основными методами являются электролитический, металлотермический и метод дистилляции [12].

Электролитический метод. Электролиз расплавленных хлоридов применяется в основном для металлов цериевой подгруппы. Металлы иттриевой подгруппы имеют высокие температуры плавления, что очень затрудняет выделение их в расплавленном состоянии и способствует сильному испарению галоидных соединений, подвергающихся разложению. В промышленности наиболее широко распространен электролиз безводных хлоридов в расплаве из хлоридов натрия, калия или кальция. Также возможно получение церия электролизом двуокиси церия, растворенной в расплаве фторидов. В последнее время метод электролиза начали широко применять для получения лигатур РЗМ с цинком, магнием, алюминием и кадмием [7].

Метод восстановления. Многие авторы считают метод металлотермического восстановления наиболее удобным методом получения тугоплавких РЗМ из-за простоты и высокого выхода металла [1, 13]. Материалом для восстановления обычно служат окислы, хлориды и фториды РЗМ. Восстановителями могут являться алюминий, магний, щелочные и щелочноземельные металлы, а также лантан. Исходя из данных по теплотам образования галогенидов РЗМ, можно использовать в качестве восстановителей для хлоридов РЗМ натрий и кальций, а для фторидов — кальций. Натрий является недостаточно полноценным восстановителем, так как не позволяет получить РЗМ в виде слитков с хорошим отделением шлака.

Наиболее подходящим методом получения чистых РЗМ в достаточных количествах является метод восстановления соединений трехвалентных металлов кальцием в танталовых тиглях в инертной атмосфере. Для самария, европия и иттербия применение кальция почти неизменно приводит к образованию солей двухвалентных элементов. Однако ввиду высоких значений давления паров этих металлов они могут быть получены нагреванием их окислов с металлическим лантаном или церием и отгонкой из смеси металлических европия, самария или иттербия.

В зависимости от условий получают металлы в твердом или расплавленном состоянии, либо в сплаве с избытком металла-восстановителя. После реакции замещения продукты ее подвергаются дистилляции. При восстановлении алюминием или магнием в результате восстановления получаются сплавы РЗМ с алюминием или магнием. Последующая дистил-

ляция при высокой температуре не позволяет полностью отогнать весь магний и особенно алюминий.

Редкоземельные металлы значительно легче восстанавливаются щелочноземельными металлами. В большинстве случаев восстановителем служит дистиллированный кальций. Полученные РЗМ содержат не более 1% кальция, который отгоняется затем переплавкой в танталовых тиглях при 1500—1550°. Содержание кальция в полученном металле не превышает 0,02%, а тантала — 0,05—0,1%. Для получения РЗМ в чистом виде применяется метод дистилляции.

Метод дистилляции. Этот метод основан на различной упругости пара и скорости испарения РЗМ и их различных соединений. Опытным путем установлен следующий порядок летучести: европий, иттербий, самарий, тулий, диспрозий, гольмий, эрбий. Метод дистилляции чаще всего используется для очистки одного из РЗМ от примесей других элементов. Этот метод пока еще не нашел себе широкого промышленного применения из-за сложности его аппаратурного оформления.

С каждым годом интерес к РЗМ растет все больше и больше в связи с открытием их особых свойств, что, в свою очередь, вызывает расширение научных исследований по изучению свойств и изысканию новых областей применения РЗМ и их сплавов.

Потребность в РЗМ сейчас возросла с граммов до тонн. Широкому применению РЗМ в промышленности мешает их высокая стоимость. Стоимость РЗМ обусловлена их сырьевыми запасами, уровнем разработки, технологией получения, комплексом использования всех редкоземельных металлов в наиболее выгодных и эффективных областях техники, что тесно связано с наиболее полным знанием их индивидуальных свойств. Если РЗМ будут применяться в небольших количествах, то стоимость их останется довольно высокой.

По мере расширения наших знаний о свойствах и областях применения РЗМ будет увеличиваться объем производства этих металлов и цена на них понизится.

Глава первая

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

КРАТКАЯ ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА ОБ ОТКРЫТИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Изучение редкоземельных металлов началось с конца XVIII века и продолжается до настоящего времени. История открытия РЗМ растянулась на 160 лет, с конца XVIII века до середины XX века.

Впервые редкоземельные элементы были обнаружены в виде смесей в различных минералах и назывались «иттриевой землей» и «цериевой землей». Когда создавалась периодическая система элементов Д. И. Менделеева, было известно всего 5—6 редких земель в виде окислов церия, лантана, иттрия, эрбия и дидима [14]. Открытие Д. И. Менделеевым периодического закона создало научную основу для изучения всех химических элементов и значительно помогло нахождению новых элементов, в том числе и РЗМ.

В 1882 г. при помощи спектрального анализа Браунер доказал неоднородность дидима. По мере расширения исследований начали появляться новые РЗМ. Здесь конечно не обошлось без ошибок и неправильных заключений. Благодаря большому сходству свойств РЗМ их часто путали.

Большое значение для выяснения числа и местоположения редкоземельных элементов в периодической системе сыграли работы английского ученого Г. Мозли, изучавшего рентгеновские спектры элементов. Им установлена зависимость между значениями длин волн характеристического излучения и порядковыми номерами элементов, что позволило установить существование пробелов в таблице для ряда элементов. Работами Гаркинса и А. Е. Ферсмана было показано, что элементы с нечетными положительными зарядами ядер обычно менее распространены в природе, чем их соседи с четными положительными зарядами.

В 1787 г. К. Аррениус близ города Иттерби обнаружил неизвестный черный минерал иттербит — первый из редкоземельных элементов, и только в 1947 г. было доказано существование прометия.

Спустя семь лет открытый К. Аррениусом образец нового минерала исследовался финским химиком И. Гадолином, который обнаружил в нем около 38% окиси неизвестного элемента «новой земли», названной им «иттриевой». Минерал иттербит был впоследствии переименован в гадолинит в честь финского ученого Гадолина.

Открытие иттриевой земли заинтересовало многих ученых и в 1803 году Берцелиус, Гизингер и Клапрот открывают в минерале охроите (или церите) так называемую «цериевую землю», которая получила свое название в честь открытой в то время планеты Цереры. В 1814 году Берцелиусом в охроите наряду с цериевой была обнаружена и иттриевая земля. Через 25 лет Мозандер выделил из церитовых и иттриевых земель окислы

лантана, дидима, тербиевую и эрбиевую земли. Из эрбиевых земель в 1878 г. Мариньяком был выделен иттербий, в 1879 г. Нильсоном открыт скандий, свойства которого еще в 1871 г. были предсказаны Д. И. Менделеевым. В 1879 г. Клеве выделил из эрбиевых земель эрбий, тулий и гольмий. В этом же году Лекок де-Буабодран открыл в церитовых землях самарий, а в 1880 г. Мариньяк выделил гадолиний. Самарий получил свое название от руды самарскит, в которой он был впервые обнаружен. В свою очередь эта руда была названа так в честь русского инженера Самарского. В последующие годы были открыты диспрозий (1886 г. Л. Буабодран), европий (1896 г. Демарсей), лютеций (1907 г. Урбэн, Ауэр). Очень долгое время ученые многих стран искали в природе элемент № 61 и только в 30-х годах новейшими физическими методами и расчетами было установлено, что этот элемент не имеет стабильных изотопов и, следовательно, не может быть обнаружен в земной коре. Он был выделен химически из продуктов деления урана (U-235) в ядерном реакторе в виде изотопа с массовым числом 147 и периодом полураспада, равным 2,6 года. Элемент был назван прометием в честь мифологического героя Прометея. В начале XIX века и позднее РЗМ привлекли внимание русских ученых.

Д. И. Менделеевым большое внимание было уделено уже известным в то время редкоземельным металлам (лантан, церий, дидим, иттрий, европий) в связи с размещением их в периодической системе. Его исследования окончательно определили состав кислородных соединений церия. Впервые примененный Д. И. Менделеевым метод отделения лантана от дидима на основе двойных азотнокислых солей этих элементов и аммония позднее стал основным методом разделения (дробная кристаллизация). Н. А. Орлов впервые у нас в стране получил большинство редкоземельных металлов в чистом виде и выделил многие сложно-молекулярные соединения этих металлов, дав им подробную характеристику. Благодаря исследованиям А. Е. Ферсмана были открыты многие новые минералы и мощные месторождения редкоземельного сырья (апатиты, лопариты, монациты, ксенотимы, паризиты и др.). Работы В. И. Вернадского и А. П. Виноградова посвящены геохимии редких элементов и закономерности распределения химических элементов в земной коре.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Как известно, химические и большинство физических свойств элементов определяются преимущественно строением внешних электронных уровней. Близость свойств редкоземельных металлов объясняется особенностями их электронного строения. По мере увеличения заряда ядра (увеличение порядкового номера) структура двух внешних электронных уровней (оболочки О и Р) у атомов лантанидов почти не изменяется, так как дополнительные электроны заполняют более глубоко лежащий $4f$ уровень (табл. 2) [15]. В таблице приводится электронная структура изолированных атомов РЗМ. Общая формула для этой структуры имеет вид $...4f^{0-14}5s^25p^65d^{0-1}6s^2$. У лантана происходит обычный порядок заполнения электронных оболочек и $5d$-электрон добавляется в пятую оболочку. Начиная с церия, аналогия с четвертым и пятым периодом нарушается; электроны начинают заполнять более глубоко лежащую четвертую оболочку.

Этот процесс застройки четвертой оболочки за счет четырнадцати $4f$-электронов и происходит от церия до лютеция. Последний из них лютеций имеет структуру с полностью достроенной $4f$-оболочкой. Изучение спектров РЗМ дало возможность детально проследить заполнение $4f$-оболочки. В нормальном состоянии у всех РЗМ (за исключением гадолиния и лютеция) нет $5d$-электронов.

Таблица 2

Электронная структура изолированных атомов редкоземельных металлов
($\ldots 4f^{0-14}\ 5s^2\ 5p^6\ 5d^{0-1}\ 6s^2$)

Элемент		Номера и индексы электронных групп													
Номер	Символ	$n=1$ (K — группа)	$n=2$ (L — группа)		$n=3$ (M — группа)			$n=4$ (N — группа)				$n=5$ (O — группа)			$n=6$ (P — группа)
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s
21	Скандий . . .	2	2	6	2	6	1	2	—	—	—	—	—	—	—
39	Иттрий	2	2	6	2	6	10	2	6	1	—	2	—	—	—
57	Лантан . . .	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	1	2
58	Церий	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	—	2
59	Празеодим . .	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	—	2
60	Неодим . . .	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	—	2
61	Прометий . .	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	—	2
62	Самарий . . .	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	—	2
63	Европий . . .	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	—	2
64	Гадолиний . .	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2
65	Тербий	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6	1	2
66	Диспрозий . .	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	—	2
67	Гольмий . . .	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	—	2
68	Эрбий	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6	—	2
69	Тулий	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6	—	2
70	Иттербий . .	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	—	2
71	Лютеций . . .	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2

Примечание. Порядок заполнения орбит: $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $4s$, $3d$, $4p$, $5s$, $4d$, $5p$, $6s$, $4f$, $5d$, $6p$.

Характерная для всей группы РЗМ валентность 3 основана на возбужденных состояниях $5d^1\ 6s^2$ или $5d^2\ 6s^1$, возникающих в результате перехода одного электрона с уровня 4f на уровень $5d$. Некоторые РЗМ

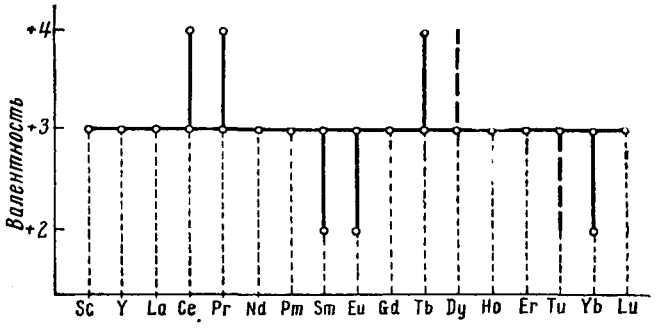


Рис. 1. Зависимость валентности РЗМ от порядкового номера

проявляют, кроме валентности 3, также валентность 4 и 2, что объясняется различием в структуре электронных оболочек. Валентность 4 проявляется у церия и празеодима и у тербия и диспрозия. Валентность 2 наблюдается у самария, европия и иттербия (рис. 1).

В литературе принято разделять РЗМ на две подгруппы — цериевую (от церия до гадолиния) и иттриевую (от тербия до лютеция). В неко-

торых случаях лантан причисляют к цериевой подгруппе. Однако лантан нельзя считать РЗМ, так как он не имеет $4f$-электронов. В ряде работ гадолиний относят к элементам иттриевой подгруппы. Гшнейднер вообще считает, что между цериевой и иттриевой подгруппой нельзя провести резкой границы, так как в зависимости от рассматриваемых свойств металлы европий, гадолиний и тербий можно причислить к разным группам. Физическим обоснованием разделения РЗМ на две подгруппы является строение $4f$-электронной оболочки. Общая емкость ее — 14 электронов.

Однако без учета спинов электронов в ней могло бы разместиться 7 электронов. Известно, что оболочка, как правило, устойчива при полном заполнении или при заполнении наполовину. Гадолиний имеет семь $4f$-электронов, у которых в соответствии с правилом Хунда все спины направлены в одну сторону, в то время как у последующих элементов заполнение $4f$-оболочки идет с антипараллельными спинами (табл. 3) [10]. Такое разделение РЗМ на две подгруппы, считая устойчивым состояние из семи $4f$-электронов, позволяет легко объяснить аномальные валентности европия и иттербия.

Таблица 3

Ориентация электронов на $4f$-оболочке в основных состояниях атомов лантанидов.

Элемент		Ориентация электронов на $4f$-оболочке						
Номер	Символ							
58	Церий	↑	↑					
59	Празеодим	↑	↑	↑				
60	Неодим	↑	↑	↑	↑			
61	Прометий	↑	↑	↑	↑	↑		
62	Самарий	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
63	Европий	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
64	Гадолиний	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
65	Тербий	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑
66	Диспрозий	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑
67	Гольмий	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
68	Эрбий	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
69	Тулий	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
70	Иттербий	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
71	Лютеций	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Свойства редкоземельных элементов зависят почти исключительно от строения внешней электронной оболочки, а оно для них одинаково. Небольшие различия, существующие между этими элементами, связаны в основном с влияниями, обусловленными различиями в размере ядра. Чем тяжелее ядро, тем больше его положительный заряд. При увеличении заряда ядра наблюдается более сильное притяжение электронов, что обусловливает тенденцию оболочки сокращаться к центру атома. Поэтому тяжелые РЗМ имеют меньший радиус, а следовательно, являются более плотными, чем легкие элементы. На рис. 2 представлена зависимость изменения среднего металлического радиуса атомов РЗМ от порядкового номера. У редкоземельных элементов на протяжении всей группы от лантана до лютеция средний металлический радиус атомов уменьшается от 1,87 Å для лантана до 1,73 Å для лютеция. Это явление называется

лантанидным сжатием. Европий и иттербий имеют максимальные атомные радиусы и не подчиняются общей закономерности.

При рассмотрении влияния электронного строения РЗМ на их физические свойства необходимо отметить, что РЗМ относятся к переходной группе элементов. Методом рентгеновской спектроскопии показано, что *ns, np* и $(n-1)$ *d*-уровни электронов свободных атомов в кристаллах переходных элементов, заполняющих *d*-оболочку, расширяются в перекрывающиеся полосы, так что рассматриваемые электроны находятся в гибридных (spd)-состояниях. Характерными свойствами переходных металлов являются высокое электросопротивление, тугоплавкость и высокая прочность, что связано с тем, что в межатомных связях принимают участие не только внешние *s*-электроны, но и более связанные электроны внутренних уровней [15а].

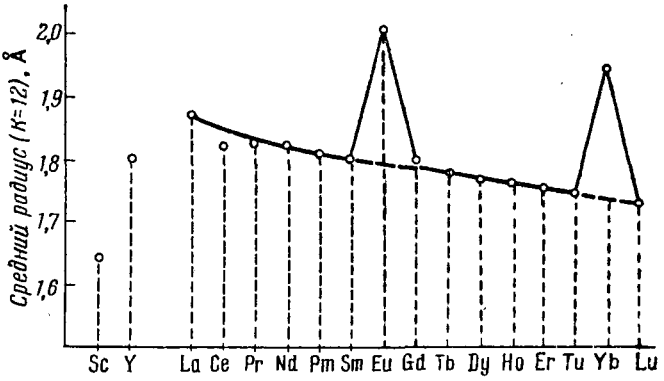


Рис. 2. Зависимость изменения среднего радиуса атомов РЗМ от порядкового номера

Для переходных металлов характерна близость энергетических уровней ряда оболочек. При изменении температуры легко может произойти переход электронов из одного состояния в другое. Изменение электронного распределения в твердом теле обычно приводит к изменению кристаллической структуры. В связи с этим ряд РЗМ обладает полиморфизмом. Наличие незаполненной внутренней оболочки оказывает большое влияние на магнитные свойства. Существование нескомпенсированных спинов электронов приводит к большим значениям парамагнитной восприимчивости, а при возникновении так называемого обменного взаимодействия — к ферромагнетизму. Среди металлов переходных групп имеются сильные ферромагнетики. Рассматривая РЗМ как металлы с незаполненной внутренней электронной оболочкой, мы видим у них признаки переходных металлов. РЗМ — металлы сравнительно тугоплавкие и твердые. Многим из них присущ полиморфизм при изменении температуры и все они, кроме лантана и лютеция, имеют высокие значения парамагнитной восприимчивости, а некоторые из них при низких температурах обладают ферромагнетизмом.

Все изложенное об электронном строении РЗМ относится к изолированному атому, так как строение электронных оболочек изолированных атомов изучено достаточно полно. В реальных кристаллах энергетические состояния резко изменяются, поэтому все рассуждения для изолированного атома можно только схематически перенести на реальный кристалл.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

РЗМ характеризуются большим сходством химических свойств. Химические свойства атома главным образом определяют электроны, находящиеся на внешней оболочке. Именно они определяют его валентность способность отдавать или присоединять электроны. РЗМ обнаруживают подобие химических свойств, потому что электроны, находящиеся на 4*f*-уровне, экранированы от обычных внешних воздействий окружающими их замкнутыми оболочками и почти не влияют на химическую активность элементов. Химическую активность элементов характеризует электроотрицательность, тесно связанная с расположением элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. Электроотрицательность РЗМ, вычисленная по уравнению Горди [16], имеет почти одинаковые значения по всему ряду (рис. 3), так как электроотрицательность в первом приближении

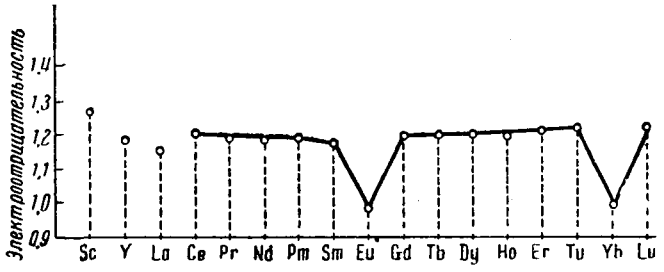


Рис. 3. Зависимость электроотрицательности РЗМ от порядкового номера

выражает энергию связи между двумя элементами. Аномалии для европия и иттербия также в данном случае связаны с отдачей только 6*s*-электронов, так как в формулу, определяющую электроотрицательность $x = 0{,}31\left(\frac{n'+1}{r}\right) + 0{,}50$, величина n', выражающая количество валентных электронов, входит в числитель. Европий и иттербий по своим физико-химическим свойствам очень похожи на щелочноземельные металлы.

Основные химические свойства РЗМ были предсказаны и определены Д. И. Менделеевым. Он первый определил теплоемкость церия и лантана. На основе периодического закона элементов Д. И. Менделеев предположил трехвалентность РЗМ и исправил атомные веса иттрия, лантана, церия, дидима и эрбия, величины которых оказались сильно заниженными.

РЗМ обладают большой химической активностью и охотно вступают во взаимодействие со многими элементами. Некоторые соединения они образуют с большим выделением тепла; почти все элементы по величине теплоты образования соединений уступают РЗМ.

Галогениды. К галогенидам РЗМ в последние годы проявляется большой интерес в связи с тем, что они являются исходным сырьем для получения чистых РЗМ в металлическом виде. РЗМ образуют как трехвалентные галоидные соли, так и четырехвалентные (церий, тербий) или двухвалентные (самарий, европий, иттербий). С галогенами РЗМ реагируют интенсивно, активность реакции понижается по ряду фтор—хлор—бром—иод. Некоторые свойства галогенидов РЗМ представлены в табл. 4 [17].

Окислы. РЗМ активно взаимодействуют с кислородом и их окисление сопровождается выделением большого количества тепла. Окислы РЗМ имеют высокие значения теплот образования. Теплота образования

Таблица 4

Некоторые свойства галогенидов редкоземельных металлов [17]

Фториды	Температура плавления, °C	Теплота плавления — Δ Hпл., ккал/моль	Температура кипения, °C	Теплота испарения, — Δ Hисп., ккал/моль	Хлориды	Температура плавления, °C	Теплота плавления — Δ Hпл., ккал/моль	Температура кипения, °C	Теплота испарения — Δ Hисп., ккал/моль	Бромиды	Температура плавления, °C	Теплота плавления — Δ Hпл., ккал/моль	Температура кипения, °C	Теплота испарения — Δ Hисп. ккал/моль	Иодиды	Температура плавления, °C	Теплота плавления — Δ Hпл., ккал/моль	Температура кипения, °C	Теплота испарения — Δ Hисп., ккал/моль
LaF_3	1427	8	2327	62	$LaCl_2$	852	9,0	2020	44,0	$LaBr_3$	783	8	1577	45	LaJ_3	761	8	1402	40
CeF_4	1460	9	2327	62	$CeCl_3$	802	8,0—9,2	2000	46,0	$CeBr_3$	732	8	1557	44	CeJ_3	752	8	1397	40
CeF_3	977	10	Разлагается		$CeCl_4$	—	—	—	—	$CeBr_4$	—	—	—	—	CeJ_4	—	—	—	—
PrF_3	1370	8	2327	62	$PrCl_3$	776	8,0	1980	46,0	$PrBr_3$	693	8	1547	45	PrJ_3	733	8	1377	41
NdF_3	1410	8	2327	62	$NdCl_3$	760	8,0	1960	46,0	$NdBr_3$	684	8	1537	45	NdJ_3	775	8	1367	41
SmF_2	1377	5	2467	78	$SmCl_2$	740	6,0	2300	55,0	$SmBr_2$	700	6	1877	50	SmJ_2	527	5	1577	40
SmF_3	1397	8	2327	62	$SmCl_3$	678	8,0	Разлагается		$SmBr_3$	664	8	Разлагается		SmJ_3	820	9	Разлагается	
EuF_2	1377	5	2427	78	$EuCl_2$	727	6,0	2300	55,0	$EuBr_2$	677	6	1877	50	EuJ_2	527	5	1577	40
EuF_3	1387	8	2277	60	$EuCl_3$	623	7,0	Разлагается		$EuBr_3$	702	8	Разлагается		EuJ_3	877	9	Разлагается	
GdF_3	1377	8	2277	60	$GdCl_3$	609	7,0	1850	45,0	$GdBr_3$	765	8	1487	44	GdJ_3	926	10	1337	40
TbF_3	1367	8	2277	60	$TbCl_3$	588	7,0	1820	45,0	$TbBr_3$	827	9	1487	44	TbJ_3	932	10	1327	40
DyF_3	1357	8	2227	60	$DyCl_3$	654	7,0	1800	45,0	$DyBr_3$	881	9	1477	44	DyJ_3	955	10	1317	41
HoF_3	1357	8	2227	60	$HoCl_3$	718	8,0	1780	44,0	$HoBr_3$	914	10	1467	43	HoJ_3	1010	10	1297	41
ErF_3	1347	8	2227	60	$ErCl_3$	774	8,0	1770	44,0	$ErBr_3$	950	10	1457	43	ErJ_3	1020	10	1277	40
TuF_3	1337	8	2227	60	$TuCl_3$	821	9,0	1760	44,0	$TuBr_3$	952	10	1437	43	TuJ_3	1015	10	1257	40
YbF_2	1377	5	2377	75	$YbCl_2$	727	6,0	2200	50,0	$YbBr_2$	677	6	1827	48	YbJ_2	527	5	1327	37
YbF_3	1327	8	2227	60	$YbCl_3$	854	9,0	Разлагается		$YbBr_3$	940	10	Разлагается		YbJ_3	1027	10	Разлагается	
LuF_3	1317	8	2227	60	$LuCl_3$	892	9,0	1750	43,0	$LuBr_3$	957	10	1407	42	LuJ_3	1045	11	1207	38
ScF_3	1227	12	1527	55	$ScCl_3$	960	19,0	1240	46,0	$ScBr_3$	960	19	929 (Сублимация)	63	ScJ_3	945	18	909 (Сублимация)	61
YF_3	1387	13	2227	60	YCl_3	700	9,0	1780	45,0	YBr_3	904	9	1467	44	YJ_3	1000	12	1307	41

окисла для трехвалентных РЗМ по данным работы [18] имеет следующее значение (*ккал/моль*):

Лантан	428,6	Диспрозий	445,8
Церий	435	Гольмий	449,5
Празеодим	436,8	Эрбий	453,6
Неодим	432,1	Тулий	451,8
Самарий	433,9	Иттербий	433,7
Гадолиний	433,9	Лютеций	452,8
Тербий	436,8		

Свежий срез РЗМ по внешнему виду и блеску мало отличается от среза железа. При длительном хранении на воздухе РЗМ покрываются пленкой окиси, некоторые из них в меньшей, некоторые в большей степени. Наиболее сильно на воздухе окисляются лантан и церий. Элементы иттриевой подгруппы значительно устойчивее по отношению к воздуху, чем элементы цериевой подгруппы. Значительной стойкостью против окисления на воздухе обладает металлический скандий, который при длительном хранении на воздухе не теряет серебристо-белого металлического блеска. При комнатной температуре при окислении церия наблюдается особое явление пирофорности — образование искры при трении или ударе. Цериевый сплав или смесь металлов цериевой группы с железом способны воспламенить при ударе газ или горючую жидкость. Механизм этого явления описан Тромбом [12]. Окислы РЗМ — порошки различных цветов. Почти все они при комнатной температуре имеют кубическую структуру и большинство из них обладает полиморфизмом. Окислы РЗМ весьма тугоплавки и могут служить материалом для приготовления тиглей. Температуры плавления Y_2O_3, La_2O_3, Ce_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, Dy_2O_3 соответственно равны 2410, 2320, 1965, 2300, 2050, 2330 и 2340° [17]. Отмечено, что окислы РЗМ обладают диамагнитными или парамагнитными свойствами. Характерным для окислов РЗМ является способность образовывать соединения с переменным содержанием кислорода. Например, празеодим образует следующие окислы $PrO_{1,500}$, $PrO_{1,703}$, $PrO_{1,717}$, $PrO_{1,804}$, $PrO_{1,833}$, PrO_2, которые имеют различные теплоты образования, соответственно равные: 217,9, 223,5; 224,0; 226,5; 227,6; 232,9 *ккал/моль*. Эти окислы отличаются также различной окраской и кристаллическими структурами. Окислы РЗМ образуют с другими металлами различные соединения: ферриты — FeO_3 (Me_2O_3 — Fe_2O_3) или $R_3Fe_5O_{12}$ ($3R_2O_3$ — $5Fe_2O_3$); манганиты — $RMnO_3$ (R_2O_3 — Mn_2O_3); хромиты — $RCrO_3$ (R_2O_3 — Cr_2O_3); кобальтиты — $RCoO_3$ (R_2O_3 — Co_2O_3) и т. д.

В настоящее время исследован ряд диаграмм состояния окислов РЗМ с окислами других металлов.

Гидроокиси. Некоторые РЗМ, например европий, быстро реагируют с водой уже при комнатной температуре, а некоторые, например лантан или церий, реагируют с водой только при высокой температуре. Окислы РЗМ в воде практически нерастворимы, но легко соединяются с ней, образуя белые гидроокиси. Большинство гидроокисей РЗМ типа $R(OH)_3$ имеют при комнатной температуре гексагональную структуру и разлагаются при нагревании до ≈ 200°. Гидроокиси РЗМ в воде практически нерастворимы и все имеют основной характер, быстро усиливающийся по ряду скандий — иттрий — лантан. В ряду РЗМ от церия до лютеция наблюдается ослабление основных свойств гидроокисей. Гидроокиси лантанидов нерастворимы в щелочах, но легко реагируют с кислотами.

Сульфиды. РЗМ активно взаимодействуют с серой, что позволяет применять их в металлургии в качестве десульфураторов цветных металлов, сплавов, чугуна и стали. Сульфиды РЗМ обычно получают косвенным путем, например, действием газообразного сероводорода на хлориды.

Сульфиды РЗМ (типа RS, R_3S_4, R_5S_7, R_2S_3, RS_2) весьма стабильны, имеют высокую жаропрочность и исключительно устойчивы в присутствии большинства расплавленных металлов. По данным работы [17] сульфиды РЗМ имеют высокие температуры плавления (°C):

YS	2040	Pr_2S_3	1795
LaS	1970	Nd_2S_3	2200
CeS	2450	Sm_2S_3	1900
NdS	2140	YS_2	1660
SmS	1940	LaS_2	1650
Ce_3S_4	2050	CeS_2	1700
Y_5S_7	1630	PrS_2	1780
Y_2S_3	1950	NdS_2	1760
La_2S_3	2070	SmS_2	1730
Ce_2S_3	2070		

РЗМ также активно взаимодействуют с другими металлоидами VI группы, образуя селениды (RSe, R_2Se_3, R_2Se_4) и теллуриды (RTe, R_2Te_3, R_2Te_4), которые обладают полупроводниковыми свойствами.

Нитриды и карбиды. С азотом РЗМ при нагревании до температуры красного каления образуют нитриды типа RN. Скорость реакции образования нитридов увеличивается с повышением температуры. При комнатной температуре нитриды РЗМ имеют кубическую структуру. Они весьма тугоплавки, например, ScN плавится при 2650°.

С фосфором, мышьяком и сурьмой РЗМ образуют соединения типа RP, RAs, RSb. Все эти соединения имеют кубическую структуру, свойства их исследованы недостаточно.

При взаимодействии окислов РЗМ с углеродом при температуре выше 1600° образуются карбиды типа RC_2. Карбиды РЗМ неустойчивы во влажном воздухе.

Гидриды. Церий, лантан, неодим, празеодим, гадолиний и др. РЗМ медленно реагируют с водородом при комнатной температуре; скорость реакции увеличивается при повышении температуры. По совокупности исследовательских работ по гидридам РЗМ можно считать в настоящее время доказанным существование гидридов состава RH_2 и RH_3 для лантана, церия, празеодима, неодима, самария и гадолиния. РЗМ по отношению к водороду обладают большой общностью свойств: способность давать фазы переменного состава, постепенно уменьшать при увеличении порядкового номера величину межатомного расстояния в гидридах.

РЗМ по отношению к водороду проявляют также различие свойств, что проявляется, например, в гексагональной структуре тригидридов самария и гадолиния, образовании дигидрида европия со сжатием решетки основного металла, существования только для гадолиния гидрида Gd_2H_3. Гидриды европия и иттербия значительно отличаются по своим свойствам от гидридов других РЗМ. Свойства этих гидридов в ряде отношений близки к гидридам щелочноземельных элементов.

Большой интерес, проявляемый в последнее время к гидридам РЗМ, вызван тем, что они могут найти применение в металлургии и некоторых областях вакуумной техники. Более подробно вопрос взаимодействия РЗМ с водородом рассмотрен в главе II.

Все РЗМ малоустойчивы по отношению к кислотам. Интересным исключением является то, что смесь 1 : 1 концентрированной азотной кислоты и 48% плавиковой кислоты действует на РЗМ иттриевой подгруппы так медленно, что тантал, прилипший при плавке к РЗМ, может быть удален смесью кислот данного состава без заметного растворения самих РЗМ [18].

Нитраты РЗМ типа $R(NO_3)_3$ кристаллизуются обычно с 4,5 или $6H_2O$. При нагревании до высоких температур они легко разлагаются с образованием окиси металлов. Термическая стойкость нитратов понижается по ряду церий—лютеций. Гигроскопические порошки безводных сульфатов $R_2(SO_4)_3$ хорошо растворимы в холодной воде, а при нагревании растворимость сильно уменьшается. Кристаллогидраты обычно типа $R_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ при нагревании выше 1000° нацело переходят в окислы. Термическая стойкость сульфатов, как и нитратов, уменьшается по ряду церий-лютеций. С сернокислыми солями калия, натрия и NH_4 сульфаты РЗМ образуют двойные соли типа $M[R(SO_4)_2] \cdot xH_2O$. Оксалаты РЗМ типа $R_2(C_2O_4)_3$ имеют малую растворимость в воде и разбавленных минеральных кислотах, что используется для отделения РЗМ от тория.

Производные четырехвалентных РЗМ изучены для празеодима, тербия и особенно хорошо для церия. Производные двухвалентных самария, европия и иттербия являются сильными восстановителями, причем двухвалентное состояние наиболее характерно для европия и наименее для самария.

По отношению к щелочам РЗМ довольно инертны. Вообще нужно сказать, что по химическим свойствам элементов и их соединений подгруппа скандий—иттрий—лантан периодической системы Д. И. Менделеева во многом похожа на подгруппу титана. В самой подгруппе ее средний элемент иттрий по химическим свойствам в общем ближе к лантану, чем к скандию. РЗМ активно взаимодействуют также с большинством металлов периодической системы Д. И. Менделеева. Этот вопрос подробно освещен в главе II.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Экспериментальные данные по физико-химическим свойствам РЗМ расширяются и уточняются по мере освоения новых методов исследования, анализа, разделения и усовершенствования технологии получения индивидуальных РЗМ в чистом виде. Вначале свойства РЗМ определялись на их соединениях, которые были обнаружены в то время.

Основные исследования по физико-химическим константам РЗМ приходятся на последние 15—20 лет.

Имеющиеся в литературе данные о физико-химических константах РЗМ даже таких, как температуры плавления, кипения, полиморфных превращений, из-за недостаточной чистоты исследовавшихся металлов неточны и часто противоречивы. Например, ранее указывалась температура плавления церия, равная 630° [19]. В настоящее время для церия чистотой 99% установлена температура плавления 805°. То же для неодима и иттербия [20]. Раньше считали, что неодим плавится при 840°, теперь установлено 1020°; для иттербия соответственно —1800°, а сейчас —824°. Долгое время встречались разные данные по кристаллическим структурам и полиморфным превращениям РЗМ. Спеддинг и Даан в 1954 г. для лантана, церия, празеодима, неодима и др. чистотой не менее 99% термическим анализом определили температуры полиморфных превращений. Они же в 1956 г. методами измерения электросопротивления и рентгеновского анализа для этих металлов сообщили другие температуры полиморфных превращений, которые оказались выше опубликованных ранее. Ими же в работе 1956 г. было установлено, что церий при температуре выше комнатной сохраняет кубическую гранецентрированную решетку в то время, как раньше считали, что при комнатной температуре церий кристаллизуется в гексагональную, а при повышенных в кубическую структуры [21, 22].

В данной книге сделана попытка обобщить имеющийся в литературе материал и экспериментальные данные о химических и физических свойствах РЗМ, полученные на металлах чистотой 98—99%.

Кристаллические структуры и полиморфизм

Почти все РЗМ (за исключением церия, европия и иттербия), а также скандий и иттрий при комнатной температуре имеют гексагональные плотноупакованные структуры. Данные о кристаллических структурах и параметрах решеток РЗМ даны в табл. 5.

Гшнейднер на основании обзора большого числа работ по исследованию кристаллических структур РЗМ сообщает о том, что для РЗМ существуют три различных вида плотноупакованных гексагональных структур (рис. 4).

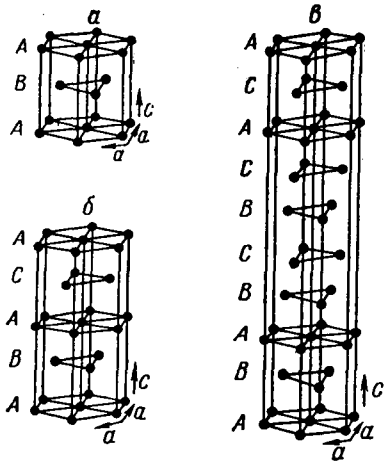


Рис. 4. Различные виды плотноупакованных гексагональных структур РЗМ:

а — нормальная гексагональная структура типа Mg (A3); *б* — гексагональная структура с удвоенной осью *с* типа La (A3'); *в* — гексагональная структура типа Sm. A, B, C, — слои элементарной ячейки; A — слой следующей элементарной ячейки.

Эти решетки отличаются друг от друга последовательностью расположения слоев элементарных ячеек и отношением c/a. Большинство РЗМ имеет гексагональные решетки обычного типа с отношением осей $c/a = 1{,}6$ (рис. 4, *а*). Лантан, празеодим и неодим имеют гексагональные структуры типа лантана (рис. 4, *б*) с отношением осей $c/a = 3{,}2$, т. е. в 2 раза больше, чем для обычных гексагональных структур. Самарий имеет необычную структуру, вызванную особым типом расположения слоев в кристаллической решетке; если предположить для него гексагональную элементарную ячейку, то ось *с* получается в 4,5 раза больше нормального значения (рис. 4, *в*). Истинной структурой самария является ромбоэдрическая. Европий кристаллизуется в объемноцентрированную, а иттербий в гранецентрированную кубические структуры. Кристаллическая структура прометия неизвестна.

На точность значений параметров решетки существенное влияние оказывает чистота металлов. И так как РЗМ до настоящего времени не получены в абсолютно чистом состоянии, данные по их кристаллическим структурам и параметрам решеток в дальнейшем будут уточняться. Из таблицы кристаллических структур редкоземельных металлов видно, что у гексагональных РЗМ с увеличением порядкового номера происходит уменьшение параметров решетки.

Многие РЗМ в зависимости от температуры и давления могут существовать в различных кристаллических формах, т. е. обладать полиморфизмом.

Таблица 5

Кристаллические структуры и параметры решеток редкоземельных металлов [1, 23, 37]

Элемент	Чистота, %	Температурный интервал существования	Модификация	Тип кристаллическ. структуры *	Параметры		Примечание
					a, Å	c, Å	
Лантан	99,8	до 310	α—La	ГПУ	3,770±0,002	12,159±0,008	β — La обнаруживается при получении металла электролизом
		310—864	β—La	ГЦК	5,304±0,003	—	
		864—920	γ—La	ОЦК	4,26	—	
Церий	99,9	до —130	α—Ce	ГЦК	4,85	—	
		—130—90	β—Ce	ГПУ	3,68	11,92	
		90—730	γ—Ce	ГЦК	5,1612±0,005	—	
		730—804	δ—Ce	ОЦК	4,11	—	
Празеодим	99,9	до 792	α—Pr	ГПУ	3,6725±0,0007	11,8354±0,0012	
		792—935	β—Pr	ОЦК	4,13	—	
Неодим	99,8	до 862	α—Nd	ГПУ	3,6579±0,0003	11,7992±0,0005	
		862—1024	β—Nd	ОЦК	4,13	—	
Самарий	99	до 917	α—Sm	ромбоэдрическая	8,966	α =23°13′	Параметры гексагон. решетки a=3,621+0,007; c=26,25±0,005
		917—1060	β—Sm	ОЦК	4,07	—	
Европий	98—99	—	—	ОЦК	4,5820±0,0004	—	
Гадолиний	99,7	до 1264	α—Gd	ГПУ	3,6360±0,0009	5,7826±0,0006	
		1264—1312	β—Gd	—	—	—	
Тербий	99,9	до 1326	α—Tb	ГПУ	3,6010±0,0003	5,6936±0,0002	
		1326—1364	β—Tb	—	—		
Диспрозий	99,8	—	—	ГПУ	3,5903±0,0001	5,6475±0,0002	
Гольмий	99,4	—	—	ГПУ	3,5773±0,0001	5,6158±0,0002	
Эрбий	99,8	—	—	ГПУ	3,5588±0,0003	5,5874±0,0002	
Тулий	99,9	—	—	ГПУ	3,5375±0,0001	5,5546±0,0004	
Иттербий	99,9	до 794	α—Yb	ГЦК	5,4862±0,0004	—	
		794—824	β—Yb	ОЦК	4,45	—	
Лютеций	99,9	—	—	ГПУ	3,5031±0,0004	5,5509±0,0004	
Скандий	99,6	до 1450	α—Sc	ГПУ	3,3090±0,0001	5,2733±0,0016	
		1450—1530	β—Sc	—	—	—	
Иттрий	99,4	до ≈ 1475	α—Y	ГПУ	3,6474±0,0007	5,7306±0,0008	Значение параметра решетки β — Y получено экстраполяцией рентгеновских данных системы Y—Th
		1475—1509	β—Y	—	4,11±0,02		

* Гексагональная плотноупакованная — ГПУ; гранецентрированная кубическая — ГПК; объемноцентрированная кубическая — ОЦК.

Вопрос о полиморфизме РЗМ является до настоящего времени окончательно не решенным, но имеет большой научный и практический интерес, так как существенным образом влияет на свойства металлов. Наиболее надежно установлены полиморфные превращения у лантана, церия, празеодима, неодима и иттербия. Наличие полиморфизма у других РЗМ подтверждается не всеми авторами. В некоторых случаях наличие полиморфизма можно объяснить наличием примесей или созданием особых условий испытаний (например, высокое давление). Температура полиморфных превращений лантана не всеми авторами установлена однозначно. По различным данным она изменяется от 260 до 864° [24, 25, 26]. В определении кристаллической структуры церия за последнее время произошли существенные изменения. Несколько лет тому назад считали, что церий, подобно лантану, при комнатной температуре кристаллизуется в гексагональную кристаллическую структуру и при температуре 350—400° претерпевает полиморфное превращение. Спеддинг и Даан в 1956 г. обнаружили у церия чистотой 99,99% кубическую гранецентрированную структуру. На образце церия чистотой выше 99%, переданным нами Е. С. Макарову (ГЕОХИ АН СССР), также была определена кубическая структура церия с параметрами $a = 5{,}16$ Å [1].

Для празеодима полиморфное превращение из гексагональной в кубическую решетку установлено при 600—792°, а для неодима 850—860° [6, 26]. Рентгенографическими исследованиями определено, что самарий при комнатной температуре имеет ромбоэдрическую структуру, которая при 917° превращается в объемноцентрированную кубическую [27]. Многие исследователи [28—30] находят полиморфное превращение у гадолиния при 1270°, а у тербия при 1326°. Но высокотемпературные решетки этих металлов не определены.

Недавно появилось сообщение о том, что у металлического иттербия при 798° гранецентрированная кубическая структура переходит в объемноцентрированную [27]. Предполагают полиморфный переход у скандия (1450°) и иттрия. Наличие полиморфных переходов было обнаружено при исследовании систем титан — скандий [31] и иттрий — торий [32] в сплавах, богатых скандием или иттрием (см. гл. II).

Некоторые полиморфные металлы могут обнаруживать нехарактерные для них типы решеток, если они получены электролитическим путем.

Таким образом был получен лантан с гранецентрированной кубической структурой. Полагают, что некоторые из этих кристаллических решеток в действительности соответствуют структурам водородных соединений металлов. Работами последнего времени при охлаждении церия были обнаружены две низкотемпературные модификации, одна из которых имеет гексагональную структуру, а другая — кубическую [29, 33]. Характерно, что у церия превращения в условиях глубокого холода не доходят до конца и у металла наблюдается смесь двух модификаций.

Низкотемпературная модификация церия появляется при температурах, близких к температурам жидкого азота (—178°) и имеет гранецентрированную кубическую решетку с параметром $a = 4{,}85$ Å. Такая же структура наблюдалась для церия при давлении 15 000 *ат*. Как установлено работами Бриджмена, давление оказывает существенное влияние на кристаллические структуры металлов [34]. Для многих РЗМ было проверено влияние высокого давления (от 15 000 до 100 000 *кг/см*^{2}) на изменение электросопротивления и объемного расширения. В результате этих исследований было обнаружено, что для лантана, церия, празеодима, гадолиния,

---

[1] Следует иметь в виду, что окись церия (CeO_2) имеет также кубическую структуру, но с параметрами $a = 5{,}40$—$5{,}42$ Å.

гольмия, диспрозия, эрбия и иттербия наблюдается аномальное поведение в ходе электросопротивления и объемного расширения. Для лантана и церия установлено уменьшение объема с повышением давления, которое для церия достигает 13%. Некоторые авторы объясняют это полиморфными превращениями гексагональных модификаций этих металлов в кубические. Но только для церия была определена кристаллическая структура под давлением выше 7600 *кг/см*^{2} [34]. В бериллиевой бомбе методом рентгенографической съемки под гидростатическим давлением была определена постоянная решетки α-Ce ($a = 4{,}84 \pm 0{,}03$ Å), которая значительно отличалась от постоянной гранецентрированной решетки церия, определенной при комнатной температуре ($a = 5{,}16$ Å). Большое влияние на параметры кристаллических структур и полиморфизм РЗМ оказывают примеси. Даже в очень малых количествах они изменяют температуру превращения. Часто, благодаря наличию примесей, полиморфное превращение происходит в интервале температур. В соответствии с правилом фаз полиморфные превращения являются нонвариантными и, следовательно, должны проходить при постоянной температуре. Наличие температурного интервала превращения всегда свидетельствует о недостаточной чистоте металла.

О влиянии примесей и добавок различных металлов на полиморфизм РЗМ в литературе имеется мало данных. Анализируя известные диаграммы состояния, можно видеть, что ряд металлов, таких как магний, медь, титан, стабилизирует высокотемпературные модификации РЗМ, а углерод, торий и плутоний стабилизируют низкотемпературную модификацию церия.

Отмеченное на железе, марганце и уране правило, по которому элементы, отстоящие в таблице Д. И. Менделеева вправо от полиморфного металла, стабилизируют высокотемпературную модификацию, а расположенные влево — низкотемпературную, в данном случае не наблюдается [35, 36]. В связи с этим растворимость магния и меди больше в β-лантане и церии, чем в α-модификации. Гшнейднер [37] предполагает, что растворимость различных элементов в РЗМ связана с их валентностью. Металлы, имеющие валентность меньше 3, стабилизируют объемноцентрированную модификацию, а больше 3 стабилизируют гранецентрированную модификацию РЗМ. Причем, элементы, имеющие валентность 3, не являются стабилизаторами ни одной из фаз. Исключения из этого правила возможны.

Большое влияние на кристаллическую структуру РЗМ оказывают примеси газов — в особенности кислород и азот. Спеддинг и Даан в своих исследованиях показали, что небольшие количества кислорода и азота в иттербии приводят к образованию гексагональной плотноупакованной структуры (с отношением $c/a = 1{,}6$) при высокой температуре вместо обычной гранецентрированной [38]. Установлено [39], что уже при незначительном содержании водорода и нагревании выше 240° гексагональная решетка лантана переходит в гранецентрированную высокотемпературную модификацию лантана с $a = 5{,}29$Å и вновь не появляется даже при охлаждении до температуры жидкого азота. Вопрос о кристаллических структурах РЗМ в чистейшем виде и о наличии полиморфизма требует дополнительных исследований, в связи с чем разработка методов получения монокристаллов из чистых РЗМ приобретает первостепенное значение.

Плотность

Значения плотности РЗМ определялись двумя методами: расчетная плотность рассчитывалась на основе рентгенографических данных, а фактическая — определялась методом гидростатического взвешивания.

Получены следующие данные о плотности РЗМ ($г/см^3$):

	Расчетная	Фактическая		Расчетная	Фактическая
Лантан	6,162	6,18	Диспрозий	8,565	8,35
Церий	6,768	6,79	Гольмий	8,799	8,65
Празеодим	6,769	6,71	Эрбий	9,058	9,01
Неодим	7,007	6,96	Тулий	9,318	9,20
Самарий	7,536	7,50	Иттербий	6,959	7,02
Европий	5,166	5,30	Лютеций	9,849	9,79
Гадолиний	7,868	7,80	Скандий	2,995	3,00
Тербий	8,253	8,19	Иттрий	4,472	4,50

На основании представленных данных построен график зависимости плотности от порядкового номера элемента (рис. 5). Для большинства

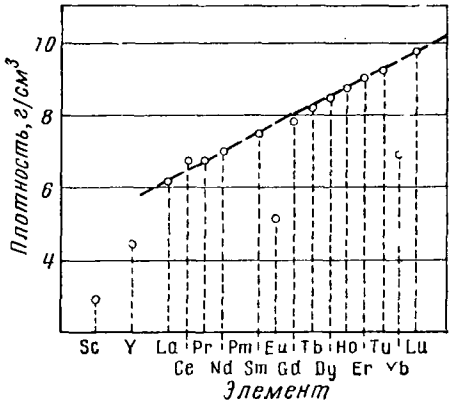


Рис. 5. Изменение плотности РЗМ от порядкового номера

РЗМ в соответствии с лантанидным сжатием значение плотности почти линейно возрастает с увеличением порядкового номера. Однако европий и иттербий имеют относительно низкие значения плотности, не подчиняющиеся общей закономерности. Плотность РЗМ изменяется от 6,18 (лантан) до 9,79 (лютеций) $г/см^3$.

Температуры плавления и полиморфного превращения

Для определения температур плавления РЗМ используются два основных способа: определение начала плавления с помощью оптического пирометра с исчезающей нитью и метод дифференциального термического анализа.

По литературным данным температура плавления лантана, церия, неодима и празеодима определялась дифференциальным термическим анализом с точностью до $\pm 5°$, а температура плавления металлов иттриевой подгруппы, а также иттрия и скандия — оптическим пирометром с точностью $\pm 20°$. По последним данным [40], точность определения температуры плавления РЗМ высокой чистоты с помощью оптического пирометра составляет $\pm 2°$.

Проведение дифференциального термического анализа РЗМ представляет ряд экспериментальных трудностей, главными из которых являются недостаточная чистота исходных металлов и трудности, связанные с применением танталовых тиглей и колпачков для термопар. Кроме того, на-

грев необходимо вести в вакууме или в инертном газе. Высокая температура плавления иттрия и скандия требует изыскания высокотемпературных термопар и применения нагревателей, допускающих подъем температуры до 1600—1700°.

В лаборатории редких металлов и сплавов Института металлургии им. А. А. Байкова в 1958 г. была сконструирована и пущена в эксплуатацию установка для дифференциального термического микроанализа

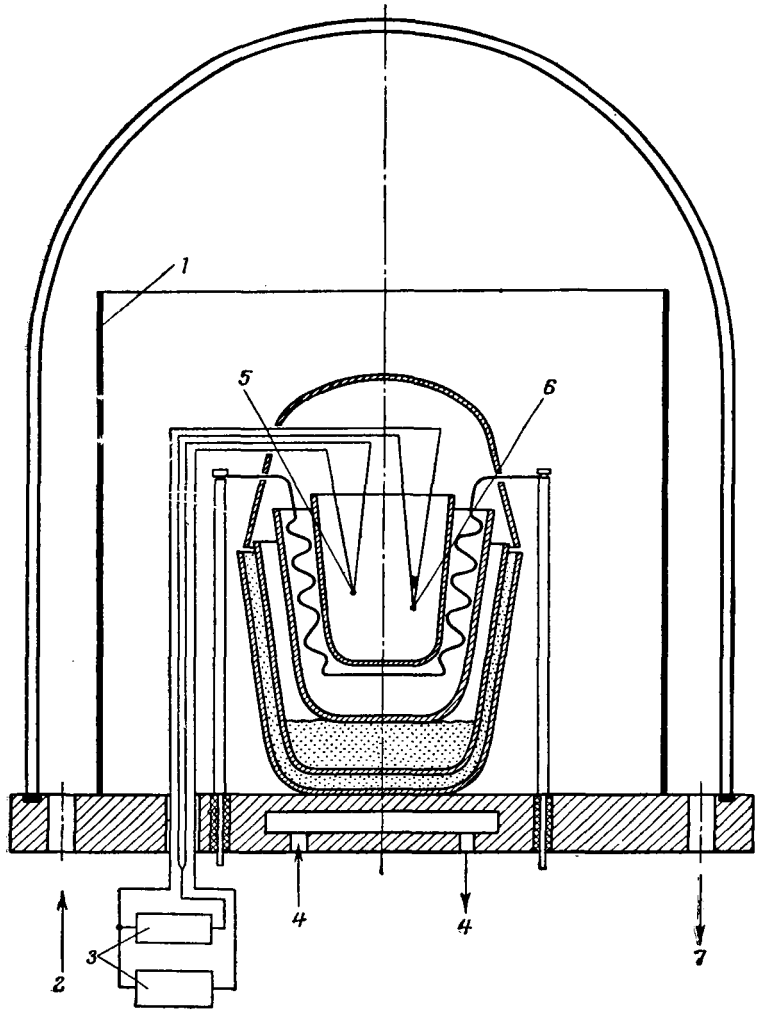


Рис. 6. Схема установки для дифференциального термического анализа микрообразцов:

1 — танталовый экран; *2* — инертный газ; *3* — гальванометры; *4* — вода; *5* — дифференциальная термопара; *6* — рабочая термопара; *7* — к насосу

с записью нагрева и охлаждения в вакууме или инертном газе на образцах весом не более 0,2—0,3 *г*.

На этой установке были определены температуры плавления и полиморфных превращений лантана, церия, неодима, празеодима, самария, тербия, гадолиния, иттербия, скандия и иттрия с точностью до ±7°. Во всех случаях на кривых нагрева и охлаждения были получены четкие термические остановки, а на дифференциальных кривых характерные пики, подтверждающие эти остановки. Принципиальная схема установки приведена на рис. 6.

Основные узлы установки собраны на металлической плите под стеклянным колпаком. Стекло защищено от излучения экраном из танталовой фольги. В плите на вакуумных уплотнениях смонтированы токоподводы и подводы термопар.

Нагрев термопар и образца производится с помощью вольфрамового нагревателя, окружающего тигли из окиси алюминия. Максимальная температура ограничивается температурой, при которой керамика становится электропроводной, в данном случае 1700—1800°. Питание печи осуществляется через автотрансформатор мощностью 10 *ква*. Регулирование напряжения печи производится с помощью мотора Уоррена. Максимальное напряжение при нагреве не превышает 60 *в*, а сила тока в зависимости от сечения вольфрамовой проволоки составляет 15—40 *а*.

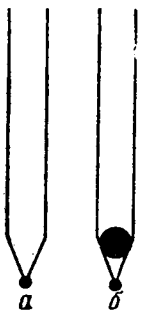


Рис. 7. Схема закрепления образца в термопаре:

а — дифференциальная термопара; *б* — рабочая термопара с микрообразцом

В качестве термопар применяются высокотемпературные вольфрам-рениевые термопары ВР5/ВР20. Эти термопары имеют почти линейную характеристику в интервале температур 800—1800°, а практически могут быть использованы в температурном интервале 400—2500°.

Запись кривых нагрева и охлаждения и дифференциальной кривой производится на пирометре Н. С. Курнакова.

Во время работы навеска весом не более 0,2—0,3 *г* устанавливается между проволочками рабочей термопары в непосредственной близости к горячему спаю. На рис. 7 показана схема закрепления микрообразцов сплавов, подвергающихся термическому анализу, между проволоками термопары. При работе образец обычно находится ближе к спаю термопары и практически замыкает термопару. Наличие образца вблизи горячего спая обеспечивает высокую чувствительность установки при использовании микронавесок, а сам образец практически не влияет на величину э. д. с. термопар, так как э. д. с. между точками *а* и *б* не зависит от наличия образца при условии, если температура в этих точках одинакова. Для того чтобы исключить влияние взаимодействия образца с материалом термопары, в установке применяется высокая скорость нагрева (~300 *град/мин*). Для материалов, разъедающих термопары, записываются только кривые нагрева, а для материалов, практически не взаимодействующих с термопарами (в данном случае РЗМ с вольфрамом и рением имеют широкие области несмешиваемости в жидком и твердом состояниях) — кривые нагрева и охлаждения.

Большим преимуществом установки является возможность записи при нагреве, что исключает влияние переохлаждения, свойственного для записей при охлаждении.

После каждой записи рабочая термопара вблизи горячего спая отрезается для исключения влияния взаимодействия образца с материалом термопары.

Характерная кривая нагрева и охлаждения скандия приведена на рис. 8. Некоторые исследованные нами металлы оказались полиморфными, что подтверждается термическими остановками и пиками на дифференциальных кривых. В работе [41] есть указание о полиморфном превращении иттрия при температуре 1455—1495°. Нами при термическом анализе иттрия (чистота 99,8%) на термограмме отмечалась только одна остановка, соответствующая температуре плавления.

В табл. 6 приведены температуры плавления и полиморфного превращения РЗМ по данным термического анализа, а также теплоты плавления РЗМ.

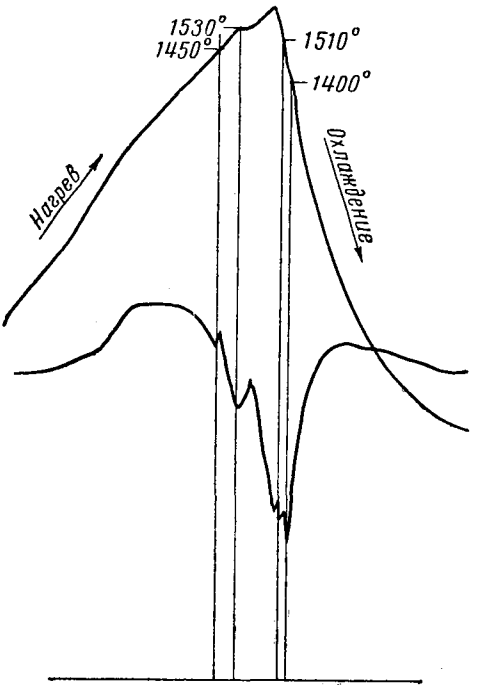


Рис. 8. Термограмма нагрева скандия: 1530° — точка плавления; 1450° — полиморфное превращение

Таблица 6

Температуры плавления, полиморфного превращения и теплоты плавления редкоземельных металлов

Элемент	Температура плавления, °С	Теплота плавления — ΔH, *ккал/моль*	Температура полиморфного превращения, °С	Теплота полиморфного превращения — ΔH, *ккал/моль*
Лантан	920±5	1,6	α→β 310±5	0,095
			β→γ 864	0,76
Церий	804±5	1,238±0,004	α→β—130±5	0,88±0,04
			β→γ 90±5	0,065
			γ→δ 730	0,700±0,008
Празеодим . . .	935±5	1,650	α→β 792	0,760
Неодим	1024±5	1,705±0,019	α→β 862	0,713±0,015
Самарий	1060±5	2,061±0,015	α→β 917	0,744±0,036
Европий	826±10	2,0	—	—
Гадолиний . . .	1312±5	2,1	α→β 1264	1,03
Тербий	1364±5	2,2	α→β 1326	1,06
Диспрозий . . .	1407±5	3,8	—	—
Гольмий	1461±5	4,1	—	—
Эрбий	1497±5	4,1	—	—
Тулий	1545±5	4,3	—	—
Иттербий	824±5	4,5	α→β 794	0,72
Лютеций	1652±5	4,5	—	—
Скандий	1530±5	4,2	α→β 1450	—
Иттрий	1509±5	4,2	~1475	—

Зависимость температуры плавления РЗМ от их порядкового номера изображена графически на рис. 9.

Наблюдается почти линейная зависимость температуры плавления от порядкового номера для цериевой и иттриевой подгрупп РЗМ. Исключениями являются европий и иттербий, имеющие наиболее низкие температуры плавления.

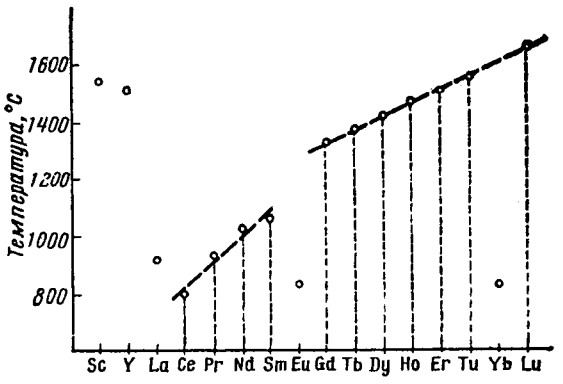


Рис. 9. Зависимость температуры плавления РЗМ от порядкового номера

Как видно из данных таблицы, температуры плавления РЗМ повышаются от церия (800°) до лютеция (1652°). Наиболее легкоплавкими металлами являются церий, европий и иттербий, а тугоплавкими тулий, лютеций, скандий и иттрий.

Мы пытались установить связь между температурой плавления и температурой полиморфного превращения РЗМ. Однако это сделать не удалось, так как по мере увеличения чистоты, по имеющимся в литературе сведениям, изменение идет в сторону повышения температуры полиморфного превращения [18, 23, 41].

Температуры полиморфных превращений могут быть также определены по зависимости электросопротивления от температуры [42].

Теплоты плавления и полиморфного превращения для редкоземельных металлов, приведенные в табл. 6, определены расчетным путем Штуллем и Зинке [23, 43] по методике, принятой для других металлов.

Давление пара, температуры кипения и теплоты испарения

Методы определения давления пара, температуры кипения и теплот испарения РЗМ подробно описаны в работах [44, 45]. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 7.

Анализируя данные по давлению паров РЗМ, можно отметить, что наиболее летучими являются иттербий, европий, самарий и тулий. Наименее летучими — лантан и церий. Наименьшей температурой кипения обладает иттербий, наибольшей лантан и церий.

Для РЗМ нет определенной зависимости температуры кипения от порядкового номера металла. Наблюдается только некоторая общая тенденция к снижению температуры кипения с увеличением порядкового номера РЗМ.

Таблица 7

Давление паров, температуры кипения и теплоты испарения редкоземельных металлов [18, 23, 40, 46]

Элемент	Давление паров $\log p$ мм рт. ст. $= -\frac{A}{T} + B$		Температура кипения, °С	Теплота испарения[1] ΔH_S, ккал/моль	Интервал температур, °С	Теплота испарения[2] ΔH_V, ккал/моль
	A	B				
Лантан . . .	20511±203	8,364±113	3470	96	1367—1744	93,8±0,9
Церий	20304±81	8,306±45	3470	95	1338—1765	92,9±0,4
Празеодим . .	17188±243	8,098±156	3017	79	1150—1420	79,5±1,1
Неодим . . .	15450	7,32	3210	69	1075	70,6±2,0
Самарий . . .	—	—	1670	46	538	48,6±0,8*
Европий . . .	8982±16	8,160±27	1430	42	460—630	41,1±0,1*
Гадолиний . .	—	—	2800	72	1275	77,5±3,1*
Тербий	—	—	2480	70	—	—
Диспрозий . .	14920	8,62	2330	69,8	942	68,2±0,9*
Гольмий . . .	—	—	2490	69	—	—
Эрбий	14146±469	6,625±0,315	3500	73,6	1100—1300	64,7±2,5*
Тулий	12552±45	9,176±46	1720	58,4	535—9 0	57,4±0,2*
Иттербий . . .	—	—	1320	41,5	394	39,5±1,1*
Лютеций . . .	—	—	3000	77	—	—
Скандий . . .	17180	8,298	3000	80,8	1232—1475	78,6±0,7*
Иттрий	17500	8,91	2630	82,6	1360—1600	80

[1] Значения ΔH_S при 25° приведены по ранее опубликованным данным.
[2] Значения ΔH_V определены экспериментально.
* Теплота сублимации.

Тепловое расширение

Коэффициенты теплового расширения были определены дилатометрическим и рентгеновским методами исследования. Измерения проводились в интервале температур от —173 до 1000°. Основные исследования были сделаны Тромбом [47, 48], Барсоном, Спеддингом [49, 50], Е. М. Савицким и А. И. Дашковским [51]. Средние значения коэффициентов теплового расширения для РЗМ даны в табл. 8.

На основании полученных данных установлены общие закономерности увеличения коэффициента теплового расширения с повышением температуры. Исключением является европий, коэффициент теплового расширения которого уменьшается с увеличением температуры. Отмечено, что более легкие РЗМ (лантан, церий, празеодим и неодим) имеют более низкие значения коэффициента теплового расширения, чем РЗМ иттриевой подгруппы, а также скандий и иттрий. Европий и иттербий имеют наиболее высокие значения, приближающиеся к значениям для щелочноземельных металлов. Рентгеновские исследования [52] при температурах до 850° показали, что, как правило, расширение металлов с гексагональной структурой происходит неравномерно. Коэффициент теплового расширения по оси *c* в 2 раза выше, чем по оси *a*. Для всех полиморфных металлов лантана, церия, празеодима и неодима происходит резкое снижение коэффициента расширения при температурах полиморфного превращения. У гадолиния и диспрозия при температурах магнитного превращения (ниже точки Кюри) наблюдается интересная особенность — расширения по оси *c* почти не происходит. У гадолиния, диспрозия и тербия коэффициент

Таблица 8

Коэффициенты термического расширения редкоземельных металлов [47—52]

Элемент	Коэффициент линейного расширения, 10^6 *град*$^{-1}$		
	При 25°	Среднее значение	Интервал температур, °С
α-Лантан	4,9±0,1	5,2	От —173 до +310
β-Лантан	—	9,6	От +325 до +775
α-Церий	8,5	7,1	От + 25 до +725
α-Празеодим	4,8±0,6	6,5	От —173 до +800
Неодим	6,7±0,3	8,6	От —173 до +850
Европий	—	26±4	От —200 до +780
Гадолиний	6,4±0,3	9,7	От + 25 до +950
Тербий	7,0±0,3	11,8	От + 25 до +950
Диспрозий	8,6±0,9	11,8	От — 96 до +1000
Эрбий	9,2±0,3	12,0	От —178 до +950
Иттербий	25,0	29,9	От + 25 до +700

Примечание: средние значения коэффициента линейного расширения для α-церия и α-празеодима приведены в предположении, что в указанном интервале температур, по мнению авторов работ [49], отсутствуют полиморфные превращения.

термического расширения вблизи точек Кюри (+17 —95°) имеет отрицательное значение. Большинство примесей в РЗМ увеличивает коэффициент термического расширения. Тромб показал, что углерод мало влияет на коэффициент термического расширения РЗМ [12]. Но при исследовании сплавов лантан-иттрий при температурах 100—600° отмечено понижение коэффициента термического расширения при небольших добавках одного металла к другому.

Электрические свойства

Электрические свойства РЗМ исследовались многими авторами [22, 33, 53, 59].

Исследования проводились при температурах от 0,08 до 1163° К при обычных и высоких давлениях. Среди редкоземельных металлов нет хороших проводников электричества (табл. 9).

Удельное электросопротивление РЗМ в 40—70 раз больше, чем у меди и в 25—50 раз выше, чем у алюминия. Наименьшим электросопротивлением при комнатной температуре обладает иттербий, а наивысшим гадолиний. Не удается установить связь между удельным электросопротивлением и порядковым номером РЗМ. Можно только отметить, что удельное электросопротивление металлов иттриевой подгруппы несколько выше, чем у цериевой.

Изучение удельного электросопротивления в зависимости от температуры позволило обнаружить некоторые особенные свойства РЗМ: сверхпроводимость лантана, аномалии в проводимости церия в области его превращений, особенности в проводимости элементов иттриевой группы (гадолиний, тербий, диспрозий и др.), обладающих ферромагнитными свойствами. Для РЗМ наблюдается обычное явление увеличения электросопротивления с повышением температуры. При очень низких температурах (в области абсолютного нуля) лантан обладает сверхпроводимостью.

Таблица 9

Удельное электросопротивление и температурный коэффициент электросопротивления редкоземельных металлов [23, 54]

Элемент	Удельное электросопротивление ρ, *ом·см* 10^6	Температура, °C	Температурный коэффициент электросопротивления α, 10^3 *град*$^{-1}$
α-Лантан	56,8	25	2,18*
β-Лантан	98	560	—
γ-Лантан	126	890	—
α-Церий	34	—249	—
γ-Церий	75,3	25	0,87
δ-Церий	123	770	—
α-Празеодим	68,0	25	1,71
β-Празеодим	132	820	—
α-Неодим	64,3	25	1,64
β-Неодим	137	890	—
α-Самарий	88	25	1,48
Европий	81,3	25	4,80**
α-Гадолиний	140,5	25	1,76
α-Тербий	135,5	18	0,91
Диспрозий	56	25	1,19
Гольмий	87	25	1,71
Эрбий	107	25	2,01
Тулий	79	25	1,95
α-Иттербий	27,0	25	1,30**
Лютеций	79	25	1,4
α-Скандий	66,3	26	—
α-Иттрий	64,9	25	—

* Значение дано по данным работы [54].
** Значение α взято при 25°.

Сверхпроводимость лантана обнаружена и подробно исследована в ряде работ [55—60]. На графике зависимости удельного электросопротивления лантана от температуры обнаруживается резкое падение электросопротивления при 4,5° K (рис. 10). Температура перехода изменяется в пределах от 4,2 до 5,8° K и зависит от метода измерения, чистоты металла и его предварительной термообработки.

Явление сверхпроводимости не было обнаружено у церия, празеодима, неодима, иттербия и скандия [61—63]. Другие РЗМ в этом отношении еще недостаточно исследованы.

Влияние давления на электросопротивление РЗМ исследовал Бриджмен и обнаружил, что некоторые аномалии наблюдаются у многих РЗМ за исключением самария [33].

У церия происходит сильное изменение электросопротивления, которое связано с его низкотемпературным полиморфизмом. Иттербий же отличается очень высоким коэффициентом электросопротивления при изменении давления и Бриджмен предполагает, что он может при высоких давлениях обладать полиморфным превращением подобным $\gamma \rightarrow \alpha$ в церии.

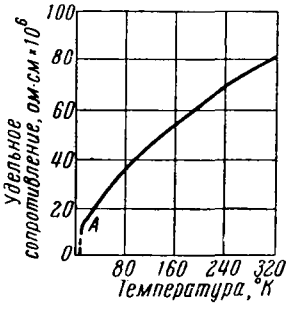


Рис. 10. Зависимость удельного электросопротивления лантана от температуры:

А — переход в сверхпроводящее состояние

Теплоемкость и теплопроводность

По теплоемкости РЗМ опубликовано много работ. Заслуживают внимания работы Спеддинга и Гшнейднера [18, 10], которые исследовали большинство РЗМ. Лантан [67], церий [68], празеодим, неодим, иттербий [69], самарий [70], гадолиний [71], тербий [72], диспрозий, гольмий, эрбий [73, 74] изучались другими авторами.

Особый интерес представляет рассмотрение влияния структурных, магнитных и электрических превращений на зависимость теплоемкости от

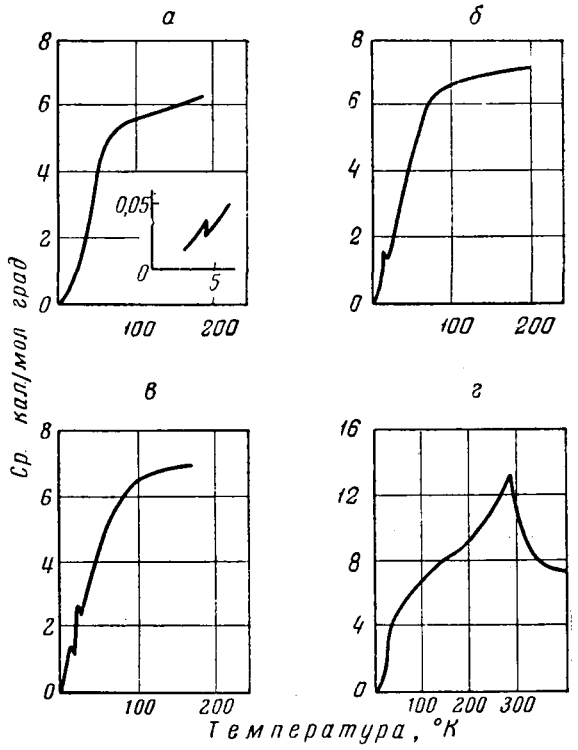


Рис. 11. Зависимость теплоемкости РЗМ от температуры:
а — лантан; *б* — церий; *в* — неодим; *г* — гадолиний

температуры. Поэтому большинство РЗМ исследованы в широком интервале температур: от температуры жидкого гелия (4,2° К) до температур плавления. При низких температурах исследованы почти все РЗМ. Для многих редкоземельных металлов наблюдается аномальное поведение теплоемкости в зависимости от температуры (рис. 11).

При температуре перехода лантана в сверхпроводящее состояние наблюдается резкое изменение теплоемкости. В интервале сверхпроводящего состояния 1,6—6,5° К теплоемкость лантана равна $24{,}1 \cdot 10^{-4}$ *кал/моль · град*. Для церия наблюдаются пики, связанные с низкотемпературными полиморфными превращениями. Пики, наблюдающиеся на кривых теплоемкости празеодима и неодима, связаны с расщеплением $4f$ электронных уровней в этих металлах. Наблюдающийся отчетливый максимум при 13,6° К и характерный ход кривой с максимумом при 105° К для самария не имеют достоверного объяснения. Влияние магнитных превращений на теплоемкость РЗМ хорошо видно на примере гадолиния, тербия, диспро-

Таблица 10

Теплоемкость редкоземельных металлов [23]

Элемент	Теплоемкость, *кал/моль·град*			
	A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$	Температурный интервал, °С
α-Лантан	6,27	2,6	—	0—310
β-Лантан	6,45	3,0	—	310—864
γ-Лантан	10,3	—	—	864—920
α-Церий	6,37	2,95	1,19	0—730
γ-Церий	9,05	—	—	730—804
α-Празеодим	6,38	2,86	2,19	0—792
β-Празеодим	9,19	—	—	792—935
α-Неодим	6,52	2,49	3,26	0—862
β-Неодим	10,65	—	—	862—1024
α-Самарий	11,80	0,955	*	0—917
β-Самарий	11,02	—	—	917—1060
Европий	6,20	4,0	—	0—826
α-Гадолиний	6,63	2,3	—	30—1264
β-Гадолиний	10,30	—	—	1264—1312
α-Тербий	6,70	2,3	—	0—1326
β-Тербий	10,30	—	—	1326—1364
Диспрозий	6,72	2,2	—	0—1380
Гольмий	6,45	2,2	—	0—1500
Эрбий	6,66	2,2	—	0—1525
Тулий	6,50	2,1	—	0—1600
α-Иттербий	6,32	4,0	—	0—798
β-Иттербий	10,30	—	—	798—824
Лютеций	6,23	2,0	—	0—1675
Скандий	6,00	1,1	—	0—1575
Иттрий	6,13	1,5	—	0—1552

Примечание: теплоемкость определяется по формуле

$$C_p = A + Bt + Ct^2 \ (°C).$$

* Ct^2 для самария заменено выражением $-1{,}51 \cdot 10^3 \ (t + 273{,}2)$.

зия, гольмия и эрбия. Все магнитные превращения в этих металлах являются причиной возникновения пиков и перегибов на кривых теплоемкости.

Результаты исследования теплоемкости РЗМ при температурах выше 0° С представлены в табл. 10. Все металлы исследовались в температурном интервале от 0° до точки плавления. Для церия, неодима, самария, празеодима и иттербия теплоемкость исследовалась до 1100°. Для этих металлов в области высокотемпературной объемноцентрированной модификации и в жидком состоянии имеет место линейная зависимость теплоемкости от температуры. Для церия, празеодима, неодима, самария, скандия и иттрия вычислено значение теплоемкости в жидком состоянии, которые соответственно равны 9,35; 10,27; 11,60; 11,80; 9,00 и 10,50 *кал/мол·град*.

Теплопроводность РЗМ исследована недостаточно полно в связи с тем, что для определения величины теплопроводности требуется большое количество металла. Имеется всего одна работа по теплопроводности РЗМ

[75], в которой представлены данные (теплопроводность при 26—30° С, *кал · см/сек · см*^{2} · °С):

Лантан	0,033±0,003	Гадолиний	0,021±0,002
Церий	0,026±0,003	Диспрозий	0,024±0,002
Празеодим	0,028±0,003	Эрбий	0,023±0,002
Неодим	0,031±0,003	Иттрий	0,035±0,004

Из приведенных данных видно, что РЗМ имеют очень низкое значение теплопроводности по сравнению с другими металлами. Наличие такой низкой теплопроводности может вызывать местный перегрев поверхности образцов при определении некоторых физических свойств, в частности теплоемкости.

Магнитные свойства

Изучение магнитных свойств РЗМ представляет большой теоретический и практический интерес.

Среди этой группы переходных металлов имеются диа-, пара- и ферромагнитные вещества. Кроме того, для некоторых из них наблюдается также антиферромагнетизм при низких температурах. Наиболее полно в настоящее время изучены магнитные свойства металлов цериевой подгруппы. Иттриевая подгруппа изучена еще недостаточно, хотя в последнее время стали появляться работы и по этой подгруппе. Кроме того, сейчас стали опубликовываться первые исследования по магнитным свойствам монокристаллов РЗМ. Магнитные свойства РЗМ, как уже указывалось, зависят от их электронного строения. Электронная конфигурация РЗМ может быть представлена в следующем виде:

$$4f^{0-14}5s^2 5p^6 5d^{0-1}6s^2.$$

Недостроенная $4f$-оболочка является одной из предпосылок для наличия пара- или ферромагнетизма. Однако одного этого условия для ферромагнетизма недостаточно. Вторым условием является определенная величина отношения расстояния ближайших атомов к диаметру оболочки с нескомпенсированными спинами; эта величина должна быть больше 1,5. При этом условии возникает специфическое обменное взаимодействие. Ферромагнетизм имеет место при положительном и относительно большом значении энергии обменного взаимодействия A. Кривая $A = f\left(\frac{a}{r}\right)$, полученная теоретически (рис. 12), показывает, что ряд РЗМ должен иметь ферромагнитную точку Кюри. Это подтверждается и опытом: редкоземельные металлы от европия до эрбия имеют ферромагнитное превращение.

Интересной особенностью РЗМ является то, что эффективный момент металла почти точно соответствует эффективному моменту трехвалентных ионов (рис. 13). Это объясняется тем, что $4f$-электроны, являющиеся носителями магнитного момента, находятся в глубоком слое и не испытывают поэтому влияния со стороны валентных электронов. Исключение из этого представляют только европий и иттербий, которые являются двухвалентными.

Редкоземельные металлы за исключением скандия, иттрия, лантана, иттербия и лютеция имеют высокие значения парамагнитной восприимчивости по сравнению с обычными металлами. По некоторым данным считают, что лантан и лютеций являются диамагнитными. Кроме того, следует подчеркнуть, что РЗМ в парамагнитном состоянии подчиняются закону Кюри—Вейса только в ограниченном температурном интервале. Значения парамагнитной восприимчивости на 1—2 порядка по своей величине отличаются для цериевой и иттриевой подгруппы. Однако внутри подгрупп за-

кономерность изменения свойств для них идентична. То есть восприимчивость сначала увеличивается, достигая максимума, а затем резко падает.

При низких температурах γ-церий, α-неодим, α-самарий, α-тербий, диспрозий, гольмий, эрбий и тулий имеют антиферромагнитную точку Нееля. Структура магнитных свойств некоторых монокристаллов этих элементов изучена в работе [76] нейтронографическим методом.

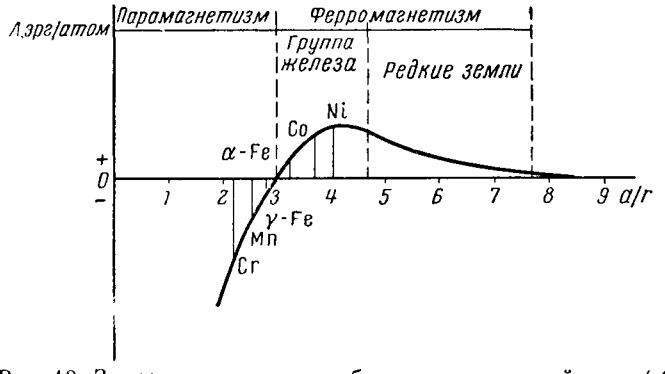


Рис. 12. Зависимость энергии обменного взаимодействия (A) от отношения междуатомного расстояния к радиусу незаполненной электронной оболочки [124]

Часть металлов иттриевой подгруппы — гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий и эрбий, а также и европий обладают ферромагнетизмом. Из этих металлов только гадолиний имеет ферромагнитную точку Кюри при комнатной температуре (17,1° С), остальные же металлы имеют точку Кюри ниже комнатной температуры. В табл. 11 представлены сводные данные

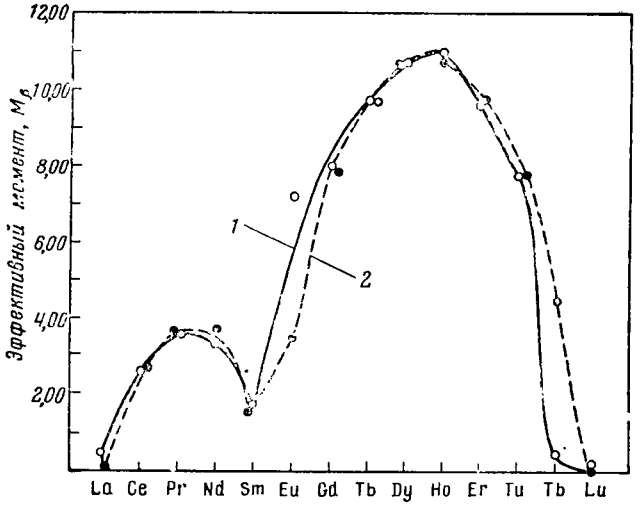


Рис. 13 Зависимость эффективного магнитного момента РЗМ от порядкового номера:

1 — измеренный; *2* — вычисленный для трехвалентного иона

магнитных свойств РЗМ, иттрия и скандия по различным литературным источникам. Большинство исследователей считает, что лантан является слабым парамагнетиком. Магнитные свойства лантана были изучены Боммером [77], а позднее Локком [78]. Восприимчивость лантана мало зависит от температуры. Магнитным свойствам церия посвящено большое количество работ [23]. Кривая $\varkappa = f(T)$ характеризует в основном парамагнитное

Таблица 11

Магнитные свойства редкоземельных металлов, иттрия и скандия [23]

Элемент	Магнитная восприимчивость при 25° $\varkappa_{ат} \cdot 10^{-6}$ э. м. е./моль	Константы в уравнении Кюри—Вейса $\varkappa_g = c/(T-\theta)$			Эффективный момент, μ_B		Характерные точки	
		c, 10^{-4} э. м. е. °К/г	θ, °К	Интервал температур, °С	Теоретический (для валентности 3)	Измеренный	Кюри, °С (магнитное превращение)	Нееля, °С (антиферромагнитное превращение)
α-Лантан	101	—	—	—	0,00	0,49	Нет	Нет
γ-Церий	2430[1]	55,3[2]	—46[3]	—165+27	2,56	2,51	—	—260,5
α-Празеодим	5320	119,8[4]	—21	—195+230	3,62	3,56	Нет	Нет
α-Неодим	5650	94,7[5]	—4,3	—240+27	3,68	3,3	—	—265,5
α-Самарий	1275±25		см.[6]		1,60±5	1,74±2	—	—258,2
Европий	33100	414	+108	—150+20	3,4±5	7,12	—165	—
α-Гадолиний	356000[7]	476	+302	+145+350	7,94	7,95	+17±1	—
α-Тербий	193000	739	+237	—36+102	9,72	9,7	—36±2	—43
Диспрозий	99800	867	+157	—120+25	10,6	10,64	—168	—94,7
Гольмий	70200	911	+87	—135+25	10,6	10,89	—253	—140±2
Эрбий	44100	667	+40	—78+18	9,6	9,5	—253	—189
Тулий	26100	430	+20	—220+25	7,6	7,62	—	—223±1
α-Иттербий	71	—	—	—	4,5	0,41	Нет	Нет
Лютеций	17,9	—	—	—	0,00	0,21	»	»
α-Скандий	8,08	—	—	—	0,00	0,14	»	»
Иттрий	191	—	—	—	0,00	0,67	»	»

[1] Величина получена при первом охлаждении до —270°, после сотого охлаждения она была равна $2495 \cdot 10^{-6}$.

[2] Магнитные свойства были измерены до 785°, выше 20° церий не подчиняется закону Кюри — Вейса.

[3] Величина получена при первом охлаждении до —270°, после сотого охлаждения она была равна —38.

[4] Выше 230° празеодим и неодим не подчиняются закону Кюри — Вейса.

[5] Локк [78] нашел добавочную постоянную ($5{,}0 \cdot 10^{-6}$ э. м. е./г), которую следует прибавить к выражению $c/T - \theta$, чтобы описать ход кривой магнитной восприимчивости.

[6] Самарий в интервале между —270 и 28° не подчиняется закону Кюри — Вейса [78].

[7] Экстраполировано от 145 к 50°.

вещество, однако, значения парамагнитной восприимчивости сильно чувствительны к содержанию примесей, особенно железа, магния и кальция. Церий не имеет антиферромагнитной точки Нееля, так как исследования показали, что при 4,2° К в нем не наблюдается магнитного упорядочения [79]. Празеодим имеет интересные магнитные свойства [78, 80]. Закон Кюри — Вейса выполняется только в температурном интервале —196 + + 230°. Выше и ниже этих температур имеются отклонения от классического закона. Эффективный момент празеодима по данным [81] равен $3{,}56\mu_B$, а ионный момент Pr^{+++} составляет $3{,}62\mu_B$. Празеодим не имеет ни ферромагнитного, ни антиферромагнитного превращения.

Неодим, так же как и празеодим, подчиняется закону Кюри — Вейса только в определенном температурном интервале [82], однако, в отличие от празеодима, он имеет при 7,7 °К антиферромагнитную точку Нееля [78]. Измерения магнитной восприимчивости в интервале температур 20,4—300 °К [83] показали, что выше 145 °К неодим подчиняется закону Кюри — Вейса, имея парамагнитную точку Кюри при —16 °К и эффективный момент $3{,}68\mu_B$. Вблизи 145° кривая $\frac{1}{\varkappa} = \varphi(T)$ меняет

свой наклон, а в интервале 145—31,5° К металл снова подчиняется закону Кюри — Вейса, причем парамагнитная точка лежит при 1° К, а эффективный момент равен 3,35 μ. При 20,4° К имеется аномалия магнитных (не выполняется закон Кюри — Вейса, восприимчивость зависит от напряженности поля) и электрических свойств.

По магнитным свойствам самария и европия имеется недостаточное количество данных. Изучение магнитной восприимчивости самария [78] показало, что в интервале от 1,5 до 300° К самарий не подчиняется закону Кюри — Вейса. Кривая $\frac{1}{\varkappa} = \varphi(T)$ имеет максимум при 15° К и перегиб при 105° К. Ниже 7° К магнитная восприимчивость снова увеличивается. Измеренный магнитный момент самария равен 1,74 ± 0,02 μ_B. Ниже 15° К металл становится антиферромагнитным.

Магнитные свойства европия [84], а также и иттербия представляют интерес в том отношении, что магнитный момент, вычисленный из измеренной восприимчивости металлов, значительно отличается от значения момента, найденного для соответствующих трехзарядных ионов (табл. 11), и ближе подходит к моментам, характерным для двухвалентного состояния. Это согласуется с аномальными атомными объемами европия и иттербия.

Очень интересными магнитными свойствами обладает металлический гадолиний, так как он имеет по сравнению с другими редкоземельными металлами самую высокую точку Кюри, которая по последним данным равна 17,1°С. В парамагнитной области гадолиний подчиняется закону Кюри — Вейса. Магнитный момент металла близок к магнитному моменту его трехвалентного иона (табл. 11).

Ферромагнетизм гадолиния был впервые обнаружен Урбаном, Вейсом и Тромбом [85]. Авторы изучили магнитные свойства металла, содержащего различное количество железа. По этим данным точка Кюри равна 16±2°С, а удельное намагничивание составляет величину 253,5 ед. CGS, что значительно больше удельного намагничивания железа в тех же условиях (221 ед. CGS).

В последние годы магнитные свойства гадолиния были исследованы на металле более высокой чистоты. Спеддинг и сотрудники [86, 87] уточнили точку Кюри и получили значение — 17,1°С. Было также установлено, что в интервале температур 20—250° К момент насыщения гадолиния подчиняется закону $T^3/_2$, а не закону T^2, как было ранее установлено Тромбом. Интерес представляет тот факт, что гадолиний следует этому закону почти по всему ферромагнитному интервалу, тогда как другие ферромагнетики подчиняются этому закону только в узкой температурной области. При экстраполяции этих данных при абсолютном нуле эффективный момент равен 7,12μ_B, что на 2% выше, чем можно было бы предположить, учитывая только спины 4*f*-электронов. Влияние давления на точку Кюри было изучено в работе Патрика [88], который обнаружил, что в области давлений от 0 до 8000 *ат* каждые 1000 *ат* понижают точку Кюри на 1,2±0,05°. Авторами настоящей монографии была снята кривая намагничивания $4\pi I_s = f(H)$ гадолиния при комнатной температуре и при температуре жидкого азота на баллистической установке в поле до 10 000 *э*. Полученные результаты (рис. 14) показывают, что гадолиний насыщается почти полностью в слабых полях и имеет магнитное насыщение более высокое, чем чистое железо. Следует отметить, что гадолиний имеет кривую гистерезиса, характерную для магнитомягких материалов, причем остаточная индукция составляет всего несколько процентов от величины магнитного насыщения.

Детальное исследование магнитных свойств гадолиния было проведено в МГУ проф. К. П. Беловым с сотрудниками на приготовленных нами литых образцах.

Измерены температурные зависимости намагниченности, магнитострикции, модуля упругости и внутреннего трения диспрозия и гадолиния. Для диспрозия в области перехода ферромагнетизм-антиферромагнетизм ($\Theta_1 = 85 \div 88°$ K) обнаружены большие аномалии модуля упругости и внутреннего трения, на которые сильное влияние оказывает магнитное поле. В этой же области температур диспрозий имеет очень большую магнитострикцию ($\lambda_{\parallel} \sim 1000 \cdot 10^{-6}$), которая носит анизотропный характер ($\lambda_{\parallel}$ и $\lambda_{\perp}$ имеют различные знаки). Установлено, что в отличие от перехода антиферромагнетизм-парамагнетизм ($\Theta_2 = 178°$ K) переход при 88° K связан с изменением характера магнитного взаимодействия магнитных подрешеток диспрозия.

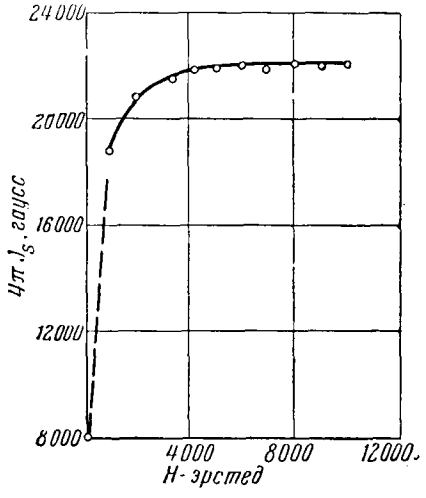


Рис. 14. Кривая намагничивания гадолиния при —196°

Для гадолиния вблизи температуры 210° K наблюдается максимум намагниченности в слабых полях, минимум коэрцитивной силы и остаточной намагниченности. На эту же температуру приходится нулевое значение магнитострикции. Вблизи точки Кюри наблюдается аномальное магнитное поведение гадолиния (по сравнению с никелем и железом).

Беловым К. П. высказывается предположение, что в указанном интервале температур гадолиний находится «частично» в антиферромагнитном состоянии.

По магнитным свойствам тербия имеется ряд работ [89—91], Клемм и Боммер [91] первые исследовали тербий и сообщили, что в парамагнитной области он подчиняется закону Кюри — Вейса: $\varkappa_{ат} = 10{,}1(T - 205)$. При комнатной температуре атомная восприимчивость ($\varkappa_{ат}$) равна $115 \cdot 10^{-3}$. Последние исследования [90], проведенные на металле высокой чистоты в температурном интервале 4—375° K, показали (табл. 11), что тербий имеет пара-, антиферро- и ферромагнитную области. Парамагнитная точка Кюри лежит при 237° K. В температурном интервале 218—230° K тербий обладает слабым антиферромагнетизмом, который постепенно переходит в ферромагнетизм в полях свыше 200 *э*. Ниже 218° K тербий ферромагнитен. Кроме того, было установлено, что значения магнитного момента, подсчитанного по результатам измерения магнитной восприимчивости и по экстраполяции данных ферромагнитного момента, хорошо согласуются со значениями, подсчитанными для свободного иона.

Диспрозий имеет очень необычные магнитные свойства [92]. Он является парамагнитным выше 175° K с антиферромагнитной точкой Нееля при этой температуре, а при 85° K диспрозий становится ферромагнетиком. По данным Тромба [93, 94] диспрозий в парамагнитной области подчиняется закону Кюри — Вейса только в интервале температур 250—750° K. В интервале температур 179—250° K имеются отклонения от этого закона. Интересные данные были получены при изучении магнитных свойств монокристаллов диспрозия [95]. Измерение свойств по различным кристаллографическим направлениям показало, что выше точки Нееля элементарные магнитные моменты располагаются перпендикулярно оси C_0. В интервале температур 178,5—85° K расположение магнитных моментов характерно для антиферромагнитного, а ниже 85° K — для ферромагнитного веществ. Измерения в полях, параллельных и перпендикулярных оси C_0, показали магнитную анизотропию при всех температурах. Ниже 110° K магнитная

анизотропия наблюдается также в плоскости базиса. Направлением легкого намагничивания является ось C_0. Было также установлено, что изменение момента насыщения происходит пропорционально квадрату температуры. Нейтроноскопические исследования монокристалла диспрозия показали, что антиферромагнитную структуру диспрозия можно представить в виде спирали.

Магнитные свойства гольмия были изучены Боммером [96] в интервале температур 90—515° К. По этим данным была установлена парамагнитная точка Кюри, равная 87° К, и было найдено, что выше 195° К восприимчивость гольмия подчиняется закону Кюри — Вейса, однако ниже 195° К имеется заметное отклонение от этой зависимости. Более поздние работы [97, 98] показали, что гольмий имеет антиферромагнитную точку Нееля при 133° К, ниже 115° начинается переход к ферромагнитному состоянию и металл становится ферромагнитным ниже 20° К.

Магнитные свойства эрбия были изучены в ряде работ [91, 99]. По последним данным, полученным на материале наибольшей чистоты, эрбий парамагнитен выше 78° К, антиферромагнитен в интервале 78—20° К и ниже 20° К — ферромагнитен. Эти данные подтверждаются также на основании нейтроноскопических исследований [100].

Тулий, в отличие от других металлов иттриевой подгруппы, не имеет, по-видимому, ферромагнитного превращения. Он парамагнитен выше 51° К и антиферромагнитен ниже этой температуры [91, 98, 101, 102]. Парамагнитная точка Кюри лежит при 20° К. По более ранним данным Клемма и Боммера эта температура равна 10° К, а по расчетам Нееля — 22° К. Эффективный момент, равный $7{,}6\mu_B$, хорошо согласуется с расчетными данными. Недавно [103] было установлено, что в районе 20,4—4,2° К в металлическом тулии имеется какое-то дополнительное превращение, т. е. имеется некоторая тенденция к ферромагнетизму.

Металлический иттербий, так же как и европий, представляет интерес в том отношении, что его магнитный момент значительно отличается от теоретического момента для трехвалентного иона (табл. 11). Локк [62] при изучении магнитной восприимчивости иттербия в интервале температур 1,3—300° К обнаружил слабый парамагнетизм, возрастающий при понижении температуры и приблизительно подчиняющийся закону Кюри — Вейса. Низкую парамагнитную восприимчивость иттербия Локк объясняет тем, что на 260 атомов иттербия имеется только один неспаренный f-электрон, в то время как все другие находятся в $1s$-состоянии.

По магнитным свойствам лютеция имеется недостаточное количество данных [104]. Кроме того, имеется некоторое разногласие в определении лютеция, как пара- или диамагнетика. В ряду РЗМ лютеций имеет очень низкую атомную восприимчивость ($\varkappa_{ат} = 17{,}9 \cdot 10^{-6}$ при комнатной температуре), что согласуется с заполнением электронами $4f$-оболочки для этого металла.

Иттрий и скандий являются слабыми парамагнетиками по сравнению с другими РЗМ. По их магнитным свойствам имеются только данные Боммера 1939 г. [105] и Тромба 1955 г. [106] (табл. 11). С понижением температур магнитная восприимчивость скандия возрастает в то время, как для иттрия она не зависит от температуры.

Из всех РЗМ наиболее перспективными для практического использования являются ферромагнитные материалы иттриевой подгруппы с наиболее высокой точкой Кюри — особенно гадолиний, тербий и диспрозий.

Большой интерес представляет изучение сплавов этих металлов с основными ферромагнетиками — железом, кобальтом, никелем, так как в этих сплавах происходит повышение точки Кюри. В отношении гадолиния эта работа нами в настоящее время проводится [28].

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В связи с поисками материалов для новой техники и более широким использованием металлов и сплавов с особыми физическими свойствами все больший интерес приобретают РЗМ, иттрий и скандий с целью их использования не только в качестве легирующих добавок, но и в качестве основных компонентов конструкционных материалов. Самым перспективным в этом отношении в настоящее время является иттрий. В соответствии с этим изучение механических свойств РЗМ, скандия и иттрия приобретает первостепенное значение.

Опубликованные в литературе данные по механическим свойствам РЗМ не являются полными. На точность их в сильной мере влияют чистота металлов, применяемая методика эксперимента, исходное состояние (литое, термообработанное) и ориентация кристаллов. Основные работы по механическим свойствам РЗМ скандия и иттрия были приведены Е. М. Савицким, В. Ф. Тереховой [25, 107, 108], Спеддингом и Дааном [109] и Лове [110]. Подробный обзор опубликованных работ по механическим свойствам РЗМ, скандия и иттрия был сделан Симмонсом [111] на симпозиуме по редкоземельным металлам в ноябре 1959 г. в Чикаго (США).

Из механических свойств для большинства РЗМ, скандия и иттрия определены упругие константы, твердость, прочность и пластичность при растяжении и сжатии при различных температурах, а также способность к пластической деформации методами прокатки и истечения.

Упругие свойства

Модуль сдвига, модуль упругости, коэффициент Пуассона и сжимаемость были определены для большинства РЗМ Смитом, Бриджменом, Лове [110]. Смит [112] использовал метод измерения скорости распространения звуковых колебаний, Лове определил модуль упругости по кривым напряжение — деформация. Данные по упругим свойствам РЗМ представлены в табл. 12.

Значение модуля упругости по Лове значительно выше данных Смита.

Таблица 12

Упругие свойства редкоземельных металлов [110 — 112]

Элемент	Модуль упругости E, *кг/мм²*		Модуль сдвига G, *кг/мм²*	Коэффициент Пуассона ν	Сжимаемость $\beta \cdot 10^6$, *см²/кг*
	Данные по [110]	Данные по [112]			
Лантан	3915	7031—7734	1518	0,228	3,24
Церий	3058	4429	1223	0,248	4,95
Празеодим	3592	4922—9843	1378	0,305	3,28
Неодим	3859	—	1476	0,306	3,02
Самарий	3480	5625	1286	0,352	2,56
Гадолиний	5730	5625—9843	2278	0,259	2,52
Тербий	5864	—	2327	0,261	2,45
Диспрозий	6433	7031—9843	2587	0,243	2,39
Эрбий	7474	11660	3016	0,238	2,11
Иттербий	1814	—	717	0,284	7,12
Иттрий	—	6000—7000*	2671	0,265	2,09

* Среднее значение из данных различных авторов.

Следует отметить, что по своим упругим свойствам легкие РЗМ ближе всего подходят к магнию и олову, а тяжелые ведут себя подобно цирконию и титану.

Упругие свойства лантана и церия при различных температурах подробно исследованы А. И. Дашковским и Е. М. Савицким [51]. Ими изучена зависимость внутреннего трения и модуля сдвига от температуры для лантана и церия до 600—670°. Кривые зависимости внутреннего трения и модуля сдвига от температуры для лантана представлены на рис. 15. Зависимость внутреннего трения от температуры представлена кривыми

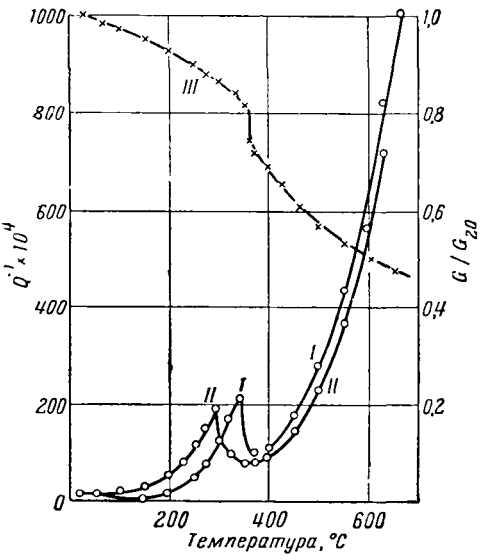


Рис. 15. Зависимость модуля упругости и внутреннего трения лантана от температуры

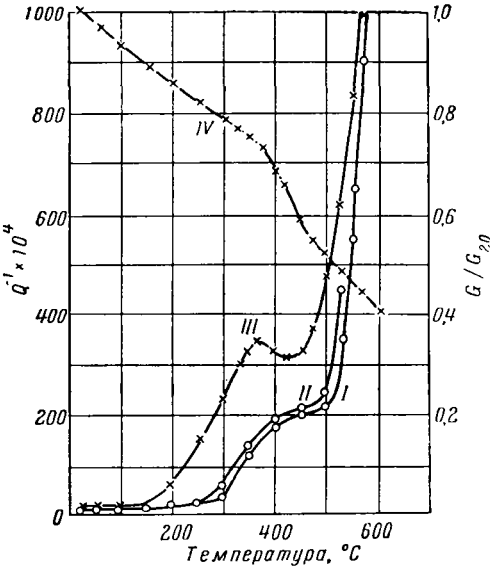


Рис. 16. Зависимость модуля упругости и внутреннего трения церия от температуры

I (нагрев) и *II* (охлаждение). Наблюдающиеся максимумы на кривых при нагреве и охлаждении связаны с полиморфным превращением $\alpha \rightleftarrows \beta$ лантана. Кривая охлаждения в целом повторяет кривую нагрева, но проходит при более низкой температуре. В температурном интервале полиморфного превращения лантана наблюдается заметное изменение модуля сдвига (кривая *III*).

На рис. 16 представлены кривые внутреннего трения и модуля сдвига церия. Кривая *I* соответствует нагреву образца, отожженного при 600° в течение часа. До 250° происходит линейное возрастание внутреннего трения, далее наблюдается быстрый рост и в районе 350—450° на кривой наблюдается перегиб. Выше 500° внутреннее трение очень быстро увеличивается с ростом температуры. Кривая охлаждения (*II*) подобна кривой нагрева, но проходит несколько выше. Кривая *III* представляет собой температурную зависимость внутреннего трения образца церия, отожженного при 500° в течение 20 *мин*. Эта кривая имеет ясно выраженный максимум при температуре 380°. При увеличении температуры или длительности отжига этот максимум снижается, становится более широким и сдвигается в сторону более высоких температур. Этот сдвиг возникает, вероятно, благодаря росту зерна при отжиге. Температурная зависимость модуля сдвига церия изображена кривой *IV*. До 400° происходит линейное снижение, а далее наблюдается перегиб кривой модуля сдвига, соответствующий вязкому поведению границ зерен.

Для тех же образцов лантана и церия определены значения модуля сдвига при комнатной температуре. Для лантана модуль сдвига оказался равным 1480 ± 50 *кг/мм*², для церия получено значение 1350 ± 50 *кг/мм*².

Методика исследования механических свойств. Так как большинство металлов иттриевой подгруппы было получено в количествах, не превышающих нескольких граммов, наши испытания в основном проводились в универсальном приборе для микромеханических испытаний конструкции Е. М. Савицкого [25, 113]. Этот прибор позволяет проводить микромеханические испытания по всем основным способам нагружения осевой силой при обычных, высоких и низких температурах на воздухе, в вакууме, или в защитных средах. Схема универсального прибора для микромеханических испытаний представлена на рис. 17.

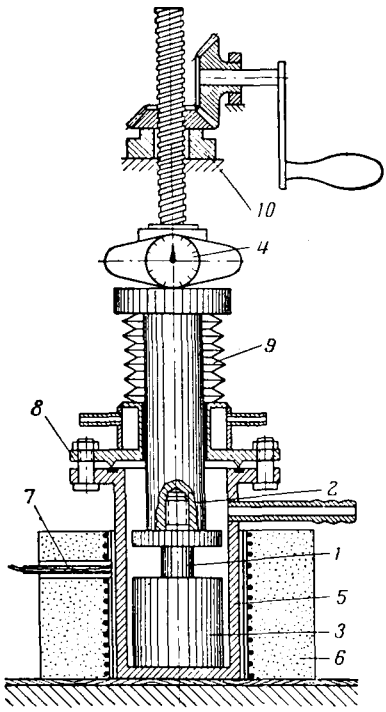


Рис. 17. Схема и общий вид универсального прибора для микромеханических испытаний:

1 — образец; *2* — пуансон; *3* — подставка; *4* — динамометр; *5* — стакан прибора; *6* — электропечь; *7*—термопара; *8* — крышки прибора; *9* — сильфон; *10*—нагружающее устройство

Кроме испытаний, проводимых в универсальном приборе, для исследуемых металлов применялись и обычные стандартные методы измерения механических свойств.

Малопластичные металлы при испытании на растяжение не дают достаточно надежных результатов для оценки их механических свойств, особенно на малых образцах. В этом случае прибегают к испытанию на сжатие. Материалы со слабым межзеренным сцеплением легко разрушаются при растяжении, но выдерживают большие напряжения при сжатии. Для таких материалов важным испытанием является определение прочности при сжатии (раздавливание). Нагружение в этих случаях производят до тех пор, пока на образцах не появится первая трещина. При исследовании влияния температуры на механические свойства РЗМ был использован логарифмический анализ кривых «механические свойства — температура», так как на монотонно изменяющихся экспоненциальных кривых иногда бывает трудно обнаружить температуру фазовых переходов. При логарифмировании экспоненциальные кривые выпрямляются и при температурах фазовых переходов происходит изменение угла наклона прямых. Это изменение угла наклона прямых показывает на изменение величины температурного коэффициента того или иного свойства.

Так как различные полиморфные фазы имеют различные температурные коэффициенты свойств, методом изображения свойств в полулогарифмических координатах удается довольно точно определить температуры полиморфных переходов [25]. Данные по механическим свойствам, опубликованные в настоящее время в литературе, относятся в основном к РЗМ чистоты 98—99%.

Экспериментальные данные, полученные разными авторами, о значениях твердости РЗМ при комнатной температуре представлены в табл. 13. Как видно из таблицы, строгой закономерности в изменении твердости РЗМ в зависимости от порядкового номера не наблюдается. Исследователями отмечена тенденция повышения твердости с увеличением атомного

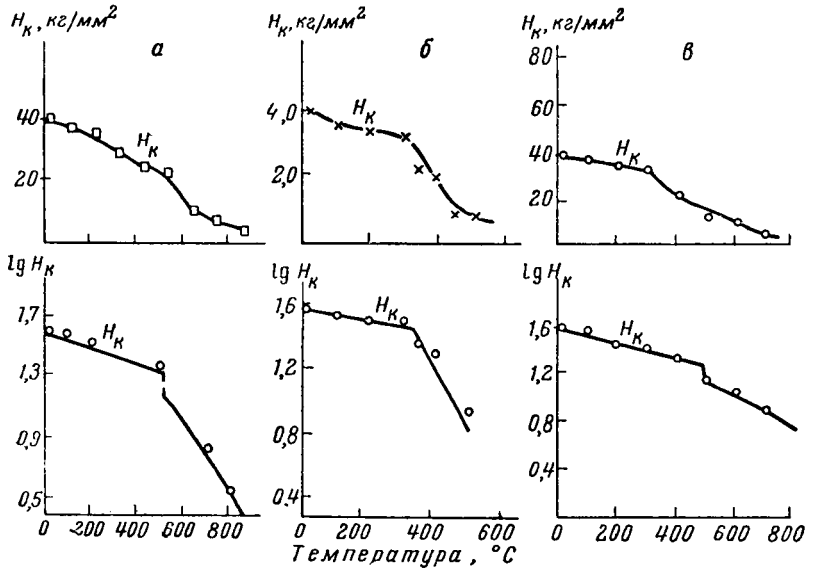


Рис. 18. Зависимость твердости лантана (*а*), церия (*б*) и празеодима (*в*) от температуры в простых и полулогарифмических координатах. $H_к$ — твердость при вдавливании победитового конуса с углом при вершине 90°. Методика описана в работе [25]

номера и температуры плавления РЗМ. Имеющиеся в литературе значения твердости индивидуальных РЗМ обычно сильно отличаются друг от друга из-за загрязнения примесями, особенно кислородом, из-за различия

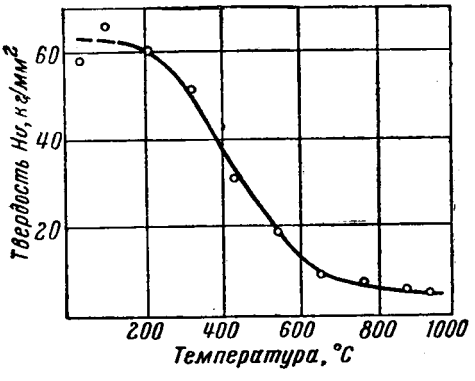


Рис. 19. Зависимость твердости гадолиния от температуры

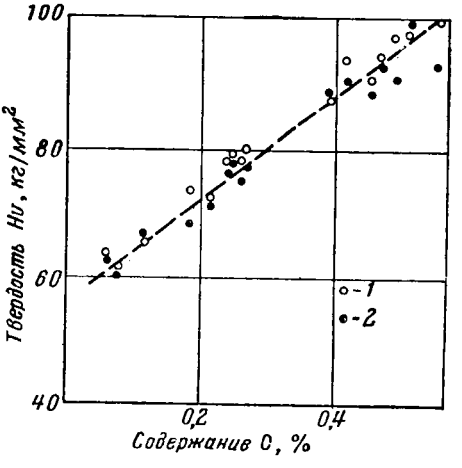


Рис. 20. Зависимость твердости отлитого в изложницу иттрия от содержания кислорода

1 — в литом состоянии; *2* — в отожженном состоянии

в способах деформации и величины зерен. По этой причине установить зависимость между величиной твердости и порядковым номером РЗМ пока не представляется возможным. Данные твердости РЗМ на монокристаллических образцах в настоящее время отсутствуют. Для элементов иттриевой подгруппы наблюдалось снижение твердости (порядка 10 единиц) после отжига. Это снижение твердости после отжига, как правило, происходит у металлов, переплавленных в дуговой печи на водоохлаждаемом медном поду и имеющих в связи с этим сильно напряженную структуру. Твердость РЗМ, деформированных вхолодную, растет в 1,5—2 раза за счет наклепа.

Изменение твердости лантана, церия и празеодима (чистота 98%) с повышением температуры исследовалось Е. М. Савицким и В. Ф. Тереховой [25, 107, 114] в 1955 г., а гадолиния (99,8%) в институте им. Баттеля [111]. Твердость лантана с повышением температуры уменьшается с 38 до 3,5 *кг/мм*^{2} при 800° (рис. 18). Особенно сильное размягчение лантана наблюдалось при 550—600°, что связано с переходом его в кубическую β-модификацию. У церия до 300° твердость изменяется незначительно, резкое падение ее наблюдается при 350—400°. Интенсивное уменьшение твердости празеодима при нагревании начинается с 400° (рис. 18). Изменение твердости прессованного при 700° гадолиния от комнатной температуры до 925° показано на рис. 19. Резкое снижение твердости здесь также наблюдается при 400—500°. Как видно, помимо явлений полиморфизма из данных рис. 18—19 в температурном ходе кривых твердости лантана, церия, празеодима и гадолиния в интервале 100—300° наблюдается отклонение от обычной для металлов экспоненциальной зависимости. У перечисленных выше металлов происходит при этих температурах замедление падения твердости. Указанный эффект, по-видимому, связан со старением за счет примесей из-за недостаточной чистоты исследованных металлов. Влияние фазовых превращений, в частности полиморфных, на изменение твердости металлов и сплавов в зависимости от температуры подробно рассмотрено в работе [25]. Наиболее широко исследована твердость металлического иттрия. Установлено, что твердость по Бринеллю наиболее чистого иттрия равна 30—50 *кг/мм*^{2}. Карлсон исследовал влияние кислорода на твердость литого иттрия [115] и установил, что твердость последнего повышается с увеличением содержания кислорода (рис. 20). По данным этого исследования, твердость иттрия после отжига зависит также от ряда других факторов: величины зерна и его ориентации, от количества примесей и от скорости охлаждения и степени напряженности отдельных зерен при выплавке в дуговой печи. Твердость литых образцов, полученных путем расплавления иттрия и вакуумной индукционной печи в танталовых тиглях и отлитых в медные изложницы несколько выше твердости иттрия, выплавленного в дуговой печи в атмосфере гелия.

Е. М. Савицким и В. Ф. Тереховой исследовано изменение твердости иттрия в зависимости от его чистоты, связанной с методом получения. На рис. 21 показана микроструктура иттрия, полученного плавкой в танталовых тиглях (рис. 21, *а*), переплавленного в дуговой печи (рис. 21, *б*), дистиллированного и переплавленного в дуговой печи (рис. 21, *в*), полученного после очистки электронно-лучевой зонной плавкой (рис. 21, *г*). Твердость иттрия по Бринеллю в зависимости от метода получения колеблется в пределах от 105—55 *кг/мм*^{2}. Наименьшую твердость имеет иттрий, полученный вакуумной дистилляцией.

Аналогичное исследование по определению твердости в зависимости от чистоты металла было проведено нами и для скандия. На рис. 22 представлены микроструктуры скандия литого (рис. 22, *а*), чистотой 96%, и полученного методом вакуумной дистилляции (рис. 22, *б*). Твердость первого составляет 120 *кг/мм*^{2}, а второго 60 *кг/мм*^{2}.

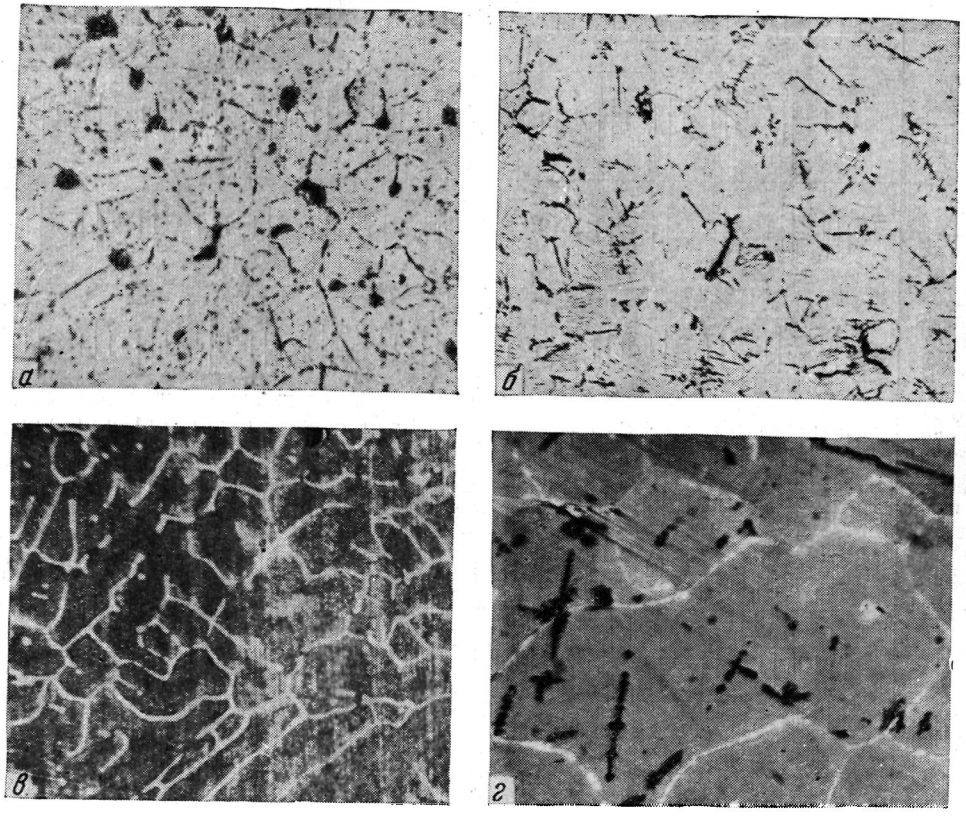


Рис. 21. Микроструктуры иттрия (× 200):

а — полученного плавкой в танталовых тиглях; *б* — переплавленного в дуговой печи; *в* — дистиллированного и переплавленного; *г* — полученного после очистки электронно-лучевой зонной плавкой

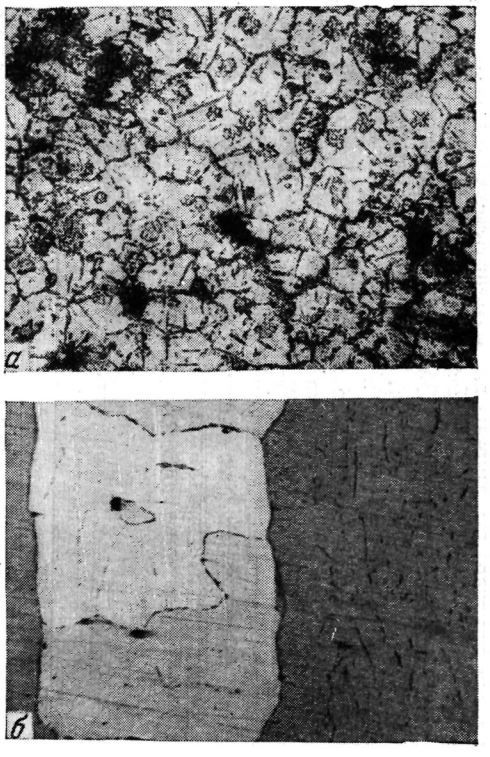


Рис. 22. Микроструктуры скандия (×200)

а — литой скандий чистотой 96% (HB = 120 *кг/мм*²); *б* — дистиллированной чистотой ~99,5% (HB = 96 *кг/мм*²)

Механические свойства при растяжении и сжатии

Все известные данные по прочности и пластичности РЗМ, скандия и иттрия суммированы в статье Симмонса [111]. Наиболее широко исследования по прочности и пластичности РЗМ были проведены авторами следующих работ [6, 25, 28, 45, 107, 114, 116]. Некоторые из полученных данных публикуются здесь впервые.

Для экономии металлов растяжение обычно проводилось на образцах, имеющих диаметр 1—3 *мм*, а сжатие на образцах диаметром 5—8 *мм*. На каждую точку испытывалось не менее 2—3 образцов. Имеющиеся данные по прочности и пластичности РЗМ, скандия и иттрия даны в табл. 13.

При анализе полученных результатов по растяжению и сжатию, как и в случае твердости, отмечается тенденция к увеличению прочности металлов с увеличением порядкового номера РЗМ. Металлический люте-

Таблица 13

Механические свойства литых и кованых образцов редкоземельных металлов при комнатной температуре [1]

Элемент	Твердость HB*, *кг/мм²*	Данные работы [111]: Предел текучести $\sigma_{0,2}$, *кг/мм²*	Данные работы [111]: Предел прочности σ_B, *кг/мм²*	Данные работы [111]: Относительное удлинение δ, %	Данные авторов: Предел прочности при испытании, *кг/мм²*: Растяжение, σ_B	Данные авторов: Предел прочности при испытании, *кг/мм²*: Сжатие $\sigma_{сж}$	Данные авторов: Пластичность при испытании, в %: Растяжение δ	Данные авторов: Пластичность при испытании, в %: Сжатие $\varepsilon_{сж}$
Лантан	35—40 / —	12,8 / 19,0	13,3 / 22,5	8 / 4	7,0 / —	29,0 / —	2—5 / —	— / —
Церий	25—30 / —	9,3 / 11,2	10,5 / 15,4	24 / 17	12,0 / —	30,0 / —	5 / —	33 / —
Празеодим	35—50 / —	10,3 / 20,2	11,2 / 21,9	10 / 7	9,5 / —	29 / —	20 / —	31 / —
Неодим	35—45 / —	16,8 / —	17,4 / 21,2	11 / 2	13,0 / —	25,0 / —	1—2 / —	36 / —
Самарий	45—65 / —	11,4 / —	12,7 / —	3 / —	— / —	33,5 / —	— / —	14,0 / —
Гадолиний	55—70 / —	18,5 / 27,4	19,4 / 39,7	8 / 7	21,9 / —	— / —	2 / —	— / —
Тербий	90—120 / —	— / —	— / —	— / —	— / —	71 / —	— / —	16 / —
Диспрозий	55—105 / —	22,9 / 33,0	25,1 / 43,6	6 / 3	— / —	52 / —	— / —	20 / —
Гольмий	50—125 / —	22,6 / —	26,4 / —	5 / —	— / —	51 / —	— / —	20 / —
Эрбий	60—95 / —	29,7 / 28,8	29,8 / 32,0	4 / 7	29,0 / —	78,0 / —	1 / —	22 / —
Тулий	55—90 / —	— / —	— / —	— / —	— / —	55 / —	— / —	26 / —
Иттербий	20—30 / —	6,7 / —	7,3 / —	6 / —	6,6** / —	— / —	13** / —	— / —
Лютеций	120—130 / —	— / —	— / —	— / —	— / —	102 / —	— / —	12 / —
Скандий	95—120 / —	— / —	— / —	— / —	— / —	100 / —	— / —	26 / —
Иттрий	80—85 / —	— / —	— / —	— / —	16 / —	80 / —	— / —	17 / —

[1] В числителе — значения для литых образцов, в знаменателе — для кованых.

* Твердость европия в литом состоянии равна 15—20 *HB*;

** Данные получены на металле, отожженном при 450° после прокатки

ций имеет самую высокую прочность при сжатии. Деформированные ковкой на 20—30% при комнатной температуре образцы РЗМ имеют в среднем в 1,5 раза большую прочность по сравнению с литым состоянием. Пластичность деформированных образцов соответственно снижается. Рекристаллизационный отжиг деформированных образцов снижает величину прочности до первоначального состояния и повышает пластичность.

До сих пор не опубликовано данных о зависимости прочности и пластичности РЗМ от чистоты по отдельным примесям и от присадки легирующих добавок. Нами проводилось исследование твердости и деформируемости при холодной прокатке технического иттрия с различным содержанием (0,1—0,5%) легирующих добавок (Cu, Mg, Ca, In, Al, Ti, Zr, Sn, V, Cr, Mo и Te). По предварительным данным оказалось, что иттрий весьма чувствителен к введению легирующих добавок даже при их сравнительно малом содержании. Большинство элементов повышают твердость иттрия. Однако при добавке 0,1% Cu, а также 5% Mg твердость иттрия понизилась, а способность к холодной деформации увеличилась на 25—30%. Механизм действия легирующих добавок в первую очередь связан со способностью образовывать вторичные фазы с иттрием, т. е. твердые растворы и химические соединения, а также эвтектические и перитектические смеси с участием вторичных фаз. В отношении температурной зависимости механических свойств РЗМ в работе Симмонса [111] приводятся данные по механическим свойствам РЗМ при растяжении при 205 и 425°. Эти данные представлены в табл. 14.

Таблица 14

Свойства редкоземельных металлов при испытаниях на растяжение при повышенных температурах [42]

Элемент	Температура испытания, °С					
	205			425		
	Предел прочности σ_B, *кг/мм²*	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, *кг/мм²*	Удлинение δ, %	Предел прочности σ_B, *кг/мм²*	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, *кг/мм²*	Удлинение δ, %
Лантан	10,8 / 18,3	8,7 / 2,0	9,4 / 8,6	4,7 / 3,0	2,6 / 2,9	21 / 27,0
Церий	4,0 / 9,6	3,3 / 7,9	21,4 / 9,5	— / 3,6	— / 1,4	— / 8,0
Празеодим	14,1 / 18,6	10,3 / 17,8	15,8 / 11,7	4,7 / 4,3	4,1 / 3,8	29 / 47,5
Неодим	— / 14,0	— / 12,4	— / 10,3	4,2 / 8,9	4,0 / 8,4	13 / 8,0
Самарий	14,8 / 17,4	12,6 / 13,5	10,4 / 14,5	8,4 / 10,2	7,7 / 9,1	5,6 / 12,5
Гадолиний	12,6 / 29,0	11,0 / 21,9	6,8 / 4,2	9,8 / 13,5	8,5 / 10,0	11,3 / 12,0
Диспрозий	21,6 / 33,7	14,6 / 25,7	8,3 / 12,0	— / 20,4	— / 18,8	— / 4,2
Гольмий	21,6 / —	17,3 / —	6,0 / —	— / —	— / —	— / —
Эрбий	24,4 / 39,0	20,8 / 32,3	5,5 / 4,6	17,6 / 15,8	20,2 / 13,4	6,8 / 4,6
Иттербий	7,2 / —	5,5 / —	10,8 / —	— / —	— / —	— / —

Примечание. В числителе — свойства в литом состоянии после переплава на медном поду, в знаменателе — свойства в кованом состоянии.

Е. М. Савицким и В. Ф. Тереховой исследованы пластичность при медленном и ударном сжатии, прочность и пластичность при растяжении лантана в температурном интервале от 20 до 800°, церия от 20 до 600° и празеодима от 20 до 800° [25, 107]. Полученные данные представлены на рис. 23. При комнатной температуре лантан, церий и празеодим имеют гексагональную решетку, недостаточно способствующую пластической деформации. При повышении температуры происходит переход гексагональной модификации в кубическую, что ведет к повышению пластичности.

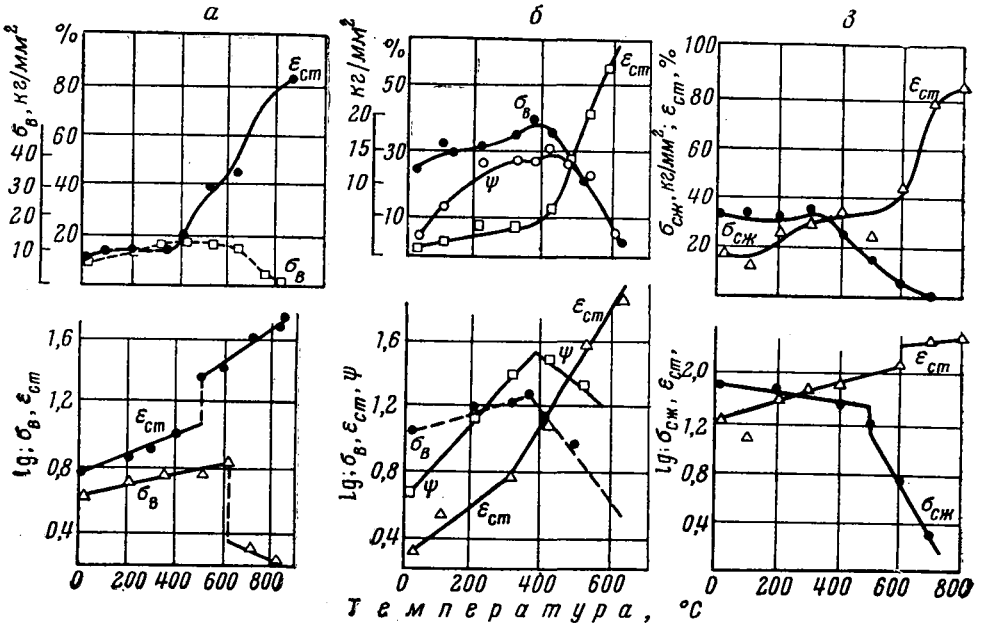


Рис. 23. Зависимость прочности и пластичности при испытаниях на растяжение и сжатие от температуры для лантана (*а*), церия (*б*) и празеодима (*в*) в простых и полулогарифмических координатах

Полиморфные переходы в металлах оказывают влияние на все механические свойства. Это изменение свойств хорошо выражено на графиках, особенно при изображении их в полулогарифмических координатах. Как видно из приведенных данных, при переходе в кубическую модификацию пластичность РЗМ резко возрастает и наглядно подтверждает правило, установленное Е. М. Савицким, что наиболее высокотемпературная модификация полиморфного металла должна быть самой пластичной [25].

В результате проведенных исследований и анализа полученных данных установлены температуры максимальной пластичности: для лантана — 600—700°, для церия — 450° и для празеодима — 700—750°. В ходе кривых свойств прочности при растяжении для лантана, церия и празеодима отмечен некоторый рост прочности с увеличением температуры до 350—400°, а затем спад ее. Подобное явление обнаружено Е. М. Савицким, В. Ф. Тереховой и В. В. Барон у ряда хрупких металлов — германия, кобальта, кремния, хрома и химических соединений (дисилициды молибдена, никеля, кобальта и др.). Это явление чаще всего наблюдается у металлов с гексагональной или другой, более сложной, кристаллической структурой, связано с воздействием температуры на внутреннее строение металлов и сплавов и зависит от соотношения между прочностью и пластичностью металлов. Немаловажную роль здесь играет явление старения за счет примесей [25].

В Институте им. Баттеля проведено испытание механических свойств металлического гадолиния, отпрессованного при температуре 540°. Полученные значения предела текучести и прочности, удлинения и модуля упругости в зависимости от температуры приведены на рис. 24 [111]. Изучение свойств гадолиния при растяжении в зависимости от температуры показало наличие явно выраженного эффекта старения при температурах ниже 350°, что, как отмечают авторы, связано с наличием примесей. Такой

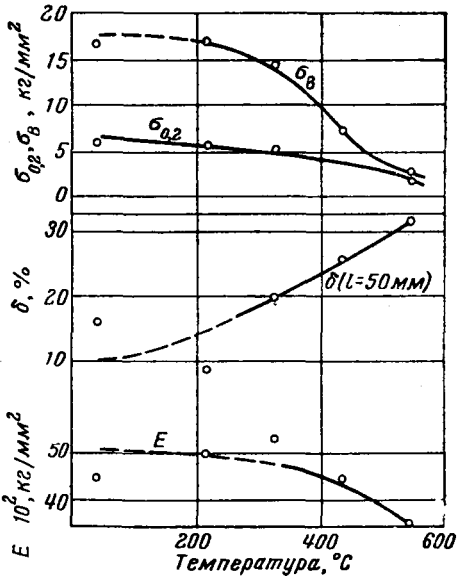


Рис. 24. Зависимость свойств при испытании на растяжение выдавленного через матрицу гадолиния от температуры

же эффект влияния примесей замечен для празеодима и самария. Эти металлы при нагреве до 200° имели более высокую прочность при растяжении, чем при комнатной температуре [111]. Полученные результаты по механическим свойствам РЗМ, как уже указывалось, требуют уточнения, так как получены на недостаточно чистых металлах.

Исследование влияния примесей на прочность было сделано только для иттрия [117]. Изучалось влияние кислорода в пределах 0,15—0,38%, фтора — 0,1—0,2%, углерода — 0,07—0,31%, азота — 0,04—0,13%, водорода — 0,02—0,2%, хрома — 0,5—5%, ванадия — 0,5—5%, титана — 0,5—5%, алюминия — 0,03—0,5%, железа — 0,03—2,5%, кремния — 0,05—2,5%, никеля — 0,05—0,5% на предел прочности, предел текучести и пластичность иттрия и его сплавов на прокатанных и отожженных при 950° образцах. Установлено, что прочность отожженного иттрия относительно мало изменяется в зависимости от содержания примесей или легирующих элементов в изученных пределах концентраций. Наибольший упрочняющий эффект наблюдается при наличии водорода. Фтор несколько снижает характеристики прочности. Кислород и азот почти не влияют на свойства иттрия, а углерод при больших содержаниях повышает предел прочности и снижает удлинение (табл. 15).

По совокупности полученных данных о механических свойствах РЗМ следует, что тяжелые РЗМ иттриевой подгруппы обладают более высокими прочностными характеристиками, чем металлы цериевой подгруппы, и что в общем соблюдается тенденция увеличения предела прочности с увеличением атомного номера РЗМ.

Таблица 15

Механические свойства металлического иттрия при добавках фтора, кислорода, углерода, азота и водорода [117]

Содержание добавки, вес. %	Предел прочности при растяжении σ_B, *кг/мм*^{2}	Предел текучести при растяжении $\sigma_{0,2}$, *кг/мм*^{2}	Относительное удлинение δ, %
Основной металл	15,4	6,8	25
0,10F	13,1	5,95	27
0,12F	14,1	5,25	—
0,13F	12,2	5,4	31
0,19F	12,1	5,6	28
0,20F	12,4	5,4	27
0,15O	15,2	6,9	25
0,19O	15,1	7,1	27
0,25O	14,3	7,7	23
0,32O	14,5	7,7	28
0,38O	13,8	6,4	28
0,07C	13,1	5,8	24
0,12C	15,6	6,9	29
0,17C	16,0	7,8	20
0,32C	14,1	7,4	11
0,34C	18,5	9,1	12
0,04N	14,1	6,1	30
0,05N	14,1	6,4	17
0,08N	14,3	6,15	28
0,10N	13,6	6,5	28
0,13N	13,1	5,7	19
0,02H	14,0	6,4	29
0,06H	16,5	7,4	26
0,10H	17,1	8,5	26
0,20H	—	8,9	—

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Обрабатываемость давлением

В настоящее время плавкой с расходуемым электродом, отливкой в медные, танталовые или графитовые изложницы в инертной атмосфере или вакууме можно получить слитки РЗМ весом до нескольких десятков килограммов, которые различными методами обработки давлением могут быть переделаны в различные полуфабрикаты — листы, прутки, трубы.

Вследствие большого числа плоскостей скольжения в кубической решетке церия, иттербия и европия, эти металлы более легко подвергаются обработке давлением по сравнению с другими РЗМ, имеющими гексагональную решетку, деформация в которой происходит лишь путем скольжения в направлении плоскости базиса (рис. 25). Следует напомнить о большой склонности к двойникованию металлов с гексагональной решеткой, к которым принадлежит большинство РЗМ. Это — второй важный механизм пластической деформации таких металлов при комнатной температуре [25]. Как будет сказано ниже, у чистого иттрия двойники деформаций в массовом количестве возникают даже при изготовлении металлографических шлифов обычными методами. По аналогии с другими гексаго-

нальными металлами увеличенное отношение параметров c/a гексагональной решетки некоторых РЗМ должно оказывать большое влияние на их способность к пластической деформации. Однако этот вопрос совершенно недостаточно исследован.

В процессе обработки давлением при комнатной температуре РЗМ происходит значительный наклеп металла, препятствующий дальнейшей деформации металла. Устранение наклепа производится отжигом.

Способность РЗМ вступать в реакцию с кислородом и азотом воздуха сильно затрудняет их обработку. По этой причине обработку давлением РЗМ при повышенных температурах следует проводить в оболочках или в защитной атмосфере инертных газов. Поведение сплавов РЗМ при горячей

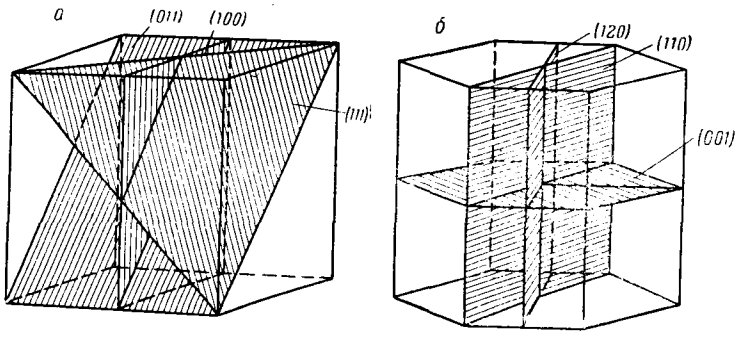


Рис. 25. Плоскости скольжения в кубической (*а*) и в гексагональной (*б*) решетках

обработке давлением в первую очередь будет определяться их фазовым составом. Твердые растворы на основе РЗМ будут вести себя при деформировании аналогично чистым РЗМ. Е. М. Савицким еще в 1948 г. было показано, что хрупкие при комнатной температуре металлические соединения многих металлов после нагрева на температуру до 0,7—0,9 от температуры плавления становятся весьма пластичными и способными к изменению формы и размеров путем горячей обработки давлением [25]. Бесспорно, что это будет справедливо и для металлических соединений РЗМ. Е. М. Савицким, В. Ф. Тереховой и Л. И. Ямпольским [25, 107] методом прессования путем выдавливания были получены прутки церия и лантана различного диаметра (от 1 до 5 *мм*). Прессование производилось на 35-тонном гидравлическом прессе в стальных контейнерах. Исходные заготовки имели диаметр от 20 до 10 *мм*. Слитки нагревались до 300—450°. Для предохранения металлов от окисления пространство печи заполнялось аргоном. Для получения гладкой поверхности прутков применялась смазка из смеси графита с маслом. Давление истечения при прессовании составляло от 60 до 20 *кг/мм*^{2}. Длина полученных прутков достигала 400—500 *мм*. Из полученных прутков в дальнейшем изготавливались образцы для испытаний на растяжение, сжатие, измерение внутреннего трения, электросопротивления и других свойств. Клепфером и Снидером был разработан метод получения фольги из металлического тулия [117]. Прокатка и ковка вхолодную приводила к растрескиванию слитков тулия. Удовлетворительные результаты дала ковка при температурах, близких к 800°. Слитки для ковки помещались в медные трубы диаметром 25 *мм* и толщиной стенок 3 *мм*. Концы оболочки завальцовывались и сваривались в гелии. В результате такой обработки удавалось получить квадрат 6 × 6 *мм*. Затем производилась горячая прокатка при 790°. Растрескивания при этом не наблюдалось. Лучшие результаты получены при 10%-ном обжатии и последующих десятиминутных отжигах. При достижении толщины 2,5 *мм* медная

оболочка удалялась. Была опробована и горячая прокатка на воздухе. При этом на поверхности слитков образовывалась черная окись тулия, которая затем легко удалялась пескоструйной очисткой или травлением в смеси азотной и уксусной кислот. Для получения листов толщиной 0,25 *мм* был также использован метод холодной прокатки с промежуточным вакуумным отжигом при 800°.

Выше уже отмечалось, что многие РЗМ обладают полиморфизмом. При температурах аллотропических превращений в соответствии с правилом Е. М. Савицкого, гексагональные низкотемпературные модификации превращаются в более пластичные высокотемпературные модификации с кубической решеткой [25]. Это явление значительно облегчает горячую обработку давлением лантана, церия, празеодима, неодима, гадолиния и тербия. Как и у других гексагональных металлов при горячей обработке давлением РЗМ должен наблюдаться эффект увеличения способности к деформируемости за счет вступления в скольжение помимо плоскости базиса следующих по плотности упаковки атомных плоскостей и в первую очередь плоскостей пирамиды [25]. Температуры, при которых это будет происходить, определяются степенью исчерпанности возможности скольжения по плоскости базиса и индивидуальной природой металла. Для определения количественной величины этого эффекта необходимы дальнейшие исследования.

На основании экспериментальных работ отечественных и иностранных авторов установлено, что РЗМ отличаются хорошей способностью к горячей обработке и особенно к горячему прессованию методом выдавливания. По сравнению с прокаткой процесс прессования является более экономичным для производства деталей определенной конфигурации, кроме того, он требует меньших затрат времени на подготовку и нагрев и связан с меньшим окислением металла. Прессование большинства РЗМ проводилось в интервале температур 500—900°. Ввиду способности металлов вступать при этих температурах в реакцию с воздухом на все слитки перед прессованием наносилось покрытие из окиси алюминия, а затем слитки помещались в медные оболочки с толщиной стенок 0,35 *мм*. После прессования, удаления оболочки и механической обработки прессовок получалась чистая поверхность изделий. При прессовании РЗМ большое значение имеет чистота исходного металла особенно по содержанию газов. Например, при прессовании иттрия с содержанием кислорода меньше 0,05% заготовка не имела никаких дефектов, при прессовании же металла с содержанием кислорода более 0,2% всегда имеется значительное количество трещин.

Процесс ковки связан с бо́льшими трудностями, чем процесс прессования. Поскольку слитки, полученные дуговой плавкой, склонны к растрескиванию, первоначальные обжатия следует производить с большой осторожностью. Лучше всего для ковки использовать прессованные прутки металла. Для снятия наклепа следует проводить промежуточные отжиги в инертной атмосфере.

После разрушения первичной литой структуры заготовки РЗМ могут быть подвергнуты горячей прокатке или штамповке при температурах выше соответствующих температур рекристаллизации. Оптимальная температура горячей прокатки и штамповки металлического иттрия находится в интервале 760—870°. Способность РЗМ к холодной обработке в основном зависит от количества и характера распределения примесей, присутствующих в металле. К наиболее вредным примесям относятся кислород и кальций. Металлический иттрий, содержащий около 0,05% кислорода, относительно пластичен и может подвергаться холодной прокатке с обжатием на 65—90% без растрескивания кромок. Обработка давлением иттрия, содержащего 0,1—0,3% кислорода, дает хорошие результаты при нагреве до температур порядка 900° [118]. Из всех РЗМ иттербий наиболее легко прокатывается в листы толщиной до 0,1 *мм*. Самарий также может подвер-

гаться холодной обработке. Однако другие РЗМ и особенно металлы иттриевой подгруппы требуют предварительной горячей обработки, а при холодной прокатке необходимы промежуточные отжиги. В общем следует отметить, что РЗМ иттриевой подгруппы обладают худшей обрабатываемостью давлением, чем элементы цериевой подгруппы.

Обрабатываемость резанием

При обработке РЗМ резанием основные трудности возникают при механической обработке пирофорных РЗМ. При механической обработке металла, в процессе которой образуется мелкая стружка, возникает опасность воспламенения, как это случается при обработке магния и его сплавов. Для предотвращения загорания рекомендуется максимально увеличивать размер стружки, обработку металла проводить острым режущим инструментом (резцом), с положительным передним углом заточки и применять только смазку, имеющую высокую температуру воспламенения. Сразу после окончания обработки резанием стружку следует собирать и помещать в контейнеры, наполненные маслом. Рекомендуется также сохранять стружку в спрессованном состоянии. Не только церий, но и другие РЗМ и их сплавы могут воспламениться при повышении скорости резания. Поэтому обработку рекомендуется производить при небольших скоростях и охлаждать при этом обрабатываемое изделие маслом или безводным керосином.

Холодная механическая обработка иттрия не представляет затруднений. Он легко обрабатывается резцами, сверлится, фрезеруется и шлифуется. Однако в некоторых случаях, вследствие ликвации примесей отдельные операции механической обработки вызывают затруднения.

Иттрий легко сваривается дуговой сваркой с неплавящимся вольфрамовым электродом в атмосфере инертного газа. Наплавленный металл при сварке встык не обладает склонностью к растрескиванию. Гораздо лучшие результаты получаются при сварке иттрия с применением присадочной проволоки. Металлический иттрий, содержащий 0,1—0,3% кислорода, отличается склонностью к растрескиванию в процессе сварки.

МЕТАЛЛОГРАФИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ

Приготовление шлифов РЗМ для микроскопического анализа связано с определенными трудностями. Благодаря большой химической активности они реагируют с суспензиями полирующих материалов (окись хрома, окись магния и др.); отполированные поверхности быстро тускнеют на воздухе и очень сильно растравливаются даже от травителей слабых концентраций.

При просмотре шлифов РЗМ надо быть очень внимательным, так как часто исследователи, только начинающие работать с РЗМ, могут за истинную структуру металла или сплава принять сильно окисленную верхнюю часть шлифа. Некоторые вопросы приготовления и травления шлифов РЗМ рассмотрены в литературе [119—123].

Редкоземельные металлы и большинство их сплавов относится к мягким материалам, чаще всего имеющих гексагональную структуру. При механической обработке таких металлов на микрошлифах часто появляются двойники деформации. Приготовлять зеркальные шлифы этих металлов обычным методом не удается и приходится применять глубокое травление или электротравление, чтобы снять поверхностный слой металла, деформированный в процессе шлифовки и не отображающий истинной структуры металла. При подготовке шлифов РЗМ необходимо соблюдать известные условия с самого начала обработки. Вырезку образцов лучше всего производить ручной ножовкой, пользуясь при этом смазочными вещества-

ми для избежания воспламенения РЗМ, обладающих пирофорностью. Образцы малых размеров заливать в сплав Вуда или полистирол не рекомендуется, так как в процессе полировки поверхность шлифа затягивается темной окисной пленкой, которую очень трудно снять. Лучше всего маленькие образцы зажимать в металлические струбцины.

Шлифование РЗМ больших затруднений не вызывает, его можно производить как вручную, так и на вращающихся шлифовальных кругах. При шлифовании мягких РЗМ, особенно иттербия, может произойти затирание абразивного материала на поверхности шлифа. Необходимо поэтому производить шлифование на более мелких сортах бумаги с применением минерального масла.

В связи с тем, что РЗМ цериевой подгруппы быстрее окисляются, чем иттриевой, полировать их необходимо на керосине, метиловом или этиловом спирте, глицерине со спиртом или с применением других органических соединений. На наш взгляд лучшим смачивающим веществом при полировке всех РЗМ является метиловый спирт высокой чистоты. Полировать РЗМ необходимо на тонком сукне. Окончательная доводка шлифа до зеркального блеска производится на фетре или на шелковом бархате. Самой трудной операцией приготовления шлифов РЗМ является подбор травителей. Окисные включения, которые обычно располагаются по телу зерна в виде дендритов или залегают по границам зерен, хорошо выявляются на нетравленных шлифах. При наблюдении или фотографировании в светлом поле они имеют обычно более темный цвет, чем основной фон шлифа; в поляризованном свете эти включения ярко светятся. Для травления РЗМ обычно применяются очень слабые травители. Большинство РЗМ успешно травится 3—5% раствором азотной кислоты в спирте. На отдельные РЗМ в литературе рекомендуются следующие травители. Для церия — смесь 6 *мл* HNO_3 и 5 *мл* глицерина эффективно окрашивает зерна. Для снятия сильно перетравленного слоя применяются смесь, состоящая из 42 *мл* фосфорной кислоты, 11 *мл* диэтоксиэтанола и 47 *мл* глицерина. Для металлов иттриевой подгруппы применяется раствор, состоящий из 40% концентрированной азотной кислоты и 60% кристаллической уксусной кислоты. Применяется также 35% раствор азотной кислоты в спирте с добавкой нескольких капель плавиковой кислоты. Для иттрия хорошим травителем является раствор фосфорной кислоты (2 части) в этиловом спирте (1 часть). Для электротравления иттрия рекомендуется раствор, содержащий 16% уксусной кислоты и 84% хлорной кислоты ($HClO_4$).

Для выявления структурных составляющих, величины зерна и наличия включений очень удобным является фотографирование шлифов гексагональных РЗМ в поляризованном свете. Более эффективно применение цветного фотографирования РЗМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сборник «Редкоземельные металлы». ИЛ, 1957.
2. Е. М. Савицкий. «Металловедение и термообработка металлов», № 9, 1961.
3. Б. И. Коган. Экономические очерки по редким землям. Изд-во АН СССР, 1961.
4. Сборник научных трудов Гиредмет, т. I, Технология. Металлургиздат, 1959.
5. Металлургия, металловедение, физико-химические методы исследования. Труды Института металлургии им. А. А. Байкова, вып. 1—5. Изд-во АН СССР, 1957—1960.
6. Сборник «Редкоземельные элементы». Получение, анализ, применение. Изд-во АН СССР, 1959.
7. Редкие металлы и сплавы. Труды первого Всесоюзного совещания по сплавам редких металлов. Металлургиздат, 1960.
8. Редкоземельные элементы в сталях и сплавах. Труды совещания по применению редкоземельных элементов для улучшения физико-механических свойств, конструкционных и специальных сталей и сплавов. Металлургиздат, 1959.
9. Свойства и применение редкоземельных металлов. Материалы Конференции по редкоземельным металлам. Ноябрь 1959, г. Чикаго. ИЛ, 1960.

10. K. A. Gschneidner Jr. Rare Earth alloys, D. van Nostrand., Princeton, N. Y., 1961.
11. А. Н. Зеликман. Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана. Металлургиздат, 1960.
12. Ф. Тромб. Металлы редких земель. Сб. переводов, № 5—6, М., Изд. Гиредмет, 1958.
13. Л. А. Ижванов, Н. П. Вершинин. «Цветные металлы», № 1, 1959.
14. Д. Н. Трифонов. Редкоземельные элементы. Изд-во АН СССР, 1960.
15. Л. С. Даркен, Р. В. Гурри. Физическая химия металлов. Металлургиздат, 1960.
15а. В. Юм-Розери, Г. В. Рейнор. Структура металлов и сплавов. Металлургиздат, 1959.
16. W. Gordy, W. J. O. Thomas. J. Chem. Phys., **24**, 439, 1956.
17. F. Trombe, J. Loriers, F. Gaume-Mahn, C. H. La Blanchetais. Elements des terres rares (ou lanthanides), scandium, yttrium, Extrait du nouveau traite de chemie minerale, **VII**, Paris, 1960.
18. F. H. Spedding, A. H. Daane. Metallurgical Rev., **5**, 19, 1960.
19. М. Хансен. Структуры бинарных сплавов. Металлургиздат, 1941.
20. F. H. Spedding, A. H. Daane. J. Metals, **6**, (5), 504—510, 1954.
21. C. I. McHargue, H. L. Jakel, L. K. Jetter. Acta crystallogr., **10**, 832, 1952.
22. F. H. Spedding, A. H. Daane, K. W. Hermann. J. Metals, **9**, (7), ser. 2, 895, 1957.
23. К. А. Гшнейднер. «Проблемы современной металлургии», № 2, 1960.
24. F. Barson, S. Legvold, F. H. Spedding. Phys. Rev., **105**, 418, 1957.
25. Е. М. Савицкий. Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов. Изд-во АН СССР, 1957.
26. F. H. Spedding, A. H. Daane, K. W. Hermann. Trans. AIME, **209**, 895, 1957.
27. F. H. Spedding, A. H. Daane. Progress in Nuclear Energy, I, ser. V, chap. V, p. 413. Pergamon Press, London, 1956.
28. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. В. Буров. «Цветные металлы», № 11, 1960.
29. A. F. Schuch, J. H. Sturdivant. J. Chem. Phys., **18**, 145, 1950.
30. F. H. Spedding, A. H. Daane. U. S. Atomic Energy Commiss. Repts ISC — 484, 1954.
31. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. Журнал неорганической химии, № 5, 1961.
32. D. T. Eash, O. Carlson. Trans. ASM, Preprint, № 142, 1959.
33. F. Trombe, M. Foex. Compt. rend., **217**, 501, 1943.
34. P. W. Bridgman. Proc. Amer. Acad. Sci., **76**, 71, 1948; **81**, 208, 1952; **82**, 83, 1953; 83, 1, 1954; 84, 112, 1955.
35. С. А. Погодин, В. Я. Аносов. Основные начала физико-химического анализа. Изд-во АН СССР, 1947.
36. Р. И. Гарбер, И. А. Гандин, В. С. Коган, Б. Г. Лазарев. «Физика металлов и металловедение», т. I, вып. 3, 1955.
37. K. A. Gschneidner. Crystallography of the rare earth metals. ASM — AEC Symp. 1959.
38. F. H. Spedding, A. H. Daane. U. S. Atomic Energy Commiss. Repts ISC — 1116, 1959.
39. В. И. Михеева. Гидриды переходных металлов. Изд-во АН СССР, 1960.
40. F. H. Spedding, A. H. Daane, G. Wakefield, D. N. Dennison. Trans. AIME, **218**, № 4, 608—611, 1960.
41. F. H. Spedding. J. Less Common Metals, **3**, 2, 1961.
42. H. R. James, S. Legvold, F. H. Spedding. Phys. Rev., **88**, 1092, 1952.
43. D. R. Stull, G. C. Sienke. The thermodynamic properties of the elements in their standard states. The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, 1955.
44. F. H. Spedding, B. S. Barton, A. H. Daane. J. Amer. Chem. Soc., **79**, 5160, 1957.
45. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, О. П. Наумкин. «Цветные металлы», № 1, 1960.
46. A. H. Daane, F. H. Spedding. Abstract of papers given at Fall Meeting of Amer. Chem. Soc., Chicago, sept. 1958, paper, N 58, Division of Phys. Chem. (отдельный оттиск).
47. F. Tromde, M. Foex. Compt. rend., **232**, 63, 1951.
48. F. Trombe, M. Foex. Compt. rend., **235**, 163, 1952. M. Foex. Compt. rend., **235**, 42, 1952.
49. F. Barson., S. Legvold, F. H. Spedding. Phys. Rev., **105**, 418, 1957.
50. F. Barson, S. Legvold, F. H. Spedding. U. S. Atomic Energy Commiss. Repts, ISC — 424, 1953.
51. Е. М. Савицкий, А. И. Дашковский. Сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов», вып. 2. М., Атомиздат, 1960.
52. J. R. Banister, S. Legvold, F. H. Spedding. Phys. Rev., **94**, 5, 1140—1142, 1954.
53. N. R. James, S. Legvold, F. H. Spedding. Phys. Rev., 88, 1092, 1952.
54. F. H. Spedding, J. J. Hanak, A. H. Daane. Trans. AIME, **312**, 379, 1958.

55. B. T. Matthias, H. Suhl, E. Corenwit. Phys. Rev. Letters 1, 92, 1958.
56. W. T. Ziegler, A. L. Young, Ir. Floyd. J. Amer. Chem. Soc., 75, 1215, 1953.
57. D. H. Parkinson, F. S. Simon, F. H. Spedding. Proc. Roy. Soc., London, 207A, 137, 1951.
58. J. C. McLennon, J. F. Allen, J. O. Wilhelm. Philos. Mag., 10, 50, 1930.
59. K. Mendelssohn, J. G. Dount. Nature, 139, 473, 1937.
60. P. Shoenberd. Proc. Cambridge Philos. Soc., 33, 577, 1937.
61. B. B. Goodman. Nature, 167, 111, 1951.
62. J. M. Lock. Proc. Phys. Soc. 70B, 476, London, 1957.
63. J. A. Carruthers, A. Connolly, J. R. Dillinger. Low temperature physics and chemistry. Ed. Univ. Wisconsin Press. Madison, p. 276, 1958.
64. L. D. Jennings, E. Hill, F. H. Spedding. J. Chem. Phys. 31, 1240, 1959.
65. L. D. Jennings, R. M. Stanton, F. H. Spedding. J. Chem. Phys. 27, 909, 1957.
66. D. N. Parkinson, F. E. Simon, F. H. Spedding. Proc. Roy. Soc., 207, 137, 1951.
67. A. Berman, M. W. Zemansky, H. A. Boorse. Phys. Rev., 109, 70, 1958.
68. D. H. Parkinson, L. M. Roberts. Proc. Prys. Soc., 70, 471, 1957.
69. J. R. Berg. Thesis, Iowa State univ., 1959.
70. L. M. Roberts. Proc. Phys. Soc., 70, 434, 1957.
71. M. Griffel, R. E. Skochdopole, F. H. Spedding. Phys. Rev., 93, 657, 1954.
72. N. Kurti, R. S. Safrata. Philos. Mag., 3, 780, 1958.
73. M. Griffel, R. E. Skochdopole, F. H. Spedding. J. Chem. Phys. 25, 75, 1956.
74. B. C. Gerstein, M. Griffel, L. D. Jennings, R. E. Miller, R. E. Skochdopole, F. H. Spedding. J. Chem. Phys., 27, 394, 1957.
75. S. Legvold, F. H. Spedding. U. S. Atomic Energy Commiss. Repts., Iowa State University Report ISC — 508, 1954.
76. W. C. Koehler, E. O. Wollan, M. K. Wilkinson, J. W. Cable. Magnetic structure properties of rare earth metals. Presented at Rare Earth Seminar. California, 1960.
77. H. Bommer. Z. Elektrochem., 45, 357, 1939.
78. J. M. Lock. Proc. Phys. Soc., 70B, 566, 1957.
79. W. C. Koehler, E. O. Wollan, M. K. Wilkinson. U. S. Atomic Energy Commiss. Publ. Oak Ridge National Laboratory Report. 2501, 1958.
80. H. Owen. Ann. Physik, 37, 657—699, 1912.
81. C. H. La Blanchetais. Compt. rend., 234, 1353, 1952.
82. W. Klemm, H. Bommer. Z. anorg. Chem., 241, 264, 1939.
83. F. Elliot, S. Legvold, F. H. Spedding. Phys. Rev., 94, 50—51, 1951.
84. C. H. La Blanchetais, F. Trombe. Compt. rend., 243, 707, 1956.
85. G. Urbain, P. Weiss, F. Trombe. Compt. rend., 200, 2134, 1935.
86. S. Legvold, F. H. Spedding, F. Barson, J. K. Elliot. Rev. Modern Phys., 25, 129, 1953.
87. J. F. Elliot, S. Legvold, F. H. Spedding. Phys. Rev., 91, 28—30, 1953.
88. L. Patrick. Phys. Rev., 93, 384, 1954.
89. H. Leipfinger. Z. Physik, 150, 415, 1958.
90. W. C. Thoburh, S. Legvold, F. H. Spedding. Phys. Rev., 112, 1, 56—58. 1958.
91. W. Klemm, H. Bommer. Z. anorg. Chem., 231, 138, 1937.
92. J. F. Elliott, S. Legvold, F. H. Spedding. Phys. Rev., 94, 1143, 1954.
93. F. Trombe. Compt. rend., 236, 596, 1953.
94. F. Trombe. Compt. rend., 221, 19, 1945.
95. D. R. Behrendt, S. Legvold, F. H. Spedding. Phys. Rev., 109, 1544—1547, 1958.
96. H. Bommer. Z. anorg. Chem., 242, 277, 1933.
97. B. C. Gerstein, M. Griffel, L. D. Jennings, R. E. Miller, R. E. Skochdopole, F. H. Spedding. J. Chem. Phys., 100, 1595, 1955.
98. W. H. Zachariassen. J. Chem. Phys., 16, 254, 1948.
99. J. F. Elliott, S. Legvold, F. H. Spedding. Phys. Rev., 100, 1595—1596, 1955.
100. B. C. Koehler, R. O. Wollan. Phys. Rev., 97, 1177, 1955.
101. L. Neel. Compt. rend., 206, 49, 1938.
102. L. Neel. Z. Electrochem., 45, 379, 1939.
103. B. L. Rhodes, S. Legvold. Phys. Rev., 109, 1547, 1958.
104. F. H. Spedding. S. Legvold, A. H. Daane, L. D. Jennings. Progress in low-temperature physics. V. 2, chap. XII, North — Holland Publishing Co., Amsterdam, 1957.
105. H. Bommer. Z. Elektrochem., 45, 357—362, 1939.
106. F. Trombe. Rev. metallurgie. I, 1, 1—36, 1956.
107. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова. Сб. «Химия редких элементов», вып. 2. Изд-во АН СССР, 1955.

108. Е. М. Савицкий. Доклады АН СССР, **73**, 1950.
109. A. H. Daane, F. H. Spedding. J. Electrochem. Soc., **100**, 442—444, 1953.
110. B. Love. Selection and evaluation of rare or unusual metals. Pt. II. The Metallurgy of Yttrium and the rare earth metals. (Research Chemicals Ins.). WADC Techn. Report, 57—666, 1959.
111. С. Р. Симмонс. «Проблемы современной металлургии», № 2, 1960.
112. J. F. Smith, C. E. Carlson, F. H. Spedding. J. Metals, 9, (10), 1212—1213, 1957.
113. Е. М. Савицкий. «Заводская лаборатория», 16, № 11, 1950.
114. В. Ф. Терехова, Е. М. Савицкий. Редкие металлы и сплавы. Металлургиздат, 1960.
115. O. N. Carlson. Survey of the mechanical properties of Yttrium and Yttrium alloys. ASTM Nat. Meeting, San Francisco, California, October, 11—16, 1959.
116. Е. М. Савицкий. Редкие металлы и сплавы. Дом техники, 1959.
117. H. H. Klepfer, M. E. Snyder. Trans. AIME, **218**, p. 756, 1960.
118. M. L. Wright. Metallurgical Progress Report, N 3, p. 6, 1959.
119. D. T. Klodt, R. J. McManis. Metal Progr., **74**, 6, 120, 1958.
120. R. B. Howes. Metal Progr., **75**, 6, 1959.
121. D. R. Behrendt, S. Legvold, F. H. Spedding. Phys. Rev., 5, 1544, 1958.
122. D. R. Behrendt, S. Legvold. Phys. Rev., **106**, 123, 1957.
123. Papper, C. S. Hartley. Trans. AIME, **215**, 1959.
124. Б. Г. Лившиц. Физические свойства металлов и сплавов. Машгиз, 1960.

Глава вторая

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, ИТТРИЯ И СКАНДИЯ

Для научного обоснования выбора составов сплавов необходимо знать природу физико-химического взаимодействия компонентов при различных температурах, которую отображают диаграммы состояния.

Интерес к построению диаграмм состояния с участием РЗМ возник и все время растет в связи с тем, что они оказывают положительное действие на многие сплавы, а также в связи с наличием особых физико-химических свойств у многих соединений РЗМ. Большое значение имеет также то обстоятельство, что в последние годы были получены в металлическом виде и стали доступны для исследования все индивидуальные РЗМ.

Если несколько лет тому назад в литературе можно было найти только несколько диаграмм состояния с участием РЗМ, то к 1960—1961 гг. число их достигает несколько десятков. В периодической системе Д. И. Менделеева теперь нет ни одной группы, с элементом которой не были бы построены диаграммы состояния с каким-либо из РЗМ. Это особенно относится к более доступной для исследования цериевой группе РЗМ. В СССР и США интенсивно ведутся исследования новых фазовых диаграмм с участием РЗМ. Как это происходит с диаграммами состояния сплавов на всех основах, имеющиеся сведения и варианты фазовых диаграмм систематически уточняются по мере увеличения степени чистоты исходных компонентов, улучшения способов изготовления сплавов и физико-химических методов их исследования. В связи с большой активностью РЗМ методика приготовления сплавов и исследования их свойств отличается некоторыми особенностями.

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИКИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Основной особенностью редкоземельных металлов и их сплавов является их высокая химическая активность при комнатной и повышенных температурах.

Приготовление сплавов с малыми добавками РЗМ (применение их в качестве раскислителей или легирующих добавок) особых трудностей не встречает. Технология приготовления сплавов в лабораторных условиях зависит в данном случае в первую очередь от технологии плавки основного металла. Так, например, сплавы на основе магния и алюминия приготовляются в обычных электрических печах в корундизовых тиглях. РЗМ вводятся в расплавленный металл при интенсивном перемешивании расплава. При получении магниевых сплавов необходимо, как обычно, применять защитный флюс, предохраняющий поверхность расплава от окисления. Существует несколько стандартных марок флюсов для магниевых сплавов и при введении РЗМ под хорошо просушенный флюс выброса металла не бывает. Следует иметь в виду, что РЗМ, благодаря своей высокой химической активности, взаимодействуют с составляющими флюса и частично уходят в шлак, что ведет к значительной потере металла.

РЗМ, такие как лантан, церий и неодим, имеющие сравнительно низкие температуры плавления, довольно быстро растворяются в жидком магнии и поэтому потери их в данном случае невелики, так как они незначительное время находятся в соприкосновении с флюсом. Тугоплавкие РЗМ, например гадолиний, а также иттрий, растворяются в магнии гораздо труднее. Необходимо выдерживать их до полного растворения в магнии при 900—1000° в течение 30—40 *мин*, а это способствует тому, что иногда более 50% вводимого металла уходит в шлак. Поэтому такие сплавы рациональнее приготовлять с использованием двойных лигатур определенного состава. При сплавлении РЗМ с алюминием эти трудности отсутствуют, так как компоненты быстро растворяются.

Введение РЗМ в сталь и чугун не связано с какими-либо технологическими трудностями. Обычно они вводятся в виде лигатурных сплавов, мишметалла или сплава ферроцерия с 5—9% магния (модифицирование чугуна). Подробно методика легирования сталей и модифицирования чугуна редкоземельными металлами будет изложена в разделе «Применение редкоземельных металлов и их сплавов». Часто для избежания окисления и воспламенения вводимый металл заворачивают в алюминиевую фольгу или в тонкую жесть и быстро погружают в расплавленный металл.

Приготовление тугоплавких сплавов необходимо проводить в дуговой или индукционной печи в вакууме или в атмосфере очищенного гелия или аргона. Возможность вакуумной плавки некоторых РЗМ и их сплавов основана на низкой упругости пара этих металлов.

При приготовлении сплавов в индукционных печах РЗМ в сильной степени взаимодействуют с обычными огнеупорными материалами, поэтому в качестве материала для тиглей можно применять окислы и сульфиды РЗМ или металлы, с которыми редкоземельные металлы не сплавляются. На практике наибольшее распространение получили танталовые тигли. В качестве материала тиглей могут быть также использованы вольфрам, молибден и ниобий.

Для построения фазовых диаграмм состояния систем с участием РЗМ применяются обычные методы физико-химического анализа. Нами наиболее широко использовались микроструктурный, рентгеновский и термический анализы и метод микротвердости. Измерение электросопротивления, определение механических свойств и дилатометрия часто были использованы также для построения диаграмм состояния.

Микроструктурный анализ

Металлографические исследования при изучении фазовых диаграмм позволяют наблюдать изменения микроструктуры в зависимости от состава и температуры. Так как диаграммы состояния РЗМ с другими металлами часто характеризуются наличием несмешиваемости в твердом и жидком состояниях, то необходимо проводить макроструктурный анализ продольного сечения слитка. Макроанализ дает наглядную картину распределения компонентов по удельным весам. Микроструктурным анализом удается точно определить протяженность границы гомогенных и гетерогенных областей, а также наличие интерметаллических фаз в системе. Изменение растворимости с температурой в твердом состоянии, а также эвтектические, перитектические и другие реакции, происходящие при различных температурах, могут быть определены методом закалки и отжигами с соответствующих температур. Макро- и микроструктурный анализы, как известно, дают возможность наблюдать включения примесей, эффект деформации, размер и ориентировку зерна, а также вид и расположение второй фазы. Подробные микроструктурные исследования сплавов в литом, гомогенизированном и термообработанном состоянии позволяют получить полную картину фазового состава в твердом состоянии.

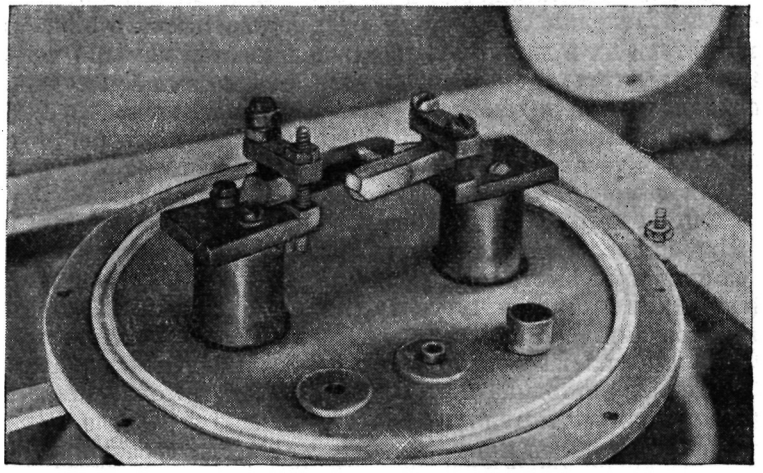


Рис. 26. Токоподводящие держатели образца в установке для определения температуры плавления капельным методом

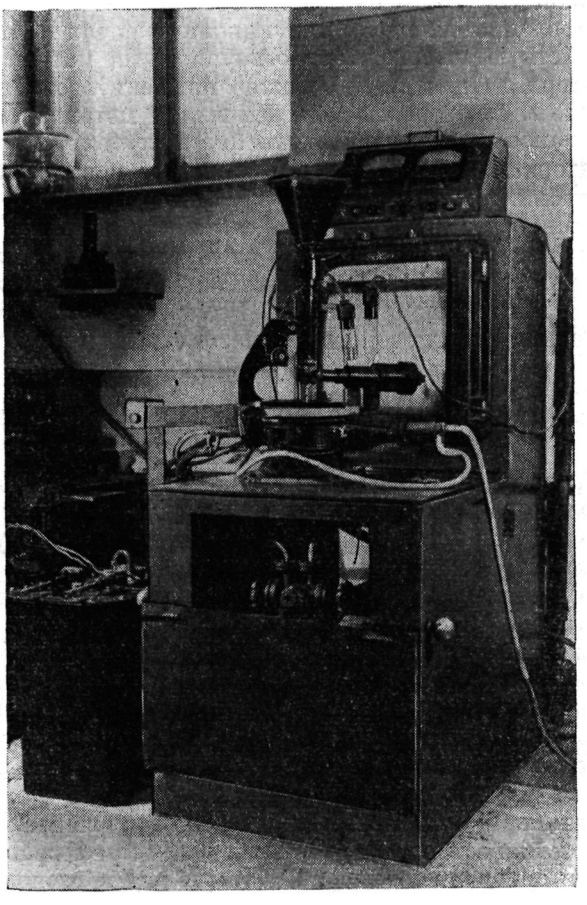


Рис. 27. Прибор для измерения температуры солидус, наблюдения микроструктуры сплавов в вакууме при высокой температуре и закалки с этой температуры в масло

Термический анализ

Наиболее точным методом определения температур фазовых превращений в сплавах является термический анализ, т. е. запись кривых нагревания и охлаждения образцов. При построении диаграмм состояния нами широко использовались регистрирующие пирометры — Курнакова, оптических и ЦЭП-2. Разработанный нами метод микротермического анализа на W — Re-термопарах был описан в главе I. Методом термического анализа удается точно установить температуры ликвидус, солидус, эвтектических, перитектических, эвтектоидных и перитектоидных реакций и полиморфных превращений. Важными факторами для получения правильных данных являются: достижение равновесного состояния сплава, учет эффекта переохлаждения, скорости нагрева и охлаждения образцов. Точность измерения температур составляла ± 7°. Для измерения температур линии солидус сплавов выше 1800° необходимо использовать капельный метод. Принцип этого метода заключается в том, что с помощью предварительно градуированного оптического пирометра измеряется температура появления первой капли в тонком цилиндрическом отверстии, высверленном в образце из исследуемого сплава. Обычно при этом методе *образец нагревается непосредственно проходящим электрическим током* в вакууме или аргоне (рис. 26).

На сконструированном в нашей лаборатории приборе — «металловедческом комбайне» — кроме измерения температуры солидус, можно также наблюдать микроструктуру сплава в вакууме при высокой температуре и закаливать образцы с этой температуры в вакуумное масло (рис. 27).

Рентгеновский анализ

Рентгеновский анализ чаще всего используется для определения параметров кристаллических решеток, химических соединений и установления границы растворимости в твердом состоянии. Исходные компоненты сплавов и интерметаллических соединений при съемке в рентгеновских лучах дают на фотопленке характерную дифракционную картину, которая определяется их кристаллической структурой.

В большинстве случаев при построении диаграмм состояния рентгеновский анализ проводился на порошковых образцах, приготовленных опиловкой надфилем или измельчением в агатовой ступке. Для снятия наклепа порошки отжигались в эвакуированных кварцевых ампулах и предварительно заворачивались в танталовую фольгу, чтобы избежать загрязнения кварцем. В основном съемка проводилась на кобальтовом или медном излучении. Для каждого случая подбиралась соответствующая экспозиция.

Физико-химические свойства

При построении диаграмм состояния часто используются дилатометрические исследования, которые позволяют регистрировать изменение длины или объема образцов в зависимости от температуры. Этим методом можно также устанавливать границы растворимости и особенно наличие полиморфных превращений в сплавах.

Емкостный вакуумный дилатометр предназначен для исследования тепловых расширений металлов и сплавов [1]. Принцип действия дилатометра основан на том, что изменение длины или диаметра образца вызывает соответствующее изменение расстояния между обладками измерительного конденсатора и, следовательно, изменяет его емкость. Приращения емкости конденсатора измеряют по способу биений, дающему наибольшую

чувствительность по сравнению с другими способами измерения емкости. При измерении емкости по этому способу сравнивают частоты колебаний двух высокочастотных генераторов. Частота одного из них поддерживается неизменной, а второго — изменяется в зависимости от емкости колебательного контура, составным элементом которого является измерительный конденсатор. Общий вид измерительного конденсатора для малых образцов приведен на рис. 28. Необходимо подчеркнуть, что наиболее достоверными являются данные, подтвержденные несколькими экспериментальными методами физико-химического анализа сплавов. Сплавы РЗМ будут рассмотрены нами по группам периодической системы Д. И. Менделеева.

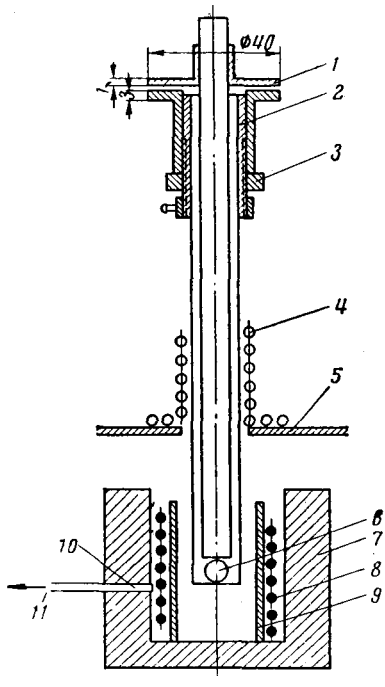


Рис. 28. Схема емкостного вакуумного дилатометра системы Панова:

1 — пластина (инвар); *2* — втулка с резьбой, крепящаяся на кварцевой трубке (инвар); *3* — гайка установки нижней пластины; *4* — медная трубка водяного охлаждения; *5* — медный экран; *6* — образец; *7* — теплоизоляция; *8* — нагреватель; *9* — керамика; *10* — термопара; *11* — к терморегулятору

ДВОЙНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Взаимодействие редкоземельных металлов с элементами I группы

Подробно изучены и полностью построены диаграммы состояния церия, лантана, празеодима с медью, серебром и золотом, кроме того, известна диаграмма состояния меди с иттрием и частично исследовалось взаимодействие этих металлов с неодимом, гадолинием, диспрозием, эрбием. Первые работы по построению диаграмм состояния РЗМ с медью, серебром и золотом были начаты в 1915 г. Ханаманом [2], в 1931 г. Каннери [3] и в 1943 г. Фогелем [4]. Фазовые диаграммы La, Ce, Pr и, по-видимому, Eu с Cu — однотипны.

С медью лантан, церий, празеодим и иттрий образуют по четыре интерметаллических соединения, формулы которых одинаковы для всех 4 элементов: $MeCu_6$, $MeCu_4$, $MeCu_2$, MeCu, где Me — соответствующий редкоземельный металл. Соединения типа $MeCu_6$ и $MeCu_2$ плавятся конгруэнтно, а соединения типа $MeCu_4$ и MeCu образуются по перитектическим реакциям. В системе Cu — Y лишь соединение YCu_6 плавится инконгруэнтно.

Системы с лантаном, церием и празеодимом имеют по 3 эвтектических и 2 перитектических превращения при соответствующих температурах (рис. 29, *а, б, в*). В системе Cu — Y обнаружены 4 эвтектических и 1 перитектическое превращения (рис. 30, *а*) [2—10].

Взаимодействие эрбия с медью [10, 11] исследовалось до 40% вес., т. е. до первого интерметаллического соединения $ErCu_2$, которое образуется по перитектической реакции. Со стороны эрбия, как и в предыдущих системах, образуется эвтектика (рис. 30, *б*). С гадолинием, диспрозием, неодимом медь образует соединения, аналогичные вышеописанным [12, 13][1]. Соеди-

[1] Тип структуры и параметры кристаллических решеток соединений РЗМ с другими металлами периодической системы Д. И. Менделеева указаны в приложении № 2.

нение $CeCu_4$ имеет гексагональную решетку со структурой типа $CaZn_9$ [9]. Соединение $CeCu_6$ обладает орторомбической решеткой [8]. Структура соединения $LaCu_4$ расшифрована Фогелем, как тетрагональная [4]. Соединение YCu и DyCu имеет структуру объемноцентрированного куба типа

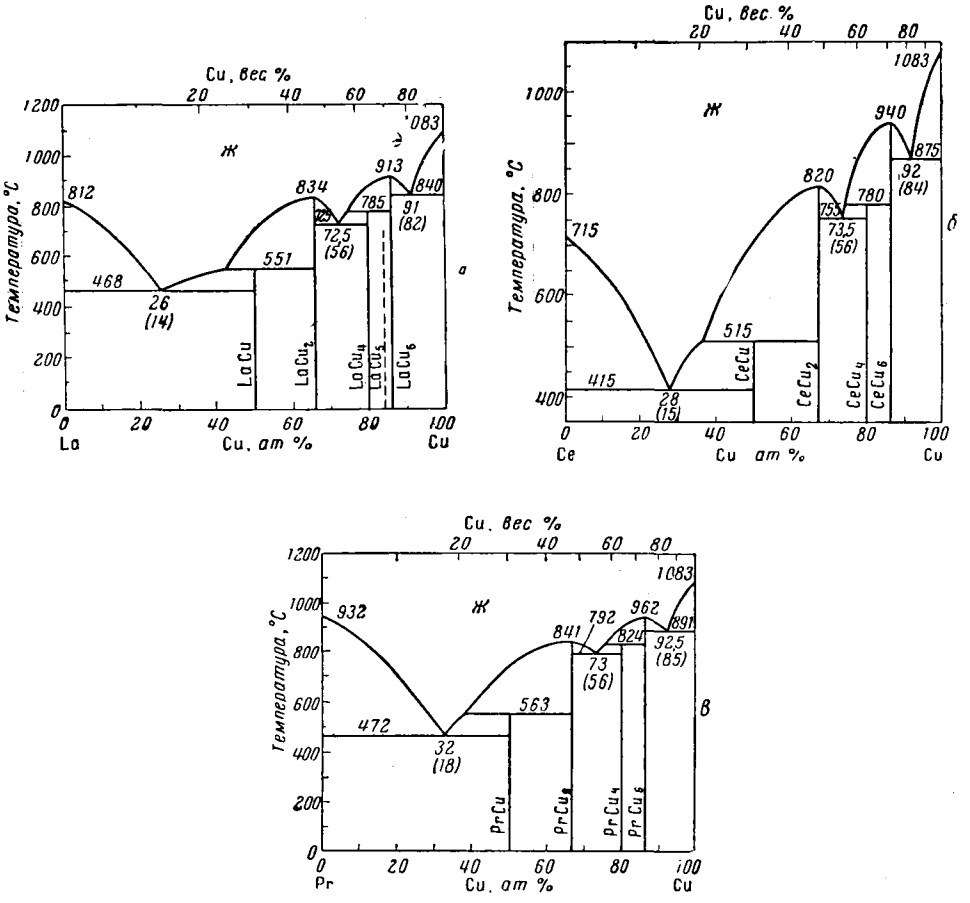


Рис. 29. Диаграммы состояния меди с лантаном (*а*), церием (*б*) и празеодимом (*в*)

CsCl [5, 6, 12]; соединения YCu_2, YCu_4 и YCu_6 обладают гексагональной решеткой [6].

В системах с иттрием, лантаном, гадолинием, неодимом, диспрозием, кроме вышеперечисленных, предполагается наличие соединения типа $MeCu_5$. Соединения $LaCu_5$, YCu_5, $GdCu_5$ и $NdCu_5$ имеют гексагональную решетку со структурой $CaCu_5$ [3, 12, 13]. Растворимость металлов друг в друге в твердом состоянии не определялась. Оценочно установлено, что растворимость иттрия и меди друг в друге в твердом состоянии не превышает 1%.

Соблюдается правило, что в металлических системах эвтектика сдвигается к легкоплавкому компоненту. Рассматривая данные системы, можно проследить, что чем выше температура плавления первого со стороны меди соединения, тем ближе к меди сдвигается эвтектическая точка.

Диаграммы состояния церия, лантана и празеодима с серебром исследовались Каннери и Фогелем; отмечена их однотипность [3, 4]. В системах

обнаружено по три эвтектических и 1 перитектическому превращению и по 3 аналогичных интерметаллических соединения следующего состава: $MeAg_3$, $MeAg_2$, MeAg (рис. 31, *а, б, в*).

Растворимость металлов друг в друге в твердом состоянии не определялась [3, 4, 10, 14, 15].

Исследовалось также взаимодействие серебра с неодимом, гадолинием, диспрозием, иттрием. В этих системах установлено существование аналогичных соединений [12, 16, 17]. Соединения со структурной формулой MeAg имеют кубическую структуру типа CsCl [3, 10, 13, 14, 15].

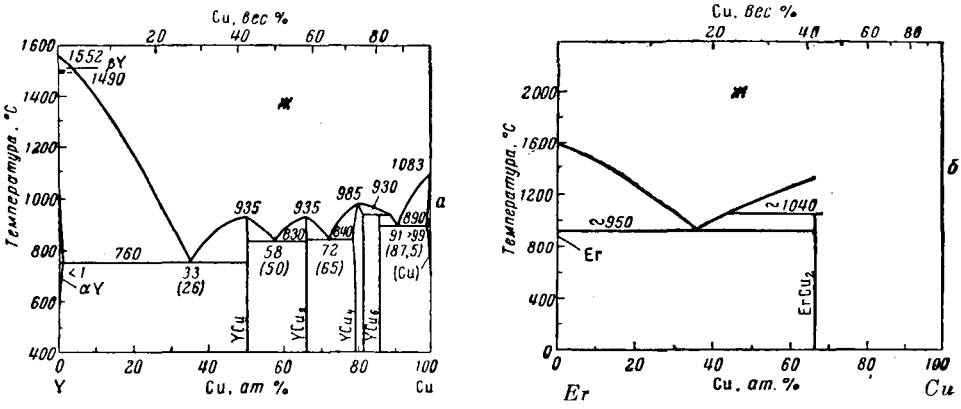


Рис. 30. Диаграммы состояния меди с иттрием (*а*) и эрбием (*б*)

Соединения со структурной формулой $MeAg_2$ и $MeAg_3$ не расшифрованы.

С золотом церий, лантан, празеодим образуют по четыре интерметаллических соединения [8, 10, 11], три из которых ($MeAu_3$, $MeAu_2$, $MeAu_4$) плавятся конгруэнтно. Соединения образуют эвтектики между собой и компонентами. Все три фазовые диаграммы однотипны. Соединение Me_2Au образуется по перитектической реакции [3, 4, 18]. Было установлено, что с гадолинием и диспрозием золото образует аналогичные соединения [12]. Структуры соединений не расшифрованы. Если проследить зависимость эвтектических концентраций от температур плавления химических соединений со структурной формулой $MeAu_3$ в системах золота с церием, лантаном и празеодимом, то можно отметить, что чем выше температура плавления первого со стороны золота соединения, тем ближе к золоту сдвигается эвтектическая точка (32, *а, б, в*). Так, температуры плавления соединений $PrAu_3$, $CeAu_3$ и $LaAu_3$ равны соответственно 1135, 1150 и 1204° С. Эвтектические концентрации равны соответственно 12; 9,5 и 9,0% (атомных).

Растворимость золота и РЗМ между собой в твердом состоянии не определялась.

Изучению взаимодействия водорода с РЗМ посвящено много работ, которые обобщены в работах В. И. Михеевой [19, 20].

РЗМ поглощают водород уже при комнатной температуре, а выше 250—300° быстро взаимодействуют с ним, образуя гидриды. Реакция идет с увеличением объема. Теплота образования гидридов составляет примерно 40—45 *ккал/моль*. При повышении температуры гидриды разлагаются. В вакууме при температуре выше 1000° происходит полное разложение гидридов. Растворимость водорода в церии и лантане при давлении в 1 *ат* с увеличением температуры уменьшается. Так, при 300° в 1 *г* церия растворяется 184 $см^3$ водорода, а при 900° — 134 $см^3$. Для лантана

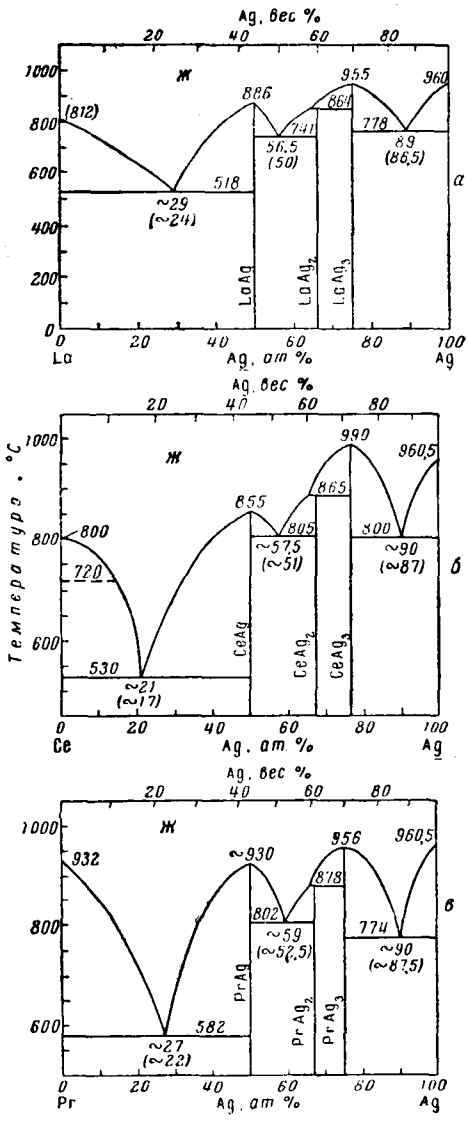


Рис. 31. Диаграммы состояния серебра с лантаном (*а*), церием (*б*) и празеодимом (*в*)

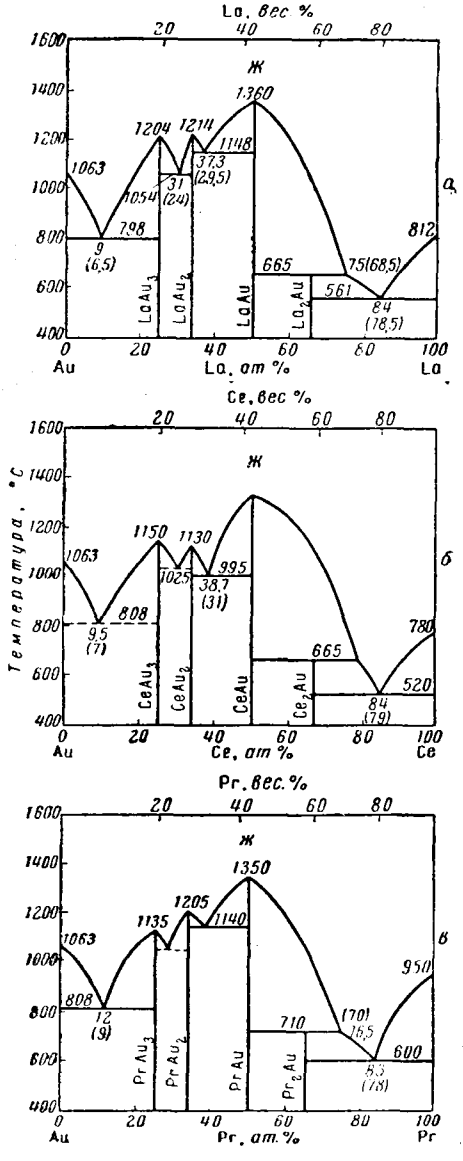


Рис. 32. Диаграммы состояния золота с лантаном (*а*), церием (*б*) и празеодимом (*в*)

растворимость составляет соответственно 192 *см*^{3} и 134 *см*^{3} на 1 *г* металла.

Таким образом, РЗМ принадлежат к сильным поглотителям водорода.

Известны диаграммы состояния водорода с лантаном, гадолинием, иттрием. Имеются также данные по образованию гидридов всех остальных РЗМ за исключением Pm. Общим методом получения гидридов РЗМ является непосредственное взаимодействие металла с водородом.

Реакция идет довольно интенсивно даже при комнатной температуре.

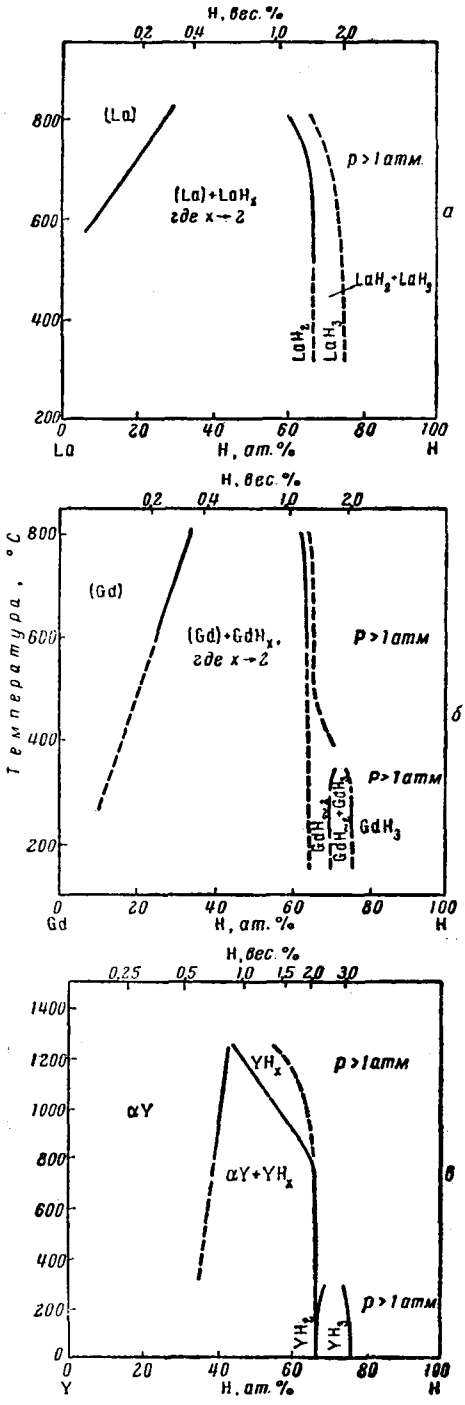


Рис. 33. Диаграммы состояния водорода с лантаном (*а*), гадолинием (*б*) и иттрием (*в*)

При низких температурах непосредственное гидрирование протекает иногда довольно инертно. В таких случаях, например для церия, применяют предварительную термическую обработку путем нагрева металла в вакууме [21].

Некоторые исследователи связывают происходящую при этом интенсификацию процесса с образованием микротрещин, которые облегчают внедрение водорода в металл [22]. Предполагают также, что активирование связано с растворением при повышении температуры окислов церия, блокирующих поверхность металла [20].

Кроме непосредственного гидрирования, в последнее время гидриды переходных металлов получают обменными реакциями в неводных и водных средах.

Лантан-водород. За последнее время [23, 24] диаграмма состояния La — H изучена рентгеноструктурным методом с помощью высокотемпературной камеры Дебая (рис. 33, *а*).

В области La — LaH_2 существуют две фазы (металл и гидрид), в области LaH_2 — LaH_3 — одна, скорее всего твердый раствор водорода в гидриде лантана. Гидрид LaH_2 имеет гранецентрированную кубическую решетку типа CaF_2, $a = 5{,}667$ Å. По рентгенографическим данным [23] плотность LaH_2 равна 5,14 *г/см*^{3}.

Сталинским в 1957 г. были изучены магнитные свойства гидридов лантана [25]. Оказалось, что магнитная восприимчивость лантана уменьшается при увеличении содержания водорода. При этом в области La —LaH_2 восприимчивость падает с увеличением температуры в интервале 120—290° K, в то время как восприимчивость образцов состава LaH_2 — LaH_3 остается постоянной.

При измерении электропроводности гомогенной области этой системы (LaH_2 — LaH_3) установлено, что гидрид лантана можно отнести к полупроводникам [25].

Церий — водород. Сивертс и Роэлл [26] показали, что количество поглощенного церием водорода зависит от температуры и уменьшается с ее увеличением. Выше 1100° начинается разложение гидрида церия.

В. И. Михеева и М. Е. Кост [27, 28] получили тригидрид церия и установили, что гидриды CeH_2 и CeH_3 имеют определенные температурные области существования.

При исследовании системы Ce — H было установлено, что в области Ce — CeH_2 существуют две фазы: металл и дигидрид. Область CeH_2 — CeH_3 представляет собой твердый раствор водорода в дигидриде церия [29].

Гидрид CeH_2 имеет гранецентрированную кубическую решетку типа CaF_2 с $a = 5{,}581 \pm 0{,}001$ Å [30].

По данным М. Е. Кост и Г. А. Гольдер [31] плотность CeH_2 равна 5,4 *г/см*^{3}, CeH_3 — 5,5 *г/см*^{3}.

Теплота образования гидрида церия — 42,26 *ккал* в пересчете на один моль присоединенного водорода [32].

Альбани [33], исследуя магнитные свойства системы Ce — H, обнаружил в области $CeH_{1,9}$ — CeH_2 появление аномального ферромагнетизма. Однако автор высказал предположение, что это явление обусловлено примесями железа.

Гидрид церия — вещество химически весьма активное: легко растворяется в разбавленных кислотах, энергично реагирует с водой. При 800—900° гидрид церия очень активно взаимодействует с азотом и полностью переходит в нитрид [30]. С азотнокислыми и хлорнокислыми солями гидрид церия дает взрывчатые смеси [34].

Дигидрид устойчив до 800—900°, тогда как тригидрид начинает разлагаться уже при 200°.

Празеодим — водород. Гидрирование празеодима водородом начинает бурно протекать при 300—400°. При комнатной температуре празеодим инертен к водороду [35].

По последним данным [29] теплота образования PrH_2 равна 47,8 *ккал/моль*. В области Pr — PrH_2 Мулфорд и Холли в 1955 г. обнаружили существование двух фаз с кубической гранецентрированной решеткой с последующим образованием твердого раствора H_2 в дигидриде ($a = 5{,}517$Å). Плотность дигидрида — 5,65 *г/см*^{3} [23].

Неодим — водород. Гидрид неодима получается непосредственным гидрированием металлического неодима. При этом получается порошок темного цвета, приблизительно отвечающий формуле NdH_2.

Параметр решетки дигидрида $a = 5{,}47$Å. Плотность дигидрида 5,94 *г/см*^{3}. Теплота образования — 44,8 *ккал/моль* [23, 29].

Самарий — водород. Гидраты самария SmH_2 и SmH_3 образуются непосредственным гидрированием при повышенных температурах [36].

Гидрид самария, подобно гидридам других РЗМ, обладает гранецентрированной кубической решеткой типа CaF_2, $a = 5{,}376 \pm 0{,}003$Å. Плотность — 6,52 *г/см*^{3}. Максимальное насыщение водородом отвечает формуле SmH_3. Этот гидрид изотипен PuH_3, т. е. обладает гексагональной решеткой [37].

Европий — водород. В отличие от других редкоземельных металлов насыщение европия водородом до состава $EuH_{1,95}$ сопровождается сжатием решетки и увеличением плотности на 12,5% по сравнению с исходным металлом.

Дигидрид и дейтерид европия изотипен гидриду Sr — SrH_2. Параметры решетки дейтерида европия: $a = 6{,}21$Å, $b = 3{,}77$Å, $c = 7{,}16$Å ($\pm 0{,}02$) [38].

Гадолиний — водород. Гидрид Gd_2H_3 и дейтерид Gd_2D_3 образуются непосредственным взаимодействием гадолиния и водорода при температуре выше 150°.

По данным Вилларда [39], гидрид Gd_2H_3 при охлаждении в токе водорода переходит в соединение GdH_2.

GdH_2 и GdD_2 устойчивы при комнатной температуре, но при нагревании выше 250° диссоциируют с образованием исходных компонентов [39]. В системе Gd — H, видимо, существуют два гидрида GdH_2 и GdH_3. Области Gd — GdH_2 и GdH_2 — GdH_3 являются двухфазными [23].

Тригидрид гадолиния изотипен PuH_3 и обладает гексагональной решеткой с параметрами $a = 3{,}73 \pm 0{,}01$Å и $c = 6{,}71 \pm 0{,}02$Å [40, 41]. Плотность дигидрида гадолиния, рассчитанная по рентгенографическим данным, составляет 7,08 *г/см*^{3}. Плотность тригидрида — 6,57 *г/см*^{3} [42]. Авторами работ [40, 42] построена фазовая диаграмма Gd — H (рис. 33, *б*) и рассчитана теплота образования дигидрида гадолиния, равная 46,9 *ккал/моль*.

Иттербий — водород. По данным Корста и Варфа [38, 42] в результате насыщения иттербия водородом, как и в случае европия, плотность увеличивается на 13,5%.

Структура дейтерида иттербия аналогична структуре SrH_2 и является ромбической с параметрами $a = 5{,}871$Å, $b = 3{,}561$Å, $c = 6{,}763$Å [41].

Иттрий — водород. Диаграмма Y — H была построена по данным давление — температура — состав (рис. 33, *в*) [6].

В системе обнаружено существование двух гидридов YH_2 и YH_3. YH_2 с гранецентрированной кубической решеткой изотипен CaF_2, $a = 5{,}201$Å. YH_3 с гексагональной решеткой, $a = 3{,}674$Å, $c = 6{,}599$Å, $c/a = 1{,}796$. Система Y — H изоморфна с системами тяжелых РЗМ с водородом. Подобные системы с водородом образуют, видимо, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Lu [43].

Таким образом, в результате исследования взаимодействия РЗМ с водородом можно считать установленным существование гидридов составов MeH_2 и MeH_3, имеющих структуру типа CaF_2. Исключение составляют дигидриды европия и иттербия, имеющие орторомбическую структуру.

Экспериментальные данные показывают, что в системах редкоземельных металлов с водородом в равновесии участвуют как соединения постоянного состава, так и фазы переменного состава. Особый интерес представляет область MeH_2 — MeH_3. Для легких РЗМ переход от MeH_2 к MeH_3 осуществляется без изменения кристаллической структуры, тогда как в случае тяжелых редкоземельных металлов гидрид типа MeH_2, имеющего кубическую структуру типа CaF_2, переходит в гидрид типа MeH_3, имеющего гексагональную структуру.

Гидриды РЗМ неустойчивы во влажном воздухе, легко разлагаются в кислотах и щелочах.

Высокая способность РЗМ к поглощению водорода и некоторые свойства их гидридов, например, термическая стойкость дигидридов и изменение природы химической связи в области MeH_2 — MeH_3, открывают возможность успешного применения их в специальных областях металлургии (дегазация сплавов на основе магния, алюминия и железа), некоторых разделах гетерогенно-каталитического синтеза, технологии полупроводниковых материалов и ядерной энергетике.

О взаимодействии щелочных металлов — лития, натрия, калия, рубидия, цезия и франция с РЗМ известно очень мало.

Исследовалось взаимодействие натрия с лантаном. [45]. В системе установлено наличие несмешиваемости в жидком и твердом состоянии.

Можно предположить, что и с остальными щелочными металлами редкоземельные металлы не смешиваются в жидком и твердом состоянии, однако, литературные данные, подтверждающие это, отсутствуют.

Есть указание, что иттрий совершенно не смешивается с литием и щелочными металлами при всех температурах вплоть до температуры плавления и выше [46].

На основании этого можно предположить, что иттрий может быть использован в качестве материала для тиглей для плавки щелочных металлов — рубидия, цезия, лития, калия и натрия.

Использование лития и натрия в качестве восстановителей для РЗМ не является эффективным [47]. При производстве чистого иттрия, литий используется в качестве восстановителя.

На основании анализа взаимодействия редкоземельных металлов с элементами первой группы периодической таблицы Д. И. Менделеева следует,

что РЗМ с элементами IA подгруппы образуют сложные диаграммы состояния с наличием ряда химических соединений (от 3 до 5), незначительной растворимостью элементов друг в друге в твердом состоянии и широкими областями эвтектических сплавов со стороны чистых компонентов.

Наличие соединений и незначительной растворимости РЗМ в твердом состоянии имеют кристаллохимическое обоснование.

РЗМ и металлы IA подгруппы имеют различные кристаллические структуры. Как известно, почти все РЗМ, за исключением европия и иттербия, имеют гексагональные решетки, а медь, серебро и золото — кубические гранецентрированные. Эти металлы находятся в разных группах периодической таблицы Д. И. Менделеева и имеют разность атомных радиусов в среднем больше 20%. По взаимодействию РЗМ с щелочными металлами имеется очень мало данных. Но на основании опубликованных исследований о системе лантан — натрий и отсутствия взаимодействия между иттрием и калием, натрием, рубидием и цезием можно предполагать, что РЗМ с литием и калием не смешиваются ни в жидком, ни в твердом состояниях. Разность атомных диаметров РЗМ и щелочных металлов составляет в среднем больше 30%.

Взаимодействие редкоземельных металлов с элементами II группы

Из диаграмм состояния сплавов РЗМ с элементами IIA группы известны лишь диаграммы состояния РЗМ с цинком.

На рис. 34, *а, б, в* представлены диаграммы состояния цинка с лантаном и церием, причем диаграмма состояния лантана с цинком представлена в двух вариантах [48, 49].

В 1941 г. Йанделли исследовал взаимодействие цинка с лантаном во всем интервале концентраций. В системе было обнаружено пять химических соединений: LaZn, $LaZn_2$, $LaZn_4$, $LaZn_8$ и $LaZn_{13}$, из которых LaZn, $LaZn_2$ и $LaZn_8$ плавятся конгруэнтно, а $LaZn_4$ и $LaZn_{13}$ — инконгруэнтно. Новотный подтвердил существование соединения $LaZn_5$ [50], имеющего гексагональную структуру типа $CaCu_5$. В системе имеются 4 эвтектических и 2 перитектических превращения. Со стороны лантана обнаружена широкая область эвтектических сплавов (до 50% ат. Zn).

Исследованием взаимодействия цинка с лантаном и церием до 30 ат.% РЗМ занимался также Шрамм (рис. 34, *б, в*) [49]. В исследуемой области концентраций им были обнаружены два химических соединения $MeZn_{11}$ и $MeZn_9$.

Оба соединения имеют гомогенную область существования. Соединение $LaZn_{11}$ имеет при 710° полиморфное превращение. Можно считать достоверным, что в системах цинка с лантаном и церием существуют следующие химические соединения: MeZn, $MeZn_2$, $MeZn_5$, $MeZn_9$ и $MeZn_{11}$. Соединения со структурной формулой MeZn имеют кубическую решетку типа CsCl [51]. Соединения, имеющие структурную формулу $MeZn_{11}$, обладают объемноцентрированной тетрагональной решеткой типа $BaCd_{11}$ [52].

В системе Zn — Pr обнаружены аналогичные соединения PrZn и $PrZn_{11}$ [51, 52]. О взаимной растворимости между цинком и РЗМ в твердом состоянии литературные данные отсутствуют.

Диаграммы состояния кадмия с РЗМ не построены. Есть лишь указания на существование ряда интерметаллических соединений кадмия с лантаном, церием, празеодимом, неодимом и самарием [46, 53, 55]. Соединения со структурной формулой MeCd имеют кубическую структуру типа CsCl, соединения типа $MeCd_2$ имеют гексагональную решетку типа CdI_2, соединения $MeCd_3$ — кубическую структуру типа BiF_3. Соединение со структурной формулой $MeCd_{11}$ — кристаллизуется в кубическую решетку типа $BaHg_{11}$.

Кроме того, в системе с церием найдены соединения Ce_2Cd_9 и $CeCd_6$, имеющие тетрагональные структуры [53]. Растворимость металлов друг в друге в твердом состоянии не определялась.

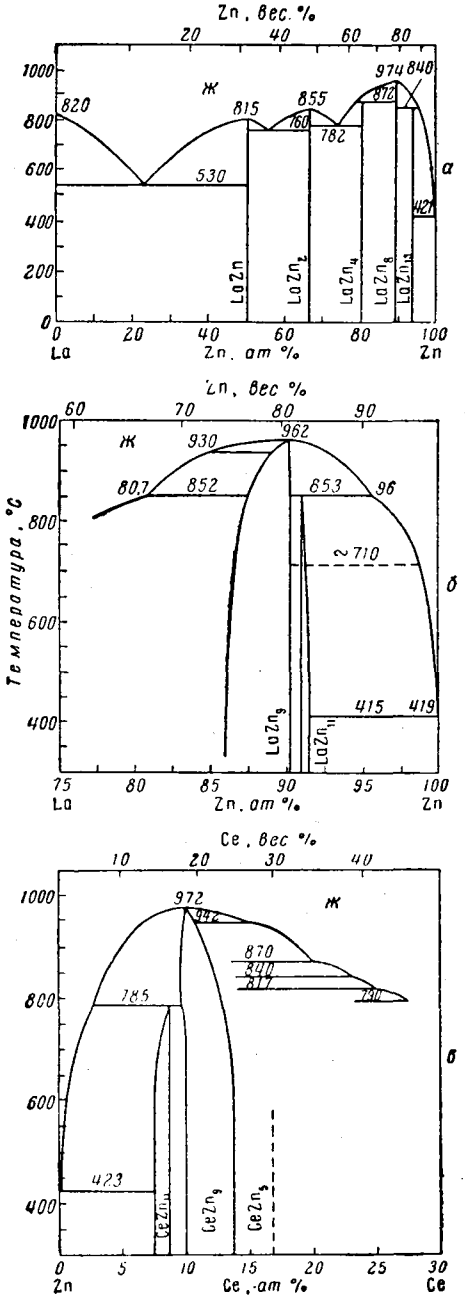


Рис. 34. Диаграммы состояния цинка с лантаном по данным работы [49] (*а*), по данным работы [50] (*б*) и с церием (*в*)

Полные диаграммы состояния ртути с РЗМ отсутствуют. При исследовании взаимодействия ртути с лантаном, церием, празеодимом, неодимом и самарием был обнаружен ряд интерметаллических соединений, имеющих следующие структурные формулы: MeHg, $MeHg_2$, $MeHg_3$ и $MeHg_4$ [54—56]. Соединение MeHg имеет кубическую структуру типа CsCl, $MeHg_2$ — изотипно AlB_2, соединение $MeHg_3$ — изотипно Mg_3Cd и соединение $MeHg_4$ имеет кубическую структуру. Найдена небольшая растворимость лантана в ртути (0,0045% вес. La при 0° С и 0,0171% вес. La при 50° С) [56].

Дуглас и Иост исследовали магнитные свойства разбавленных твердых растворов самария и европия в ртути [47]. Европий, самарий и иттербий образуют амальгамы с ртутью. Эти металлы, таким образом, могут быть отделены от других РЗМ. Попытки получить эти металлы в чистом виде дистилляцией ртути из амальгам не были успешными [47].

Из подгруппы IIB Лундиным и Клодтом полностью построена диаграмма состояния бериллия с иттрием. Бериллий взаимодействует с иттрием, образуя соединение YBe_{13}, которое плавится конгруэнтно и образует с бериллием и иттрием эвтектики, плавящиеся при температурах ~1284° и 1070° (рис. 35).

Растворимость металлов друг в друге в твердом состоянии не определялась [6].

С церием бериллий также образует соединение $CeBe_{13}$. Оба соединения YBe_{13} и $CeBe_{13}$ имеют кубическую структуру типа $NaZn_{13}$ [57]. Есть указания на существование небольшой (меньше 0,6% вес. Ce) растворимости церия в бериллии [58].

Диаграммы состояния кальция с лантаном и церием были изучены микроскопическим и термическим анализом [59, 60]. Е. М. Савицким и В. Ф. Тереховой было исследовано взаимодействие лантана и кальция во всем

интервале концентраций [59]. В системе наблюдается широкая область несмешиваемости в жидком состоянии, простирающаяся от 15 до 90% вес. кальция при монотектической температуре 760°. Со стороны кальция в системе обнаружена эвтектика, содержащая ~10% вес. лантана и образующаяся при 705°. Растворимость элементов друг в друге в твердом состоянии не определялась ввиду недостаточной чистоты исходных элементов. Интерметаллических соединений в системе не обнаружено (рис. 36). Диаграмма состояния церий — кальций имеет аналогичный вид [60].

Кальций служит восстановителем для РЗМ. Небольшое количество кальция присутствует в РЗМ после восстановления, но может быть легко

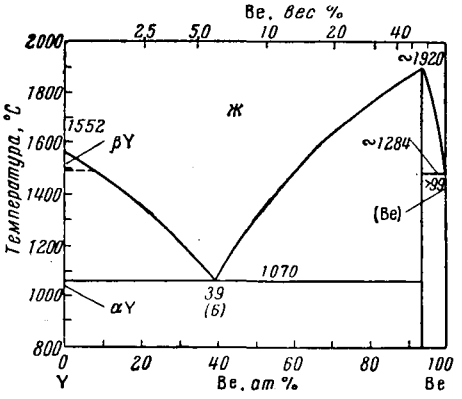


Рис. 35. Диаграмма состояния бериллия с иттрием

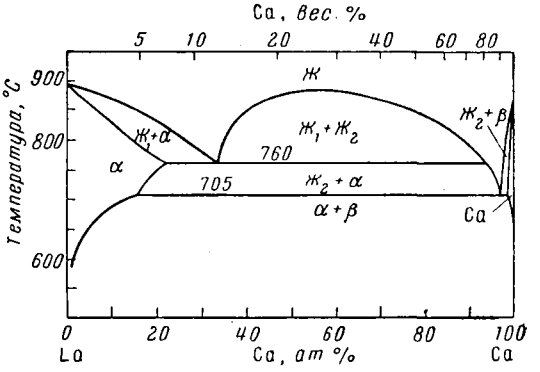


Рис. 36. Диаграмма состояния кальция с лантаном

удалено вакуумной дистилляцией. Это установлено для всех редкоземельных металлов, а также для скандия и иттрия, за исключением самария, европия и иттербия. Установлено, что сплав иттербий — кальций с 50% ат. (81% вес. Yb) представляет собой твердый раствор. Такой же результат можно ожидать для самария и европия [47].

Предполагают, что редкоземельные металлы со стронцием и барием будут вести себя так же, как и в случае кальция, однако, соответствующие фазовые диаграммы пока неизвестны. Стронций и барий, так же как и кальций, могут быть использованы для восстановления РЗМ. Эти металлы обычно присутствуют в РЗМ как примеси и могут быть удалены вакуумной дистилляцией при высокой температуре [47].

О взаимодействии радия с РЗМ сведения в литературе отсутствуют.

Взаимодействие РЗМ с магнием исследовано весьма подробно. Построены диаграммы состояния сплавов магния с лантаном, церием, празеодимом, неодимом (до 30% вес. Nd), гадолинием и иттрием. Диаграммы состояния сплавов магния с лантаном, церием и празеодимом были опубликованы в работах Фогеля и Каннери. Металлы в то время имели недостаточную чистоту. Поэтому данные о растворимости в твердом состоянии требуют проверки [3, 61—65].

В этих системах имеются по 4 химических соединения со следующими структурными формулами: Mg_9Me, Mg_3Me, Mg_2Me и MgMe. Соединения со структурной формулой MgMe имеют кубическую структуру типа CsCl [49, 53, 65] Mg_2Me — кубическую структуру типа $MgCu_2$ [54, 66], Mg_3Me — кубическую структуру типа BiF_3 [54, 61, 67]. Структура соединения Mg_9Me не расшифрована. По данным М. С. Белецкого и Е. Л. Гальперина соединение Mg_9Ce имеет упорядоченную кубическую решетку [68].

Соединения со структурными формулами MgMe, Mg_2Me, Mg_9Me образуются по перитектическим реакциям. Соединения со структурной формулой Mg_3Me — плавятся конгруэнтно. Со стороны магния во всех системах образуется эвтектика обычно при температурах выше 500°.

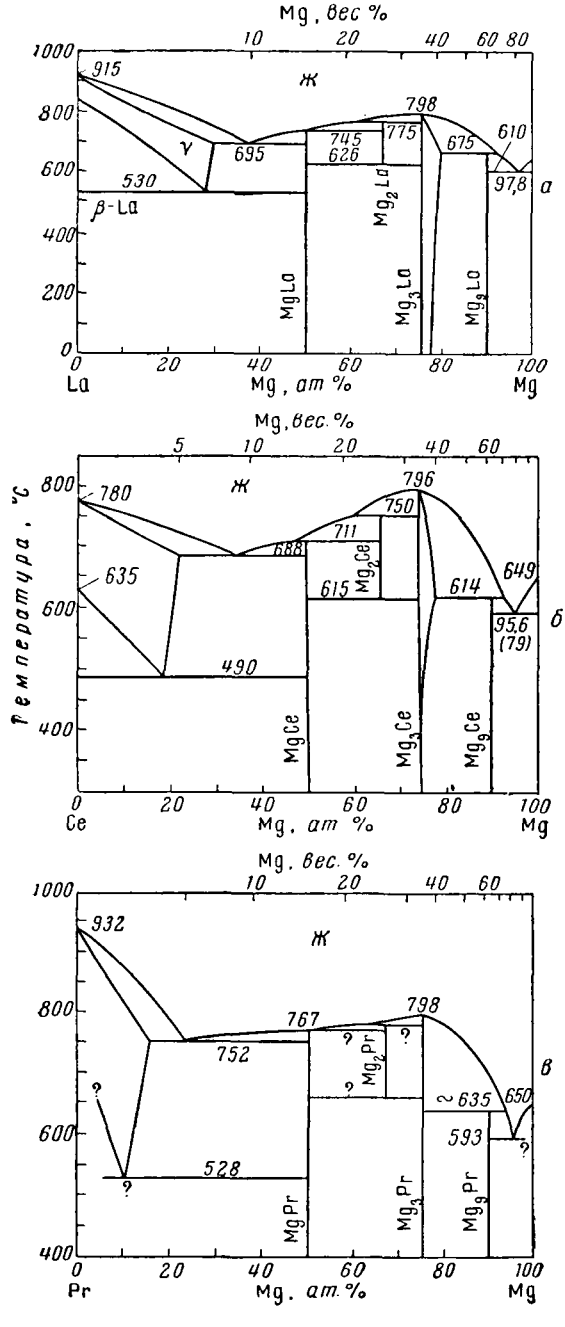


Рис. 37. Диаграммы состояния магния с лантаном (*а*), церием (*б*) и празеодимом (*в*)

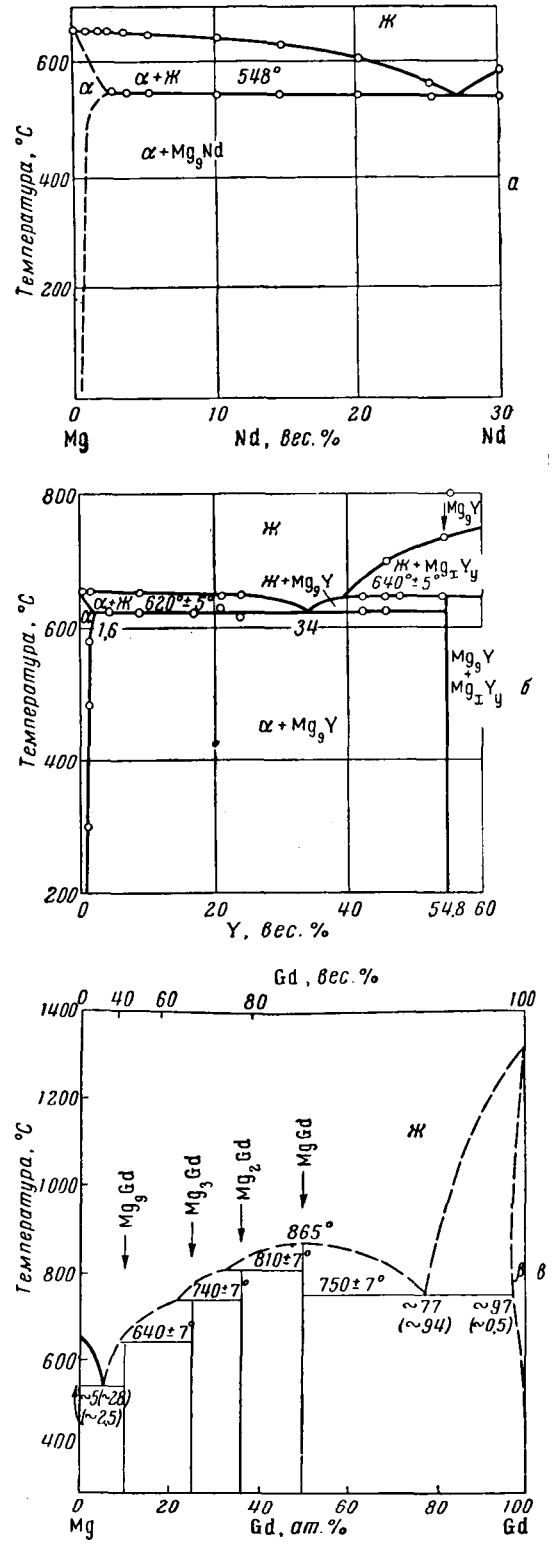


Рис. 38. Диаграммы состояния магния с неодимом (*а*), иттрием (*б*) и гадолинием (*в*)

Растворимость лантана в твердом магнии при эвтектической температуре достигает 1,5% вес., а церия 1,6% вес. Растворимость празеодима в твердом магнии не определялась.

Со стороны РЗМ, имеет место эвтектоидное превращение, что обусловлено полиморфизмом РЗМ (рис. 37, *а, б, в*).

Е. М. Савицким, В. Ф. Тереховой, И. А. Марковой и И. В. Буровым были построены диаграммы состояния магния с неодимом (до 30% вес. Nd), иттрием (до 60% вес. Y) и гадолинием (38, *а, б, в*) во всем интервале концентраций [69—71]. Во всех этих системах со стороны магния, так же как и в системах магния с лантаном, церием и празеодимом, образуются эвтектики при различных температурах. Величина растворимости этих РЗМ в магнии в твердом состоянии при эвтектической температуре имеет следующие значения: ~2% вес. Nd, ~2,5% вес. Gd и 1,6% вес. Y. Увеличение растворимости связано с уменьшением атомного радиуса РЗМ при увеличении атомного номера (лантанидное сжатие). Во всех случаях с понижением температуры растворимость РЗМ в магнии в твердом состоянии уменьшается, что также связано с увеличением атомного номера [72]. Так, при комнатной температуре твердый магний растворяет 0,5% вес. La, 1% вес. Nd и 1,5% вес. Gd. В системах магния с неодимом и гадолинием наиболее богатое магнием соединение отвечает структурной формуле Mg_9Me. Ианделли были найдены в системе Mg — Nd следующие соединения: MgNd, имеющее кубическую структуру типа CsCl, Mg_2Nd с кубической структурой типа $MgCu_2$ и Mg_3Nd, также имеющее кубическую решетку со структурой типа $BiLi_3$ [54].

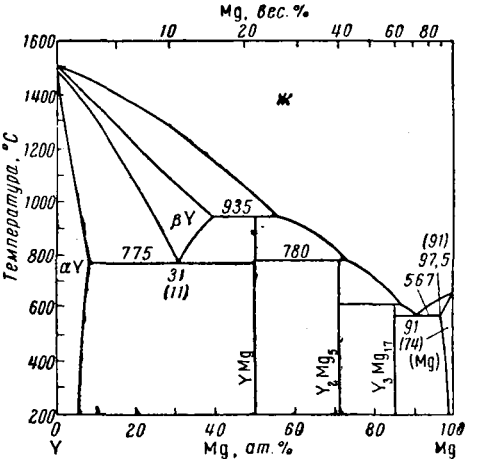


Рис. 39. Диаграмма состояния магния с иттрием

По нашим данным в системе магний — гадолиний найдено четыре химических соединения: Mg_9Gd, Mg_3Gd, Mg_2Gd и MgGd. Соединения Mg_3Gd, Mg_2Gd, MgGd имеют кубические структуры с различными параметрами. Соединения Mg_9Gd, Mg_3Gd, Mg_2Gd образуются по перитектическим реакциям. Соединение MgGd плавится конгруэнтно. Возможно вместо эвтектики со стороны гадолиния имеет место эвтектоидная реакция. Однако для такой интерпретации экспериментальных данных необходимо рентгеновское подтверждение полиморфного превращения гадолиния [70].

Гибсон и Карлсон также исследовали взаимодействие магния с иттрием во всем интервале концентраций [73] (рис. 39). Ими установлено в системе наличие трех химических соединений: $Mg_{17}Y_3$, Mg_5Y_2 и MgY. Соединение $Mg_{17}Y_3$ имеет решетку объемноцентрированного куба, Mg_5Y_2 — орторомбическую решетку, соединение MgY имеет простую кубическую решетку типа CsCl. Эти соединения образуются по перитектическим реакциям при температурах 605, 780, 935°. Соединение типа MgMe существует во всех системах магния с РЗМ. Соединения же со структурной формулой $Mg_{17}Me_3$ и Mg_5Me_2 существуют лишь в системе с иттрием. Со стороны магния в этой системе, как во всех системах магния с РЗМ имеется эвтектика, а с иттриевой стороны — эвтектоид. Имеется большое расхождение между нашими данными о максимальной растворимости иттрия в магнии [71] и данными работы [73].

По данным Карлсона и Гибсона растворимость иттрия в твердом магнии при эвтектической температуре составляет 9% вес. иттрия, а по нашим данным только 1,6% вес. иттрия. Причины такой разницы данных о растворимости иттрия в твердом магнии пока не установлены и требуют проверки.

На основе рассмотрения имеющихся экспериментальных данных о взаимодействии РЗМ с элементами II группы таблицы Д. И. Менделеева можно заключить, что с металлами IIA подгруппы РЗМ образуют сложные диаграммы состояния с наличием нескольких химических соединений и сравнительно небольшой растворимости металлов друг в друге в твердом состоянии.

С металлами IIB подгруппы — бериллием и магнием РЗМ и иттрий образуют диаграммы состояния с химическими соединениями (от 1 до 4), с довольно широкими областями эвтектических сплавов со стороны бериллия и магния (> 40% вес. РЗМ) и небольшой растворимостью (в среднем не больше 2% вес. РЗМ) в магнии.

С кальцием и, как можно предположить, со стронцием и барием РЗМ дают диаграммы с наличием широкой области несмешиваемости в жидком и твердом состояниях.

Сложность образуемых диаграмм состояния и наличие сравнительно малой растворимости РЗМ и элементов II группы друг в друге в твердом состоянии объясняется различной валентностью металлов и большой разницей в атомных диаметрах, составляющей для кадмия, ртути, магния ~12—16%, для цинка и бериллия больше 20%. По-видимому, это обстоятельство играет большее значение, чем изоморфизм кристаллических решеток, имеющий место между многими α-модификациями РЗМ и гексагональными металлами II группы периодической системы.

Взаимодействие редкоземельных металлов с элементами III группы

Из металлов подгруппы IIIB взаимодействие галлия, индия и таллия с РЗМ исследовано недостаточно. Полностью построены лишь диаграммы состояния галлия с празеодимом, индия с церием и таллия с лантаном, церием и празеодимом.

По данным Ианделли галлий с празеодимом образует четыре химических соединения: Pr_3Ga, Pr_3Ga_2, PrGa, $PrGa_2$ [54, 74]. Соединения Pr_3Ga, Pr_3Ga_2, PrGa образуются по перитектическим реакциям. Соединение $PrGa_2$ образуется непосредственно из расплава. Соединение PrGa с празеодимом, а соединение $PrGa_2$ с галлием образуют эвтектики. Эвтектическая точка со стороны галлия сдвинута непосредственно к чистому компоненту. Растворимость металлов друг в друге не определялась (рис. 40). Твердость в этой системе увеличивается от соединения Pr_3Ga к $PrGa_2$ [75]. Частично исследовалось также взаимодействие галлия с лантаном, церием, неодимом, самарием, гадолинием и диспрозием.

Для гадолиния и диспрозия найдены такие же соединения, как и в системе галлия с празеодимом [12].

Для лантана найдено три соединения: La_3Ga, LaGa и $LaGa_2$ [54, 76, 77]. У церия с галлием известно лишь одно соединение — $CeGa_2$ [77]. У галлия с неодимом — соединение Nd_3Ga [54].

В результате исследования взаимодействия самария с галлием найдены соединения Sm_3Ga и $SmGa_2$ [54]. Структуры соединений Me_3Ga имеют кубическую решетку типа $AuCu_3$. Соединения со структурной формулой MeGa имеют орторомбическую структуру типа CrB, а со структурной формулой $MeGa_2$ обладают гексагональной решеткой типа AlB_2.

Фазовая диаграмма индий — церий почти целиком основана на данных термического анализа, так как сплавы этой системы очень пирофорны, что затрудняет приготовление шлифов [14]. Со стороны церия и со стороны

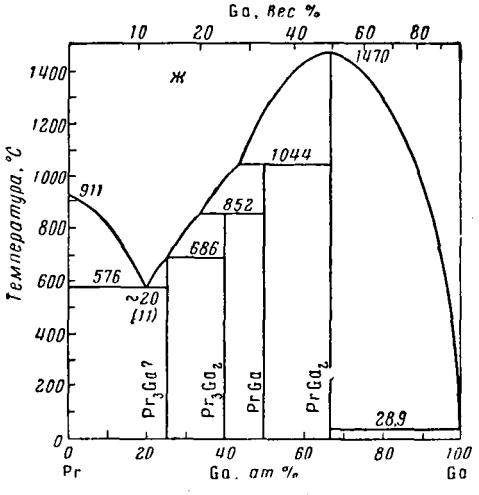


Рис 40. Диаграмма состояния галлия с празеодимом

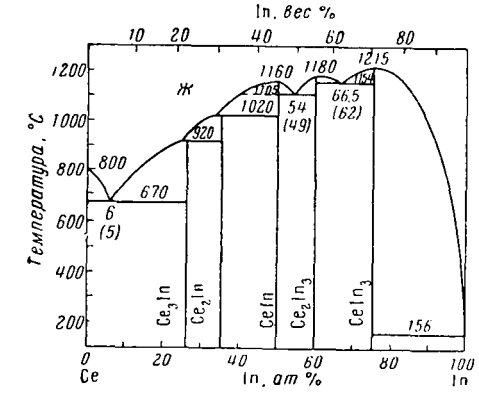


Рис. 41. Диаграмма состояния индия с церием

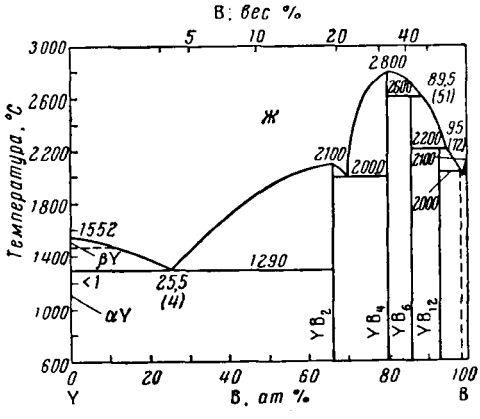
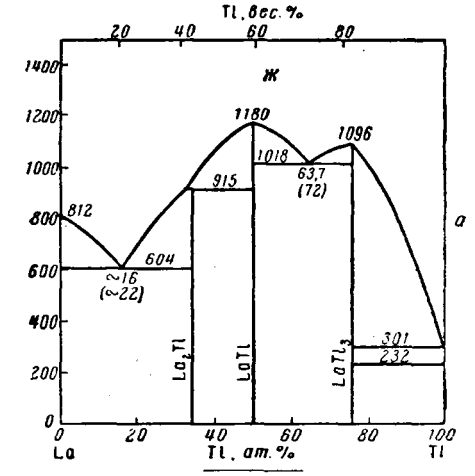
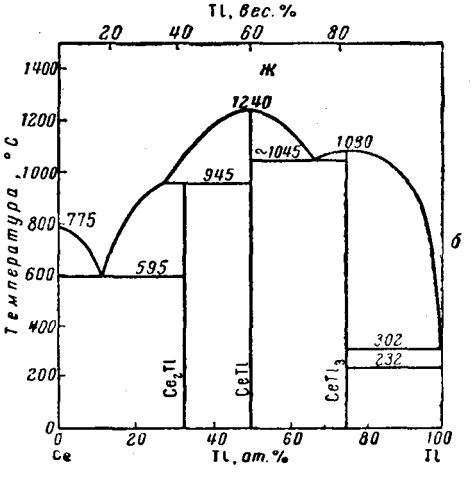


Рис. 43. Диаграмма состояния бора с иттрием





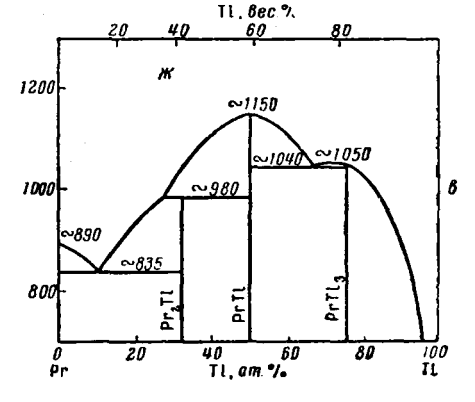


Рис. 42. Диаграммы состояния таллия с лантаном (*а*), церием (*б*) и празеодимом (*в*)

индия существуют эвтектики. Температура плавления эвтектики, богатой церием, равна 670°, а эвтектика со стороны индия практически сдвинута к чистому In и плавится при 156°. Данных о взаимной растворимости церия и индия в твердом состоянии не приводится.

В системе церий — индий обнаружено существование пяти химических соединений, имеющих следующие формулы: $CeIn_3$, Ce_2In_3, CeIn, Ce_2In, Ce_3In. Соединения Ce_3In и Ce_2In плавятся инконгруэнтно. Соединения CeIn, Ce_2In_3 и $CeIn_3$ плавятся конгруэнтно. У соединения CeIn обнаружено при 1105° полиморфное превращение (рис. 41).

Частично исследовалось также взаимодействие индия с лантаном, празеодимом, неодимом, самарием, гадолинием и диспрозием.

В системах индий — гадолиний и индий — диспрозий, так же как в системе индий — церий найдено по пяти химических соединений с такими же структурными формулами, а именно $MeIn_3$, Me_2In_3, MeIn, Me_2In, Me_3In [12].

Для лантана, празеодима, неодима и самария с индием найдены соединения со структурной формулой $MeIn_3$ [54, 79]. Кроме того, в системе индий — празеодим найдено еще соединение Pr_3In.

Соединения со структурной формулой $MeIn_3$ и Me_3In имеют кубическую решетку типа $AuCu_3$.

Взаимодействие таллия с РЗМ исследовано наиболее полно. Построены полностью диаграммы состояния таллия с лантаном, церием, празеодимом [3, 4]. Эвтектики образуются как со стороны таллия, так и со стороны РЗМ. Растворимость в твердом состоянии не исследовалась. В системах найдено по три химических соединения, отвечающих следующим формулам: Me_2Tl, MeTl, $MeTl_3$. Соединения со структурной формулой $MeTl_3$ и MeTl плавятся конгруэнтно, а соединения со структурной формулой Me_2Tl образуются по перитектическим реакциям.

Можно отметить, что чем выше температура плавления первого со стороны РЗМ химического соединения Me_2Tl, тем ближе к чистому металлу сдвинута эвтектика (рис. 42, *а, б, в*).

Кроме диаграмм состояния таллий — лантан, таллий — церий, таллий — празеодим исследовалось взаимодействие таллия с неодимом, самарием, гадолинием и диспрозием.

В системах таллий — гадолиний и таллий — диспрозий найдены соединения со структурной формулой Me_2Tl, MeTl и $MeTl_2$ [12].

В результате исследования взаимодействия таллия с неодимом обнаружено соединение $NdTl_3$ [54].

В системе таллий — самарий найдены соединения SmTl и $SmTl_3$ [54].

Соединения со структурной формулой MeTl имеют решетку объемноцентрированного куба типа CsCl [15, 80].

Структура соединений со структурной формулой $MeTl_3$ представляет собой кубическую решетку типа $AuCu_3$ [54]. Сплавы церий — таллий сильно пирофорны. Пирофорность соединений церий — таллий значительно выше пирофорности церия [75]. Любопытно отметить, что РЗМ образуют в общем однотипные диаграммы состояния с тетрагональным индием, гексагональным таллием и с галлием, имеющим ромбическую решетку.

С элементами подгруппы IIIB во всем интервале концентраций построена диаграмма состояния бор — иттрий [6].

По данным Лундина в системе обнаружено пять химических соединений: YB_2, YB_4, YB_6, YB_{12}, YB_{70}. Существование соединений YB_{70} точно не установлено.

Соединения YB_2 и YB_4 плавятся конгруэнтно, соединения YB_6, YB_{12}, YB_{70} — плавятся со скрытым максимумом. Температуры плавления всех боридов иттрия выше 2000°.

Диборид иттрия YB_2 имеет гексагональную структуру [6], а тетраборид YB_4 — тетрагональную [6].

Структура гексаборида YB_6 — кубическая типа CaB_6 [81]. Соединение YB_{12} имеет решетку гранецентрированного куба [6]. Соединение YB_{70} имеет тетрагональную решетку [6].

Со стороны чистых компонентов образуются эвтектики. Есть указание, что растворимость бора в иттрии при эвтектической температуре меньше 1% ат. (рис. 43). Исследовалось также взаимодействие бора с остальными РЗМ за исключением прометия. Во всех исследованных системах бора с РЗМ найдены бориды со структурной формулой MeB_4 и MeB_6 [82—94]. Соединения со структурной формулой MeB_4 имеют тетрагональную решетку типа UB_4.

Все гексабориды РЗМ со структурной формулой MeB_6 имеют кубическую структуру типа CaB_6 [95]. Для тулия получен только тетраборид TuB_4, имеющий, как и тетрабориды всех РЗМ, тетрагональную решетку типа UB_4. [96].

При исследовании взаимодействия бора со скандием, кроме гексаборида ScB_6, обнаружили диборид, имеющий гексагональную решетку типа AlB_2 [88, 97, 98].

Бориды РЗМ, скандия и иттрия, отличаются высокими температурами плавления, твердостью, высокой химической стойкостью, термоэмиссионными свойствами.

Таблица 15а

Магнитные свойства гексаборидов редкоземельных металлов

Гексаборид	Восприимчивость, эффективный момент μ_B		
	мол. 10^6	данные по [99]	данные по [100]
YB_6	Диамагнитен	0	0
LaB_6	»	0	0
CeB_6	2260	2,30	2,91
PrB_6	4800	3,37	—
NdB_6	4810	3,43	3,82
SmB_6	1810	2,06	—
GdB_6	—	—	7,63
YbB_6	—	—	4,58

Были исследованы магнитные свойства гексаборидов РЗМ [90, 99, 100]. Физические свойства и применение боридов в электронике рассмотрены в главе III.

Исследованию взаимодействия алюминия с редкоземельными металлами посвящено много работ. Во всем интервале концентраций построены диаграммы состояния алюминия с лантаном, церием, празеодимом и иттрием. Диаграмма состояния алюминий — неодим построена до 80% вес. Nd.

В системах алюминия с лантаном, церием и празеодимом найдены по четыре химических соединения со следующими формулами: $MeAl_4$, $MeAl_2$, MeAl, Me_3Al_2 [4, 101—105].

Соединения с формулами $MeAl_4$, MeAl, Me_3Al_2 образуются по перитектическим реакциям. Соединения типа $MeAl_2$ образуются непосредственно из расплава. Соединения с формулой $MeAl_4$ имеют полиморфные превращения и обладают объемноцентрированной тетрагональной решеткой типа $BaAl_4$ [54, 106, 107]. Соединения с формулой $MeAl_2$ имеют гранецентрированную решетку типа $MgCu_2$ [54, 108—110]. Структура соединения LaAl, расшифрована как кубическая типа CsCl, а соединение CeAl имеет орторомбическую решетку. Структура PrAl не определена [106, 111]. Структуры

соединений со структурной формулой Me_3Al_2 не расшифрованы. Иан-делли подверг сомнению существование соединений такого типа. Он считает, что имеет место соединение Me_3Al, структура которого изотипна $AuCu_3$ [54].

В системах алюминий — лантан, алюминий — церий, алюминий — празеодим существует по 2 эвтектических и 3 перитектических превращения.

Растворимость РЗМ в твердом алюминии очень мала. Так, растворимость церия в алюминии в твердом состоянии не превышает 0,05% вес. Ce (рис. 44, *а, б, в*) [112]. Величины растворимости необходимо проверить на чистейших металлах.

Е. М. Савицким, В. Ф. Тереховой, Е. С. Степановым была построена диаграмма состояния системы алюминий — неодим (до 80% вес. Nd) [113]. В исследуемом интервале концентраций найдено два химических соединения $NdAl_4$ и $NdAl_2$. Так же как и в системах алюминия с лантаном, церием и празеодимом, соединение $NdAl_4$ имеет тетрагональную решетку типа $BaAl_4$, а соединение $NdAl_2$ — гранецентрированную кубическую решетку типа $MgCu_2$ [54].

Соединение $NdAl_4$ образуется по перитектической реакции и имеет при 810° полиморфное превращение. Соединение $NdAl_2$ плавится конгруэнтно. Со стороны алюминия, как и в предыдущих системах, образуется эвтектика. Растворимость неодима в алюминии в твердом состоянии не превышает 0,2% вес. (рис. 45). По-видимому, как и в случае магния, растворимость РЗМ в твердом алюминии связана с лантанидным сжатием, т. е. возрастает с увеличением порядкового номера.

Кроме соединений $NdAl_4$ и $NdAl_2$, в системе Al — Nd найдено соединение NdAl, имеющее кубическую структуру типа CsCl [114].

Между алюминием и соединением типа $MeAl_4$ образуется эвтектика, температура плавления которой увеличивается по ряду La — Ce — Pr — Nd. Эта особенность начинает использоваться при разработке новых составов теплопрочных литейных алюминиевых сплавов.

Взаимодействие алюминия с иттрием исследовалось Е. М. Савицким, В. Ф. Тереховой, В. А. Цикаловым (рис. 46, *а*) и С. Лундиным (рис. 46, *б*) [6, 115]. В системе обнаружено пять химических соединений: Y_2Al, Y_3Al_2, YAl, YAl_2, YAl_3. Соединения Y_2Al, YAl, YAl_3 образуются по перитектическим реакциям. Соединения Y_3Al_2 и YAl_2 плавятся конгруэнтно. Соединения Y_2Al и Y_3Al_2 имеют тетрагональную решетку [6]. Структура соединения YAl, по-видимому, является орторомбической [6]. Соединение YAl_2 имеет структуру гранецентрированного куба типа $MgCu_2$ [116]. Соединение YAl_3 имеет гексагональную решетку [6].

В системе обнаружено 3 эвтектических и 3 перитектических превращения. Есть указания, что растворимость алюминия в иттрии в твердом состоянии составляет меньше 0,1% вес. Al [6]. Растворимость иттрия в алюминии при эвтектической температуре не превышает 0,2% вес. Y [115]. Наибольший промышленный интерес представляют легкие сплавы, содержащие эвтектику с температурой плавления 635 ± 5°.

Частично исследовалось взаимодействие алюминия с самарием, гадолинием и диспрозием. В системе с самарием найдено три соединения: Sm_3Al, $SmAl_2$, $SmAl_3$. Структура соединения Sm_3Al является кубической типа Cu_3Al, а соединение $SmAl_2$ имеет гранецентрированную кубическую решетку типа $MgCu_2$. Соединение $SmAl_3$ кристаллизуется в гексагональную решетку типа Ni_3Sn.

В системах алюминия с гадолинием и диспрозием найдено по четыре химических соединения, аналогичных соединениям, найденным в системах с лантаном, церием и празеодимом [12, 106]. Соединения со структурными формулами Me_3Al_2, MeAl, $MeAl_4$ для этих систем не расшифрованы. Соединения со структурной формулой $MeAl_2$ имеют кубическую структуру типа $MgCu_2$. Было установлено, что эрбий в количестве 5% вес. сплавляется

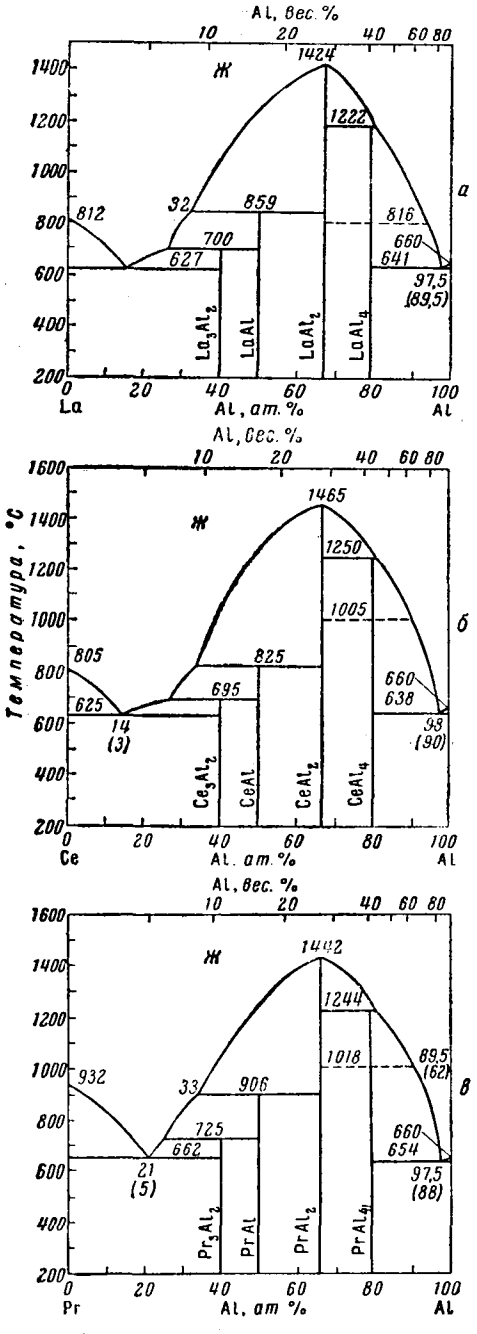


Рис. 44. Диаграммы состояния алюминия с лантаном (*а*), церием (*б*) и с празеодимом (*в*)

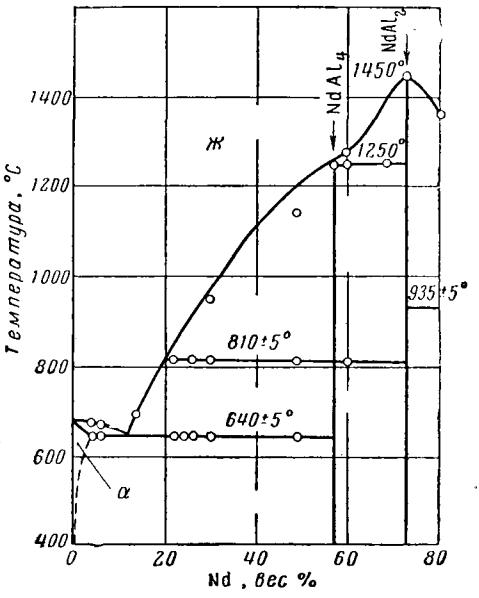


Рис. 45. Диаграмма состояния алюминия с неодимом

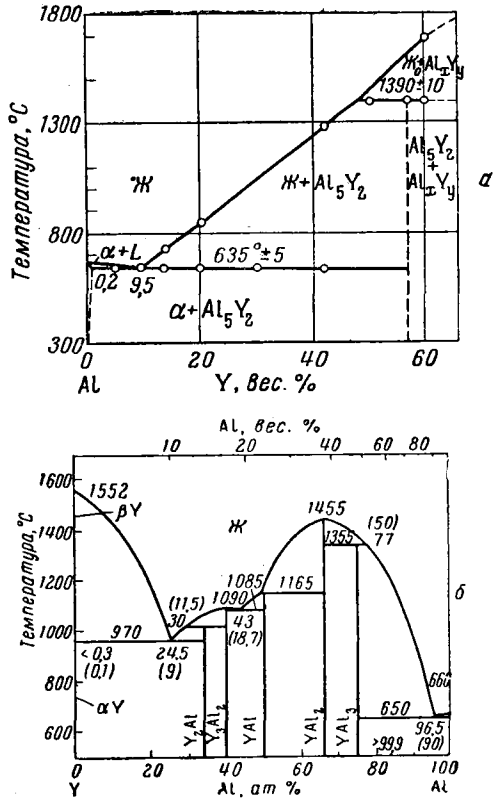


Рис. 46. Диаграмма состояния алюминия с иттрием по данным работы [115] (*а*), по данным работы [6] (*б*)

с алюминием с образованием эвтектики. Это дает возможность предполагать, что диаграмма состояния эрбия с алюминием по своему виду аналогична известным диаграммам состояния алюминия с другими РЗМ [117].

По взаимодействию РЗМ, иттрия и скандия между собой в литературе очень мало данных.

Полностью построены лишь диаграммы состояния иттрия с лантаном, церием, гадолинием и лантана с церием, неодимом и гадолинием. По данным Е. М. Савицкого и В. Ф. Тереховой [14, 59] диаграмма состояния лантана с церием представляет собой диаграмму с непрерывным рядом твердых растворов, как для α- так и для β-модификаций (рис. 47, *а*). Диаграмма состояния лантан — неодим построена Спеддингом и Дааном и уточнена Гшнейднером [118]. Лантан взаимодействует с неодимом с образованием диаграммы состояния с непрерывным рядом твердых растворов. При 825° предполагается образование эвтектоида. У лантана обнаружено два полиморфных превращения — при 310 и 864°, у неодима — одно — при 862°. β-лантан имеет решетку гранецентрированного куба, α-неодим — гексагональную (рис. 47, *б*). При исследовании взаимодействия лантана с гадолинием оказалось, что непрерывно растворяются друг в друге лишь высокотемпературные модификации этих металлов. Низкотемпературные модификации взаимодействуют по перитектоидной реакции с образованием химического соединения $LaGd_3$ бертоллидного типа. Соединение имеет гексагональную решетку типа самария. Добавки лантана к гадолинию и гадолиния к лантану понижают температуры полиморфных превращений. В системе имеются широкие однофазные области (рис. 47, *в*) [119]. По нашим данным гадолиний с церием образует аналогичную диаграмму состояния. Пример этой системы показывает, что между металлами цериевой и иттриевой подгруппы при сплавлении, несмотря на большую аналогию в электронном строении, могут возникать силы химической связи, приводящие к образованию химических соединений.

α и β-модификации иттрия и гадолиния по данным Спеддинга и Даана образуют диаграмму состояния с непрерывным рядом твердых растворов (рис. 48, *в*) [119]. При взаимодействии иттрия с лантаном и церием непрерывный ряд твердых растворов образуется лишь для высокотемпературных модификаций этих металлов (рис. 48, *а, б*).

α-модификации лантана и церия с иттрием образуют довольно сложные диаграммы состояния с наличием эвтектоидного и перитектоидного превращений.

Добавки лантана и церия значительно понижают температуру полиморфного превращения иттрия. В этих системах найдено соединение бертоллидного типа со структурной формулой YMe.

Соединения YLa и YCe обладают гексагональной структурой типа самария [6, 119].

Диаграмма состояния иттрия с празеодимом и неодимом не построены, но есть указания на существование соединений YPr и YNd с гексагональной структурой типа самария [120].

Анализируя экспериментальные данные о взаимодействии РЗМ с элементами III группы периодической системы Д. И. Менделеева, можно сказать, что с элементами IIIA подгруппы галлием, индием, таллием, а также с элементами IIIB подгруппы бором и алюминием РЗМ, иттрий и скандий образуют сложные диаграммы состояния с несколькими химическими соединениями (от 3 до 5) и незначительными областями твердых растворов. Несмотря на то, что эти элементы находятся в одной с РЗМ группе таблицы Д. И. Менделеева, они имеют разность атомных радиусов в среднем до 15—30%. Сказывается также разница в типах кристаллических решеток РЗМ и других металлов этой группы.

Металлы цериевой подгруппы между собой образуют диаграммы состояния с непрерывной растворимостью как в твердом, так и в жидком

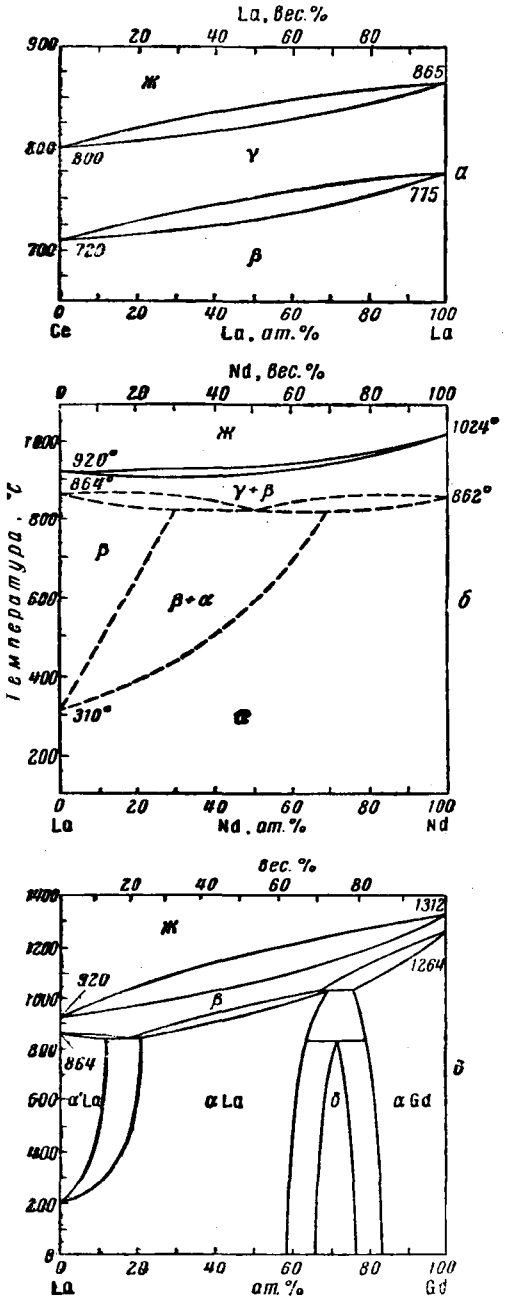


Рис. 47. Диаграммы состояния лантана с церием (*а*), неодимом (*б*) и с гадолинием (*в*)

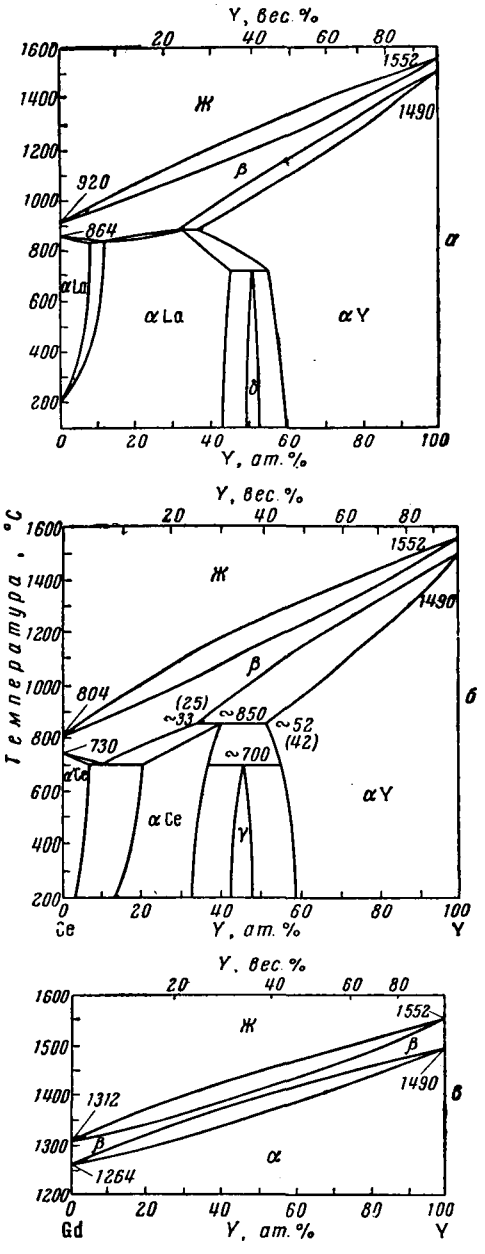


Рис. 48. Диаграммы состояния иттрия с лантаном (*а*), церием (*б*) и с гадолинием (*в*)

состоянии. Такой же тип диаграмм с непрерывной растворимостью наблюдается и для металлов иттриевой подгруппы. Но РЗМ каждой подгруппы — цериевой и иттриевой между собой имеют уже более сложные диаграммы состояния. Непрерывная растворимость в твердом состоянии у них наблюдается только при высоких температурах. При понижении температуры происходит распад твердых растворов с образованием химических соединений, имеющих, как правило, гексагональную структуру типа самария, т. е. с увеличенным отношением параметров c/a.

Взаимодействие редкоземельных металлов с элементами IV группы

О взаимодействии РЗМ с элементами IVA подгруппы таблицы Д. И. Менделеева в литературе имеются неполные данные.

Построены диаграммы состояния титана с лантаном, церием, неодимом, иттрием до 20% вес. соответствующего РЗМ, с эрбием до 20% вес. Ti, со скандием во всем интервале концентраций; циркония с эрбием до 60% вес. Zr и иттрием во всем интервале концентраций; гафния с иттрием, а также тория с церием и иттрием во всем интервале концентраций. Взаимодействие титана с лантаном, церием, неодимом, гадолинием, иттрием и скандием было исследовано Е. М. Савицким и Г. С. Бурхановым [121, 122]. На диаграммах состояния сплавов титана с лантаном, церием и неодимом имеются области несмешиваемости в жидком и твердом состояниях. Несмешиваемость была определена по макроструктуре сплавов с 45% La, а также сплавов церия с 5 и 10% Ti. Титан и гадолиний неограниченно взаимно растворимы в жидком состоянии.

По характеру превращения в твердом состоянии фазовые диаграммы титана с лантаном, церием, неодимом и гадолинием с титановой стороны относятся к диаграммам перитектоидного типа. Добавки РЗМ незначительно повышают температуру полиморфного превращения титана. Так, добавки лантана и неодима повышают температуру полиморфного превращения титана с 882 до 900°, церия — до 910° (рис. 49).

Металлических соединений в системах титан — лантан, титан — церий, титан — неодим и титан — гадолиний не найдено.

В результате исследования взаимодействия титана с лантаном, церием и неодимом установлено, что эти РЗМ ограниченно растворимы в обеих модификациях титана. Так, при 600° растворимость лантана в α-титане составляет ~ 1,5% вес. (0,4% ат.), церия ~ 1,2% вес. (0,4% ат), неодима ~1,8% вес. (0,6% ат.) (рис. 49, *а, б, в*). Исследованием взаимодействия титана с лантаном и церием занимались также Иандели и Тейлор. Результаты исследований хорошо согласуются между собой, но у Тейлора получены значительно меньшие значения растворимости церия в α- и β-титане [123, 124]. Это можно, по-видимому, объяснить недостаточным вакуумом при отжиге сплавов, что приводило к выделению тугоплавких окислов по границам зерен, затрудняющих диффузию РЗМ в титане.

В результате исследования взаимодействия иттрия и скандия с титаном обнаружена полная сплавляемость как в жидком, так и в твердом состояниях. В остальном диаграммы состояния титан — иттрий и титан — скандий подобны рассмотренным выше фазовым диаграммам титана с РЗМ [125, 126].

Как иттрий, так и скандий повышают температуру полиморфного превращения титана (иттрий ~2,5% — на 8°, скандий ~5% — на 18°). Добавка титана к скандию значительно (с 1450° до 1330°) понижает температуру полиморфного превращения скандия. Таким образом, в этих системах со стороны титана имеет место перитектоидное превращение, а со стороны иттрия и скандия — эвтектоидное. Металлических соединений в системах титан — иттрий и титан — скандий не обнаружено (рис. 50, *а, б*). Иттрий

и скандий ограниченно растворимы в обеих модификациях титана. Растворимость иттрия в α-титане при 600° составляет ~0,8—0,9% вес. (~0,5% ат.); максимальная растворимость иттрия в β-титане ~1,5% вес. (~0,9% ат.). По данным Лундина максимальная растворимость иттрия в β-титане составляет 2% вес. (1% ат.) [6] (рис. 51, *а*). При 600° растворимость скандия в α-титане ~2% вес. (2,1% ат.). Обнаружено, что титан растворяется в иттрии в твердом состоянии в количестве 0,5% вес. Лове и Клебером была построена диаграмма состояния титана с эрбием до 20% вес. Ti [11].

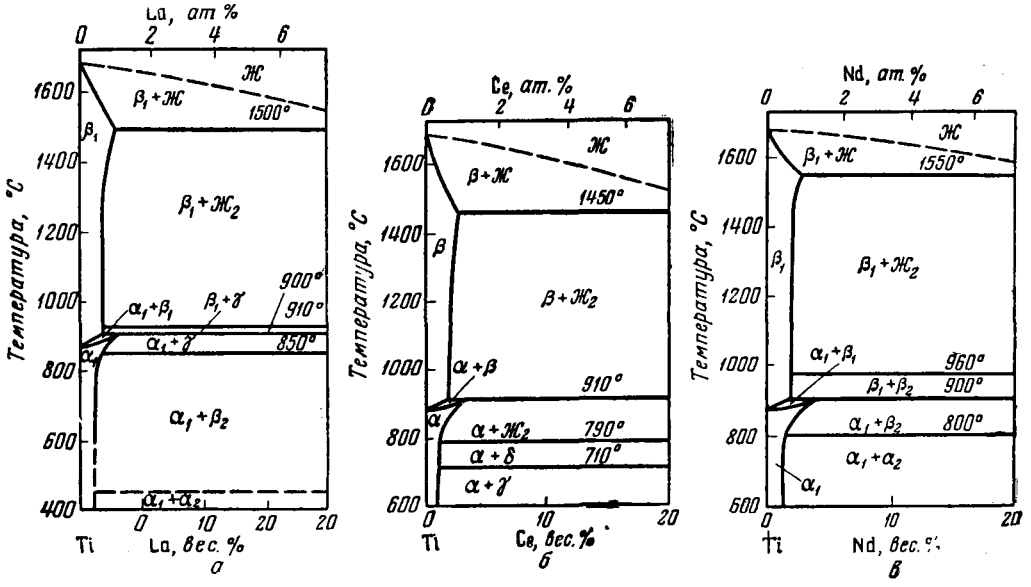


Рис. 49. Диаграммы состояния титана с лантаном (*а*), церием (*б*) и с неодимом (*в*)

В исследуемом интервале концентраций диаграмма эрбий — титан является диаграммой эвтектического типа. Эрбий незначительно (~8°) повышает температуру полиморфного превращения титана. Интерметаллических соединений в системе не найдено (рис. 51, *б*).

Бек исследовал взаимодействие титана с празеодимом, гадолинием и диспрозием [6]. В этих системах кроме системы Ti — Gd предполагается наличие несмешиваемости в жидком и твердом состояниях. Было подтверждено, что в системах титан-празеодим, титан-гадолиний, титан-диспрозий интерметаллических соединений не образуется [12].

С цирконием наиболее полно исследовано взаимодействие иттрия и эрбия и построены диаграммы состояния цирконий — иттрий во всем интервале концентраций, цирконий — эрбий до 40% вес. Er.

По данным Лундина диаграмма состояния цирконий — иттрий является диаграммой эвтектического типа по общему характеру кристаллизации из жидкого состояния. Эвтектика образуется при 1385° и содержит 44% вес. Zr. При 880° происходит перитектоидное превращение. Растворимость циркония в α-иттрии при эвтектической температуре составляет ~2% вес., а иттрия в β-цирконии ~4% вес. Химических соединений в системе не обнаружено (рис. 52, *а*) [6].

Взаимодействие циркония с эрбием исследовали Лове и Клебер. В исследуемом интервале концентраций диаграмма эрбий — цирконий является диаграммой эвтектического типа. Эрбий значительно повышает температуру полиморфного превращения циркония (с 863 до 1150°). При эвтектической температуре цирконий растворяет около 10% ат. (~6% вес.) Er. Химических соединений в системе в исследуемом интервале концентраций не найдено (рис. 52, *б*) [11].

Кроме того, исследовалось взаимодействие циркония с лантаном, гадолинием, диспрозием. Установлено, что диаграмма состояния цирконий — гадолиний является диаграммой эвтектического типа. Эвтектика образуется при 1225°. Гадолиний незначительно (с 863 до 875°) повышает температуру полиморфного превращения циркония. При 875° происходит перитектоидное превращение [6]. Химических соединений в системах цирконий — гадолиний, цирконий — диспрозий не обнаружено [12]. Бек обнаружил в системе цирконий — лантан существование несмешиваемости

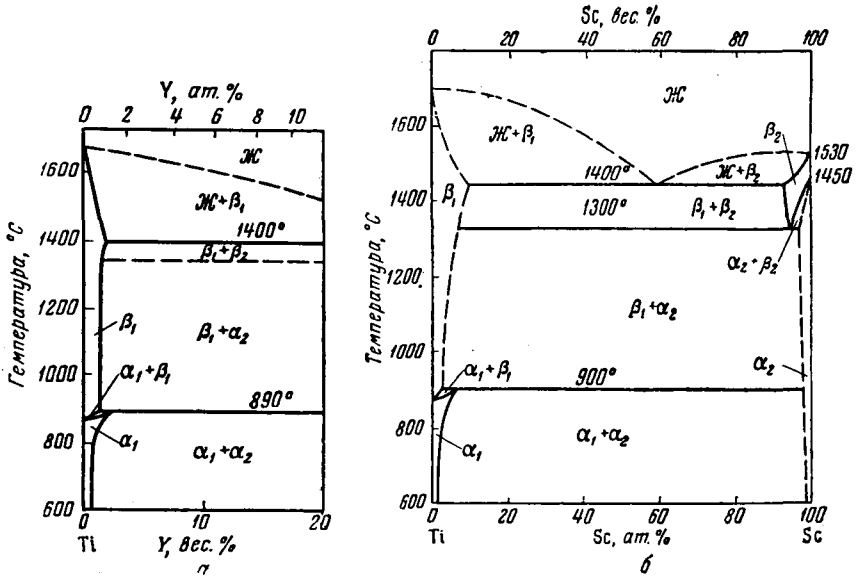


Рис. 50. Диаграммы состояния титана с иттрием (*а*) и со скандием (*б*)

[6]. Лундин и Клодт исследовали взаимодействие гафния с иттрием во всем интервале концентраций [6]. Фазовая диаграмма гафний — иттрий относится к диаграмме эвтектического типа. Эвтектика образуется при 1425° и содержит 23% вес. Hf. Растворимость гафния в иттрии при эвтектической температуре составляет 4% вес., а иттрия в гафнии — 2% вес. Интерметаллических соединений в системе также не обнаружено (рис. 53).

Взаимодействие тория с РЗМ, иттрием и скандием исследовано недостаточно. Построены во всем интервале концентраций лишь диаграммы состояния тория с церием и иттрием.

Торий с церием взаимодействует с образованием диаграммы состояния перитектического типа. Низкотемпературные модификации тория и церия неограниченно растворяются между собой. Металлических соединений в системе не обнаружено (рис. 54,*а*) [127].

В системе торий — лантан, как и в системе торий — церий, существует неограниченная растворимость низкотемпературных α-модификаций тория и лантана между собой. Соединений в системе торий — лантан не найдено [6].

При исследовании взаимодействия тория с иттрием оказалось, что высокотемпературные морификации этих металлов неограниченно растворяются между собой. Низкотемпературные модификации тория и иттрия ограниченно растворяются друг в друге. При 1375° протекает эвтектоидная реакция. Химических соединений в системе не обнаружено (рис. 54, *б*) [129].

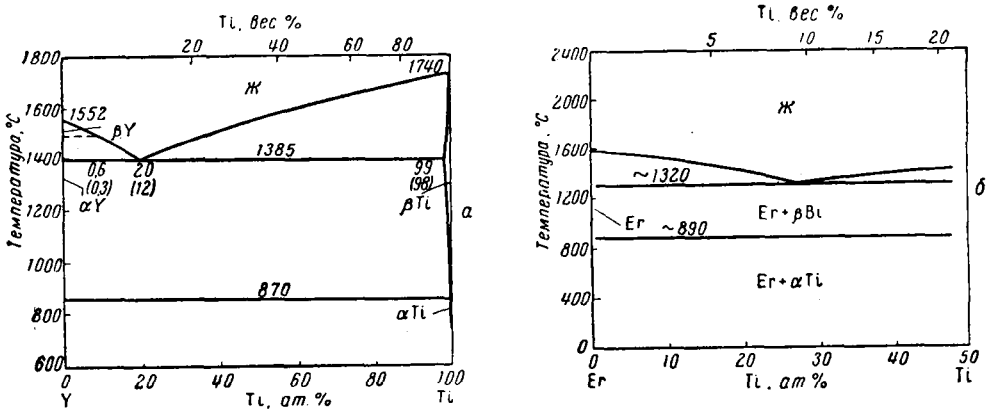


Рис. 51. Диаграммы состояния титана с иттрием (*а*) и с эрбием (*б*)

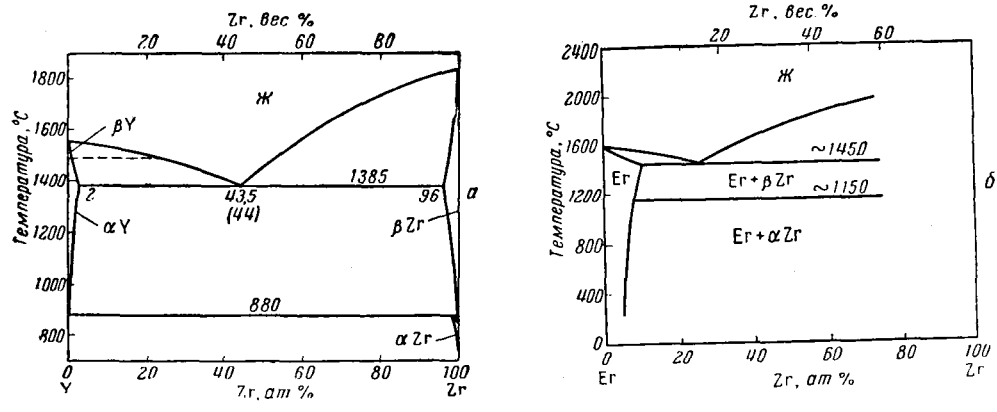


Рис 52. Диаграммы состояния циркония с иттрием (*а*) и с эрбием (*б*)

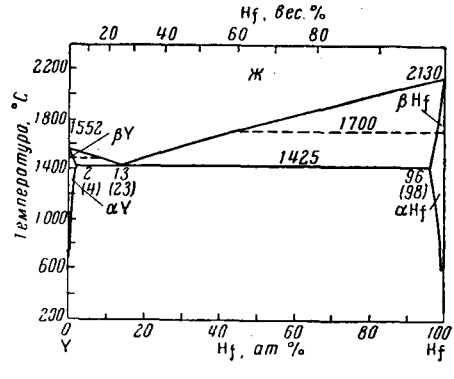


Рис. 53. Диаграмма состояния гафния с иттрием

Из диаграмм состояния РЗМ, иттрия и скандия с элементами IVB подгруппы известны следующие: лантан — углерод (до 24% вес. С), кремний — церий (до 70% вес. Се), кремний — иттрий, олово — лантан, олово — церий, олово — празеодим, олово — эрбий (до ~33% ат. Sn), свинец — лантан, свинец — празеодим и частично свинец — церий.

По данным Спеддинга, Гшнейднера и Даана в диаграмме состояния лантан — углерод со стороны лантана образуется эвтектика при 806°, содержащая 2,2% вес. С.

Найдены два соединения La_2C_3 и LaC_2. Соединение La_2C_3 (11,48% вес. С), образующееся по перитектической реакции при 1415°, имеет решетку

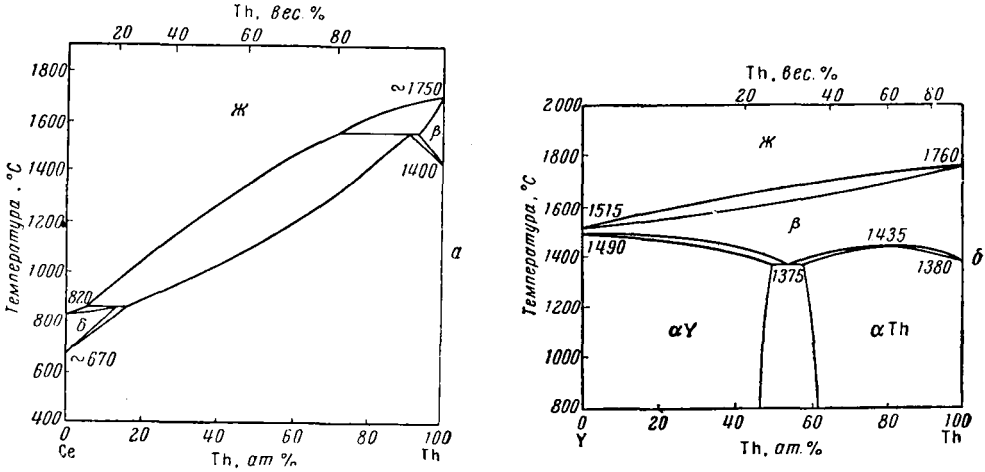


Рис. 54. Диаграммы состояния тория с церием (*а*) и с иттрием (*б*)

гранецентрированного куба типа Pu_2C_3 [130]. Соединение LaC_2 (14,72% вес. С) относится к соединениям бертоллидного типа и имеет температуру плавления 2356 ± 25°.

Соединение LaC_2 имеет при 1800° полиморфное превращение. Структура низкотемпературной модификации соединения LaC_2 представляет собой объемноцентрированную тетрагональную решетку типа CaC_2 [130, 131]. Высокотемпературная модификация соединения LaC_2 имеет гранецентрированную кубическую решетку типа FeS_2 (рис. 55) [131]. Предельная растворимость лантана в углероде при эвтектической температуре равна 0,3%, а при 695° — 0,14%.

Исследовалось также взаимодействие углерода с церием, празеодимом, самарием, гадолинием, диспрозием, иттрием и скандием [131—135]. Во всех этих системах, кроме системы углерод — скандий, встречаются карбиды типа Me_2C_3 и MeC_2.

Карбиды типа Me_3C встречаются лишь у РЗМ от самария до лютеция, а также у иттрия. Это соединение, как и Me_2C_3, является соединением бертоллидного типа. Соединения с формулой Me_3C имеют гранецентрированную кубическую решетку типа NaCl [132].

В результате исследования взаимодействия углерода со скандием установлено существование карбидов Sc_2C, Sc_4C_3 и ScC. Соединение ScC имеет кубическую структуру типа NaCl, а соединение Sc_2C имеет плотноупакованную гексагональную структуру типа V_2C [131, 134, 135].

В системе Се — Si — С наблюдается образование тройных карбидов $CeSi_2$ + X (25% С + 50% Si + 25% Се). Соединение имеет серовато-коричневый цвет и запах ацетилена [136].

Лундиным и Клодтом полностью построена диаграмма состояния кремния с иттрием [6]. В системе найдено четыре химических соединения:

Y_3Si_5, YSi, Y_5Si_4, Y_5Si_3. Предполагают также в системе наличие соединения YSi_2 с орторомбической структурой [137, 138], но металлографически существование этого соединения не подтверждено. Возможно, что соединение Y_3Si_5 имеет полиморфное превращение. Высокотемпературная модификация Y_3Si_5 имеет орторомбическую структуру. Структура низкотемпературной модификации является гексагональной [6].

Соединение YSi имеет орторомбическую решетку, соединение Y_5Si_3 — гексагональную [6]. Структура соединения Y_5Si_4 не расшифрована.

Со стороны чистых компонентов в системе образуются эвтектики, плавящиеся выше 1200°.

Растворимость этих элементов между собой незначительна. Так, иттрий при эвтектической температуре растворяет не больше 0,1% вес. кремния (рис. 56, *а*).

Диаграмма состояния кремний — церий построена Фогелем в 1913 г. до первого со стороны кремния соединения $CeSi_2$ (70% вес. Ce). Соединение имеет объемноцентрированную тетрагональную решетку. В исследуемом интервале концентраций диаграмма кремний — церий является диаграммой состояния эвтектического типа. Кроме того, в системе обнаружены силициды церия Ce_3Si, Ce_2Si и CeSi [139]. Данные о растворимости элементов между собой в твердом состоянии отсутствуют (рис. 56, *б*). Система нуждается в более тщательном исследовании.

Исследовалось также взаимодействие кремния с лантаном, празеодимом, неодимом, самарием, гадолинием, диспрозием и скандием [137, 138, 140]. Во всех исследуемых системах найдены дисилициды $MeSi_2$.

Установлено, что в системах кремний — лантан и кремний — празеодим, так же как и в системе кремний — церий, дисилициды $MeSi_2$ имеют объемноцентрированную тетрагональную структуру, а в остальных системах, включая кремний — иттрий, это соединение имеет орторомбическую решетку. Структура дисилицида скандия $ScSi_2$ не расшифрована [140].

Брауэром установлено, что в системе иттербий — кремний существует соединение $YbSi_x$, но структурная формула этого соединения не установлена [137].

О взаимодействии германия с РЗМ в литературе приводится мало данных. Есть лишь указания на существование ряда соединений.

Исследовалось взаимодействие германия с лантаном, празеодимом, неодимом, самарием, гадолинием, диспрозием, иттрием и скандием. Все исследованные металлы дают с германием соединения со структурной формулой $MeGe_2$.

Это соединение имеет тетрагональную структуру типа $ThSi_2$ [53, 54, 141, 142]. В системе германий-празеодим найдено еще соединение PrGe, имеющее орторомбическую решетку [143].

Взаимодействие гадолиния и диспрозия с германием исследовали Мориарти и Баенцигер. Кроме соединений со структурной формулой $MeGe_2$, они предполагают, что в этих системах существуют соединения Me_3Ge_2 или Me_2Ge, MeGe, Me_2Ge_3, $MeGe_3$ или $MeGe_5$ [12]. Фазовые диаграммы систем германия с РЗМ еще не построены, но на основании найденных металлических соединений между этими компонентами, можно полагать, что их взаимодействие будет аналогичным взаимодействию между РЗМ и кремнием.

Полностью построены диаграммы состояния олова с лантаном, церием, празеодимом, а также эрбием до первого химического соединения со стороны эрбия Er_2Sn (33% ат. Sn).

В системах найдено по три химических соединения со структурными формулами Me_2Sn, Me_2Sn_3 и $MeSn_3$. Все соединения образуются из расплава и имеют температуры плавления выше 1100°. Соединения с формулой

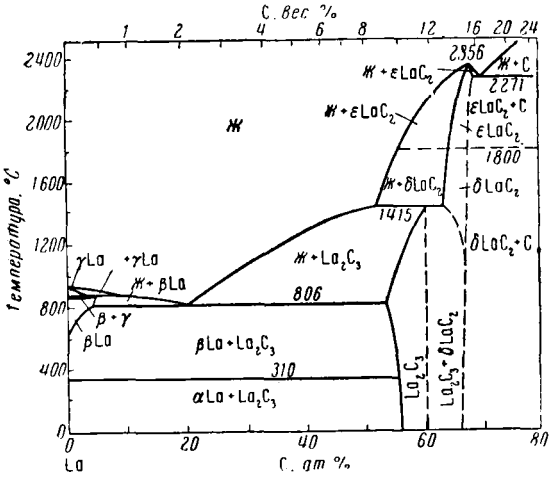


Рис. 55. Диаграмма состояния углерода с лантаном

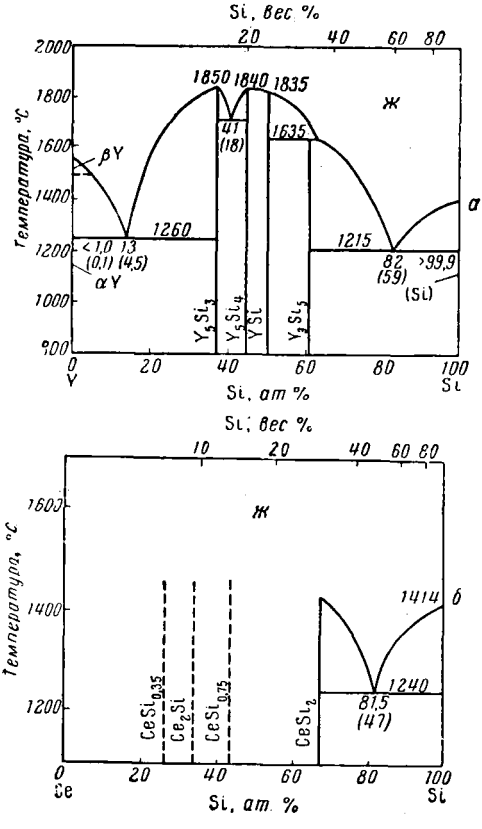


Рис. 56. Диаграммы состояния кремния с иттрием (*а*) и с церием (*б*)

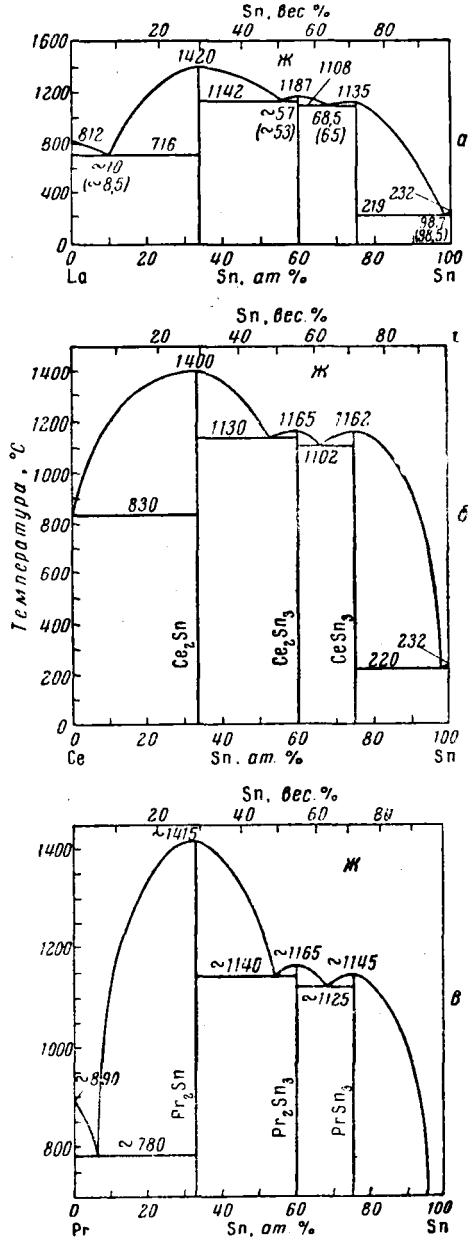


Рис. 57. Диаграммы состояния олова с лантаном (*а*), церием (*б*) и с празеодимом (*в*)

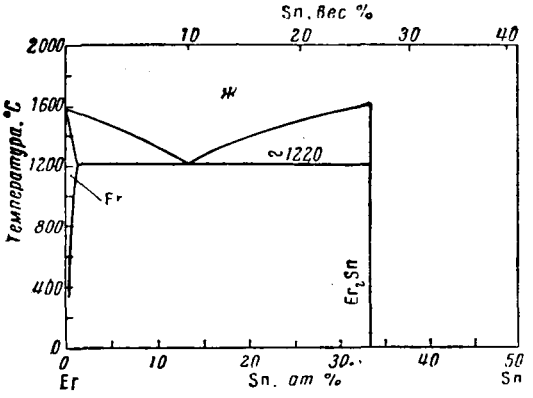
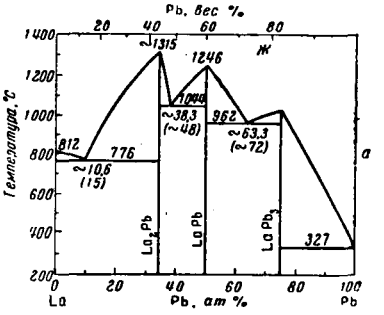
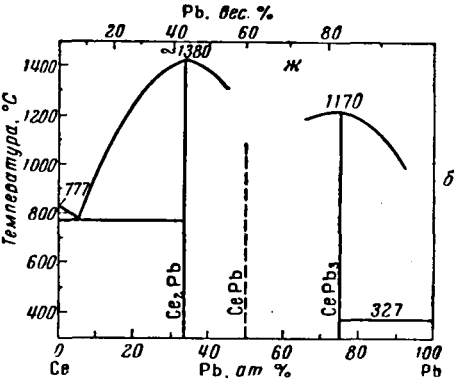


Рис. 58. Диаграмма состояния олова с эрбием





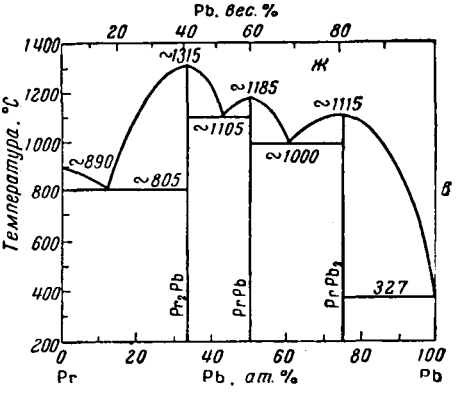


Рис. 59. Диаграммы состояния свинца с лантаном (*а*), церием (*б*) и с празеодимом (*в*)

$MeSn_3$ имеют кубическую решетку типа Cu_3Au [144—146]. Соединение La_2Sn имеет гексагональную структуру [106].

Структуры остальных соединений не расшифрованы. В системах обнаружено по 4 эвтектики (рис. 57, *а*, *б*, *в*).

Данные о растворимости металлов друг в друге в твердом состоянии отсутствуют [3, 4, 147, 148].

Диаграмма состояния олово — эрбий в исследуемом интервале концентраций является диаграммой состояния эвтектического типа (рис. 58). Эрбий при эвтектической температуре растворяет 2% ат. Sn [9]. Церий при эвтектической температуре растворяет лишь 0,1% ат. Sn [149].

Диаграммы состояния свинца с лантаном были построены Каннери в 1931 г., а с церием и празеодимом были построены Фогелем в 1943 г. [3, 144, 145]. В этих системах обнаружены соединения, имеющие следующие формулы: Me_2Pb, $MePb$, $MePb_3$.

Как и в системах с оловом, соединения плавятся конгруэнтно. Эти соединения друг с другом и с чистыми компонентами образуют эвтектики. Соединения с формулой $MePb_3$ имеют кубическую структуру типа $AuCu_3$ [144—146].

Соединение Ce_2Pb обладает гексагональной решеткой [106]. Структуры остальных соединений не расшифрованы (рис. 59, *а*, *б*, *в*).

Занимаясь исследованием взаимодействия свинца с неодимом и самарием, Ианделли обнаружил в этих системах существование соединения $MePb_3$, структура которого также является кубической типа $AuCu_3$ [54].

Анализируя данные по взаимодействию РЗМ, иттрия и скандия с элементами IV группы периодической системы Д. И. Менделеева, можно заключить, что с элементами IVA подгруппы титаном, цирконием, гафнием, торием РЗМ образуют диаграммы состояния эвтектического или перитек-

тического типа. У титана и, возможно, циркония, наблюдается наличие несмешиваемости в жидком и твердом состояниях с РЗМ цериевой подгруппы; с элементами иттриевой подгруппы этого не наблюдается.

Химических соединений в этих системах не обнаружено.

С элементами IVB подгруппы РЗМ образуют более сложные диаграммы с наличием нескольких (2—3) химических соединений и незначительной растворимостью элементов между собой в твердом состоянии. Это объясняется значительной разницей атомных радиусов элементов (в среднем > 15%), а также различием кристаллических решеток этих металлов. Как правило, элементы IVB подгруппы имеют сложные кристаллические решетки.

Взаимодействие редкоземельных металлов с элементами V группы

Взаимодействие РЗМ с элементами V группы изучено весьма неполно. Построены полностью диаграммы состояния ванадия с лантаном, церием и иттрием, ниобия с лантаном, церием и иттрием, тантала с иттрием, сурьмы с лантаном и висмута с церием.

Диаграммы состояния ванадий — лантан и ванадий — церий были построены Е. М. Савицким, В. В. Барон, Ю. В. Ефимовым [150]. В системах наблюдаются широкие области расслоения в жидком и твердом состояниях. Как лантан, так и церий образуют с ванадием области ограниченных твердых растворов. При комнатной температуре ванадий растворяет 0,1% вес. La. Максимальная растворимость лантана в ванадии составляет 0,4% вес., а церия — 0,1% вес.

Растворимость ванадия в α и β-лантане менее 0,5% вес. и также увеличивается с увеличением температуры. Со стороны лантана и церия имеются перитектики. Химических соединений в системах не обнаружено (рис. 60, *а*).

Небольшие добавки лантана (до 0,1% вес.) увеличивают твердость ванадия, не снижая при этом его пластичности [150].

Взаимодействие ванадия с иттрием было изучено Лундиным. В системе имеется широкая область несмешиваемости в жидком и твердом состояниях. Со стороны иттрия в отличие от диаграмм состояния ванадий — лантан и ванадий — церий наблюдается эвтектика, содержащая 7% вес. V и образующаяся при 1455°.

Есть указание, что иттрий растворяет при эвтектической температуре 0,2% вес. V (рис. 60, *б*). Химических соединений в системе не обнаружено [6].

Лундиным исследовалось также взаимодействие ванадия с церием, празеодимом, гадолинием, диспрозием, эрбием и лютецием. Эти системы являются аналогичными системам ванадий — лантан и ванадий — иттрий [6].

Е. М. Савицким, В. Ф. Тереховой и И. В. Буровым диаграммы состояния ниобия с лантаном и церием построены до 50% вес. соответствующего РЗМ [151].

В системах имеются широкие области несмешиваемости в жидком и твердом состояниях. Расслоение в системе ниобий — лантан образуется при 2400°, начиная с 0,1—0,2% вес. La, а в системе ниобий — церий при 2370°, начиная с 1,5—2% вес. Ce.

Растворимость в ниобии как лантана, так и церия не превышает 0,05% вес. Ниобий с лантаном и церием образует перитектики, температуры плавления которых на 5—7° выше температур плавления лантана и церия соответственно. Влияние ниобия на температуры полиморфных переходов лантана и церия неодинаково; в случае лантана оно практически незаметно, а в случае церия — понижает температуру перехода на 20—25°. Химических соединений в системе не найдено (рис. 61, *а, б*).

Взаимодействие ниобия с иттрием изучалось Лундиным и Клодтом, а также Е. М. Савицким, В. Ф. Тереховой и Р. Ф. Филимоновой.

В системе существует область несмешиваемости в жидком и твердом состояниях. Со стороны иттрия существует эвтектика, содержащая 6% вес. Y и образующаяся при 1470°. Химических соединений в системе не обнаружено.

Взаимная растворимость ниобия и иттрия в твердом состоянии незначительна — не больше 0,1% ат. (рис. 61, *в*) [6].

Системы ниобий — гадолиний и ниобий — диспрозий были исследованы рентгенографически. В результате исследования установлено, что химические соединения в этих системах отсутствуют [12].

Тантал, как ванадий и ниобий, не сплавляется с РЗМ. Диаграмма состояния тантала с иттрием полностью исследована. В системе существует широкая область несмешиваемости в жидком и твердом состояниях. Со стороны иттрия имеется эвтектика, плавящаяся при 1552°. Взаимная растворимость этих элементов в твердом состоянии между собой незначительна (около 0,1% ат.). Химических соединений в системе не найдено (рис. 62) [6].

Исследовалось также взаимодействие тантала с гадолинием, диспрозием, скандием [12]. Установлено, что в системах отсутствуют химические соединения.

Работами Спеддинга и Даана установлено, что растворимость РЗМ в тантале в твердом состоянии незначительна. Содержание тантала в сплавах в большой степени зависит от температуры, при которой происходит плавка. Лантан, церий, празеодим, неодим, имеющие довольно низкие температуры плавления (до 1000°), после плавки в танталовых тиглях содержат тантала в количестве меньше 0,05% вес. РЗМ иттриевой подгруппы (от гадолиния до эрбия включительно) содержат тантал до 0,1% вес., в то время как тулий и лютеций — в количестве до 1% вес. Скандий после плавки в танталовом тигле содержит около 5% вес. Та. Ввиду того, что РЗМ иттриевой подгруппы имеют довольно высокие значения давления пара, почти во всех случаях они могут быть очищены от тантала с помощью вакуумной перегонки (глава I, табл. 7). Рентгенографическое исследование сплавов тантала с РЗМ показало, что постоянная решетки тантала практически не меняется. Следовательно, растворимость РЗМ в тантале очень мала или вовсе отсутствует.

Из всего сказанного выше вытекает, что тантал является наилучшим материалом для тиглей, применяемых для плавки РЗМ и сплавов на их основе [152].

С элементами VB подгруппы полностью построены лишь диаграммы состояния сурьма — лантан и висмут — церий.

Взаимодействие азота с РЗМ исследовано весьма неполно. Есть лишь указания, что РЗМ, иттрий и скандий с азотом образуют нитрид состава MeN с теплотой образования порядка 70—80 *ккал/моль*. Это соединение имеет гранецентрированную кубическую решетку типа NaCl [6, 83, 153—157]. Лундин и Клодт исследовали взаимодействие азота с иттрием. Ими установлена максимальная растворимость азота в жидком иттрии, которая составляет 0,6% вес. [6].

Нитриды РЗМ получают различными методами, большей частью непосредственным воздействием азота на соответствующий РЗМ при нагревании до 900—1000°.

Все нитриды легко гидролизуются, растворяются в разбавленных кислотах HCl, H_2SO_4 и HNO_3.

Наиболее устойчивы нитриды церия и скандия. Нитрид скандия устойчив при обычной и повышенной температурах. Температура его плавления составляет около 2650°. При этой температуре он заметно не испаряется [157].

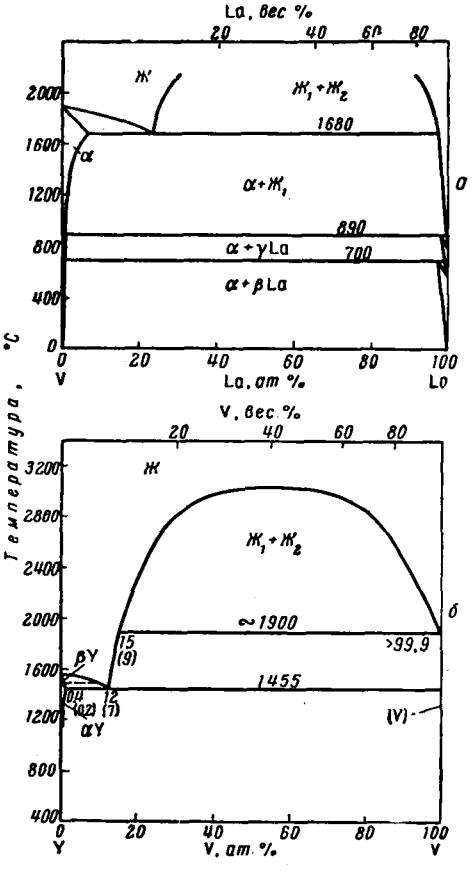


Рис. 60. Диаграммы состояния ванадия с лантаном (*а*) и с иттрием (*б*)

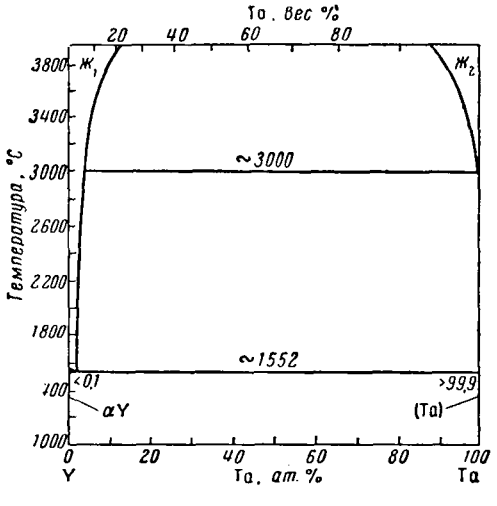
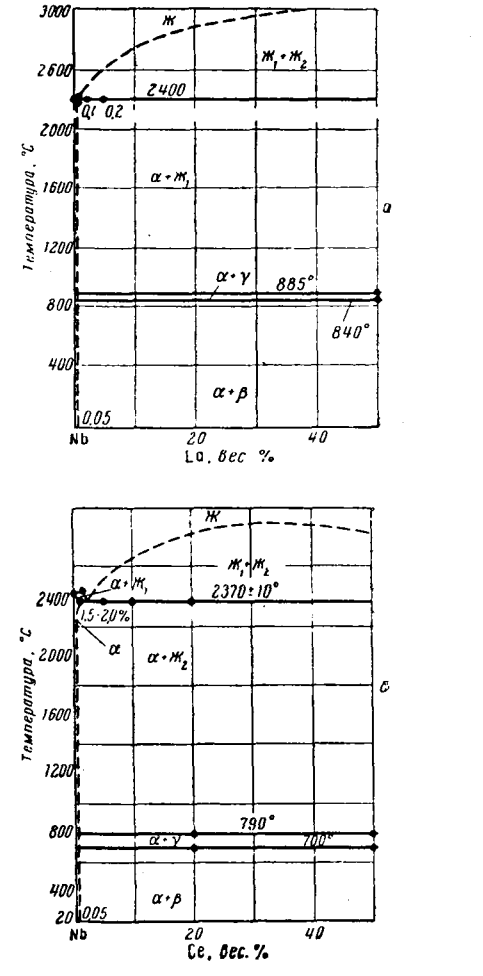


Рис. 62. Диаграмма состояния тантала с иттрием (*в*)



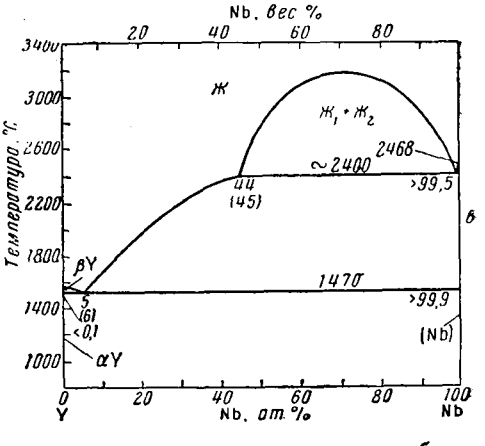


Рис. 61. Диаграммы состояния ниобия с лантаном (*а*), с церием (*б*) и с иттрием (*в*)

О взаимодействии РЗМ с фосфором в литературе имеются только отрывочные сведения.

Ианделли исследовал взаимодействие фосфора с лантаном, церием, празеодимом, неодимом и самарием [158—160].

В этих системах установлено существование соединения со структурной формулой MeP. Это соединение имеет гранецентрированную кубическую решетку типа NaCl.

Взаимодействие мышьяка с РЗМ изучалось Ианделли [159, 160]. Исследуя взаимодействие мышьяка с лантаном, церием, празеодимом, неодимом, самарием, он установил в этих системах существование соединения со структурной формулой MeAs. Это соединение имеет гранецентрированную решетку типа NaCl.

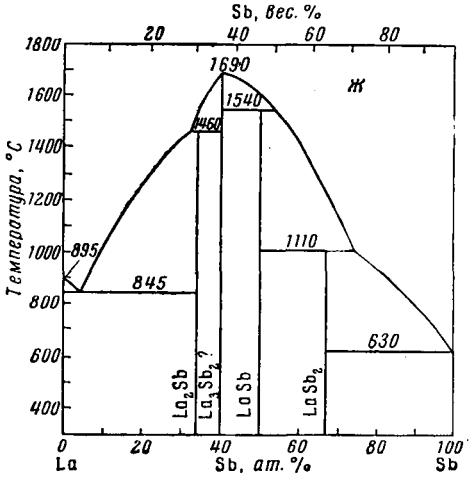


Рис. 63. Диаграмма состояния сурьмы с лантаном

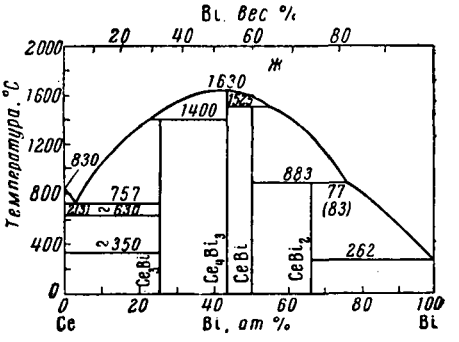


Рис. 64. Диаграмма состояния висмута с церием

Взаимодействие сурьмы с РЗМ исследовалось Фогелем и Ианделли. Построена во всем интервале концентраций диаграмма состояния сурьмы с лантаном [161].

В системе найдено четыре химических соединения: La_2Sb, La_3Sb_2, LaSb, $LaSb_2$. Расшифрована структура соединения LaSb, которая является гранецентрированной кубической типа NaCl [162]. Структура остальных соединений не расшифрована.

Соединение La_3Sb_2 плавится конгруэнтно при 1690°.

Остальные соединения образуются по перитектическим реакциям. Металлы взаимодействуют с образованием двух эвтектик и трех перитектик (рис. 63).

Данных о растворимости твердых металлов друг в друге не имеется.

Исследовалось также взаимодействие сурьмы с церием, празеодимом, неодимом и самарием [159, 161].

В этих системах установлено существование антимонида с формулой MeSb. Как и соединение LaSb, эти соединения обладают гранецентрированной решеткой типа NaCl.

Взаимодействие висмута с РЗМ исследовалось Фогелем и Ианделли.

Полная диаграмма состояния висмута с церием была построена Фогелем [163]. В системе существует четыре химических соединения: Ce_3Bi, Ce_4Bi_3, CeBi, $CeBi_2$. Расшифрована лишь структура соединения CeBi, которая является гранецентрированной кубической типа NaCl [164].

Соединения Ce_3Bi, CeBi и $CeBi_2$ образуются по перитектическим реакциям, а соединение Ce_4Bi_3 — непосредственно из жидкости и имеет температуру плавления 1630°.

В системе найдены 2 эвтектических и 3 перитектических превращения. Данные о растворимости металлов между собой в твердом состоянии отсутствуют (рис. 64).

Как обычно в системах с легкоплавкими металлами, особенностью диаграмм состояния висмут — церий и сурьма — лантан является то, что эвтектика со стороны сурьмы и висмута сдвинута практически к чистым металлам.

Ианделли занимался исследованием взаимодействия висмута с лантаном, празеодимом, неодимом и сурьмой. Было обнаружено, что в этих системах, как и в системе висмут — церий, существует соединение MeBi, имеющее гранецентрированную решетку типа NaCl [160, 164].

Подводя итог по V группе элементов, можно заключить, что РЗМ, иттрий и скандий с элементами VA подгруппы ванадием, ниобием и танталом дают диаграммы эвтектического или перитектического типа с наличием широких областей несмешиваемости в жидком и твердом состояниях. Химических соединений в системах не обнаружено. Растворимость элементов друг в друге в твердом состоянии незначительна, что объясняется большой разницей в размерах атомов и типе кристаллических решеток этих металлов.

Данные о взаимодействии протактиния с РЗМ, иттрием и скандием в литературе отсутствуют.

Литературные данные о взаимодействии РЗМ с элементами VB подгруппы весьма неполны. Можно лишь сказать, что азот, фосфор и мышьяк образуют с РЗМ соединения, отвечающие формуле AB и имеющие гранецентрированную кубическую решетку типа NaCl. Построенные диаграммы состояния лантана с сурьмой и церия с висмутом характерны наличием четырех химических соединений. В этих системах, а также в системах сурьмы и висмута с другими РЗМ тоже присутствует соединение с формулой AB, имеющее также гранецентрированную кубическую решетку типа NaCl. Видимо, соединение этого типа является общим для всех систем РЗМ с элементами VB подгруппы периодической системы Д. И. Менделеева.

Взаимодействие редкоземельных металлов с элементами VI группы

Взаимодействие РЗМ с элементами VI группы таблицы Д. И. Менделеева исследовано недостаточно. Известны лишь диаграммы состояния хрома с лантаном (до 30% вес. La), церием (до 30% вес. Ce), иттрием во всем интервале концентраций, а также молибдена и вольфрама с иттрием и плутония с церием. Фазовые диаграммы хром — лантан и хром — церий были построены Е. М. Савицким, В. Ф. Тереховой и А. В. Холоповым.

В диаграммах состояния хрома с лантаном и церием имеются широкие области несмешиваемости в жидком и твердом состояниях. Температура монотектики в системе хром — лантан составляет 1710°, а в системе хром — церий — 1780°. Расслоение начинается в обеих системах при 10—12% вес. соответствующего РЗМ. В этих системах обнаружена довольно значительная растворимость соответственно лантана и церия в твердом хроме. При комнатной температуре она составляет около 1,5% вес. лантана или церия. С увеличением температуры растворимость увеличивается (рис. 65, *а*, *б*) [165, 166]. Определением растворимости РЗМ в хроме занимался также Эпштейн с сотрудниками [167]. По его данным при 1260° хром растворяет 0,12% вес. La и 0,34% вес. Ce. Таким образом, величина растворимости РЗМ в твердом хроме требует уточнения.

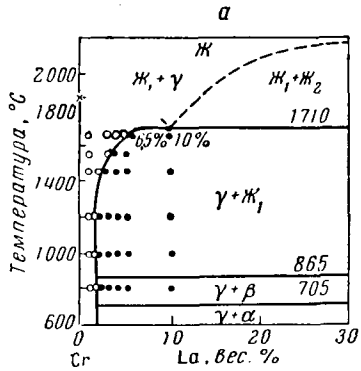
Химических соединений в системах хром — лантан и хром — церий не обнаружено.

Е. М. Савицким, В. Ф. Тереховой, И. А. Марковой построена также полная диаграмма состояния хрома с иттрием [168].

В этой системе также обнаружено расслоение при 1760° в интервале от ~15 до ~70% вес.

Со стороны иттрия при 1330° образуется эвтектика, содержащая 13% вес. Cr. При комнатной температуре хром растворяет не больше 0,4% вес. Y. С увеличением температуры растворимость иттрия увеличивается, достигая при 1700° ~1% вес. (рис. 66, *а*). Химических соединений в системе не найдено.

Исследованием диаграммы хром — иттрий занимался также Лундин [6]. По данным Лундина хром с иттрием взаимодействует с образованием диаграммы состояния эвтектического типа. Несмешиваемость в жидком и твердом состояниях отсутствует (рис. 66, *б*). Растворимость хрома в иттрии по данным Лундина составляет не больше 0,4% вес. Cr при эвтектической температуре [6]. Данные о растворимости иттрия в твердом хроме практически совпадают с данными Е. М. Савицкого.



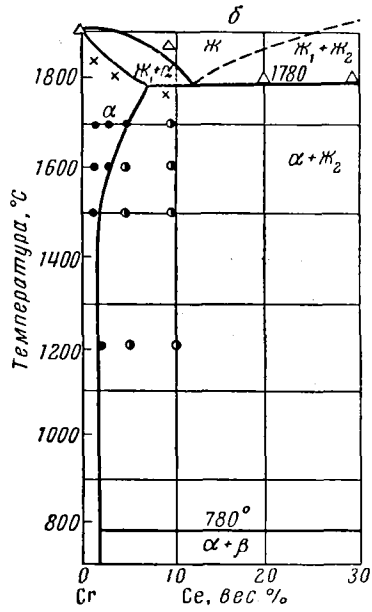


Рис. 65. Диаграмма состояния хрома с лантаном (*а*) и с церием (*б*)

В работе Коллинза, Калкинза и Макгерти приводятся следующие данные о предельной растворимости РЗМ (кроме прометия и европия) в хроме при 1260° [169] (вес. %):

Лантан	<0,12	Эрбий	~0,33
Церий	≪0,34	Тулий	>0,33
Празеодим	≪0,37	Иттербий	Нерастворим
Неодим	<0,30	—	—
Самарий	Нерастворим	Лютеций	≪0,37
Гадолиний	≪0,25	Иттрий	<0,1
Тербий	≪0,39		
Диспрозий	~0,20		
Гольмий	~0,22		

По данным Лундина и Клодта, молибден с иттрием образуют простую диаграмму состояния эвтектического типа. Эвтектика, образующаяся при 1498°, содержит 11% вес. Mo.

Растворимость иттрия в молибдене при эвтектической температуре не превышает 1% вес. Y (рис. 67). Химических соединений в системе не найдено [6].

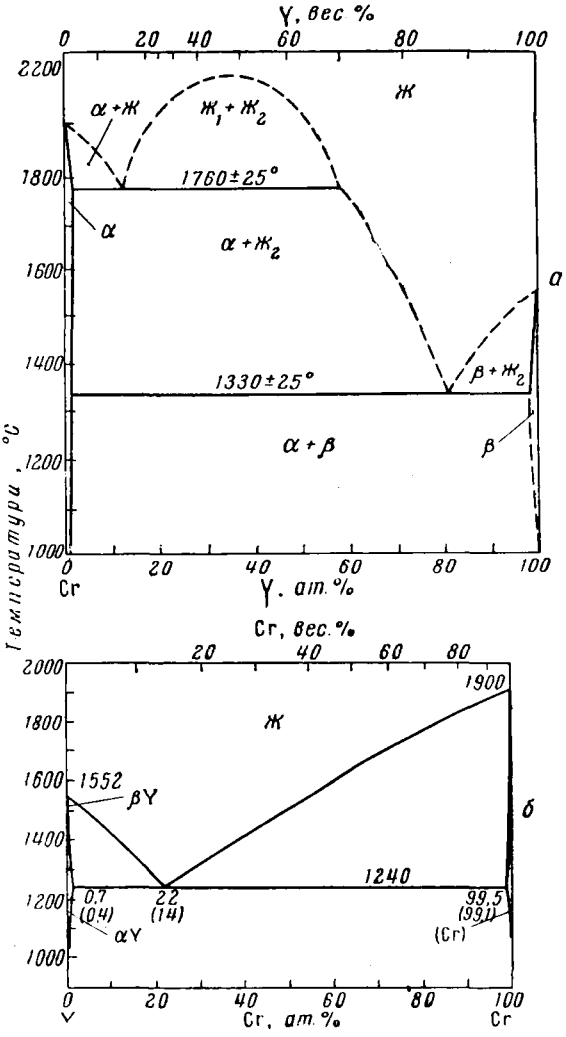


Рис. 66. Диаграммы состояния хрома с иттрием по данным работы [168] (*а*), по данным работы [6] (*б*

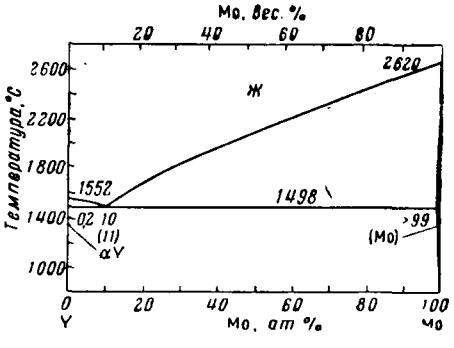


Рис. 67. Диаграмма состояния молибдена с иттрием

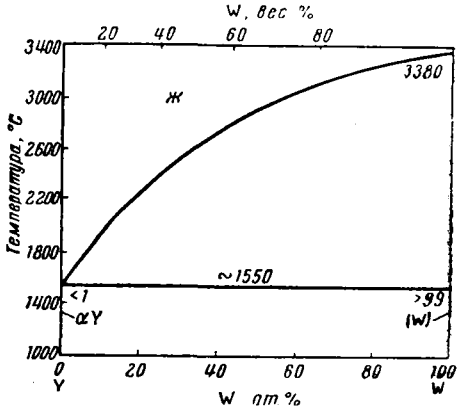


Рис. 68. Диаграмма состояния вольфрама с иттрием

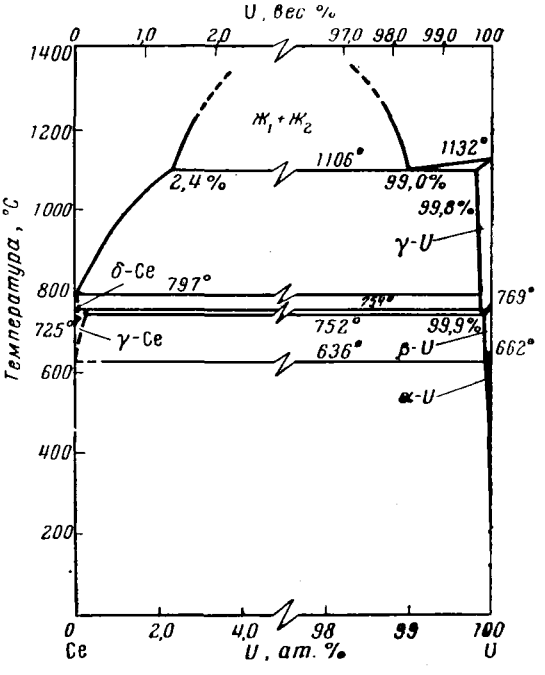


Рис. 69. Диаграмма состояния урана с церием

В результате рентгенографического исследования систем молибдена с лантаном, церием, гадолинием и диспрозием установлено, что химические соединения в этих системах отсутствуют. Растворимость молибдена в церии не превышает 0,2% вес. [12, 171].

Данных о взаимодействии вольфрама с РЗМ в литературе очень мало. Лундиным и Клодтом построена лишь диаграмма состояния вольфрама с иттрием, которая является диаграммой состояния эвтектического типа [6].

Эвтектика образуется при ~1550°. Эвтектика практически сдвинута к чистому иттрию.

Растворимость иттрия в вольфраме при эвтектической температуре не превышает 1% ат. Y (рис. 68). Химических соединений в системе не обнаружено, что является справедливым также и для систем вольфрама с гадолинием и диспрозием [12].

Исследованием взаимодействия урана с РЗМ и иттрием занимались Хефлинг и Даан [172]. Ими было установлено, что все РЗМ с ураном образуют диаграммы состояния с несмешиваемостью в жидком и твердом состояниях. Химических соединений в системах не найдено. Определялась взаимная растворимость урана и РЗМ (кроме прометия), и иттрия, в интервале температур 1000—1250°.

В жидком уране РЗМ растворяются при различных температурах в следующих количествах (вес. %):

	при 1150°	при 1200°		при 1150°	при 1200°
Иттрий	—	0,12	Гадолиний	—	0,1
Лантан	0,77	0,81	Тербий	—	0,32
Церий	1,16	1,15	Диспрозий	—	0,19
Празеодим	0,22	0,3	Гольмий	—	0,05
Неодим	0,14	0,18	Эрбий	—	0,18
Самарий	0,20	0,25	Иттербий		0,13
Европий	—	0,21	Лютеций	—	0,4

Уран при различной температуре имеет следующую растворимость в РЗМ (вес. %):

	при 1050°	при 1200°
в лантане	0,422	0,823
в церии	1,281	3,608
в празеодиме	1,063	1,987
в неодиме	1,30	1,99
в самарии	0,76	1,35
в европии	—	1,12
в иттербии	0,18	0,711

Этими же авторами наиболее подробно изучены системы уран — иттрий, уран — лантан, уран — церий [172]. Остальные системы не были исследованы металлографически, но можно предположить по аналогии с выше названными, что РЗМ с температурой плавления выше температуры плавления урана (1132°) образуют, вероятно, эвтектику со стороны урана, подобно тому, как это найдено в системе уран — иттрий, а РЗМ с температурой плавления ниже 1132° образуют, по-видимому, монотектику аналогично системе уран — церий. В системе уран — церий температура монотектики равна 1106°. Монотектика простирается от 2,4% до 99% ат. (рис. 69).

Исследовалось также взаимодействие лантана, церия, неодима и празеодима с плутонием.

Построена полная диаграмма состояния плутония с церием [173]. Диаграмма имеет довольно сложный вид в связи с наличием полиморфизма у плутония и церия. При 625° протекает эвтектическая реакция. В системе имеются широкие области твердых растворов. Химических соединений в системе не обнаружено (рис. 70). Исследование взаимодействия лантана, празеодима и неодима с плутонием показало, что они образуют системы, аналогичные системе плутоний — церий [174].

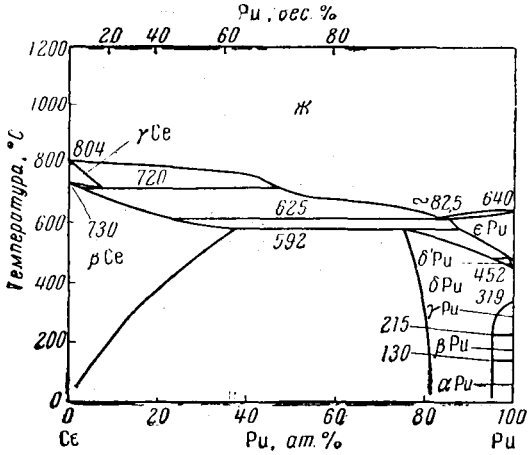


Рис. 70. Диаграмма состояния плутония с церием

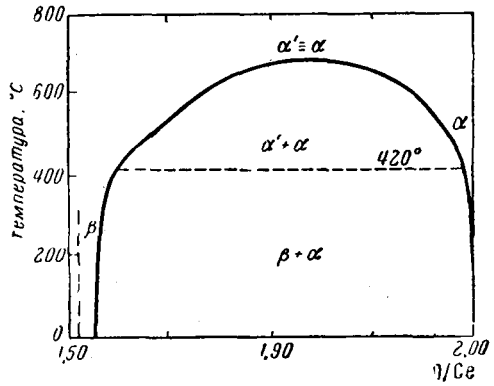


Рис. 71. Диаграмма состояния церия с кислородом

Данные о диаграммах состояния РЗМ, иттрия и скандия с элементами VIB подгруппы в литературе отсутствуют за исключением неполной диаграммы церий — кислород.

Данные по диаграмме состояния церий — кислород [118] противоречивы. Изучена часть диаграммы в интервале $CeO_{1,5}$— CeO_2 (рис. 71).

Известно существование ряда химических соединений РЗМ с кислородом, серой, селеном и теллуром.

На основании целого ряда исследований взаимодействия РЗМ, иттрия и скандия с кислородом можно сделать вывод, что кислород с РЗМ образует окислы типа MeO, Me_2O_3 и MeO_2 [175—192]. Окисел MeO_2 встречается лишь у церия и празеодима, так как они могут проявлять валентность, равную +4. Этот окисел имеет гранецентрированную кубическую решетку типа CaF_2. Окисел MeO_3 найден у лантана, неодима, европия, иттербия. Этот окисел имеет тоже кубическую решетку, изотипную NaCl.

Окисел MeO_3 кристаллизуется в трех модификациях — А, В, С. Причем А-модификация встречается от лантана до неодима. Эта модификация имеет гексагональную структуру. В-модификация найдена лишь у самария, европия и гадолиния и имеет моноклинную структуру. С-модификация встречается у всех РЗМ, включая иттрий и скандий. Эта модификация имеет объемноцентрированную кубическую решетку типа Mn_2O_3.

Данные о растворимости кислорода в РЗМ в жидком и твердом состояниях в литературе отсутствуют.

РЗМ обладают большим сродством к кислороду, поэтому они могут применяться в качестве раскислителей. Окислы РЗМ обладают большими теплотами образования.

Так, теплота образования La_2O_3 равна 457 *ккал/моль* Ce_2O_3 — 445 *ккал/моль*, а теплота образования окислов таких общеизвестных рас-

кислителей, как алюминий, кремний, марганец, составляет соответственно 400, 208, 92,5 *ккал/моль*.

Интересно отметить существенное различие между процессами окисления церия (образование CeO_2) и других РЗМ, в частности, лантана (образование La_2O_3). Церий отличается тем, что образующаяся при его окислении окись церия Ce_2O_3 легко окисляется до двуокиси CeO_2 [193].

У лантана же скорость окисления мала и возрастает лишь вблизи его точки плавления, т. е. около 900° [194].

В литературе имеется много работ по исследованию взаимодействия серы с РЗМ (кроме прометия, тербия, гольмия, тулия, лютеция) [64, 160, 195—206]. Неполная диаграмма состояния церий — сера представлена на рис. 72. В системе найдено четыре химических соединения: CeS, Ce_3S_4, Ce_2S_3, CeS_2, имеющих температуры плавления соответственно: 2450, 2050, 1890 и 1700°. Соединение Ce_2S_3 имеет полиморфные превращения при 1150 и 1450°. Соединения CeS и Ce_3S_4 взаимодействуют с образованием эвтектики, которая содержит 20,8% вес. серы и плавится при температуре 2000°. Соединение Ce_3S_4 и γ-модификация соединения Ce_2S_3 образуют непрерывный ряд твердых растворов [207].

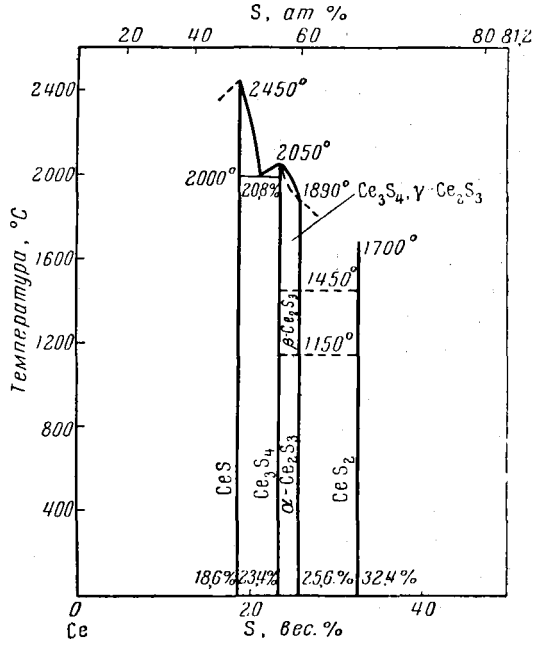


Рис. 72. Диаграмма состояния церия с серой

На основании имеющихся исследований установлено, что РЗМ образуют сульфиды со структурными формулами MeS, Me_3S_4, Me_2S_3, MeS_2, Me_5S_7 [6].

Сульфид MeS встречается для всех исследованных РЗМ (нет указаний для диспрозия, эрбия, скандия). Этот сульфид имеет гранецентрированную кубическую решетку.

Сульфид Me_3S_4 найден у всех РЗМ от лантана до самария. Этот сульфид имеет кубическую структуру типа Th_3P_4.

Сульфид Me_2S_3 встречается у всех исследованных РЗМ (кроме тербия), включая иттрий и скандий. У РЗМ от лантана до гадолиния этот сульфид имеет кубическую структуру типа Th_3P_4. Сульфид диспрозия Dy_2S_3 имеет две модификации, одна из которых имеет кубическую, а другая — моноклинную структуру. Сульфид эрбия Er_2S_3 имеет моноклинную структуру. Структуры Y_2S_3 и Sc_2S_3 не расшифрованы. Сульфид Me_5S_7 найден у диспрозия, эрбия, иттрия. Он также имеет моноклинную структуру.

Сульфид MeS_2 обнаружен для всех исследованных РЗМ (кроме эрбия, иттербия и скандия).

Для РЗМ от лантана до самария этот сульфид имеет кубическую структуру; сульфиды GdS_2, DyS_2 и YS_2 имеют тетрагональную структуру. Данные о EuS_2, ErS_2, YbS_2 и ScS_2 отсутствуют. Получен сульфид $YbS_{1,57}$, имеющий орторомбическую структуру.

Все РЗМ обладают большим сродством к сере и образуют очень стойкие и тугоплавкие сульфиды. Так, например, сульфид лантана La_2S_3 имеет температуру плавления 2100° и теплоту образования 351,4 *ккал/моль*.

Исследовалось взаимодействие селена с РЗМ (кроме прометия, тербия, гольмия, тулия, лютеция), включая иттрий и скандий [196, 208—213].

Найдено, что РЗМ с селеном образуют соединения MeSe, Me_3Se_4, Me_2Se_4 и Me_2Se_3.

Соединения MeSe образуют большинство исследованных РЗМ (за исключением самария, диспрозия, иттрия и скандия). Это соединение имеет гранецентрированную кубическую решетку со структурой типа NaCl.

Соединение La_3Se_4 встречается у РЗМ от лантана до гадолиния (не найдено у европия) и имеет кубическую структуру типа Th_3P_4. Соединение La_2Se_4 имеет гексагональную решетку и встречается так же, как и Me_3Se_4 от лантана до гадолиния (кроме европия).

Соединение Me_2Se_3 найдено у РЗМ, включая иттрий и скандий, начиная от диспрозия.

Миллер с сотрудниками занимался получением и исследованием электрических свойств селенидов лантана, эрбия и иттрия [214].

Селениды La_2Se_3, Er_2Se_3, ErSe, Y_2Se_3 были получены путем прямого синтеза из элементов.

Измерение электрических свойств указывает на полупроводниковый характер селенидов, причем свойства этого ряда соединений РЗМ могут изменяться, по-видимому, в самых широких пределах. Например, удельное сопротивление при комнатной температуре изменяется от 10^{-4} *ом·см* для ErSe до сопротивлений, характерных для изоляторов для Y_2Se_3.

Исследовалось взаимодействие теллура с лантаном, церием, празеодимом, неодимом, самарием, европием и иттербием [196, 211, 213, 214].

Все исследованные РЗМ дают с теллуром соединение со структурной формулой MeTe, имеющее кубическую решетку типа NaCl.

В работе Миллера с сотрудниками исследовались теллуриды лантана, эрбия, гадолиния, иттрия.

Исследованные соединения имеют структурную формулу Me_2Te_3. Эти соединения приготовлялись путем прямого синтеза из элементов.

Для некоторых соединений была измерена температура плавления. Так, температура плавления Gd_2Te_3 составляет 1420°, а Y_2Te_3 — 1525°.

Измерение электрических свойств теллуридов указывает на их полупроводниковый характер.

Данные о взаимодействии полония с РЗМ в литературе отсутствуют.

На основании анализа имеющихся весьма неполных экспериментальных данных о взаимодействии РЗМ с элементами VI группы периодической системы Д. И. Менделеева можно сделать вывод, что с элементами VIA подгруппы РЗМ не образуют химических соединений и дают, видимо, простые диаграммы состояния эвтектического типа с наличием в ряде случаев несмешиваемости (хром с лантаном и церием, уран с РЗМ).

С элементами VIB подгруппы не построено ни одной полной диаграммы состояния, но на основании имеющихся данных можно предположить, что РЗМ с кислородом, серой, селеном и теллуром образуют сложные диаграммы состояния с наличием нескольких химических соединений ионного типа. Разность атомных радиусов элементов VIB подгруппы и РЗМ составляет в среднем ~20—30%, они обладают различными кристаллическими решетками (за исключением Se и Te), и, кроме того, разница в электроотрицательности РЗМ и металлов VIB подгруппы составляет в среднем около двух единиц.

Взаимодействие редкоземельных металлов с элементами VII группы

Литературные данные о взаимодействии РЗМ с элементами VII группы таблицы Д. И. Менделеева весьма ограничены.

Построены лишь диаграммы состояния лантана и церия с марганцем и рения с иттрием. Данные о взаимодействии РЗМ с технецием и астатом в литературе отсутствуют.

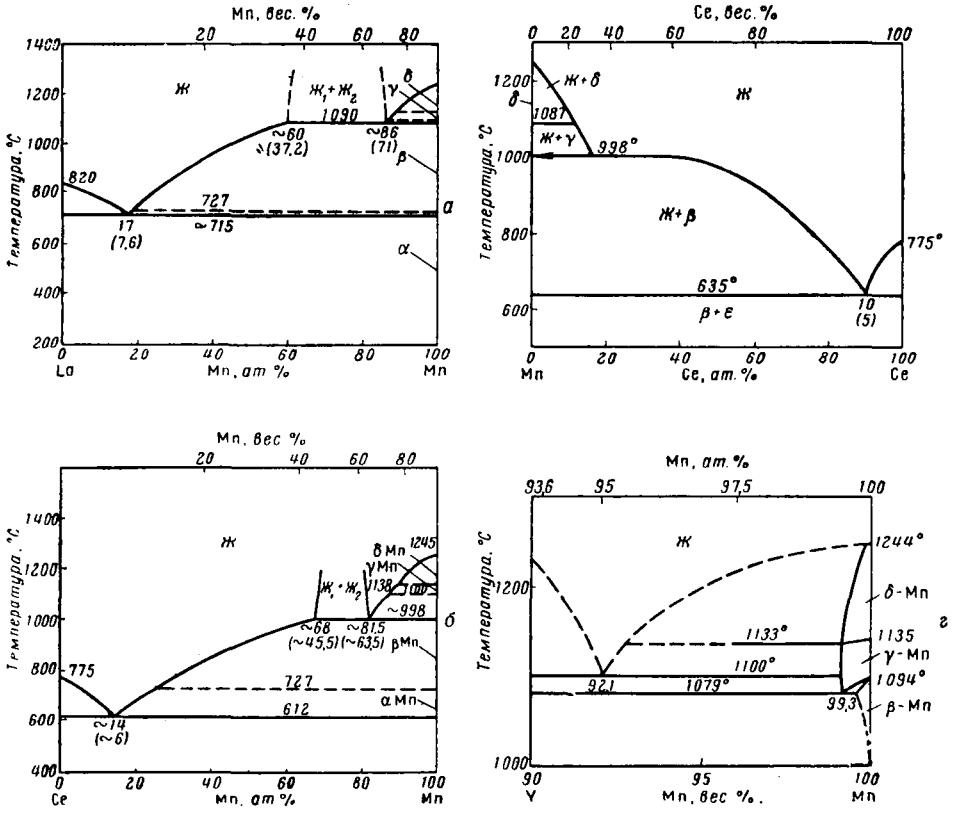


Рис. 73. Диаграммы состояния марганца с лантаном (*а*); с церием (*б*) по данным [216] (*в*) — по данным [217]; (*г*) — с иттрием

Диаграммы состояния Mn — La и Mn — Ce были изучены Ианделли [215, 216]. Марганец с лантаном и церием образует диаграммы состояния эвтектического типа с наличием небольших областей несмешиваемости. Причем с лантаном эта область (~34% вес.) шире, чем в случае церия (~18% вес.).

Эвтектика образуется в обеих системах на стороне РЗМ и плавится в системе марганец — лантан при ~715°, а в системе марганец — церий при ~612° (рис. 73, *а*, *б*,).

Растворимость элементов между собой в твердом состоянии не определялась. Химических соединений в системах не найдено.

Диаграммы состояния марганца с лантаном и церием усложняются за счет наличия четырех полиморфных модификаций у марганца и двух модификаций у лантана и церия. Авторами, исследовавшими эти диаграммы, вопрос влияния РЗМ на полиморфизм марганца не исследовался и линии полиморфных превращений нанесены пунктиром.

Диаграмма состояния Mn — Ce исследовалась также М. С. Миргаловской и И. А. Стрельниковой [217].

По данным этих исследователей, церий взаимодействует с марганцем с образованием диаграммы состояния эвтектического типа. Эвтектика образуется при 635° и содержит 5% вес. марганца. Микроструктурным анализом не подтверждено расслаивание. Химических соединений в системе не найдено. Растворимость элементов друг в друге в твердом состоянии не определялась (рис. 73, *в*).

Исследовалось также взаимодействие марганца с гадолинием, иттрием и скандием.

В системе марганец — гадолиний было обнаружено три интерметаллических фазы: $GdMn_2$, $GdMn_5$, $GdMn_{12}$ [12].

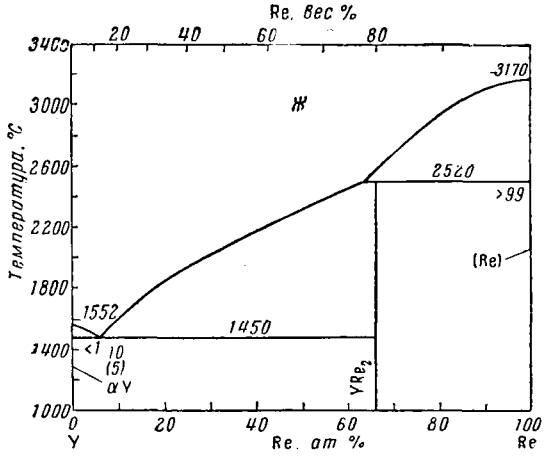


Рис. 74. Диаграмма состояния рения с иттрием

Подвергается сомнению существование соединения $GdMn_{12}$. Структура $GdMn_2$ была расшифрована как гранецентрированная кубическая типа $MgCu_2$ [218].

В результате исследования взаимодействия иттрия с марганцем было установлено, что при 925° образуется эвтектика, содержащая 20—25% вес. Mn [219].

В системе было обнаружено соединение YMn_2, имеющее кубическую структуру типа $MgCu_2$ [220] и соединение YMn_5 [118]. Построена часть диаграммы состояния иттрий — марганец с содержанием марганца от 90 до 100% [221]. При 1100° обнаружена эвтектика, содержащая 92,1% марганца. Растворимость иттрия в β-, γ- и δ-модификациях марганца незначительна (рис. 73, *г*).

Скандий образует с марганцем соединение $ScMn_2$ с гексагональной структурой типа $MgZn_2$ [220].

Лундиным и Клодтом построена во всем интервале концентраций диаграмма состояния иттрий — рений [6]. В системе найдено соединение YRe, имеющее гексагональную структуру типа $MgZn_2$ [6, 221]. Соединение образуется по перитектической реакции при 2520°. На богатой иттрием стороне обнаружена эвтектика, содержащая 5% вес. Re и плавящаяся при 1450° (рис. 74). Есть указание, что растворимость рения в иттрии при эвтектической температуре меньше 1% ат. Re, а иттрия в рении при температуре перитектики больше 1% ат. Y.

Все галоиды — фтор, хлор, бром, иод — при температуре выше 200° активно реагируют с РЗМ, преимущественно с образованием трехвалентных солей MeX_2, где X — галоген.

Кроме трехвалентных галогенидов, самарий и европий образуют соли типа MeX_2, а церий типа MeX_4.

Галогениды РЗМ имеют сравнительно высокие температуры плавления и кипения (гл. I, табл. 2).

Взаимодействие РЗМ с элементами VIIA подгруппы характеризуется тем, что металлы цериевой подгруппы с марганцем образуют диаграммы состояния с наличием расслаивания в жидком состоянии в сравнительно узкой области концентраций и отсутствием химических соединений в то время, как с металлом иттриевой подгруппы — гадолинием, а также с иттрием и скандием, расслоения не наблюдается, а образуются диаграммы состояния с химическими соединениями. В системах с марганцем и рением образуются кубические и гексагональные фазы Лавеса.

Диаграммы состояния РЗМ с галогенами не построены, но учитывая значительную разницу атомных радиусов и различие в кристаллических решетках РЗМ и галогенов, можно предположить наличие сложных диаграмм состояния с химическими соединениями и незначительной растворимостью элементов друг в друге в твердом состоянии.

Взаимодействие редкоземельных металлов с элементами VIII группы

Из элементов VIII группы таблицы Д. И. Менделеева исследовано взаимодействие РЗМ с железом, кобальтом, никелем; менее полно — с благородными металлами — рутением, родием, палладием, осмием, иридием, платиной.

Построены диаграммы состояния железа с лантаном, церием, иттрием и гадолинием, кобальта, с церием и гадолинием, никеля с лантаном, церием, празеодимом, гадолинием и иттрием.

Диаграмма состояния железо — лантан была построена Хефлингом и Дааном [6]. Элементы взаимодействуют с образованием эвтектики, которая плавится при температуре 785°. Химических соединений в системе не найдено. Растворимость элементов друг в друге при эвтектической температуре не превышает 0,1% ат. (рис. 75, *а*).

Диаграмма состояния железа с церием исследовалась Фогелем в 1917 г. [222], Джебсоном и Дувезом в 1955 г. [223].

В системе железо — церий обнаружено два химических соединения: $CeFe_2$ и $CeFe_5$ [222, 223].

Соединение $CeFe_2$ имеет гранецентрированную кубическую решетку со структурой $MgCu_2$ [223]. Соединение $CeFe_5$ обладает гексагональной решеткой [223]. Оба соединения образуются по перитектическим реакциям.

Со стороны церия имеется эвтектика, содержащая 4,5% вес. Fe и плавящаяся при 640°. По данным Фогеля, растворимость церия в α- и γ-железе составляет 12—15% вес. По данным Джебсона и Дувеза она составляет 0,4% вес. Нами также уточнялась растворимость церия в железе. Были подтверждены данные Джебсона и Дувеза. Нашими исследованиями также подтверждено отсутствие химических соединений в системе железо — лантан. В связи с тем, что для лантана и церия с железом установлены различные типы диаграмм состояния, нами начато исследование системы железа с неодимом. По предварительным результатам термического и микроструктурного анализов, а также измерения твердости установлено, что в системе железо — неодим образуются химические соединения, аналогичные соединениям в системе Fe — Ce. Спеддинг и Даан также указывают, что в системах железа с неодимом и празеодимом, видимо, имеются несколько химических соединений, но формулы соединений не приводятся [224].

В связи с образованием различных типов диаграмм состояния железа с лантаном, церием и неодимом было проведено исследование влияния индивидуальных РЗМ на прочность и пластичность железа. Эти данные будут приведены в III главе.

Данные по растворимости элементов друг в друге в твердом состоянии отсутствуют (рис. 75, *б*).

Е. М. Савицким, В. Ф. Тереховой, И. В. Буровым была построена диаграмма состояния железо — гадолиний [225]. В системе найдено два химических соединения $GdFe_2$ и Gd_2Fe_{17}, которые образуются по перитектическим реакциям при температурах соответственно 1080 и 1335°. В интервале концентраций 40—60 % вес. Gd на кривых нагрева и охлаждения были получены термические остановки, по которым можно было предположить о наличии третьего соединения в этой системе. Однако это не подтвердилось ни результатами микроструктурного, ни фазового рентгеновского анализов.

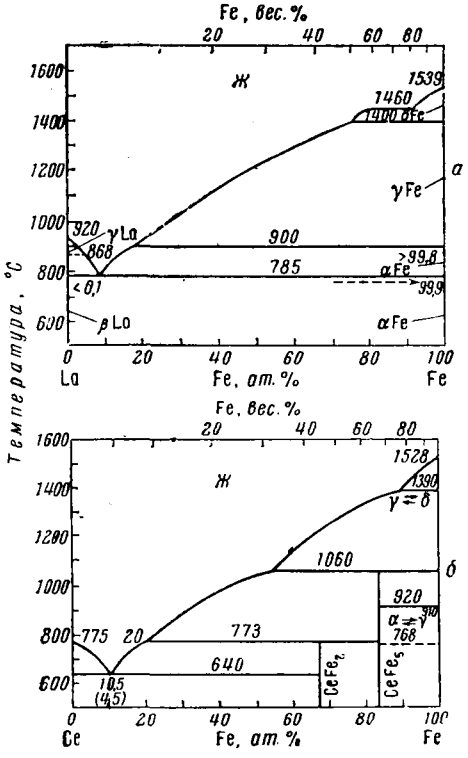


Рис. 75. Диаграммы состояния железа с лантаном (*а*) и с церием (*б*)

Соединение $GdFe_2$ имеет структуру гранецентрированного куба типа $MgCu_2$.

Соединение Gd_2Fe_{17} имеет тригональную структуру типа Th_2Zn_{17}.

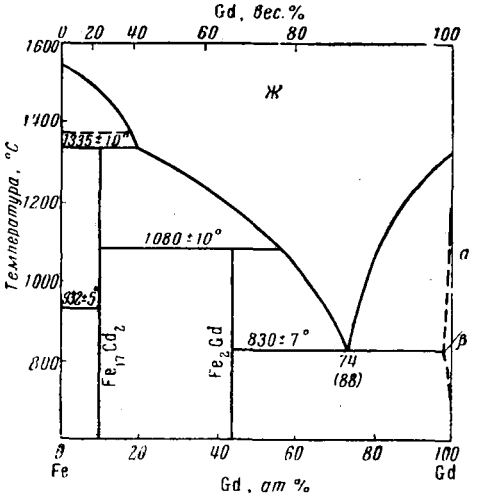
Добавка железа значительно понижает температуру плавления гадолиния и при 10% вес. Fe в системе образуется эвтектика, плавящаяся при 830°.

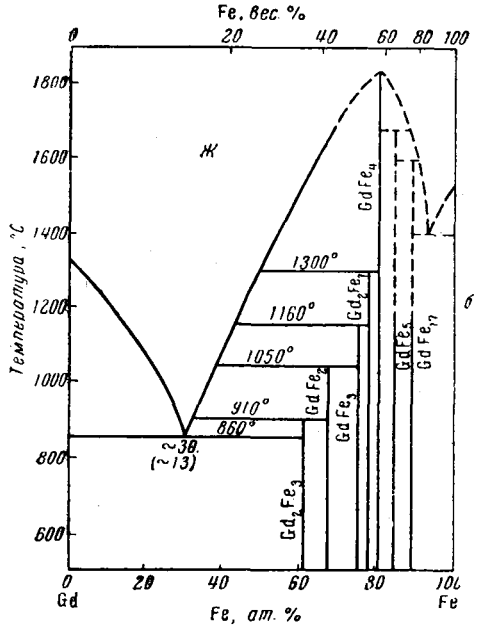
Добавки гадолиния (до 3% вес.) немного повышают температуру полиморфного превращения α β железа. Перитектоидная реакция проходит при 932°. Растворимость гадолиния в железе не превышает 0,2—0,3% вес. Зависимость растворимости от температуры не определялась. Растворимость железа в гадолинии в твердом состоянии не определялась ввиду недостаточной чистоты исходного гадолиния (рис. 76, *а*).

Изучением взаимодействия железа с гадолинием занимались также Нови, Викери и Клебер [226]. В системе найдено семь химических соединений следующего состава: Gd_2Fe_3, $GdFe_2$, $GdFe_3$, Gd_2Fe_7, $GdFe_4$, $GdFe_5$, Gd_2Fe_{17}. Данными рентгеновского анализа установлено, что соединения Gd_2Fe_3 и $GdFe_2$ имеют кубическую решетку, соединение $GdFe_3$ — ромбоэдрическую, соединение Gd_2Fe_7 — орторомбическую, структура соединений $GdFe_4$, $GdFe_5$, Gd_2Fe_{17} является гексагональной. Все соединения, за исключением $GdFe_4$, плавятся инконгруэнтно.

Железо с соединением Gd_2Fe_{17} образует эвтектику. Гадолиний с соединением Gd_2Fe_3 также образует эвтектику, содержащую ~13% железа и плавящуюся при 860°. Данные о растворимости элементов между собой в твердом состоянии авторами не приводятся (рис. 76, *б*).

Взаимодействие иттрия с железом изучалось Хефлингом и Дааном, а также Домогала с сотрудниками [5, 6]. Для исследований применялся иттрий чистотой выше 99%.





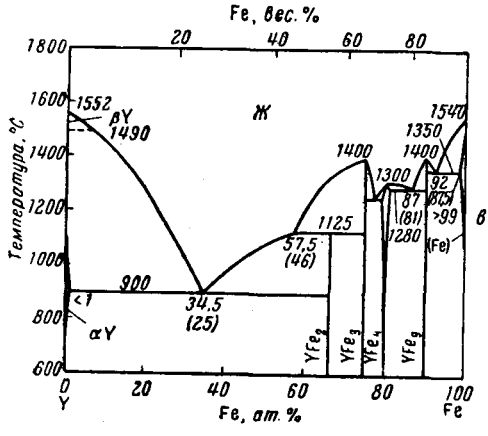
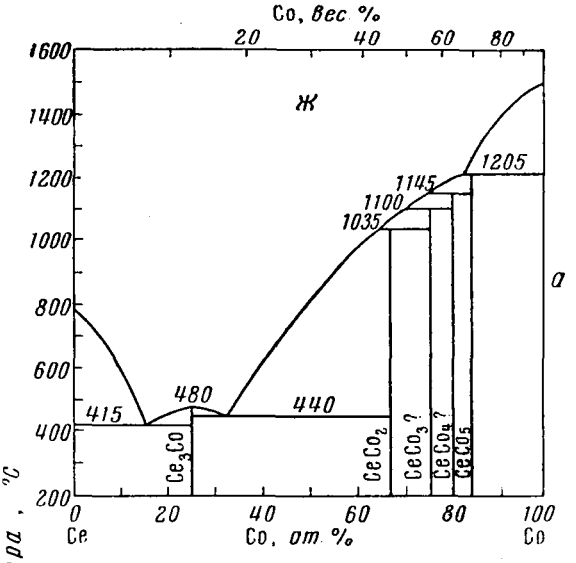


Рис. 76. Диаграмма состояния железа с гадолинием (*а*, *б*) и с иттрием (*в*)



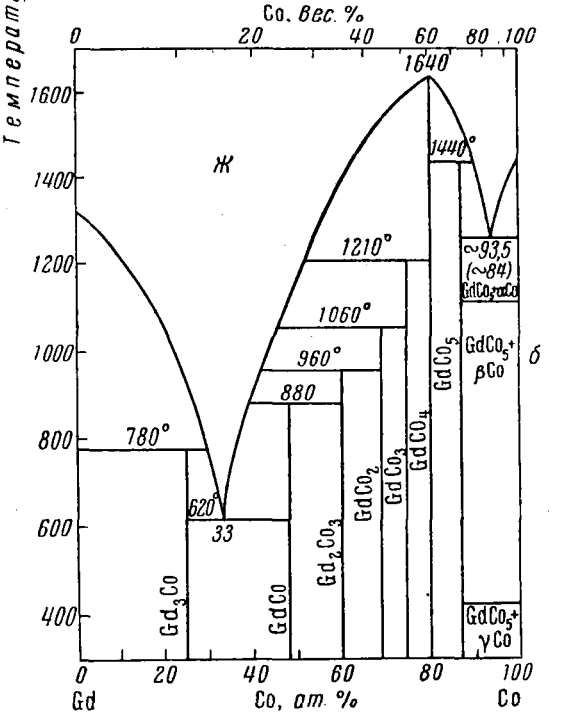


Рис. 77. Диаграмма состояния кобальта с церием (*а*) и с гадолинием (*б*)

Хефлинг и Даан нашли в системе три соединения YFe, YFe_2, YFe_9. Соединение YFe плавится конгруэнтно. Соединения YFe_2 и YFe_9 образуются по перитектическим реакциям.

Расшифрована структура только соединения YFe_2, которая является кубической фазой Лавеса типа $MgCu_2$. При 840° на богатой иттрием стороне образуется эвтектика.

Домогала с сотрудниками обнаружил в системе железо — иттрий четыре соединения: YFe_2, YFe_3, YFe_4, YFe_9.

Соединение YFe_2 образуется по перитектической реакции, остальные соединения плавятся конгруэнтно.

В системе имеются 4 эвтектических превращения. Эвтектика на богатой иттрием стороне содержит 25% вес. Fe и плавится при 900°.

Максимальная растворимость элементов друг в друге при эвтектических температурах не превышает 1% ат. и уменьшается с понижением температуры. (рис. 76, *в*). Растворимость элементов друг в друге при комнатной температуре не определена.

В системе железо — диспрозий найдены соединения $DyFe_2$, имеющие кубическую структуру типа $MgCu_2$ и соединение $DyFe_5$ типа $CaZn_5$.

Диаграмма состояния церий — кобальт была построена Фогелем в 1947 г. [227]. В системе обнаружено пять химических соединений: Ce_3Co, $CeCo_2$, $CeCo_3$, $CeCo_4$, $CeCo_5$. Соединение Ce_3Co образуется из расплава при температуре 480°, остальные соединения образуются по перитектическим реакциям при температурах выше 1000°.

Расшифрованы структуры лишь соединений $CeCo_2$, $CeCo_5$. Соединение $CeCo_2$ является кубической фазой Лавеса, структурный тип $MgCu_2$ [228]. Соединение $CeCo_5$ имеет гексагональную решетку со структурой типа $CaZn_5$ [229].

В системе имеется 4 перитектических и 2 эвтектических превращения. Растворимость элементов друг в друге в твердом состоянии не определялась (рис. 77, *а*).

Диаграмма состояния сплавов системы Co — Gd была построена Е. М. Савицким, В. Ф. Тереховой и И. В. Буровым. В системе установлено существование семи химических соединений: $Co_{17}Gd_2$, Co_5Gd, Co_4Gd, Co_3Gd, Co_2Gd, CoGd, $CoGd_3$.

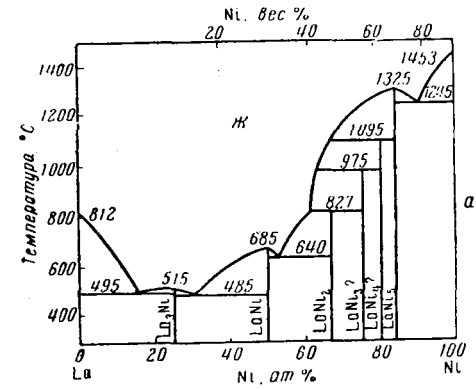
Соединение Co_5Gd плавится конгруэнтно, остальные соединения образуются по перитектическим реакциям.

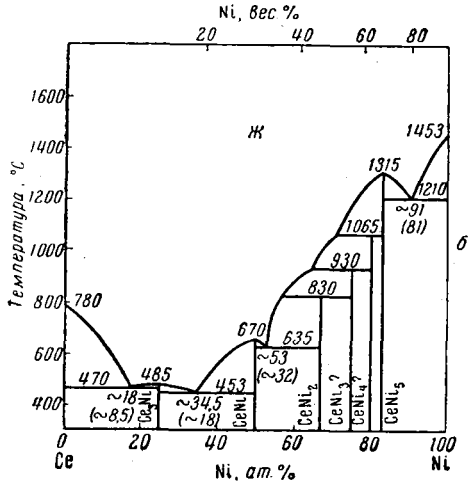
Соединение $Co_{17}Gd_2$ и кобальт образуют между собой эвтектику, плавящуюся при ~1300° и содержащую ~18% вес. Gd.

В области, богатой гадолинием, соединение $CoGd_3$ и CoGd также образуют эвтектику при 650°, которая содержит 86% вес. Gd.

Растворимость гадолиния в кобальте в твердом состоянии не превышает 0,5% вес., растворимость кобальта в гадолинии в твердом состоянии в работе не определялась ввиду недостаточной чистоты исходного гадолиния. Диаграмма состояния кобальт — гадолиний построена также Нови, Викери и Клебером [226]. В системе обнаружено семь химических соединений следующего состава: Gd_3Co, GdCo, Gd_2Co_3, $GdCo_2$, $GdCo_3$, $GdCo_4$, $GdCo_5$. В результате рентгенографических исследований установлено, что соединения Gd_3Co и GdCo имеют орторомбическую структуру, соединения Gd_2Co_3 и $GdCo_2$ — кубическую структуру, соединение $GdCo_3$ — ромбоэдрическую, структура соединений $GdCo_4$ и $GdCo_5$ расшифрована как гексагональная. Кобальт с соединением $GdCo_5$ образует эвтектику, содержащую 84% кобальта и плавящуюся при 1260°. Между соединениями Gd_3Co и GdCo также образуется эвтектика, которая содержит 33% ат. кобальта и плавится при 620°. Данные о растворимости элементов между собой в твердом состоянии авторами не приводятся (рис. 77, *б*).

В системе кобальта с диспрозием также найдены соединения Co_5Dy и Co_2Dy. Удалось расшифровать лишь структуру соединения Co_5Dy,





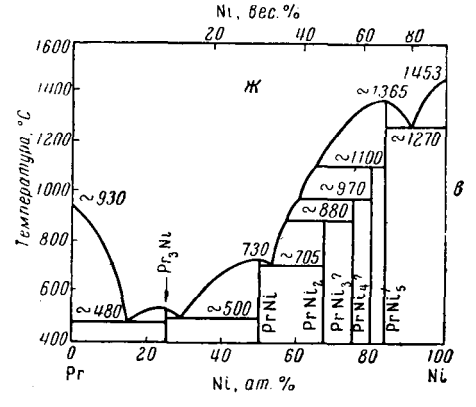
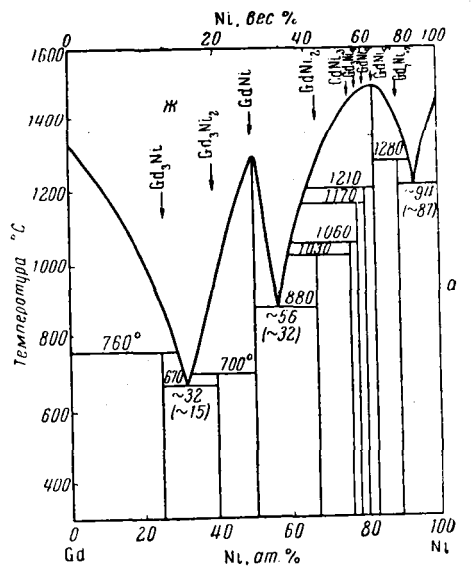


Рис. 78. Диаграмма состояния никеля с лантаном (*а*), церием (*б*) и с празеодимом (*в*)



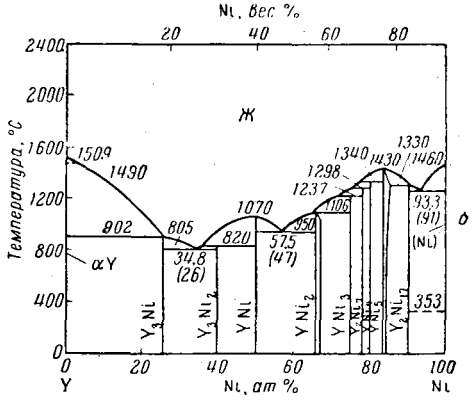


Рис. 79. Диаграмма состояния никеля с гадолинием (*а*) и с иттрием (*б*)

которая, как и в случае с церием и гадолинием, является гексагональной типа $CaCu_5$ [12].

В системах кобальта с празеодимом, эрбием и иттрием найдены соединения со структурной формулой $MeCo_5$. Эти соединения также имеют гексагональную решетку со структурой типа $CaCu_5$ [229].

В системе кобальт — эрбий Лове с сотрудниками обнаружили эвтектику, образующуюся при температуре 860° и содержащую 10—15% вес. Co [11].

Спеддинг и Даан предполагают существование нескольких химических соединений в системе кобальт — неодим, но не дают структурных формул этих соединений [224].

Взаимодействие никеля с РЗМ исследовано наиболее полно. Диаграммы состояния никеля с лантаном, церием и празеодимом были построены Фогелем в 1947 г. [227].

Никель с перечисленными РЗМ взаимодействует с образованием шести химических соединений со следующими структурными формулами: Me_3Ni, MeNi, $MeNi_2$, $MeNi_3$, $MeNi_4$, $MeNi_5$. Существование соединений типа $MeNi_3$ и $MeNi_4$ поставлено под сомнение.

Соединение $MeNi_2$ имеет решетку гранецентрированного куба со структурой типа $MgCu_2$ [227, 228, 230].

Соединение $MeNi_5$ имеет гексагональную решетку, изотипную $CaZn_5$ [229]. Соединение $CeNi_3$ имеет гексагональную решетку [231].

Структуры остальных соединений не определены.

Соединения Me_3Ni, MeNi, $MeNi_5$ образуются из расплава. Соединения $MeNi_2$, $MeNi_3$, $MeNi_4$ образуются по перитектическим реакциям.

В системах имеется по 4 эвтектических и по 3 перитектических превращения (рис. 78, *а, б, в*).

Данные по растворимости элементов друг в друге в твердом состоянии не приводятся. Предварительные исследования Е. М. Савицкого, В. Ф. Тереховой и И. В. Бурова сплавов системы Ni — Gd показали, что растворимость гадолиния в твердом никеле не превышает при комнатной температуре 0,2% вес., так как сплав с 0,5% вес. Gd имеет заметное количество второй фазы. В системе также следует ожидать образования ряда химических соединений. Полная диаграмма состояния никель — гадолиний построена Нови, Викери и Клебером [226]. В системе найдено девять химических соединений следующего состава: Gd_3Ni, Gd_3Ni_2, GdNi, $GdNi_2$, $GdNi_3$, Gd_2Ni_7, $GdNi_4$, $GdNi_5$, Gd_2Ni_{17}. Рентгенографическими исследованиями установлено, что соединения Gd_3Ni, GdNi, Gd_2Ni_7 имеют орторомбическую решетку, структура соединения Gd_3Ni_2 является тетрагональной, соединение $GdNi_2$ имеет кубическую решетку, соединение $GdNi_3$ — ромбоэдрическую и соединения $GdNi_4$, $GdNi_5$, Gd_2Ni_{17} обладают гексагональной структурой.

Соединения, кроме GdNi и $GdNi_5$, плавятся инконгруэнтно. В системе имеется 7 перитектических и 3 эвтектических превращений. Данные о растворимости элементов между собой в твердом состоянии авторами не приводятся (рис. 79, *а*).

Взаимодействие никеля с иттрием исследовалось Беандри и Домогала [5, 6].

Построенные диаграммы состояния в общем аналогичны. Различие в диаграммах состоит в том, что соединение Y_2Ni_7 не приводится в работе [5] и вместо этого соединения указывается соединение YNi_9.

Приводимая диаграмма состояния никель — иттрий (рис. 79, *б*) имеет восемь интерметаллических соединений: Y_3Ni, Y_3Ni_2, YNi, YNi_2, YNi_3, YNi_4, YNi_5, YNi_9. Соединение YNi имеет орторомбическую решетку [6]. Соединение YNi_2 обладает решеткой гранецентрированного куба изотипной $MgCu_2$ [6]. Соединение YNi_3 имеет ромбоэдрическую решетку. Структура соединения YNi_5 является гексагональной типа $CaZn_5$ [6, 229]. Струк-

туры остальных соединений не расшифрованы. Соединения YNi и YNi_5 образуются конгруэнтно, остальные соединения образуются по перитектическим реакциям.

В системе обнаружено 3 эвтектических и 6 перитектических превращений. Растворимость элементов друг в друге в твердом состоянии не превышает 2% вес.

Исследованием взаимодействия РЗМ, иттрия и скандия с благородными металлами VIII группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева занимались Кэмптон и Маттиас [116, 232].

Они исследовали в основном соединения вида AB_2, имеющие структурный тип кубических и гексагональных фаз Лавеса. Соединения РЗМ с рутением, осьмием, платиной, иридием, типа фаз Лавеса, обладают сверхпроводимостью и ферромагнетизмом при температурах жидкого гелия.

Более подробно свойства этих соединений будут рассмотрены в III главе в разделе по применению РЗМ в радиотехнике и электронике.

Таким образом, РЗМ с элементами VIII группы периодической системы Д. И. Менделеева Fe, Co, Ni образуют сложные диаграммы состояния с целым рядом химических соединений (от двух для железа с церием до восьми в системе никель — иттрий) и незначительной растворимостью элементов друг в друге в твердом состоянии (не больше 2% вес.).

С благородными металлами диаграммы состояния РЗМ не построены.

Учитывая большую разницу в электроотрицательности между РЗМ и металлами платиновой группы: рутением, родием, осмием, палладием, иридием и платиной (больше 1) и значительную разницу атомных радиусов (в среднем больше 20%), можно предположить, что и эти металлы образуют с РЗМ сложные диаграммы состояния с наличием химических соединений со структурами кубических и гексагональных фаз Лавеса и незначительной растворимостью элементов друг в друге в твердом состоянии.

ТРОЙНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ С УЧАСТИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Литературные данные по тройным диаграммам состояния с участием РЗМ, скандия и иттрия весьма ограничены. РЗМ, иттрий и скандий сейчас начинают широко использоваться при разработке новых сплавов на основе железа, магния, алюминия, меди, титана, ниобия, хрома, урана, плутония и др. Поэтому необходимой потребностью является исследование тройных и более сложных диаграмм состояния с участием РЗМ, скандия и иттрия.

Система лантан — церий — серебро. Полная тройная диаграмма состояния лантан — церий — серебро построена Фогелем и Клозе в 1954 г. [233]. Чистота исходных материалов не превышала 98—99%.

На рис. 80 дана схема проекции ликвидуса системы лантан — церий — серебро. Система ограничена двумя аналогичными двойными диаграммами лантан — серебро и церий — серебро, в которых имеются соединения типа: MeAg, $MeAg_2$, $MeAg_3$. Соединения MeAg и $MeAg_3$ образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. Тройных соединений в системе не найдено.

Система магний — цинк — церий. Магниевый угол этой системы исследован А. М. Корольковым и П. Я. Сальдау в 1946 г. В исследуемом интервале концентраций определена область первичных выделений магниевого твердого раствора, ориентировочно установлено изменение хода линий кристаллизации двойных эвтектик и найдена температура нонвариантного равновесия при 341—343° и 50% магния, 47,5% цинка, 2,5%

церия. Проекция поверхности ликвидуса исследованной части диаграммы представлена на рис. 81, *а*.

Установлены границы фазовых областей магниевого угла системы магний — цинк — церий (рис. 81, *б*).

Растворимость цинка в магнии в твердом состоянии под влиянием церия сильно уменьшается от 8,5% в двойной системе магний — цинк до 1,25% при соотношении Zn : Ce = 1 : 1 при 335° и от 1,5 до 0,4% при 20° соответственно [234].

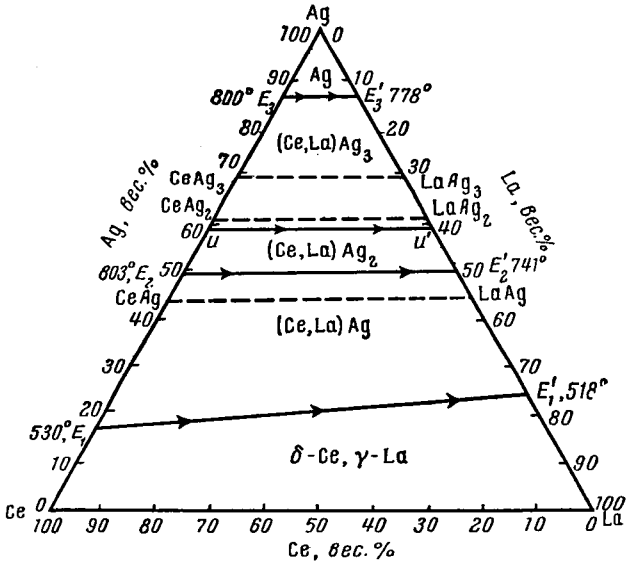


Рис. 80. Диаграмма состояния серебро — лантан — церий

Система магний — алюминий — церий. С. А. Погодиным и В. И. Михеевой был исследован магниевый угол тройной системы магний — алюминий — церий до 40% церия и алюминия [235]. Церий, используемый при построении диаграммы состояния, имел чистоту 96%.

На рис. 82, *а* представлена проекция поверхности ликвидуса этой системы. На рис. 82, *б* представлены изотермы твердых растворов.

В исследуемом интервале концентраций имеется восемь инвариантных точек, которые соответствуют трем тройным и трем двойным эвтектикам, одной тройной и одной двойной перитектикам.

Вайбке и Шмидт в 1940 г. исследовали магниевый угол системы лантан — алюминий — магний и показали, что добавка лантана снижает температуру ликвидуса и солидуса в магний-алюминиевых сплавах. Добавка алюминия уменьшает растворимость лантана в сплавах, богатых магнием [236].

Система магний — марганец — церий. Диаграмма состояния магниевого угла системы магний — марганец — церий была построена Д. А. Петровым, М. С. Миргаловской и др. в 1957 г. [237]. Максимальное содержание церия в сплавах не превышало 20—25%.

Методом микроструктурного и термического анализа было изучено влияние церия на растворимость марганца в жидком магнии, а также растворимость марганца и церия в твердом растворе магния. Из положения изотерм на поверхности ликвидуса в области первичной кристаллизации марганца следует, что при изменении содержания церия от 0 до 1,5% растворимость марганца при высоких температурах (~850°) заметно уменьшается (с ~5 до 3,8%). Растворимость церия в твердом растворе α-магния в присутствии марганца несколько снижается (более резко при 550—570°).

Точка предельного насыщения α-твердого раствора магния двумя фазами дана с некоторым приближением (0,7% церия и 1,3% марганца).

Моновариантная линия трехфазного равновесия Ж ⇄ Mg + Mn начинается на стороне магний — марганец при 2% марганца и в тройной диаграмме приближается постепенно к стороне магний — церий, заканчиваясь в тройной точке (приблизительно 1,45% марганца; 585°).

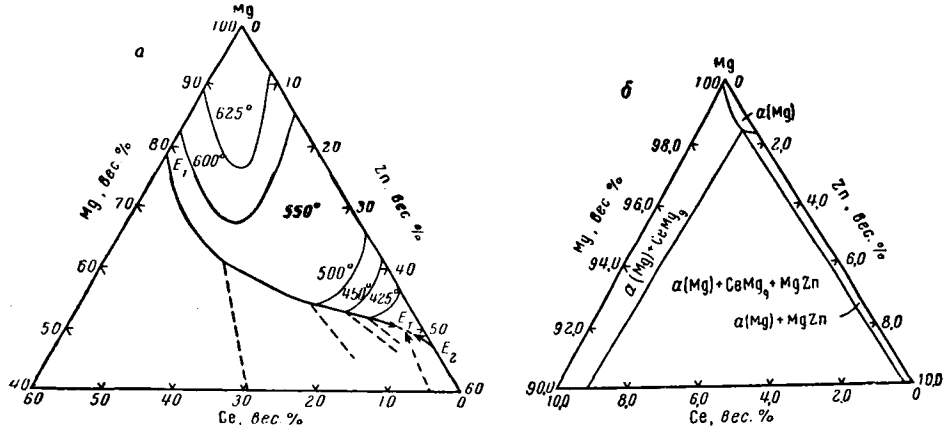


Рис. 81. Диаграмма состояния магний — цинк — церий:

а — поверхность ликвидуса; *б* — сечение при 20°

Исходной точкой моновариантной линии трехфазного равновесия Ж ⇄ Mg + Mg_9Ce является точка состава, соответствующая 21% церия и 590°. Кривая заканчивается в точке тройной эвтектики (рис. 83, *а*, *б*).

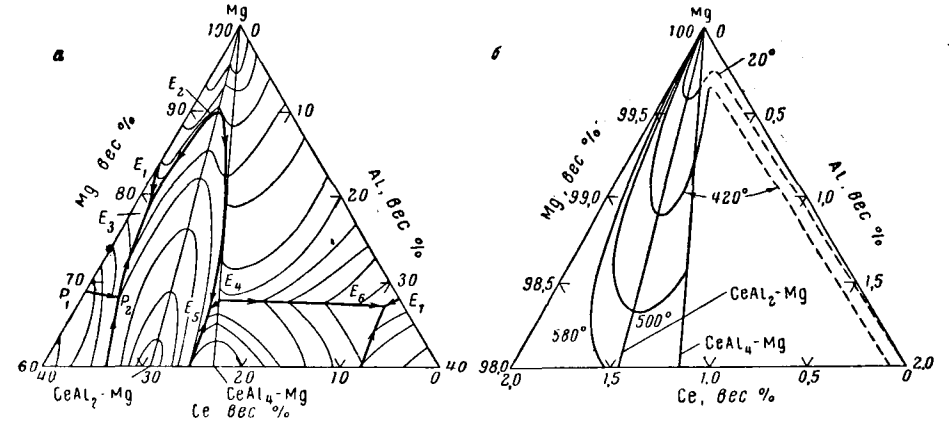


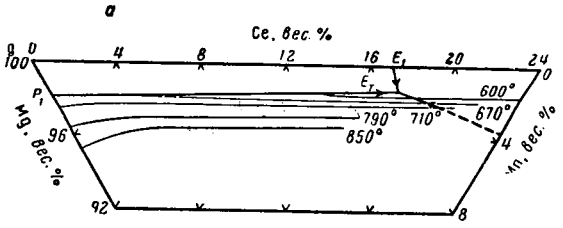
Рис. 82. Диаграмма состояния магний — алюминий — церий:

а — поверхность ликвидуса; *б* — изотермы твердых растворов

Исследование тройной системы магний — марганец — церий имело большое практическое значение в связи с тем, что присадка церия к сплавам магния с марганцем приводила к улучшению свойств сплавов.

Система церий — кальций — хлор. Тройная система церий — кальций — хлор была исследована Г. Л. Зверевым в 1955 г. [60]. Работа проводилась с целью выяснения взаимодействия компонентов при кальциетермическом методе получения металлического церия. На основании построенной авторами двойной диаграммы состояния церий — кальций в исследовании поверхности свободных энергий, определяющих равновесие в исследуемой системе при 25 и 1000°, было установлено, что на диаграмме

плавкости имеется три области расслаивания двух жидкостей, которые сходятся в области расслаивания трех жидкостей. Система церий — кальций и разрез Ce — $CaCl_2$ исследовались методом закалки, химического и микроструктурного анализа расслоившихся сплавов. Составы монотектик и эвтектик двойных систем получались экстраполяцией линий ликвидус,



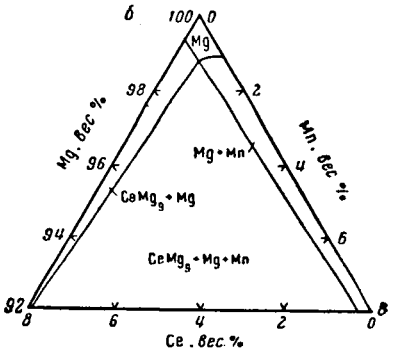


Рис. 83. Диаграмма состояния магний — марганец — церий:
а — поверхность ликвидуса; *б* — сечение при 530°

определенных закалкой и анализом до соответствующих температур, рассчитанных по правилу Шредера. Температуры плавления тройных эвтектик, так же как и другие точки тройных систем, рассчитывались, а составы тройных эвтектик определялись графически. Характерным для этой

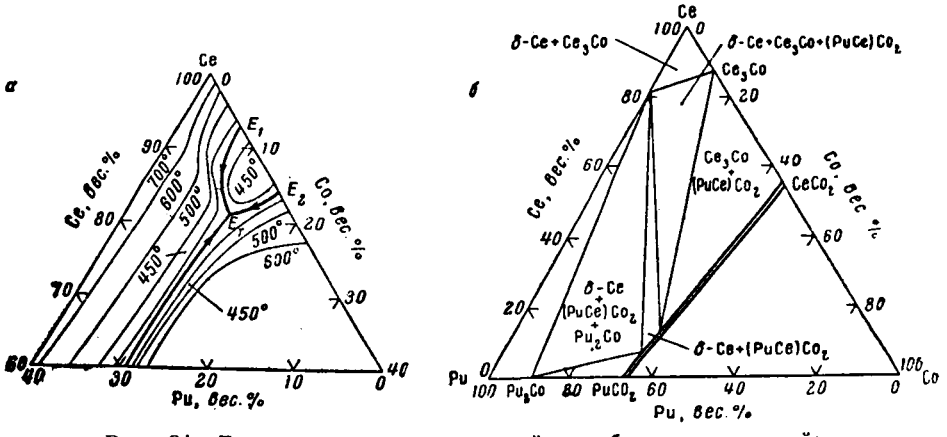


Рис. 84. Диаграмма состояния церий — кобальт — плутоний:
а — поверхность ликвидуса; *б* — сечение при 350°

тройной диаграммы является значительная растворимость церия и кальция в своих хлоридах и заметная растворимость хлоридов в церии и кальции.

Система церий — кобальт — плутоний. Исследование сплавов системы церий — кобальт — плутоний представляет интерес в связи с тем, что они могут быть использованы в качестве жидкого топлива в атомных реакторах. Добавка церия или кобальта снижает температуру плавления плутония с 640 до 450° и ниже, в результате чего может быть уменьшена коррозия контейнера.

На рис. 84, *а* дана проекция ликвидуса сплавов, богатых церием. В системе образуется тройная эвтектика, которая плавится при 402° и содержит 81% церия, 12% кобальта и 7% плутония. На рис. 84, *б* приводится уточненный Гшнейднером изотермический разрез при 350°.

Соединения $PuCo_2$ и $CeCo_2$ образуют непрерывный ряд твердых растворов, что подтверждено рентгеновскими исследованиями [118].

Гшнейднер приводит данные Рила и Николса по системам церий — медь — плутоний и церий — никель — плутоний [118]. Установлено, что

сплав, состоящий из 59% ат. церия, 27% ат. меди и 14% ат. плутония, плавится при 408°. Температура плавления сплава, состоящего из 61% ат. церия, 25% ат. никеля и 14% ат. плутония, равна 460 ± 10°.

Система церий — кобальт — железо. Гшнейднер приводит данные Критшлея по тройной системе церий — кобальт — железо [118]. На рис. 85 даны контуры ликвидуса (85, *а*) и изотермический разрез при 450° этой системы (85, *б*).

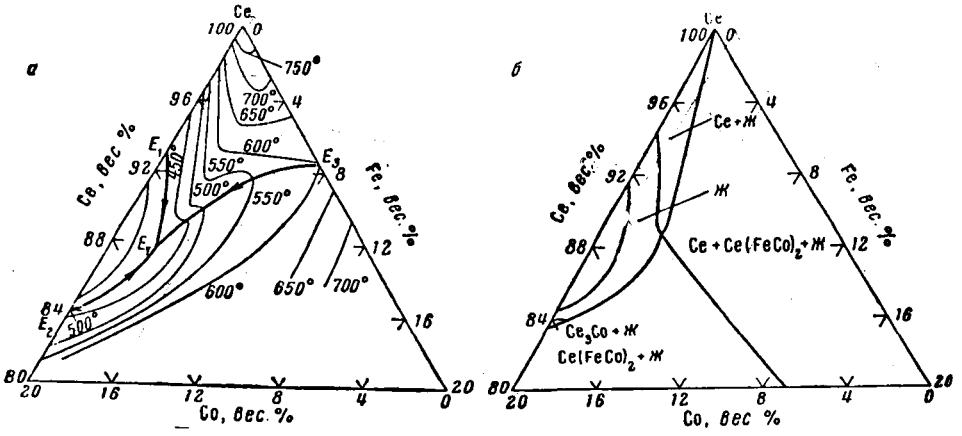


Рис. 85. Диаграмма состояния церий — кобальт — железо:
а — поверхность ликвидуса; *б* — сечение при 450°

Приводятся температуры и состав трех двойных эвтектик: между церием и соединением Ce_3Co — при 430° и 7% кобальта; между соединениями Ce_3Co и $CeCo_2$ — при 444° и 16% кобальта; между церием и соединением $CeFe_2$ — при 595° и 7,4% железа.

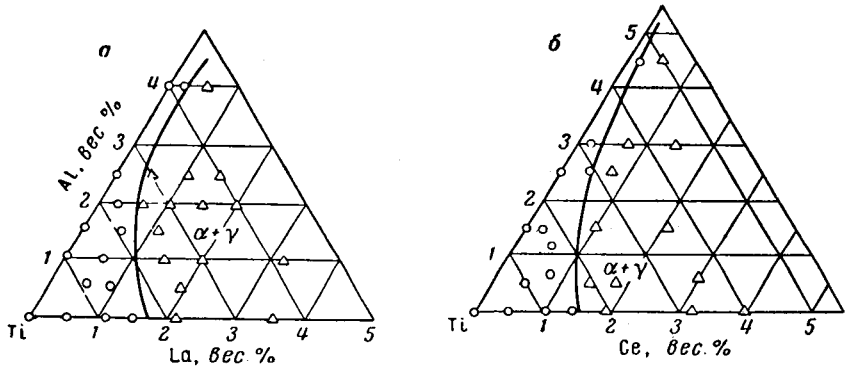


Рис. 86. Диаграмма состояния титан — алюминий — лантан (*а*) и титан — алюминий — церий (*б*) [125]

Тройная эвтектика образуется при 400° и содержит 87,6% церия, 10,2% кобальта и 2,2% железа. Предполагают, что соединения $CeFe_2$ и $CeCo_2$ образуют серию твердых растворов, но экспериментально это не подтверждено.

Системы титан — алюминий — лантан и титан — алюминий — церий. Одной из наиболее перспективных основ для создания промышленных жаропрочных титановых сплавов являются сплавы на основе титан — алюминий.

Титановые углы тройных диаграмм состояния титан — алюминий — лантан и титан — алюминий — церий были изучены Е. М. Савицким и Г. С. Бурхановым. [125]. Добавки алюминия, лантана и церия брались в количестве до 5% каждого. Построены изотермические разрезы соответствующих систем при 600, 890 и 1300°, а также определены изотермы температур начала плавления. Установлено, что увеличение содержания алюминия в титане приводит к резкому уменьшению растворимости церия

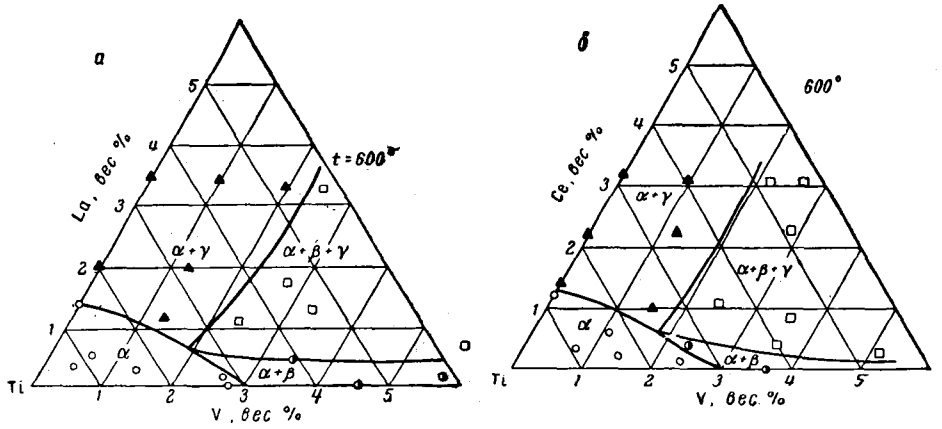


Рис. 87. Диаграмма состояния титан — ванадий — лантан (*а*) и титан —ванадий — церий (*б*)

в α-титане. Так, в сплаве титан + 5% алюминия растворимость церия меньше 0,1% вес. Такая же закономерность наблюдается и в отношении лантана.

Установлено, что в исследованных областях концентраций тройных систем титан — алюминий — лантан и титан — алюминий — церий металлические соединения не образуются (рис. 86, *а*, *б*).

Системы титан — ванадий — лантан и титан — ванадий — церий. Наряду с алюминием важнейшим легирующим компонентом титановых сплавов является ванадий. В связи с этим изучалось взаимодействие лантана и церия со сплавами системы титан — ванадий.

Были построены изотермические разрезы тройных диаграмм состояния сплавов титан — ванадий — лантан и титан — ванадий — церий при 600 и 1100° при содержании легирующих компонентов в сплавах до 5% каждого. В системах установлена небольшая область существования тройных твердых растворов на основе α-титана.

Металлические соединения в исследованном интервале концентраций отсутствуют (рис. 87, *а*, *б*) [125].

Системы церий — хром — уран и иттрий — хром — уран. В литературе есть указание, что при 970° в эвтектическом сплаве хром — уран, содержащем 5% хрома и 95% урана, растворяется 1,5% церия [238].

Иттрий со сплавом этого же состава практически не взаимодействует при температуре 900° [239].

Система железо — хром — иттрий. Часть тройной системы железо — хром — иттрий была построена Фаркасом и Бауэром в 1959 г. [240]. Изотермические разрезы при 600, 900, 1100 и 1250°, приводимые на рис. 88, *а*, *б*, *в*, *г*, уточнены Гшнейднером [118], так как первым соединением со стороны железа является соединение YFe_9, а не YFe_5, как считали авторы.

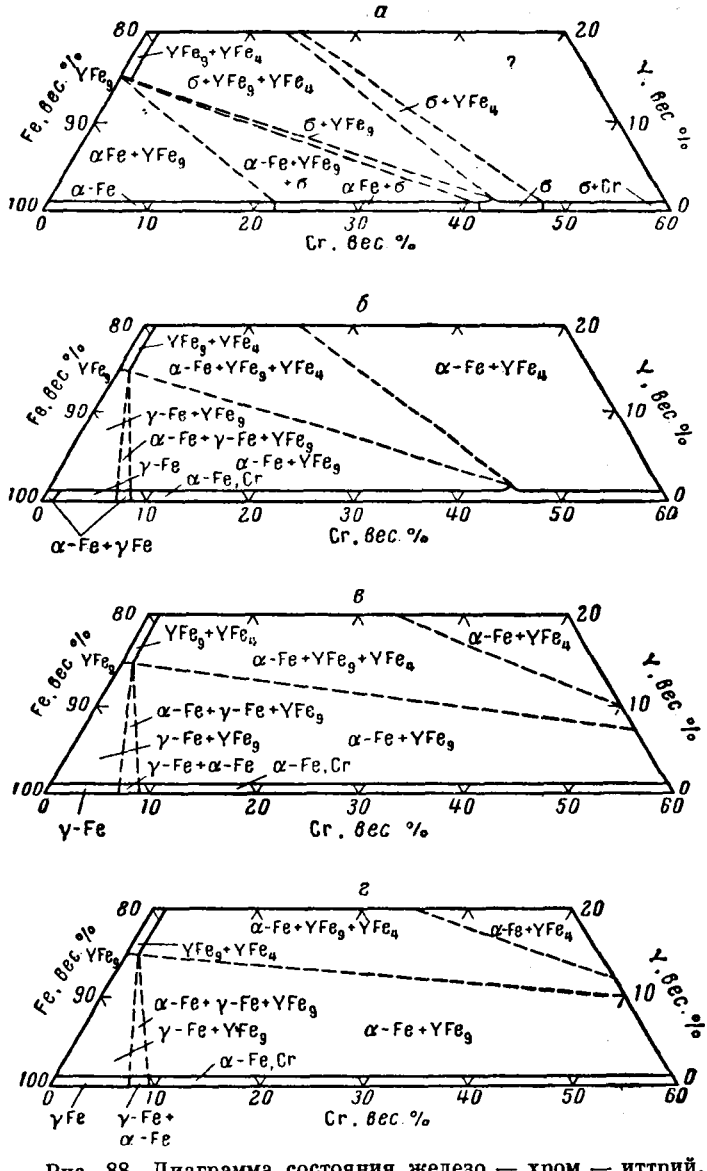


Рис. 88. Диаграмма состояния железо — хром — иттрий. Изотермические разрезы:

а — 600°; *б* — 900°; *в* — 1100°; *г* — 1250°

Система алюминий — медь — церий. Построен изотермический разрез алюминиевого угла системы при 400°. Найдено, что в равновесии с твердым раствором на основе алюминия (ω-фаза) кроме фаз Al_2Cu и Al_4Ce находятся два тройных соединения [241].

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ЛЕГИРУЮЩЕГО ПОВЕДЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Как известно, РЗМ занимают особое место среди других элементов периодической системы Д. И. Менделеева. Ни в одной из групп системы элементы так не близки по своим физическим и химическим свойствам, как в этой группе. Специфическое электронное строение этих элементов

накладывает отпечаток на основные принципы легирующего поведения и дает ценный материал для проверки существующих теорий образования сплавов.

Приведенный в главе II обзор экспериментальных работ по фазовым диаграммам показывает, что в настоящее время даже двойные системы с участием РЗМ изучены неполностью. По тройным и более сложным системам имеются только отрывочные данные. Неравноценно изучены цериевая и иттриевая подгруппы. Если для церия, лантана, неодима и празеодима можно считать установленным характер физико-химического взаимодействия с основными металлами различных групп периодической системы, то для иттриевой подгруппы таких данных почти нет. Только в последнее время стали появляться работы по сплавам гадолиния, диспрозия и эрбия. Совершенно недостаточно изучены сплавы скандия, самария, европия, тулия, гольмия, иттербия и лютеция. Кроме того, большинство работ относится не к сплавам на основе РЗМ, а к сплавам, где РЗМ рассматривается как легирующая добавка, причем чаще в очень небольших концентрациях. Это привело к тому, что в настоящее время нет достоверных данных по температурам ликвидуса, солидуса и линиям ограниченной растворимости в твердом состоянии этих сплавов.

Недостаточная чистота исследуемых РЗМ не давала возможности долгое время строить диаграммы между металлами этой группы, хотя именно в этих сплавах наблюдается широкая область твердых растворов. По этой же причине на многих диаграммах состояния РЗМ с другими элементами отсутствуют линии взаимной растворимости между твердыми компонентами. Несколько лучше обстоит дело с исследованием химических соединений, так как по кристаллографическим данным соединений РЗМ имеется большое количество работ.

Природа физико-химического взаимодействия, а следовательно, и вид диаграммы состояния из металлических компонентов в первую очередь зависят от положения металлов в периодической системе элементов, типа кристаллической структуры и разницы в размерах атомов. Металлы хорошо растворяются друг в друге в жидком и твердом состояниях, когда они близки по положению в периодической системе, т. е. имеют сходное строение внешних электронных оболочек атомов, изоморфны по кристаллической структуре и не больше, чем на 8—12% различаются по диаметрам атомов. Напротив, при большом различии в этих признаках металлы плохо взаимно растворяются и обнаруживают большую склонность к образованию между собой химических соединений с наличием различных видов смешанной связи между атомами от металлической до чисто ионной.

Наибольший вклад в разработку этих представлений внесли в нашей стране Н. В. Агеев [242], а из иностранных ученых Юм-Розери (Англия [243]).

Вышеприведенные признаки склонности к образованию компонентами твердых растворов или химических соединений являются полуэмпирическими и при экспериментальной проверке соблюдаются с вероятностью приблизительно 60%. Отсюда следует, что эти признаки не учитывают всю совокупность физико-химических факторов, определяющих способность элементов образовывать при сплавлении металлические фазы различной природы. Сюда в первую очередь относится способность атомов к перераспределению электронов при образовании кристаллов сплавов.

Как уже говорилось, для образования широкой области твердых растворов необходимо соблюдение некоторых основных условий, главными из которых являются подобие кристаллических решеток, близость размеров атомов и валентности, а также близость химических свойств элементов. В последнее время в физико-химических работах по теории сплавов большое внимание уделяется фактору электроотрицательности. Исходя из основных факторов образования твердых растворов — атомного радиуса,

валентности и электроотрицательности, Даркен и Гурри статистически проанализировали сплавы магния и проверили их правильность для ряда основных металлов [170]. Для этого они построили графики, выражающие зависимость величины максимальной растворимости в твердом состоянии различных легирующих элементов от величины атомного радиуса и электроотрицательности. На этих графиках по оси абсцисс откладываются атомные радиусы элементов, а по оси ординат— электроотрицательность.

Для определения пределов растворимости строятся вспомогательные эллипсы. Внутренний эллипс имеет большую ось размером ± 0,2 единиц электроотрицательности и малую ±8% разницы в атомном радиусе, а внешний эллипс построен по значениям ± 0,4 для электроотрицательности и ±15% для разницы в атомном радиусе. На рис. 89, *а, б, в* для примера построены такие эллипсы для лантана, иттрия и европия соответственно.

Металлы, которые имеют благоприятные факторы для образования непрерывной области твердых растворов, должны лежать внутри меньшего эллипса, построенного для данного элемента. В кольце между большим и малым эллипсом преобладают ограниченные твердые растворы, а за пределами большого эллипса размерный и валентный факторы неблагоприятны для образования твердых растворов.

Первый научный обзор по сплавам РЗМ был сделан в США Гшнейдером, который показал, что основные классические правила образования сплавов полностью применимы к сплавам на основе РЗМ [244].

Этот обзор явился основой для написания данного раздела.

Графики, представленные на рис. 89, *а, б, в,* показывают, что по величине электроотрицательности и атомному диаметру вся группа РЗМ занимает обособленную часть, далеко отстоящую от большинства промышленно важных металлов. Таким образом, широкие области твердых растворов с лантаном должны образовывать только сами РЗМ, а также актиний, кальций, индий, магний, селен, натрий, иттрий и торий.

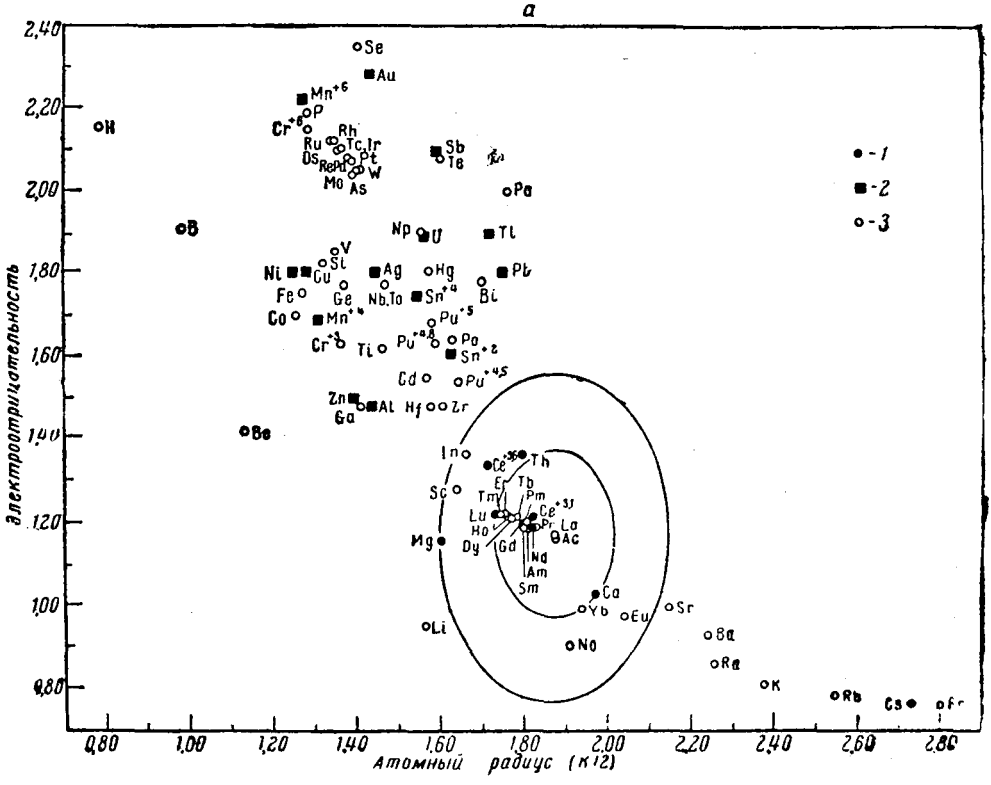
Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что торий и трехвалентный иттрий, церий, неодим и гадолиний образуют широкую область твердых растворов с лантаном. По остальным РЗМ, актинию, индию, скандию и натрию данных недостаточно. Известно, что магний растворяет лантан при комнатной температуре в пределах 0,5% вес. Растворимость магния в твердом лантане точно не установлена. Противоречие с теорией получается для сплавов кальций — лантан и натрий — лантан, так как эти металлы не смешиваются с лантаном в жидком и твердом состояниях в широкой области концентраций.

На основании этих данных можно ожидать, что только актиний, кальций, индий, магний, скандий, натрий, торий и другие трехвалентные РЗМ должны растворяться в иттрии. Широкая область твердых растворов в иттрии известна только для лантана, церия, гадолиния и тория. По остальным металлам данных недостаточно. Известно только, что магний образует с иттрием значительную область твердых растворов, что хорошо согласуется с теорией.

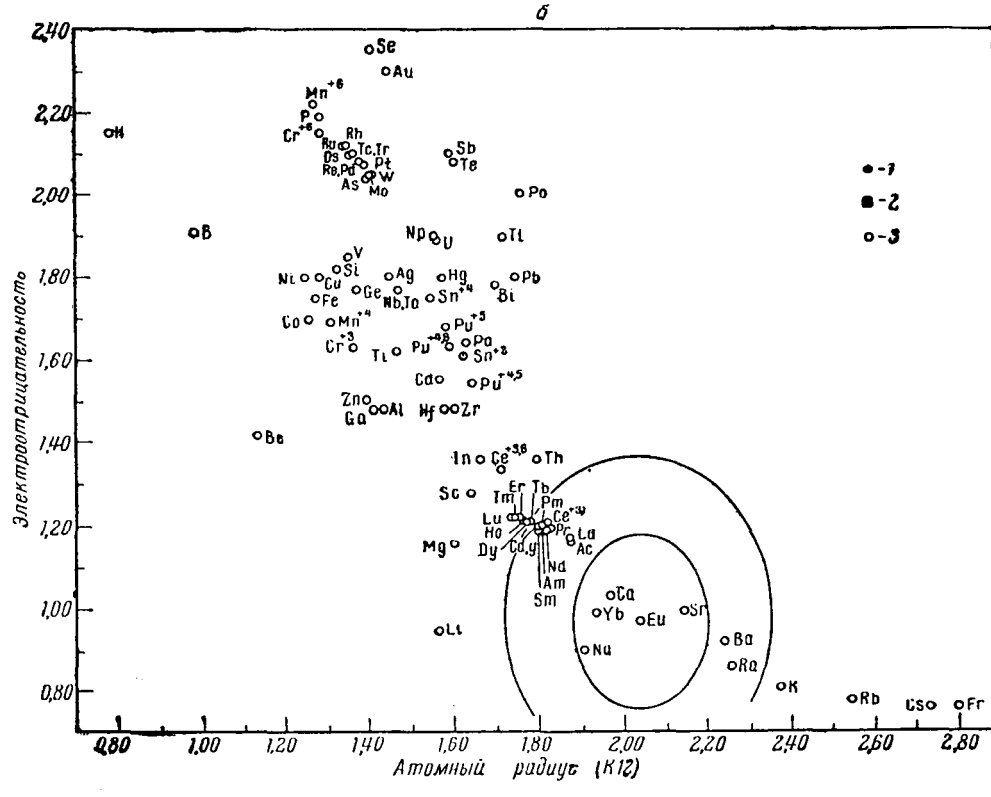
Интересно отметить, что иттрий дает неодинаковые диаграммы состояния с металлами цериевой и иттриевой подгруппы. Так например, диаграмма состояния сплавов гадолиний — иттрий характеризуется непрерывной областью твердых растворов, в то время как для сплавов иттрия с лантаном и церием характерно образование химических соединений в твердом состоянии с отношением 1 : 1. Для других РЗМ можно построить аналогичные эллипсы, но экспериментальных данных для проверки теории еще недостаточно.

При определении физико-химического взаимодействия элементов большую помощь может оказать оценка критериев Гильдебранда и Мотта для смешиваемости в жидком состоянии. Критерий Гильдебранда для полной смешиваемости в жидком состоянии выражается неравенством

а


Электроотрицательность
Атомный радиус (К12)
2,40
2,20
2,00
1,80
1,60
1,40
1,20
1,00
0,80
0,80
1,00
1,20
1,40
1,60
1,80
2,00
2,20
2,40
2,60
2,80
• - 1
■ - 2
○ - 3
Se
Au
Mn+6
P
Cr+6
H
Rh
Ru
Tc,Ir
Os
Re,Pd
Pt
W
Mo
As
Sb
Te
Po
B
Np
U
Tl
V
Si
Ni
Cu
Ag
Hg
Pb
Fe
Ge
Nb,Ta
Sn+4
Bi
Co
Mn+4
Pu+5
Cr+3
Tl
Pu+3,8
Pa
Sn+2
Cd
Pu+4,5
Zn
Ga
Al
Hf
Zr
Be
In
Ce+3,6
Th
Sc
Er
Tb
Tm
Pm
Lu
Ce+3,4
Ho
Pr
La
Ac
Mg
Dy
Gd
Nd
Am
Sm
Ca
Yb
Eu
Sr
Li
Na
Ba
Ra
K
Rb
Cs
Fr

б


Электроотрицательность
Атомный радиус (К12)
2,40
2,20
2,00
1,80
1,60
1,40
1,20
1,00
0,80
0,80
1,00
1,20
1,40
1,60
1,80
2,00
2,20
2,40
2,60
2,80
• - 1
■ - 2
○ - 3
Se
Au
Mn+6
P
Cr+6
H
Rh
Ru
Tc,Ir
Os
Re,Pd
Pt
W
As
Mo
Sb
Te
Po
B
Np
U
Tl
V
Si
Ni
Cu
Ag
Hg
Pb
Fe
Ge
Nb,Ta
Sn+4
Bi
Co
Mn+4
Pu+5
Cr+3
Tl
Pu+3,8
Pa
Sn+2
Cd
Pu+4,5
Zn
Ga
Al
Hf
Zr
Be
In
Ce+3,6
Th
Sc
Er
Tb
Tm
Pm
Lu
Ce+3,4
Ho
Pr
La
Ac
Mg
Dy
Gd,y
Nd
Am
Sm
Ca
Yb
Eu
Sr
Li
Na
Ba
Ra
K
Rb
Cs
Fr

$\frac{1}{2}(V_1+V_2)(\delta_1-\delta_2)^2<2RT$, т. е. когда теплота смешивания раствора, данная в неравенстве сплава, превышает теплоту $2RT$, тогда предполагается разделение жидких фаз. В этом неравенстве V — атомный объем элемента, а δ — параметр растворимости, определяемый равенством $\delta = (\Delta E/V)^{1/2}$, где ΔE — энергия растворимости.

Гшнейднер проверил критерий Гильдебранда и Мотта применительно к 144 двойным системам на основе РЗМ и установил, что критерий Гильдебранда выполняется только приблизительно на 25%, в то время как число Мотта верно более, чем на 70%.

Мотт ввел в неравенство Гильдебранда различие в электроотрицательности, предположив, что если имеется тенденция компонентов образовывать соединение, то несмешиваемость при этом менее вероятна. В окончательном виде Мотт получил число связей

$$K = \frac{\frac{1}{2}(V_1+V_2)(\delta_1-\delta_2)^2 - 2RT}{23060\,(en_1-en_2)^2},$$

где $en_1 - en_2$ — различие в электроотрицательности компонентов. Число связей K определяет характер взаимодействия элементов в двойной системе, причем можно выделить три случая:

1) $K<2$ — металлы смешиваются во всех пропорциях;
2) $K>6$ — предполагается несмешиваемость;
3) $2<K<6$ — взаимодействие зависит от размерного фактора.

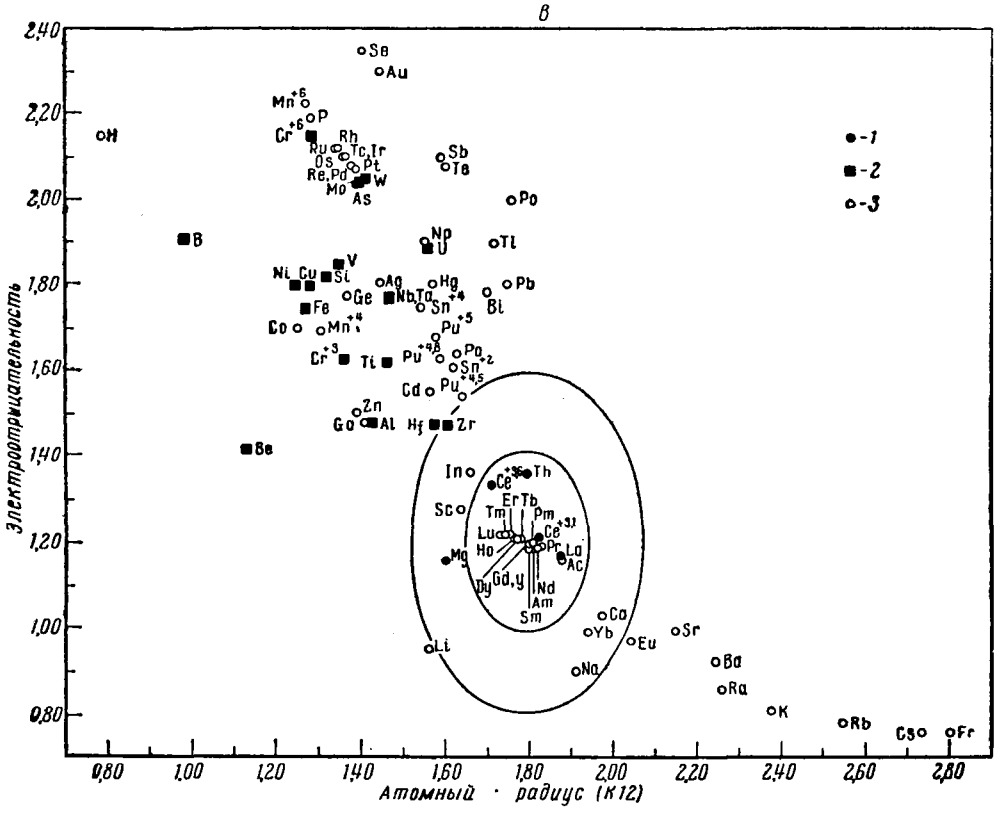


Рис. 89. Графики Даркен-Гурри для лантана (*а*), европия (*б*), иттрия (*в*):

1 — широкая область твердых растворов; *2* — ограниченная область твердых растворов; *3* — нет данных

Для третьего случая построена статистическая кривая (рис. 90). Театум, Гшнейднер и Вабер составили для всех возможных двойных систем таблицы критериев Гильдебранда и Мотта, электроотрицательности и некоторых других величин, необходимых для предсказания физико-химического взаимодействия двух элементов [245]. Используя их расчеты, в табл. 16 оценивается правильность критерия Мотта в сплавах на основе лантана, гадолиния, иттрия и скандия по имеющимся экспериментальным данным.

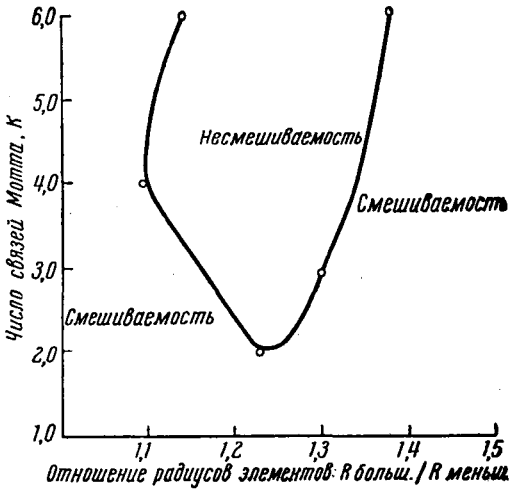


Рис. 90. Статистическая кривая для определения смешиваемости двух металлов в жидком состоянии в случае, если число связей $2<K<6$

Анализ данных табл. 16 показывает, что число Мотта может быть успешно применено для определения взаимной растворимости РЗМ в жидком состоянии. Для наиболее изученных систем на основе лантана, гадолиния и иттрия вероятность соответственно равна 87, 84 и 73%. Для скандия проведение такого анализа невозможно ввиду отсутствия данных.

Совершенно очевидное расхождение экспериментальных данных и теории получено для сплавов с магнием, алюминием, бором и ураном. Кроме того, имеются значительные расхождения для сплавов иттрия с переходными металлами: титаном, цирконием, гафнием, молибденом, вольфрамом и рением; лантана с ванадием, хромом и марганцем и гадолиния с цирконием. Однако следует иметь в виду, что равновесные диаграммы для этих сплавов изучены недостаточно тщательно.

На основе данных табл. 16 для рассмотренных РЗМ можно четко выделить группы периодической системы, для которых характерны диаграммы с несмешиваемостью в жидком состоянии. Для сплавов лантана это IA группа (кроме лития), IIA группа (кроме магния), IVA группа (кроме тория) V—VIIA группы (кроме молибдена). Для групп VIIIA и IB—VIB ни в одной из диаграмм нет расслоения и ни в одном случае нет расхождения с теорией. Такое различие в образовании сплавов для групп A и B периодической таблицы оказывает существенное влияние на образование химических соединений.

То же самое можно сказать о сплавах на основе иттрия и гадолиния. Однако здесь уже можно вывести некоторое различие в поведении лантана (цериевая подгруппа) и гадолиния (иттриевая подгруппа) по отношению к марганцу, так как в первом случае наблюдается расслоение, а во втором образуется химическое соединение Mn_2Gd (фаза Лавеса). Можно

Таблица 16

Экспериментальные и теоретические данные для смешиваемости сплавов лантана, гадолиния, иттрия и скандия

Легирующий элемент	Лантан			Гадолиний			Иттрий			Скандий		
	число Мотта К	по теории	экспериментальные данные	число Мотта К	по теории	экспериментальные данные	число Мотта К	по теории	экспериментальные данные	число Мотта К	по теории	экспериментальные данные
Группа IA												
водород	6,896	Смеш.	Смеш.	6,867	Смеш.	Смеш.	6,757	Смеш.	Смеш.	5,2	Смеш.	—
литий	1,38	»	Несмеш.	0,242	»	—	0,416	»	Несмеш.	1,7	»	—
натрий	14,646	Несмеш.	»	9,311	Несмеш.	Несмеш.	9,8	Несмеш.	»	9,6	Несмеш.	—
калий	22,413	»	»	16,132	»	»	16,7	»	»	16,3	»	—
рубидий	24,753	»	—	18,271	»	—	18,9	»	—	18,6	»	—
цезий	29,221	»	—	21,983	»	—	22,7	»	—	22,4	»	—
франций	31,973	»	—	24,153	»	—	24,9	»	—	24,5	»	—
Группа IIA												
бериллий	32,480	Несмеш.	—	41,559	Несмеш.	—	40,4	»	Смеш.	50,4	»	—
магний	1461,350	»	Смеш.	46,103	»	Смеш.	55,4	»	»	22,3	»	—
кальций	29,803	»	Несмеш.	14,639	»	—	15,8	»	—	14,3	»	—
стронций	38,200	»	»	22,200	»	—	23,4	»	—	20,2	»	—
барий	22,395	»	»	14,253	»	—	14,9	»	—	14,7	»	—
радий	23,538	»	—	15,284	»	—	16,0	»	—	15,5	»	—
Группа IIIA												
скандий	—13,195	Смеш.	—	3,579	Смеш.	—	1,4	Смеш.	—	—	—	—
иттрий	—53,430	»	Смеш.	—	»	Смеш.	—	—	—	1,4	Смеш.	—
лантан	—	—	—	—49,734	»	»	—53,4	Смеш.	Смеш.	—1,4	»	—
актиний	—459,351	Смеш.	—	—16,901	»	—	—21,1	»	—	—2,9	»	—

Таблица 16 (продолжение)

Легирующий элемент	Лантан			Гадолиний			Иттрий			Скандий		
	число Мотта К	по теории	экспериментальные данные	число Мотта К	по теории	экспериментальные данные	число Мотта К	по теории	экспериментальные данные	число Мотта К	по теории	экспериментальные данные
Группа IVA												
титан	2,726	Не опр.	Несмеш.	4,018	Несмеш.	Несмеш.	3,8	Несмеш.	Смеш.	2,2	Смеш.	Смеш.
цирконий	9,110	Несмеш.	»	12,159	»	Смеш.	11,6	»	»	9,6	Несмеш.	—
гафний	16,111	»	—	20,675	»	—	19,6	»	»	19,6	»	—
торий	3,317	Смеш.	Смеш.	7,045	Смеш.	—	6,2	Смеш.	»	—2,0	Смеш.	—
Группа VA												
ванадий	4,17	Смеш.	Несмеш.	4,6	Несмеш.	Несмеш.	4,5	Несмеш.	Несмеш.	3,3	Несмеш.	—
ниобий	8,2	Несмеш.	»	9,1	»	»	8,8	»	»	7,2	»	—
тантал	8,2	»	»	9,1	»	»	8,9	»	»	7,2	»	—
протактиний	1,4	Смеш.	—	1,9	Смеш.	—	1,8	Смеш.	—	0,6	Смеш.	—
Группа VIA												
хром	4,23	»	Несмеш.	5,1	Несмеш.	—	4,9	Несмеш.	Несмеш.	3,3	Несмеш.	—
молибден	3,4	»	Смеш.	3,7	»	—	3,6	»	Смеш.	2,6	Смеш.	—
вольфрам	5,5	Несмеш.	—	5,8	»	—	5,7	»	»	4,5	Несмеш.	—
уран	1,1	Смеш.	Несмеш.	1,3	Смеш.	Несмеш.	1,2	Смеш.	—	0,6	Смеш.	—
Группа VIIA												
марганец	1,1	»	»	1,5	»	Смеш.	1,4	»	Смеш.	0,48	»	—
технеций	3,6	»	—	3,8	»	—	3,7	»	—	2,7	Несмеш.	—
рений	5,0	»	—	5,3	Несмеш.	—	5,2	Несмеш.	Смеш.	4,0	»	—
Группа VIIIA												
железо	5,0	»	Смеш.	5,6	Смеш.	Смеш.	5,4	Смеш.	»	3,9	»	—
кобальт	7,2	»	»	8,0	»	»	7,8	»	»	6,2	»	—

Таблица 16 (продолжение)

Легирующий элемент	Лантан			Гадолиний						Скандий		
	число Мотта К	по теории	экспериментальные данные	число Мотта К	по теории	экспериментальные данные	число Мотта К	по теории	экспериментальные данные	число Мотта К	по теории	экспериментальные данные
никель	5,1	Смеш.	Смеш.	5,6	Смеш.	Смеш.	5,5	Смеш.	Смеш.	4,1	Смеш.	—
рутений	3,2	»	»	3,3	»	»	3,2	»	»	2,4	Несмеш.	Смеш.
родий	2,6	»	»	2,8	»	»	2,7	»	—	1,9	Смеш.	Смеш.
палладий	0,8	»	»	0,9	»	—	0,9	»	—	0,42	»	—
осмий	3,9	»	»	4,1	»	Смеш.	4,0	»	Смеш.	3,0	Несмеш.	Смеш.
иридий	3,4	»	»	3,6	»	»	3,5	»	»	2,5	»	»
платина	2,0	»	»	2,2	»	»	2,1	»	»	1,4	Смеш.	—
Группа IB												
медь	2,5	»	»	2,9	»	»	2,8	»	»	1,7	»	—
серебро	0,27	»	»	0,4	»	—	0,4	»	»	—0,1	»	—
золото	0,3	»	»	0,4	»	—	0,3	»	—	0,1	»	—
Группа IIB												
цинк	—0,06	»	»	—0,4	»	—	—0,3	»	—	1,2	»	—
кадмий	1,9	»	»	1,5	»	—	1,7	»	—	5,3	»	—
ртуть	2,2	»	»	1,9	»	—	1,98	»	—	3,6	»	—
Группа IIIB												
галлий	—0,02	»	»	0,42	»	Смеш.	0,3	»	—	—1,1	»	—
индий	—0,8	»	»	—1,8	»	»	—1,7	»	—	5,4	»	—
таллий	0,3	»	»	—0,2	»	»	0,24	»	—	0,8	»	—
бор	20,5	Несмеш.	Несмеш.	20,8	Несмеш.	»	20,5	Несмеш.	Смеш.	17,6	Несмеш.	Смеш.
алюминий	2,4	Смеш.	Смеш.	3,7	»	»	3,4	»	»	1,0	Смеш.	—

Таблица 16 (окончание)

Легирующий элемент	Лантан			Гадолиний			Иттрий			Скандий		
	число Мотта К	по теории	экспериментальные данные	число Мотта К	по теории	экспериментальные данные	число Мотта К	по теории	экспериментальные данные	число Мотта К	по теории	экспериментальные данные
Группа IVB												
углерод	7,4	Смеш.	Смеш.	7,2	Смеш.	Смеш.	7,1	Смеш.	Смеш.	5,6	Смеш.	Смеш.
кремний	1,2	»	»	1,4	»	»	1,4	»	»	0,6	»	»
германий	0,3	»	»	0,5	»	»	0,4	»	»	—0,07	»	»
олово	—0,27	»	»	—0,3	»	—	—0,3	»	—	—0,2	»	—
свинец	0,46	»	»	0,28	»	—	0,3	»	—	1,2	»	—
Группа VB												
азот	3,8	»	»	3,7	»	Смеш.	3,6	»	Смеш.	2,7	»	Смеш.
фосфор	0,74	»	»	0,8	»	—	0,8	»	—	0,4	»	—
мышьяк	0,3	»	»	0,2	»	—	0,2	»	—	0,6	»	—
сурьма	0,02	»	»	—0,03	»	—	—0,02	»	—	0,2	»	—
висмут	0,7	»	»	0,5	»	—	0,6	»	—	1,7	»	—
Группа VIB												
кислород	0,86	»	»	0,84	»	Смеш.	0,8	»	Смеш.	0,6	»	Смеш.
сера	0,16	»	»	0,2	»	»	0,2	»	»	0,05	»	»
селен	0,005	»	»	0,008	»	»	0,02	»	»	0,2	»	»
теллур	0,3	»	»	0,2	»	—	0,2	»	—	0,6	»	—
полоний	1,0	—	—	0,43	»	—	0,8	»	—	1,7	»	—

привести еще несколько примеров различного поведения металлов цериевой и иттриевой подгруппы.

Гшнейднер в своем обзоре по сплавам РЗМ приводит два правила, которые характеризуют основные различия между РЗМ цериевой и иттриевой подгрупп. Первое правило состоит в том, что элементы разных подгрупп могут образовывать различное число химических соединений с данным элементом, причем металлы иттриевой подгруппы образуют большое число соединений. Второе правило указывает, что если для металла цериевой подгруппы характерна несмешиваемость в исходном состоянии с данным элементом, то для металла иттриевой подгруппы следует ожидать образования простой эвтектики или соединения. Проверив эти правила на ряде систем, автор пришел к выводу, что они не всегда справедливы. Однако совершенно очевидно, что взаимодействие металлов цериевой и иттриевой подгрупп в системах с нередкоземельными элементами не идентично. Примером могут служить фазовые диаграммы с титаном и марганцем [244].

Наиболее четко различное поведение металлов разных подгрупп проявляется в образовании соединений. Так, совершенно не обязательно, чтобы один тип соединений с данным элементом не изменялся по всему лантанидному ряду. В случае металла иттриевой подгруппы тип соединения может отличаться от соединения, получаемого для металла цериевой подгруппы. Имеющиеся экспериментальные данные приведены в табл. 17.

Таблица 17

Различие в типах соединений для элементов цериевой и иттриевой подгрупп

Элемент	Тип соединения с элементом цериевой подгруппы	Возможный тип соединения металла иттриевой подгруппы
Углерод	Pu_2C_3	Y_2C_3
Медь	LaCu	CsCl
Осмий	$MgCu_2$	$MgZn_2$
Кислород	La_2O_3	Mn_2O_3
Рутений	$MgCu_2$	$MgZn_2$
Кремний	$ThSi_2$	$\alpha\ GdSi_2$
Магний	$MgCu_2$	Y_2Mg_5 *
	BiF_3	Y_3Mg_{17}

* Соединение Y_2Mg_5 имеет орторомбическую, а Y_3Mg_{17} — объемноцентрированную структуру.

Различие в структурах наблюдается в соединениях с углеродом, медью, осмием, кислородом, рутением, кремнием и магнием. Имеются также данные, что сульфиды и бориды РЗМ также не идентичны по всему ряду. По многим соединениям в настоящее время недостаточно данных для иллюстрации этой зависимости. Несомненно, что при дальнейшем изучении сплавов РЗМ различия в легирующем поведении элементов иттриевой и цериевой подгрупп будут более резко обозначены.

РЗМ образуют большое число химических соединений. В приложении № 2 приведены имеющиеся данные по их кристаллической структуре, плотности и температурам плавления. Для многих соединений РЗМ кристаллическая структура не установлена.

Данные таблицы показывают, что большинство соединений РЗМ приходится на группы VIIIA и IB—VIB. Для группы IA—VIIA образование

соединений приходится только на соединения РЗМ между собой и с иттрием и скандием. Кроме того, известны некоторые соединения марганца с иттрием и гадолинием.

До группы VIIIA РЗМ не образуют ни одного соединения, кроме вышеперечисленных исключений. В группе VIIIA для фазовых диаграмм характерно образование нескольких соединений, причем их количество увеличивается в ряду от железа до никеля. Для группы VIIIA характерно также образование соединения AB_2 (фаза Лавеса), где B — передкоземельный металл. Затем по группам IB—VIB характерно образование различного числа химических соединений со всеми без исключения элементами. Таким образом, РЗМ в общем случае не образуют (за небольшим исключением) химических соединений с переходными металлами 4, 5 и 6-го периодов периодической системы элементов. Для этих сплавов характерна несмешиваемость или образование эвтектической диаграммы. Большой интерес представляют диаграммы состояния между РЗМ, а также диаграммы с иттрием и скандием. Хотя для них характерны большие области твердых растворов, в некоторых случаях образуются соединения бертоллидного типа: например, в системах лантан — иттрий, церий — иттрий, лантан — гадолиний.

В настоящее время трудно установить, какие классы химических соединений наиболее характерны для РЗМ. Очевидным является, что РЗМ не образуют широкой области твердых растворов с многими металлами. Видимо поэтому пока не обнаружено ни одного соединения Н. С. Курнакова. Такие соединения можно ожидать только в сплавах с торием и в сплавах между РЗМ.

Распространенным типом структуры для соединений РЗМ является фаза Лавеса кубическая или гексагональная, а также соединения с нормальной валентностью. Гораздо реже встречаются электронные соединения. Большинство соединений по своему классу относятся к дальтонидам и практически не имеют интервала гомогенности. Следует иметь в виду, что вышеперечисленные закономерности нельзя считать твердо установленными, так как дальнейшая работа на более чистых материалах может внести существенные изменения.

Рассмотрение легирующего поведения РЗМ позволяет сделать некоторые определенные выводы.

1. Несмотря на большое сходство электронного строения РЗМ, иттрия и скандия, эти элементы проявляют заметные отличия при образовании сплавов. Наиболее четко это выражено для металлов цериевой и иттриевой подгрупп. Кроме того известно, что по основным физико-химическим свойствам резко выделяются двухвалентные европий и иттербий. Однако по сплавам этих элементов экспериментальные данные очень ограничены.

2. РЗМ, иттрий и скандий в общем случае образуют химические соединения только с элементами определенных групп периодической системы Д. И. Менделеева. Соединения образуются в сплавах с элементами VIIIA и IB—VIB подгрупп. С элементами IA—VIIA подгрупп соединения не образуются за несколькими исключениями (марганец, иттрий). Для этих сплавов характерна несмешиваемость в жидком состоянии и образование систем с простой эвтектикой.

3. По размерному фактору и величине электроотрицательности в периодической системе имеется небольшое количество элементов, которые имеют благоприятные параметры для образования широкой области твердых растворов с РЗМ. В основном сюда относятся лантаниды, некоторые металлы IA—IIA групп, актиний, торий, иттрий и скандий.

Таким образом, РЗМ не образуют широкой области твердых растворов с основными промышленными металлами. Как правило, имеющиеся данные о растворимости РЗМ в твердом состоянии нуждаются в проверке на более чистых металлах.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Панов. Передовой научно-технический и производственный опыт. Тема 39, № П — 58—93/5,3. Филиал ВИНИТИ, 1958.
2. F. Hanaman. Internat. Z. Metallogr., **7**, 174, 1915.
3. G. Canneri. Metallurgia ital., **23**, 813, 1931.
4. R. Vogel, T. Heumann. Z. Metallkunde, **35**, 29, 1943.
5. Р. Домогала, Д. Раух, Д. Левинсон. «Проблемы современной металлургии», № 1, 126, 1961.
6. C. E. Lundin. Rare-earth metal phase diagrams, paper presented at the Rare Earth Sympos. Fall Meeting. Amer. Soc. Metals, Chicago, November, 1959.
7. H. Nowatny. Z. Metallkunde, **34**, 247, 1942.
8. A. Byström, P. Kierkegaard, O. Knop. Acta chem. scand. 6, 709, 1952.
9. T. Heumann. Nachr. Akad. Wiss. Göttingen. Math.-Phys. Kl, 21, 1948.
10. G. Canneri. Metallurgia ital., **26**, 869, 1934.
11. B. Love, E. Kleber. Research Chemicals, Third Quarterly Report, Contract No AF — 33, 616—5905, WADC, 1959.
12. J. Moriarty, N. Baenziger. State Univ. Iowa, Prepublication Data, 1959.
13. J. Wernick, S. Celler. Acta crystallogr., **12**, 662, 1959.
14. R. Vogel, H. Klose. Z. Metallkunde, **45**, 633, 1954.
15. A. Iandelli. Atti Congr. Internat. Chem. 10th Congr. Rome, **2**, 688, 1938.
16. R. Ferro. Gazz. chim. ital., **85**, 888, 1955
17. A. Dwight. Trans. AIME, **215**, 283, 1959.
18. A. Rossi. Gazz. chim. ital., **64**, 748, 1934.
19. В. И. Михеева. Гидриды переходных металлов. Изд-во АН СССР, 1960.
20. В. И. Михеева. «Успехи химии», т. 29, вып. 1, 1960.
21. A. Sieverts, G. Müller. Z. anorg. Chem., **131**, 65, 1923.
22. D. P. Smith. Hydrogen in metals. Univ. Chicago Press, Chicago, 1948.
23. C. E. Holley, R. N. Mulford, E. H. Ellinger, W. C. Kochler, W. H. Zachariasen. J. Phys. Chem., **59**, 1126, 1955.
24. B. Alain — Dreyfus. Ann. Phys., **10**, 305, 1955.
25. B. Stalinsky. Bull. Acad. polon. sci. Cl. III, **5**, 10, 1001, 1957.
26. A. Sieverts, E. Roell. Z. anorg. Chem., **146**, 149, 1925.
27. В. И. Михеева, М. Е. Кост. Журнал неорганической химии, 3, 260, 1958.
28. В. И. Михеева, М. Е. Кост. Доклады АН СССР, **115**, 100, 1957.
29. R. N. Mulford, C. E. Holley. J. Phys. Chem., **59**, 1222, 1955.
30. J. Lipsky. Z. Elektrochem., **15**, 196, 1909.
31. М. Е. Кост, Г. А. Гольдер. Журнал неорганической химии, **4**, 1488, 1959.
32. A. Sieverts, A. Gotta. Z. anorg. Chem., **172**, 1, 1928.
33. M. Halim, H. I. Albany. Compt. rend., **242**, 630, 1956.
34. М. Е. Кост. Журнал неорганической химии, **2**, 2689, 1957.
35. W. Muthmann, H. Beck. Ann. Chem. Liebigs, **331**, 58, 1904.
36. M. C. Matignon. Compt. rend, **131**, 891, 1900.
37. R. N. Mulfort, J. E. Sturdy. J. Amer. Chem., Soc., **78**, 1083, 1956.
38. W. L. Korst, J. C. Warf. Chem. J. Engng. News, 3446, 1956.
39. R. Viallard. Ann. Chem., **20**, 1, 1945.
40. A. S. Coffinberry, M. B. Waldron. Metallurgy and Fuels. Progress in Nuclear Energy, ser. V, I, London, 1956.
41. G. E. Sturdy, R. N. Mulford. J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1083, 1956.
42. W. L. Korst, J. C. Wart. Acta crystallogr., **9**, 452, 1956.
43. R. Mulford. AECU. 3819.
44. C. Winkler. Bericht. 24, 1966, 1891, 1984.
45. W. V. Massenhausen. Z. Metallkunde, **43**, 53, 1952.
46. Дж. А. Макгерти, С. Р. Симмонс. Доклад, заслушанный на национальной западной конференции по горному делу и энергетике 23 апр. 1960 (отдельный оттиск).
47. F. H. Spedding, A. H. Daane. Metallurgical Rev., **19**, 5, 327, 1960.
48. L. Rolla, A. Iandelli. Ricerca scient., **20**, 1216, 1941.
49. J. Schramm. Z. Metallkunde, **33**, 358, 1941.
50. H. Nowotny. Z. Metallkunde, **34**, 247, 1942.
51. A. Iandelli, E. Botti. Gazz. chim. ital., **67**, 638, 1937.
52. M. Sanderson, N. Baenziger. Acta crystallogr., **6**, 627, 1953.
53. A. Iandelli, R. Ferro. Gazz. chim. ital., **84**, 463, 1954.
54. A. Iandelli. The physical chemistry of metallic solutions and intermetallic compounds, N. P. L. Symposium, London, 1958, 1959.
55. A. Iandelli, R. Ferro. Atti. Accad. nazc. Lincei, **10**, 48, 1951.
56. A. Iandelli, R. Ferro. Chem. Abstr., **45**, 7842, 1951.
57. N. Baenziger, R. Rundke. Acta crystallogr., **2**, 258, 1949.
58. A. R. Kaufmann, P. Gordon. Trans. ASM, **42**, 785, 1950.
59. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова. Журнал неорганической химии, **3**, вып. 3., 756, 1958.

60. Г. Л. Зверев. Доклады АН СССР, **104**, № 2, 242, 1955.
61. R. Vogel, T. Heumann. Z. Metallkunde, **38**, 1, 1947.
62. F. Weibke, W. Schmidt. Z. Electrochem., **46**, 359, 1940.
63. R. Vogel. Z. anorg. Chem., 91, 277, 1915.
64. J. Haughton, T. Shogield. J. Inst. Metals, **60**, 339, 1937.
65. G. Canneri. Metallurgia ital., **25**, 250, 1933.
66. F. Laves. Naturwissenschaften, **31**, 96, 1943.
67. A. Rossi, A. Iandelli. Atti Reale Accad. Lincei, **19**, 415, 1934.
68. М. С. Белецкий, Е. Л. Гальперин. «Физика металлов и металловедение», 2, вып. 5, 697, 1961.
69. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. А. Новикова. Журнал неорганической химии, **9**, 2138, 1958.
70. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. В. Буров, И. А. Маркова. Журнал неорганической химии, **7**, 1734, 1961.
71. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. А. Маркова. Журнал неорганической химии, **5**, вып. 1, 235, 1960.
72. Е. М. Савицкий. Редкие металлы и сплавы. Дом техники, 1959.
73. E. Gibson, O. Carlson. Trans. ASM, Preprint, № 146, 1959.
74. A. Iandelli. Gazz. chim. ital., **79**, 70, 1949.
75. F. Trombe. Rev. metallurgie, I, 1, 1—36, 1956.
76. A. Iandelli. Atti Congr. internat. chim. 10th Congr. Rome, **2**, 688, 1938.
77. F. Laves. Naturwissenschaften, **31**, 145, 1943.
78. R. Vogel, H. Klost. Z. Metallkunde, **45**, 633, 1954.
79. A. Iandelli. R. C. Accad. Naz. Lincei **2**, (8), 327, 1947.
80. Metals Reference Book, p. 187, Buttersworths Scientific Publications, London, 1949.
81. Г. В. Самсонов. «Физика металлов и металловедение», **6**, 272, 1958.
82. E. Felten, J. Bender, B. Post. J. Amer. Chem. Soc., **80**, 3470, 1958.
83. Г. В. Самсонов, Г. В. Гродштейн. Журнал технической физики, **30**, 379, 1956.
84. L. Brewer, D. Sawjer, D. Templeton, C. Dauben. J. Amer. Ceram. Soc., **34**, 173, 1951.
85. B. Post, D. Moskowitz, F. Glaser. J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1800, 1956.
86. F. Gaume-Mahn. Bull. Soc. chim. France, 1862, 1956.
87. Г. В. Самсонов, В. П. Дзегановский, И. А. Семашко. Доклады АН СССР, **119**, № 3, 506, 1958.
88. Н. Н. Журавлев, А. А. Степанова. «Кристаллография», **3**, 83, 1958.
89. В. С. Нешпор, Г. В. Самсонов. Журнал физической химии, **32**, вып 6, 1328, 1958.
90. Г. В. Самсонов. «Успехи химии», **28**, 189, 1959.
91. Ю. Б. Падерно, Т. И. Серебрякова, Г. В. Самсонов. Доклады АН СССР, **125**, № 2, 317, 1959.
92. В. С. Нешпор, Г. В. Самсонов. Доклады АН УССР, 478, 1957.
93. G. Allard. Bull. Soc. chim. France, **50**, 79, 1932.
94. Г. В. Самсонов, Ю. Б. Падерно, С. У. Крейнгольд. Журнал прикладной химии, **32**, 10, 1961.
95. В. С. Нешпор, Г. В. Самсонов. Журнал неорганической химии, IV, 9, 1967, 1959.
96. Ю. Б. Падерно, Г. В. Самсонов. Журнал неорганической химии, 5, вып. 8, 1960.
97. Ю. Б. Падерно, Г. В. Самсонов. Информационное письмо № 238 Института металлокерамики и спецсплавов. Изд-во АН УССР.
98. Г. В. Самсонов. Доклады АН СССР, **133**, 6, 1344, 1960.
99. W. Klemm, W. Schüth, M. Stackelberg. Z. Phys. Chem., **19**, 321. 1932.
100. R. Benoit, P. Blum. Compt. rend., **234**, 2428, 1952.
101. G. Canneri. Metallurgia ital., **24**, 3, 1932.
102. F. Weibke, W. Schmidt. Z. Electrochem., **46**, 357, 1940.
103. R. Vogel. Z. anorg. Chem., **75**, 41, 1912.
104. W. Muthmann, H. Beck. Ann. Chem. Liebigs, **331**, 47, 1904.
105. G. Canneri. Aluminio, **2**, 87, 1933.
106. R. Grinthal. MADC—TR—53—190, American Electro Metal Division Firth Sterling Inc., 1958.
107. H. Nowotny. Z. Metallkunde, **34**, 23, 1942.
108. H. Nowotny. Z. Metallkunde, **34**, 22, 1942.
109. H. Nowotny. Naturwissenschaften, **29**, 654, 1941.
110. П. И. Крипякевич, Е. Е. Черкашин. «Успехи химии», **19**, № 3, 361, 1950.
111. J. Van Vucht. Z. Metallkunde, **48**, 253, 1957.
112. С. А. Погодин, В. И. Михеева. Известия сектора физико-химического анализа, **14**, 283, 1941.
113. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, Е. С. Степанов. Изв. АН СССР, ОТН, «Металлургия и топливо», **3**, 73, 1960.
114. C. Stillwell, E. Jukkola. J. Amer. Chem. Soc., **56**, 56, 1934.

115. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, В. А. Цикалов. Журнал неорганической химии, 4, вып. 6, 1461, 1959.
116. V. Compton, B. Matthias. Acta crystallogr., 12, 651, 1959.
117. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, О. П. Наумкин. «Цветные металлы», № 1, 1960.
118. K. A. Gschneidner Jr. Rare Earth Alloys. D. Van Nostrand company Inc., N. Y., 1961.
119. F. H. Spedding, A. H. Daane, R. Valleta. Institute for Atomic Research, Iowa State College, 1961.
120. F. H. Spedding, A. H. Daane. U. S. Atomic Energy Commiss. Repts, ISC — 1116, 1959.
121. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. Журнал неорганической химии, 2, 9, 260, 1957.
122. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. Журнал неорганической химии, 5, № 3, 761, 1960; 7, вып. 3, 699, 1962.
123. L. Rolla, A. Iandelli. Ber. Dent. Chem. Ges., 75, 2094, 1942.
124. J. Taylor. Trans. AIME, 209, 94, 1957.
125. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. Бюллетень по обмену производственно-техническим опытом, № 6. Дом техники, 1961.
126. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. Журнал неорганической химии, № 5, 1961.
127. R. Weiner, W. Freith, G. Raynor. J. Inst. Metals, 86, 185, 1957—1958.
128. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Госхимиздат, 1952.
129. D. Eash, O. Carlson. Trans. ASM, Preprint, № 142, 1959.
130. F. H. Spedding, K. A. Gschneidner, A. H. Daane. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 215 (2), 192, 1959.
131. R. Wickery, R. Sedlacek, A. Ruben. J. Chem. Soc., 498, 1959.
132. F. H. Spedding, K. A. Gschneidner, A. H. Daane. J. Amer. Chem. Soc. 80, 4499, 1958.
133. O. Krikorian. U. S. Atomic Energy Commiss. Publ. UCRL — 2888, 30—31, 1955.
134. B. Jacobson, A. Westgren. Z. phys. Chem., B 20, 361, 1933.
135. E. Friederich, L. Sittig. Z. anorg. Chem., 144, 186, 1925.
136. J. Electr. Soc., 103, W 1, 38, 1956.
137. C. Brauer, H. Haag. Z. anorg. Chem., S. 267, 198, 1952.
138. J. Perri, I. Binder, B. Post. J. Phys. Chem., 63, 616, 1959.
139. R. Vogel. Z. anorg. Chem., 84, 323, 1913.
140. B. Matthias, E. Corenzwit, W. Zachariasen. Phys. Rev., 112, 449, 1958.
141. B. Matthias, E. Corenzwit, W. Zachariasen. Phys. Rev., 112, 89, 1958.
142. A. Iandelli. Atti accad. Lincei Rend., Cl. sci. fis. mat. e natur. 6, 727, 1949.
143. A. Iandelli. Atti accad. Lincei Rend. Cl. sci. fis. mat. e natur., 19, 307, 1955.
144. A. Rossi. Atti Accad. Lincei Rend, 17, 839, 1933.
145. A. Rossi. Gazz. chim. ital., 64, 832, 1934.
146. E. Zintl, E. Neumayr. Z. Elektrochem., 39, 86, 1933.
147. R. Vogel. Z. anorg. Chem., 72, 319, 1911.
148. G. Canneri. Metallurgia ital., 23, 806, 1931.
149. E. Jenckel, L. Roth. Z. Metallkunde, 30, 135, 1938.
150. Е. М. Савицкий, В. В. Барон, Ю. В. Ефимов. Сборник трудов ИМЕТ, вып. 5, 166. Изд-во АН СССР, 1960; Журнал неорганической химии, 7, вып. 3, 701, 1962.
151. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. В. Буров. Журнал неорганической химии, 4, вып. 6, 1462, 1959.
152. Ф. Спеддинг, А. Даан. Получение и свойства редкоземельных элементов. Редкоземельные металлы. ИЛ, 298, 1957.
153. W. Klemm, G. Winkelmann. Z. anorg. Chem., 288, 87, 1956.
154. H. Eick, N. Baenziger, L. Eyring. J. Amer. Chem. Soc., 78, 5987, 1956.
155. E. Friedrich, L. Sittig. Z. anorg. Chem., 143, 293, 1925.
156. K. Becker, F. Ebert. Z. Phys., 31, 268, 1925.
157. А. Бусев. Ученые записки Ленинградского гос. пед. ин-та, 29, 303, 1940.
158. A. Iandelli, E. Botti. Atti Accad. Lincei Rend, 24, 459, 1936.
159. A. Iandelli, E. Botti. Atti Accad. Lincei Rend, Classe sci. fis. mat. e natur, 25, 638, 1937.
160. A. Iandelli. Z. anorg. Chem., 288, 81, 1956.
161. R. Vogel, H. Klose. Z. Metallkunde, 45, 633, 1954.
162. A. Iandelli, E. Botti. Atti Accad. Lincei Rend, 25, 498, 1937.
163. R. Vogel. Z. anorg. Chem., 84, 327, 1914.
164. A. Iandelli, E. Botti. Atti Accad. Lincei Rend, 25, 233, 1937.
165. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, А. В. Холопов. Журнал неорганической химии, 5, 754, 1960.
166. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, А. В. Холопов. Журнал неорганической химии, № 4, 435, 1959.

167. S. Epstein, A. Bauer, R. Dickerson. U. S. Atomic Energy Commiss. Battelle Memorial Institute Report, 1376, 1959.
168. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. А. Маркова. Журнал неорганической химии, № 5, 1252, 1961.
169. Дж. Ф. Коллинз, В. П. Калкинз, Дж. А. Макгерти. «Проблемы современной металлургии», 2, 96, 1960.
170. Л. С. Даркен, Р. В. Гурри. Физическая химия металлов. Металлургиздат, 1960.
171. A. Daane, F. Spedding. Iowa State College Report, 530, 1954.
172. J. Haefling, A. Daane. Trans. AIME, 215, 336, 1959.
173. F. Ellinger, C. Land, E. Cramer. Los Alamos Scient. Labs. Paper given at the annual meeting of the AIME, San Francisco, 1959.
174. A. Coffinberry. Physical Metallurgy of Plutonium and Its Alloys. Second Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1958.
175. E. Staritzky. Anal. Chem., 28, 2023, 1956.
176. H. E. Swancon, R. K. Fuyat, G. M. Ugrinic. Natl. Bur. Standards, Circ., 539, 3, 33, 1954.
177. F. Hund, V. Pectz. Z. anorg. Chem., 271, 6, 1953.
178. G. Rienäcker, M. Birekenstardt. Z. anorg. Chem., 265, 99, 1951.
179. G. Brauer, H. Gradinger. Z. anorg. Chem., 276, 209, 1954.
180. D. Bevan. J. Inorg. a Nucl. Chem.. I, 49, 1955.
181. L. Eyring, H. Lohr, B. Cunninghem. J. Amer. Chem. Soc., 74, 1186, 1952.
182. G. Brauer, H. Gradinger. Z. anorg. Chem., 277, 89, 1954.
183. F. Ellinger. ABCU — 2593, 1953.
184. R. Douglass. Analyt. Chem., 28, 551, 1956.
185. H. Eick, N. Baenziger, L. Eyring. J. Amer. Chem. Soc., 78, 1800, 1956.
186. C. Curtis, A. Thorp. ORNL — LA — 15, 1958.
187. D. Templeton, C. Dauben. J. Amer. Chem. Soc., 76, 5237, 1954.
188. O. Guentert, R. Mozzi. Acta crystallogr., II, 746, 1958.
189. E. Guth, L. Eyring. J. Amer. Chem. Soc., 76, 5242, 1957.
190. H. Bommer. Z. anorg. Chem., 241, 273, 1939.
191. J. Achard, G. Tsoucaris. Compt. rend, 246, 285, 1958.
192. V. M. Goldschmidt, F. Ulrich, T. Barth. «Geochemische Verteilungsgesetze der Element», IV; V. M. Goldschmidt, T. Barth, G. Lunde, ibid., V. in Skifter utgitt av Det Norske Videnskaps — Akademi i Oslo, i. Matem. Naturvid. Klasse, A. W. Broggers Boktrykkeri A/S Oslo, Norway, 1925.
193. А. Н. Зеликман. Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана. Металлургиздат, 1960.
194. F. Trombe. Rev. metallurgie, I, № 1, 1—36, 1956.
195. Г. В. Самсонов, С. В. Радзиковская. «Успехи химии», 30, I, 60, 1961.
196. A. Jandelli. Gazz. chim. ital., 85, 881, 1955.
197. M. Picon, J. Flahaut. Compt. rend, 243, 2074, 1956.
198. W. Zachariasen. Acta crystallogr., I, 265, 1948.
199. M. Picon, M. Patrie. Compt. rend, 243, 1769, 1956.
200. W. Zachariasen. Acta crystallogr., 2, 57, 1949.
201. W. Zachariasen. Acta crystallogr., 2, 291, 1949.
202. M. Picon, M. Patrie. Compt. rend., 242, 1321, 1956.
203. J. Flahaut, M. Guittard, J. Loriers, M. Patrie. Compt. rend., 245, 2291, 1957.
204. L. Dowange, J. Flahaut, M. Guittard, J. Loriers. Compt. rend., 247, 1614, 1958.
205. J. Flahaut, M. Guittard. Compt. rend., 242, 1318, 1956.
206. J. Flahaut, M. Guittard. Compt. rend., 243, 1210, 1956.
207. E. D. Eastman, L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles, N. L. Lofgren. J. Amer. Chem. Soc., 72, 2248, 1950.
208. M. Guittard, A. Benacerrat. Compt. rend., 248, 2012, 1959.
209. A. Benacerraf, L. Domange, J. Flahaut. Compt. rend., 248, 1672, 1959.
210. M. Guittard, A. Benacerraf. Compt. rend., 248, 2589, 1959.
211. W. Klemm, H. Senff. Z. anorg. Chem., 241, 259, 1939.
212. W. Klemm, A. Koczy. Z. anorg. Chem., 233, 84, 1937.
213. H. Senff, W. Klemm. Z. anorg. Chem., 242, 92, 1939.
214. J. Miller, F. Reid, R. Himes. J. Electrochem. Soc., 106, 1043, 1959.
215. L. Rolla, A. Iandelli. Ber. Dtsch. chem. Ges., 75, 2091, 1942.
216. A. Iandelli. Atti Accad. Lincei Rend, 13, 265, 1952.
217. М. С. Мирталовская, И. А. Стрельникова. Сборник трудов ИМЕТ. № 2, 135—138, 1957.
218. F. Endter, W. Klemm. Z. anorg. Chem., 252, 377, 1944.
219. A. Daane, F. Spedding. Iowa State College Report, 976, 1957.
220. A. Dwight. Trans. AIME, 211, 477, 1960.
221. A. Hellawell. J. Less Common Metals, I, 343, 1959; V. Compton, B. Matthias. Acta crystallogr., 12, 651, 1959.

222. R. Vogel. Z. anorg. Chem., 99, 25, 1917.
223. J. Jepson, P. Duwez. Trans. ASM, 47, 543, 1955.
224. F. Spedding, A Daane. Iowa State College Report, 902, 1957.
225. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. В. Буров, О. Д. Чистяков. Журнал неорганической химии, 7, 1732, 1961.
226. V. F. Novi, R. C. Vickery, E. V. Kleber. Trans. AIME, 221, 580—590, 1961.
227. R. Vogel. Z. Metallkunde, 38, 97, 1947.
228. W. Fülling, K. Moller, R. Vogel. Z. Metallkunde, 34, 253, 1942.
229. J. Wernick, S. Geller. Acta crystallogr., 12, 662, 1959.
230. H. Nowotny. Z. Metallkunde, 34, 247, 1942,
231. D. Cromer, C. Olsen. Acta crystallogr., 12, 689, 1959.
232. V. Compton. Acta crystallogr., 11, 446, 1958.
233. R. Vogel, H. Klose. Z. Metallkunde, 45, 670, 1954.
234. А. М. Корольков, П. Я. Сальдау. Изв. сектора физико-химического анализа, 16, вып. 2, 295, ИОНХ АН СССР, 1946.
235. С. А. Погодин, В. И. Михеева. Изв. сектора физико-химического анализа, 14, 283, ИОНХ АН СССР, 1941.
236. F. Weibke, W. Schmidt. Z. Elektrochem., 46, 357, 1940.
237. Д. А. Петров, М. С. Миргаловская, И. А. Стрельникова, Э. М. Комова. Сборник трудов ИМЕТ, т. I, Изд-во АН СССР, 144, 1957.
238. A. F. Voigt. Progress in Nuclear Energy, ser. III, v. I, 322, Pergamon Press Ltd, London, 1956.
239. R. W. Fischer. Iowa State College Reports, 978, 1958.
240. M. S. Farkas, A. A. Bauer. Battelle Memorial Institute Report, 1386, 1959.
241. Е. И. Гладышевский, И. Ф. Колобнев, О. С. Заречнюк. Журнал неорганической химии, 6, вып. 9, 2103, 1961.
242. Н. В. Агеев. Природа химической связи в металлических сплавах. Изд-во АН СССР, 1947.
243. В. Юм-Розери, Г. В. Рейнер. Структура металлов и сплавов. Металлургиздат, 1959.
244. K. A. Gschneidner, J. T. Waber. Principles of Alloying behavior of rare earth metals. Paper presented at the Rare Earth Symposium Fall Meeting, Amer. Soc. Metals, Chicago, 1959.
245. E. Teatum, K. Gschneidner. Jr., J. Waber. Los Alamos Scient. Lab. Report, 2345, 1960.

Глава третья

ПРИМЕНЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, ИТТРИЯ, СКАНДИЯ И ИХ СПЛАВОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Во введении уже указывалось, что за последние годы резко возросло производство тория, титана, ниобия и тантала. В связи с этим возникает важная народнохозяйственная задача использования сопутствующих им в комплексном минеральном сырье РЗМ. Изыскание и расширение областей применения РЗМ, которые составляют шестую часть известных в настоящее время элементов, является в ближайшие годы главной задачей научных и заводских опытных исследований по РЗМ.

Применение РЗМ в промышленности, как показывает имеющийся научный и производственный опыт, дает большой технико-экономический эффект при правильном выборе сферы применения РЗМ. Указанный эффект проявляется в двух основных направлениях:

1) появляется возможность создания новых материалов с повышенным комплексом физико-химических свойств, который не может быть получен на основе имеющихся материалов без применения РЗМ. Это в первую очередь относится к применению индивидуальных РЗМ, их сплавов и соединений;

2) применение небольших добавок сравнительно дешевых лигатур РЗМ с другими металлами или окислов и других соединений РЗМ вызывает резкое повышение качества продукции, процента выхода годной продукции, значительное упрощение и удешевление технологического процесса и повышение производительности. Это особенно важно для металлургии в производстве чугуна, стали, сплавов цветных металлов, жаропрочных сплавов, стекольной промышленности (производство качественного стекла), а также в химической промышленности.

Рациональное применение в народном хозяйстве РЗМ может быть организовано только в результате всестороннего исследования их физических и химических свойств и выявления преимуществ, которые они могут дать в различных отраслях народного хозяйства.

Недостаточное знание свойств часто не дает возможности выявить наиболее оптимальные направления и условия применения, что иногда вызывает некоторые разногласия и противоречия в оценке перспектив развития этой группы элементов.

В настоящее время РЗМ становятся промышленными металлами. Сумма РЗМ, ферроцерий, мишметалл уже производятся в больших количествах.

Наличие у РЗМ как общих для всей этой группы, так и индивидуальных свойств сказывается на областях применения. Объем производства, цены на редкоземельную продукцию и объем применения взаимно и пропорционально связанные факторы, в значительной степени влияющие друг на друга.

Использование РЗМ имеет свою историю [1]. Некоторые соединения РЗМ (окислы и фториды) уже давно применяются в газокалильных лампах и прожекторных углях для увеличения яркости свечения. К началу нашего столетия относится также применение пирофорного сплава железа с 30% церия для кремней зажигалок и других нужд пиротехники [1].

В настоящее время уже насчитывается свыше 20 различных отраслей промышленности, где возможно применение РЗМ. Наиболее важным среди них является: металлургия, стекольная и химическая промышленность, электротехника, радиотехника и радиоэлектроника, атомная техника, медицина, фото и светотехника, ювелирное производство, сельское хозяйство и производство медикаментов. Сплавы черных и цветных металлов, содержащие в своем составе РЗМ, начинают широко применяться в машиностроении, в военной и ракетной технике.

Из этого списка главных областей применения особо следует выделить по степени важности металлургию, стекольную и химическую промышленность, атомную технику, радиотехнику и радиоэлектронику. Исследовательские работы последнего времени показали, что главным направлением использования РЗМ в промышленности является их применение в металлургии — в производстве чугуна, стали, сплавов цветных, легких и тугоплавких металлов.

Черная металлургия, как отрасль металлургии с большим объемом выпускаемой продукции, является наиболее важным потребителем РЗМ. В силу экономической целесообразности в черной металлургии следует использовать только наиболее дешевые и доступные в массовом количестве виды редкоземельной продукции, содержащие церий,— сумму РЗМ (мишметалл), ферроцерий и различные лигатуры. Таким образом, становится ясным, что для металлургов наибольший интерес представляет цериевая подгруппа, так как она составляет свыше 90% от обычно получаемой из руд суммы РЗМ.

Применение РЗМ в черной металлургии разрешит проблему обеспечения РЗМ других отраслей промышленности. Для этого потребуется отделять церий (а может быть и лантан) от остальных РЗМ и использовать эти металлы в черной металлургии. Количество оставшихся РЗМ удовлетворит полностью требования других отраслей.

Большое значение для дальнейшего развития применения РЗМ имеет использование цериевого модификатора (сплав ферроцерия с 4—7% магния) для получения высокопрочного чугуна. Широкое внедрение метода модифицирования чугуна цериевой лигатурой обеспечит большую экономию средств, стального проката и цветных металлов.

Применение РЗМ в производстве сталей имеет самые широкие перспективы. В 1957 г. в США только в опытном порядке было выплавлено свыше 1 млн. *т* сталей с добавками РЗМ [2].

В СССР также уже накоплен значительный опыт по применению церия в производстве качественной стали. Бесспорно, что в ближайшие годы церий надежно займет полагающееся ему место в производстве стали и других металлов [3].

По зарубежным данным, атомная техника является следующим важным за металлургией потребителем РЗМ [4].

В атомной технике необходимы материалы с особыми физическими свойствами, которые в ряде случаев можно получить только благодаря использованию РЗМ. Особенностью применения РЗМ в атомной технике является использование индивидуальных элементов в металлическом виде или в виде соединений.

РЗМ сравнительно давно используются в стекольной и химической

---

[1] Здесь и далее приводятся весовые проценты, атомные проценты указываются особо.

промышленности. В стекольной промышленности в период второй мировой войны широкое применение получила сумма окислов РЗМ («полирит»), которая позволила значительно увеличить производительность процесса полировки стекла с одновременным повышением качества полирования [5]. Полирит успешно применяется и в настоящее время. Окислы и некоторые другие соединения РЗМ применяются как для окраски стекла в любые цвета, так и для обесцвечивания. Широко используются соединения РЗМ для производства керамических изделий и фарфора.

В химической промышленности наиболее важно применение окислов и ряда других соединений РЗМ в качестве катализаторов.

В радиотехнике и радиоэлектронике соединения РЗМ стали применяться только в последние годы. Гексабориды лантана используются в катодной электронике для создания мощных электронных ламп.

Другие соединения РЗМ также весьма перспективны для создания ряда радиотехнических приборов.

В некоторых отраслях применение РЗМ и их соединений только начинается. Сюда относится медицина, сельское хозяйство и т. д.

В зависимости от назначения РЗМ могут использоваться в различном виде. Ниже приводятся основные виды применяемой редкоземельной продукции.

1. Металлы и сплавы РЗМ между собой и в виде лигатур с другими нередкоземельными металлами.

2. Окиси, гидроокиси, смеси окислов РЗМ между собой и с окислами нередкоземельных металлов.

3. Соли: хлориды, фториды, сульфиды, оксисульфиды, фосфаты, ацетаты, нафтенаты, азотнокислые и сернокислые соли.

4. Специально приготовленные соединения: нитриды, гексабориды и др.

Основным потребителем редкоземельных металлов за рубежом являются США, удельный вес которых в общем потреблении капиталистических стран в настоящее время составляет около 90% [6].

США ежегодно производят около 10 000 *т* РЗМ продукции в пересчете на сумму окислов. Пятая часть этого количества расходуется на производство стали и чугуна. (Значительная часть РЗМ закладывается на хранение в качестве стратегических материалов.)

Потребление РЗМ в США в 1956 г., по данным работы [7], имело следующую структуру (в %):

Производство стекла	30
Сердечники (фитили) угольных электродов	25
Металлургия (мишметалл и ферроцерий)	20
Другие области	25

Вопрос о применении РЗМ в настоящее время решается в двух основных направлениях.

1. Обеспечение редкоземельной продукцией тех областей техники, где они уже нашли потребление с одновременным повышением эффективности их использования.

2. Выявление новых отраслей применения, поскольку имеющиеся сырьевые ресурсы позволяют намного расширить производство РЗМ.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В МЕТАЛЛУРГИИ

Использование добавок РЗМ в металлургии относится к 20 годам нашего столетия [1, 2, 5, 6, 8—14].

Вначале РЗМ использовались в виде небольших добавок для улучшения свойств некоторых марок сталей и сплавов на алюминиевой и магни-

евой основе и вводились преимущественно в виде суммы металлов или суммы окислов.

В дальнейшем были начаты работы по применению индивидуальных РЗМ и соединений для специальных целей, а также началось изучение индивидуального влияния каждого из этих металлов на свойства промышленных металлов и сплавов. Эти работы могли быть начаты только после разработки надежных способов выделения индивидуальных РЗМ в чистом виде, а также разработки полупромышленных методов их получения. Сейчас вопросу о наиболее эффективном использовании РЗМ в металлургии уделяется все возрастающее внимание. На десятках заводов нашей страны проводятся крупные опытные плавки модифицированного редкоземельной лигатурой высокопрочного чугуна, различных марок сталей с присадкой ферроцерия, теплопрочных магниевых, алюминиевых, никелевых, титановых, медных сплавов, легированных РЗМ.

Использование РЗМ в металлургии в виде небольших добавок основано на их большом сродстве к кислороду, сере, водороду, фосфору и мышьяку, примеси которых ухудшают свойства сталей и сплавов. Взаимодействуя с этими примесями, РЗМ связывают их в тугоплавкие соединения и резко улучшают механические свойства чугуна, сталей и сплавов цветных металлов. Кроме того, РЗМ измельчают величину зерна металлических материалов и тем самым также повышают механические свойства.

Добавка 3—4 *кг* ферроцерия на тонну жидкого чугуна переводит графит из пластинчатой в шаровидную форму, за счет чего прочность чугуна увеличивается вдвое.

Добавки РЗМ резко улучшают механические свойства, в особенности пластичность большинства марок стали, и повышают выход годной продукции. РЗМ имеют перспективу применения в литых углеродистых, низколегированных конструкционных, нержавеющих, жаропрочных, аустенитных, кремнистых, автоматных, инструментальных сталях и в сплавах для нагревательных элементов. Наиболее эффективны добавки РЗМ к качественной стали.

В цветной металлургии легирование РЗМ магниевых сплавов обеспечило получение новых теплопрочных материалов, применяемых до температур 250—300°. Кроме того, РЗМ повышают литейные характеристики магниевых сплавов (повышается жидкотекучесть и уменьшается пористость). Легирование РЗМ сплавов на основе алюминия еще недостаточно изучено.

Интересные результаты получены также при добавке церия к меди и ее сплавам [15].

РЗМ весьма эффективны в виде небольших добавок практически ко всем тугоплавким металлам, применяемым в качестве основы жаропрочных сплавов.

Для научно обоснованного выбора оптимальных составов металлических сплавов (в данном случае сплавов с участием РЗМ) необходимо знать природу физико-химического взаимодействия компонентов при различных температурах, которое отображается фазовыми диаграммами состояния.

В главе II приведены все опубликованные в настоящее время двойные и тройные системы с участием РЗМ.

Нетрудно видеть, что РЗМ не образуют широкой области твердых растворов ни с одним промышленно важным металлом, в то время как значительная, а иногда даже неограниченная, растворимость в твердом состоянии наблюдается при сплавлении РЗМ друг с другом.

Экспериментальные данные показывают, что практически во всех металлах, являющихся основой промышленных сплавов, растворимость РЗМ в твердом состоянии составляет десятые или сотые доли процента.

Исключение представляют только магний, хром и титан, которые могут растворять некоторые РЗМ в пределах 1—3%.

Такой характер взаимодействия РЗМ с основными металлами показывает, что в металлургии следует применять их небольшие добавки. Практически за исключением магниевых и алюминиевых сплавов добавки РЗМ в металлургии не превышают 0,5—1,0%, а иногда они еще меньше.

Большой интерес для приборостроения и ряда других областей техники представляет разработка сплавов на основе индивидуальных РЗМ, так как некоторые из них обладают рядом специфических свойств, например, ферромагнетизм гадолиния, сверхпроводимость лантана и соединений РЗМ с благородным металлом, малое сечение захвата тепловых нейтронов у иттрия, мягкое γ-излучение изотопа тулия Tu^{170}. Хотя данных в этой области пока слишком мало для каких-либо определенных выводов, несомненно, что в скором времени подобные сплавы найдут применение в промышленности. Для рационального использования РЗМ в металлургии в качестве легирующих добавок необходимо знать механизм действия РЗМ на свойства металлов и сплавов.

По Е. М. Савицкому [16], РЗМ влияют на свойства других металлов и сплавов следующим образом:

1) измельчение кристаллов основы сплава — чистого металла или твердого раствора на его основе;

2) рафинирование от примесей металлоидов, вызывающих хрупкость сплавов, таких как кислород, азот, водород и углерод.

3) образование тугоплавких соединений с вредными примесями и устранение легкоплавких эвтектических включений, вызывающих красноломкость (сера, фосфор, мышьяк в стали; свинец и висмут в медных сплавах);

4) улучшение структуры поверхностной окисной пленки, вызывающее резкое возрастание жаростойкости сплавов;

5) изменение механизма пластической деформации основы сплава;

6) повышение температуры рекристаллизации сплава;

7) упрочнение сплава за счет легирования твердого раствора или образования новых соединений, а также их перераспределения при термической обработке;

8) придание сплавам особых физических свойств, например, резкое повышение поперечного сечения захвата нейтронов за счет введения добавок гадолиния и т. д.

В ряде случаев влияние редких и редкоземельных металлов на структуру и свойства промышленных сплавов проявляется комплексно, по нескольким указанным путям. Задача сводится к тому, чтобы для различных сплавов выявить основной механизм действия РЗМ для наиболее эффективного использования этих металлов в металлургии.

Разберем более подробно механизмы влияния РЗМ, особенно важные для металлургии.

Модифицирующее действие

Резкое измельчение зерен за счет добавок тех или иных редких элементов может быть достигнуто в любых металлах и сплавах. Сюда же относится превращение графита из пластинчатой в шаровидную форму в высокопрочных чугунах за счет добавки церия. Наиболее эффективными модификаторами сплавов являются бор, цирконий, церий и другие РЗМ (рис. 91). По-видимому, способностью к модифицированию структуры металлов и сплавов в той или иной степени обладают большинство элементов I—III групп периодической системы. Характерно, что действие модификатора часто проявляется при его введении в небольших (гомеопатических) количествах.

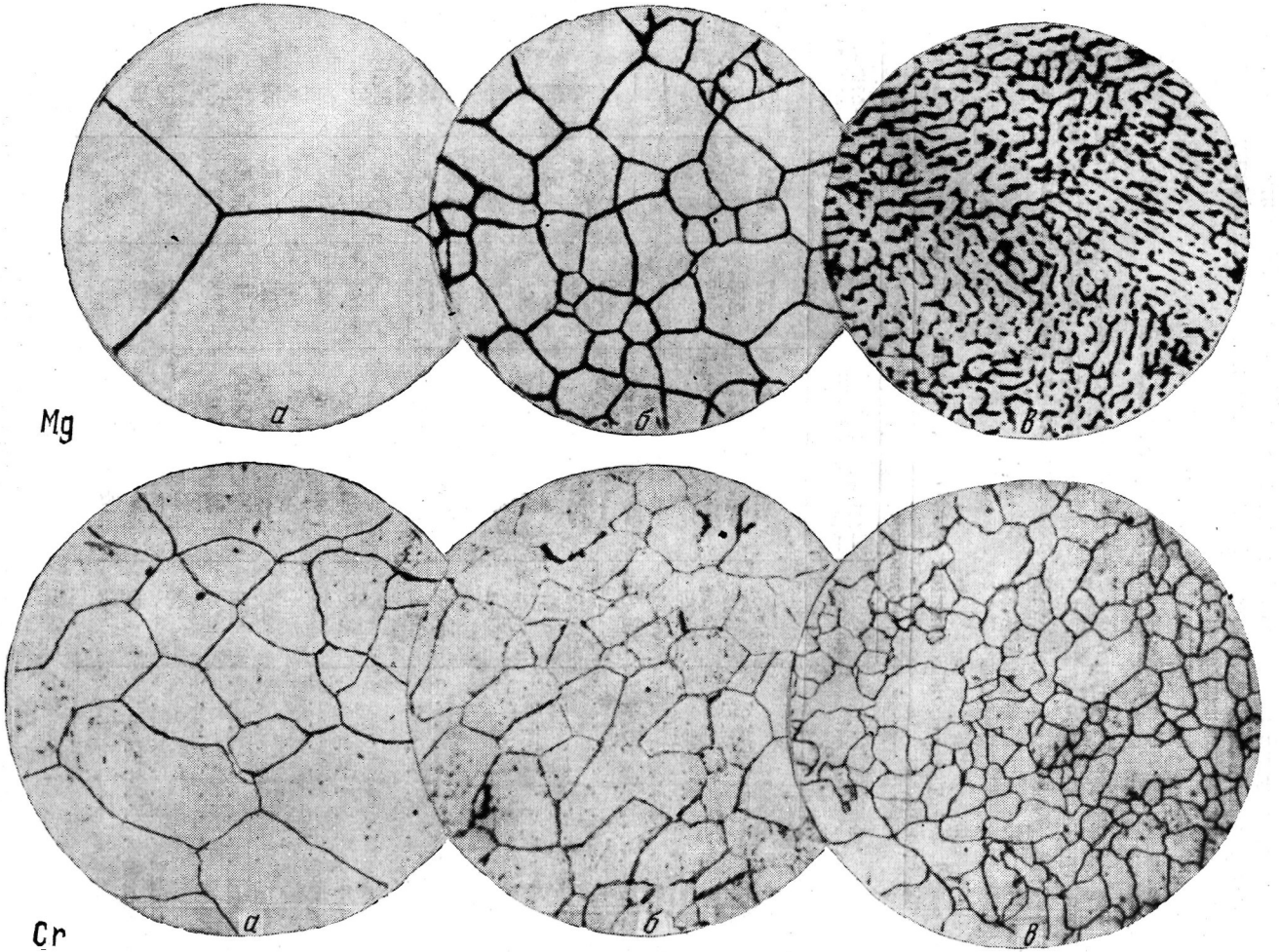


Рис. 91. Модифицирующее действие РЗМ (× 200):

а — без добавки РЗМ; *б* — с добавкой 0,3% La, Ce, Nd; *в* — с добавкой 3% La, Ce, Nd

Общепринятой теории модифицирования еще не создано. Однако наиболее вероятным механизмом действия модификатора считается образование новых центров кристаллизации, увеличение поверхностного натяжения и способности к переохлаждению, создание адсорбционных пленок на поверхности растущих выделений новой фазы, затрудняющих их рост. Модифицирующее действие РЗМ на сталь может быть также достигнуто путем введения их в виде суммы окислов РЗМ (полирит) в жидкую сталь перед кристаллизацией. Взвесь тугоплавких окислов РЗМ служит центрами кристаллизации зерен стали.

Рафинирование от металлоидов

Взаимодействие с кислородом и серой. РЗМ имеют очень тугоплавкие окислы и сульфиды, которые образуются с большим тепловым эффектом и весьма термически устойчивы (табл. 18 и 19) [15, 17—19].

Таблица 18

Теплоты образования сульфидов, окислов и нитридов

Металл	Сульфиды		Окислы		Нитриды	
	формула	$-\Delta H^\circ_{298}$, *ккал/моль*	формула	$-\Delta H^\circ_{298}$, *ккал/моль*	формула	$-\Delta H^\circ_{298}$, *ккал/моль*
Лантан	La_2S_3	351	La_2O_3	457	LaN	72
Церий	CeS	118	CeO	233		
	Ce_2S_3	300	Ce_2O_3	445	CeN	78,2
	Ce_3S_4	421				
Празеодим	—	—	Pr_2O_3	445	—	—
Неодим	Nd_2S_3	282	Nd_2O_3	442	—	—
Иттрий	—	—	Y_2O_3	440	YN	71
Торий	Th_2S_3	262	ThO_2	292	Th_3N_4	309
Ванадий	VS	45	V_2O_3	290	VN	60
Железо	FeS	23	FeO	64	Fe_2N	3
	FeS_2	39	Fe_2O_3	195		
			Fe_3O_4	266		
Алюминий	Al_2S_3	168	Al_2O_3	393	AlN	60
Хром	Cr_2S_3	110	Cr_2O_3	269	Cr_2N	26,5
					CrN	29,5
					CrN_2	25,0
Магний	MgS	84	MgO	144	—	—
Марганец	MnS	48	MnO	332	Mn_4N	31
			Mn_3O_4	44,4	Mn_5N_2	57
Ниобий	—	—	NbO_2	193	NbN	59
Кальций	CaS	129	CaO	151	Ca_3N_2	105
Титан	TiS	52	TiO_2	218	TiN	80
	TiS_2	80				
Цирконий	—	—	ZrO_2	258	ZrN	82
Молибден	MoS_2	56	MoO_2	130	MoN	17
	MoS_3	61	MoO_3	180	—	—

Поэтому редкоземельные металлы являются сильными раскислителями и десульфураторами для большинства металлов и сплавов, за счет чего резко улучшаются механические свойства (у сплавов — особенно пластичность). Десульфурация наиболее важна при выплавке сталей и в производстве высокопрочного чугуна.

Таблица 19

Температура плавления окислов и сульфидов некоторых металлов

Металл	Окислы		Сульфиды	
	формула	температура плавления, °С	формула	температура плавления, °С
Лантан	La_2O_3	2315	La_2S_3	2100—2150
Церий	Ce_2O_3	1690	Ce_2S_3	2450
	Ce_3O_4	2450	CeS	2000—2200
	CeO_2	1930		
Железо	FeO	1377	FeS	1193
Алюминий	Al_2O_3	2050	Al_2S_3	1100
Хром	Cr_2O_3	1990	Cr_2S_3	
Магний	MgO	2500	MgS	—
Марганец	MnO_3	795	MnS	1620
	MnO	1785		—
Вольфрам	WO_3	1470	WS_2	—
Кальций	CaO	2572	CaS	—
Титан	TiO_2	1560	TiS_2	2200
Неодим	Nd_2O_3	2272	Nd_2S_3	1925
Иттрий	Y_2O_3	2410	Y_2S_3	—
Торий	ThO_2	2800	Th_2S_3	1900
Ванадий	V_2O_3	1970	VS	—
Цирконий	ZrO_2	2700		
Молибден	MoO_2	—	MoS_2	1185
	MoO_3	795		

Механизм положительного влияния РЗМ на пластичность тугоплавких металлов еще не полностью выяснен. По-видимому, окислы РЗМ менее вредны для пластичности, чем окислы основного металла. Может быть, влияние оказывает сравнительно малый удельный вес окислов РЗМ, обеспечивающий их всплывание на поверхность жидкого тяжелого металла и удаление вместе со шлаком.

Положительный эффект хотя бы частично может быть связан также с повышением растворимости вредной примеси в основе или другой фазе сплава.

Для раскисления достаточно брать 0,2—0,3% суммы РЗМ (мишметалл, ферроцерий).

Как уже указывалось, РЗМ малорастворимы в тугоплавких металлах.

Ниже приводятся данные о растворимости церия в некоторых твердых тугоплавких металлах при комнатной температуре (в %):

Металл:		Металл:	
железо	0,20	ниобий	0,05
титан	1,2—1,3*	молибден	0,01
ванадий	0,01	вольфрам	0,01
хром	1,50*	рений	0,01

* Растворимость церия в титане и хроме требует дополнительной проверки.

При больших содержаниях РЗМ часто образуются металлические соединения (например в сплавах с магнием, алюминием и металлами группы железа), вызывающие хрупкость сплавов. Включения нерастворившихся

РЗМ могут вызвать красноломкость стали. Поэтому очень важно при использовании РЗМ в качестве раскислителей не брать их в избытке. Это существенно также в экономическом отношении.

Взаимодействие с азотом. Механизм очистки тугоплавких металлов от азота, вероятно, в принципе аналогичен механизму очистки их от кислорода. К сожалению термохимические данные в отношении нитридов металлов недостаточны (табл. 18). Наиболее сильно поглощают азот цирконий, иттрий, церий и другие РЗМ. Очистка от азота особенно важна для тех металлов, для которых он является вредной примесью, например для хрома, молибдена и вольфрама.

Нитриды РЗМ имеют примерно в 3 раза большую теплоту образования по сравнению с нитридами хрома и молибдена; при добавке РЗМ резко снижается содержание азота в хроме, за счет чего также понижается температура перехода хрома из пластичного в хрупкое состояние.

Взаимодействие с водородом. РЗМ образуют с водородом стойкие гидриды типа CeH_2 и CeH_3, причем поглощают значительное количество водорода. Растворимость водорода в РЗМ превышает его растворимость в железе при 1200° в 700 раз, а при 400° в 5000 раз.

При нагревании гидридов в вакууме выше 1000° происходит полное их разложение. Гидриды неустойчивы также во влажном воздухе. Таким образом, РЗМ принадлежат к уникальным поглотителям водорода. Применение РЗМ для удаления водорода в металлах наиболее важно для стали, а также для тех металлов, которые образуют гидриды, располагающиеся в виде пластинок по объему сплава, отчего резко снижается ударная вязкость (титан, цирконий, ванадий).

Взаимодействие с углеродом. Согласно диаграмме состояния системы лантан — углерод, лантан образует два хрупких карбида: La_2C_3 (11,48% вес. C) и LaC_2 (14,72% вес. C). Температура плавления карбида LaC_2 равна 2356±25°, карбид La_2C_3 образуется по перитектической реакции при температуре 1415°. В системе имеется эвтектика La — La_2C_3 с температурой 806±2°. Эвтектическое содержание углерода равно 2,2%. Предельная растворимость углерода в лантане при температуре эвтектики равна 0,3%.

Другие РЗМ и иттрий образуют три разных карбида вместо двух, как это имеет место в системе лантан — углерод. РЗМ реагируют с углеродом как в жидком, так и в твердом виде. Карбиды РЗМ неустойчивы во влажном воздухе.

Предотвращение красноломкости

Общеизвестно, какое вредное влияние при горячей обработке давлением тугоплавких металлов и сплавов оказывают примеси легкоплавких металлов или элементов, образующих легкоплавкие эвтектики и неметаллические включения.

Использование РЗМ для борьбы с легкоплавкими включениями эффективно потому, что они, в силу своей большой химической активности, связывают нежелательные компоненты в форму тугоплавких двойных или более сложных соединений (табл. 20). Часто эти соединения могут быть удалены из жидкого металла вместе со шлаком.

В железных, медных, никелевых и других сплавах красноломкость, вызванная легкоплавкими примесями, может быть полностью устранена путем введения небольших добавок РЗМ.

Сульфиды церия и других РЗМ отличаются высокой тугоплавкостью, химической прочностью и жаростойкостью. Это позволяет использовать их в качестве тиглей для плавки некоторых тугоплавких металлов, например титана и ниобия.

Таблица 20

Температуры плавления легкоплавких элементов, эвтектик и соединений с редкоземельными металлами и иттрием

Легкоплавкие примеси		Соединение с РЗМ	
состав	температура плавления, °С	состав	температура плавления, °С
Сера	95	La_2S *	2100
Эвтектика Fe-S	985	CeS **	2450
Эвтектика Ni-S	644	Ce_2S_3	2100
		Y_2S_3	1950
Фосфор	44	LaP	—
Эвтектика Fe-P	950	CeP	—
Мышьяк	818	LaAS	—
Эвтектика Fe-As	845	CeAS	—
Свинец ***	327	Ce_3Pb	1200
		CePb	1160
		$CePb_2$	1140
Висмут ***	271	BiCe	1552
		$BiCe_3$	1400
		Bi_3Ce_4	1630
Олово ***	232	Ce_2Sn_3	—
		Ce_2Sn	—

* Теплота образования 351,4 *ккал/моль*.

** То же, 138,5 *ккал/моль*.

*** Температура плавления эвтектик с легкоплавкими металлами близка к температурам плавления легкоплавких металлов.

Улучшение структуры и свойств поверхностной окисной пленки

В этом отношении наиболее эффективно влияние добавок РЗМ и иттрия на жаростойкость сплавов на основе железа, никеля и хрома.

В отношении никель-хромовых сплавов надежно установлено, что обычные нагреватели из нихрома с добавкой 0,5% церия в 3—10 раз увеличивают срок своей службы.

Изменение механизма пластической деформации основы сплава

Примером может служить добавка церия к меди и ее сплавам. Добавка 0,1% Ce переводит латунь ЛС59-1 в сверхпластичное состояние при высоких температурах. Этот эффект, по-видимому, связан с влиянием церия на смещение границы между α и β- областями в системе Cu — Zn.

Повышение температуры рекристаллизации

Повышение устойчивости против рекристаллизации принадлежит к одним из важнейших направлений в области изыскания жаропрочных сплавов.

По нашим данным, добавка 1,0% РЗМ на 70—100° повышают температуру рекристаллизации хрома. По данным [2], РЗМ повышают устойчивость железных сплавов против рекристаллизации.

Упрочняющее действие редкоземельных металлов

В теплопрочных титановых и магниевых сплавах РЗМ являются эффективными упрочняющими добавками.

Ниже будут рассмотрены имеющиеся экспериментальные материалы лабораторных и опытных заводских работ по применению РЗМ в различных отраслях металлургической и машиностроительной промышленности.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ. ПРОИЗВОДСТВО ЧУГУНА

Редкоземельные металлы (главным образом церий и лантан в виде ферроцерия или его лигатур с другими металлами) имеют большую перспективу применения в производстве высокопрочного чугуна.

Основное влияние РЗМ в чугуне заключается в их модифицирующем и обессеривающем действии (табл. 21).

Таблица 21

Обессеривающее действие церия в чугуне [9, 21]

№ п/п	Введено модификаторов, %		Химический состав чугуна, %					
	сплав ФМЦ-5	Mg	C	Si	Mn	P	до модифицирования	после модифицирования
1	—	0,5	3,2	2,8	0,8	0,11	0,03	0,007
2	0,3	0,25	3,38	2,43	0,86	0,12	0,03	0,012
3	0,5	—	3,34	2,17	0,74	0,71	0,03	0,013
4	0,7	—	3,48	2,45	0,66	0,04	0,03	0,017
5	1,0	—	3,22	2,40	0,62	0,059	0,03	0,01
6	1,0	—	3,25	2,35	1,02	0,05	0,03	0,007

Примечание. 1. Данные по пунктам 1 и 2 приведены по результатам опытных работ на Харьковском заводе «Серп и Молот», остальные данные относятся к результатам работ на Харьковском заводе транспортного машиностроения им. В. А. Малышева.

2. Расход модификатора свыше 0,5% связан с большим сечением отливок (свыше 150 *мм*).

В результате модифицирования графит в чугуне приобретает шаровидную форму, что сопровождается резким увеличением механических свойств (рис. 92, табл. 22).

Таблица 22

Механические свойства чугуна

Чугун	Растяжение		Изгиб		Твердость *HB*, *кг/мм²*	Ударная вязкость $a_к$, *кгм/см²*
	σ_B, *кг/мм²*	δ, %	$\sigma_{изг}$, *кг/мм²*	*f*, *мм*		
Серый	38,0	—	70	1,5—2,5	—	—
Модифицированный магнием	60—70	1,5—10,0	110—120	10—20	240—250	1,5—3,0
Модифицированный церием	60—70	1,5—10,0	110—120	10—20	240—250	1,5—3,0

Механизм графитизации высокопрочного чугуна недостаточно ясен, тем не менее важным условием для выбора модификатора является его высокая химическая активность.

Первые работы по модифицированию чугуна церием появились в 1948 г. [20]. Уже тогда английские исследователи Вильямс и Морроу разработали основные принципы технологии модифицирования чугуна церием. Авторы получили графит глобулярной формы путем обработки жидкого чугуна мишметаллом с последующим введением ферросилиция. Кроме

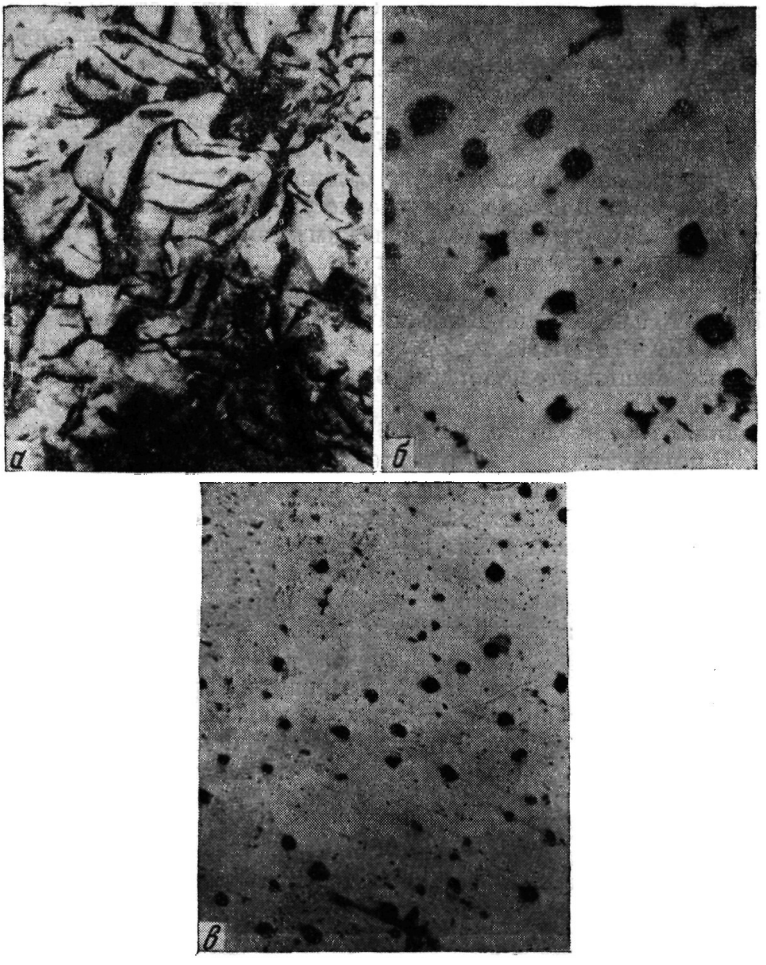


Рис. 92. Форма графита в сером (*а*) и модифицированном магнием (*б*) и церием (*в*) чугуне; × 200

того, ими были установлены основные условия, которые предъявляются к чугуну, подвергающемуся модифицированию:

а) исходный чугун, подвергаемый модифицированию, должен после затвердевания быть серым;

б) содержание углерода должно быть заэвтектическим, т. е. превышать количество, вычисленное по формуле: $4{,}3 - {}^1/_3(Si + P)\,\%$;

в) при содержании никеля более 10% чугун не обязательно должен быть заэвтектическим;

г) содержание кремния может быть любым, но желательно иметь его в пределах 2,3—7%;

д) содержание серы должно быть низким, а после обработки церием не превышать 0,002%;

Этими же исследованиями отмечалось, что при увеличении содержания серы в исходном чугуне соответственно должна быть увеличена добавка церия, а применение двойного модифицирования (церием и графитизирующими добавками) улучшает структуру графита и повышает механические свойства чугуна.

Высокие механические свойства и простота технологического процесса модифицирования церием открыли широкие перспективы для получения

нового вида высокопрочного чугуна. Однако высокая стоимость церия не позволила использовать все его преимущества как модификатора.

В связи с этим все последующие работы по получению шаровидного графита проводились с магнием.

За последние годы значительно увеличился выпуск редкоземельной продукции, что позволило в 1957 г. в СССР продолжить опыты по модифицированию чугуна церием. Опыты по отливке деталей из модифицированного церием чугуна проведены, в частности, на Горьковском автозаводе совместно с Научно-исследовательским автомоторным институтом (НАМИ) и Государственным институтом редких металлов (Гиредмет), на Харьковском заводе «Серп и Молот» (совместно с НИИтракторосельхозмаш и ИМЕТ АН СССР), на Владимирском тракторном заводе (совместно с ИМЕТ АН СССР и НИИтракторосельхозмаш) и на Харьковском заводе транспортного машиностроения им. В. А. Малышева (совместно с ИМЕТ АН СССР) [10, 21].

С середины 1957 г. до марта 1959 г. на Горьковском автозаводе было отлито 1460 коленчатых валов двигателей автомобиля «Волга» и несколько десятков валов автомобиля «Чайка». Более 1000 штук валов поставлены на автомобили и работают уже в течение нескольких лет. На основании лабораторных и заводских работ для автомобильной промышленности рекомендуется следующая номенклатура деталей для отливки из цериевого чугуна: коленчатые валы двигателей автомашин «Волга», «Москвич», «ЗИЛ», «ЗИМ», малолитражных двигателей, а также двигателей к грузовым автомашинам.

Работы, проведенные на тракторных заводах (Харьковский «Серп и Молот» и Владимирский тракторный завод) показали, что коленчатые валы (рис. 93, 94) и другие детали, отлитые из чугуна, модифицированного церием, не уступали по свойствам чугуну, модифицированному магнием (табл. 23, рис. 92) [9].

Таблица 23

Состав и свойства опытных коленчатых валов двигателя СМД-14, отлитых из чугуна, модифицированного церием и магнием

Химический состав, %						Добавка модификатора, %			Механические свойства				Микроструктура
C	Si	Mn	S	P	Mg	Mg	Ce	FeSi	σ_B, *кг/мм²*	δ, %	a_k, *кгм/см²*	*HB*, *кг/мм²*	
3,2	2,8	0,8	0,007	0,11	0,066	0,3	0,5	0,57	60	5,8	1,6	207	Шаровидный графит в ферритной оторочке
3,38	2,43	0,86	0,012	0,12	0,029	0,3	0,25	0,36	70	2,1	1,6	255	Шаровидный графит в ферритной оторочке, тонкопластинчатый перлит
3,38	2,82	0,77	0,033	0,1	0,033	0,3	0,25	0,36	62	2,6	1,1	255	Шаровидный графит в ферритной оторочке

Примечание. Во всех случаях валы имели сталистый излом.

Микроструктура чугуна представляла собой перлитную основу с шаровидным графитом. Такая структура чугуна характеризуется высокими механическими свойствами: предел прочности при разрыве — 60—70 *кг/мм²*, удлинение 2—5%, ударная вязкость — 1,6 *кгм/см²*, твердость по Бринеллю —220—260 *кг/мм²*. В тракторной промышленности рекомендуется отливать из цериевого чугуна коленчатые валы двигателей (ДВ-37, ДВ-50, СМД-14, УРАЛ-375 и др.), распределительные валы, опорные катки, на-

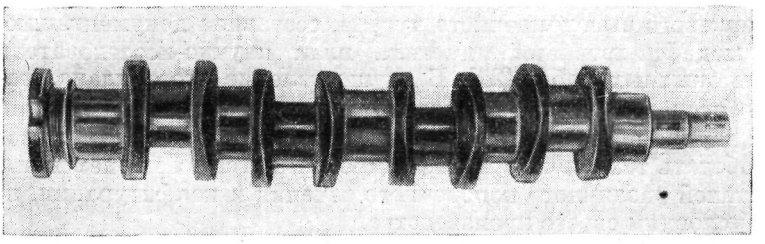


Рис. 93. Коленчатый вал комбайнового двигателя СМД-14, отлитый из модифицированного церием чугуна

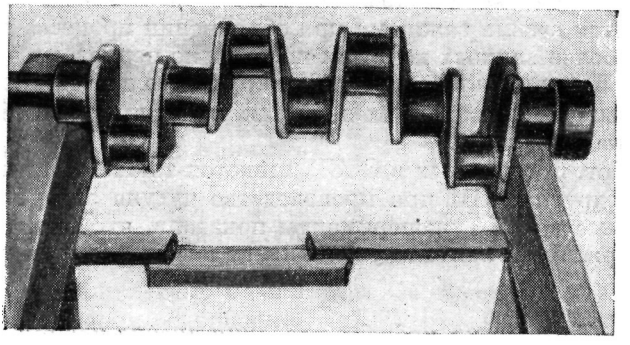


Рис. 94. Общий вид вала тракторного двигателя ДВ-30, отлитого из цериевого чугуна

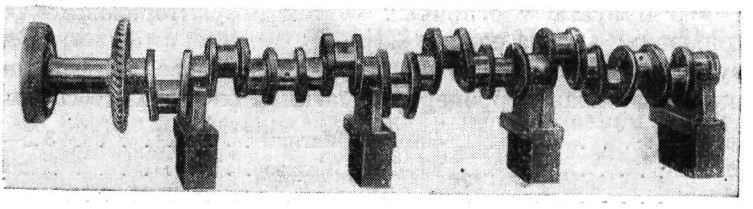


Рис. 95. Общий вид вала двигателя тепловоза Д-100, отлитого из высокопрочного чугуна, модифицированного церием

правляющие колеса, балансиры, стойки корпуса плуга, державки, вилки, ступицы, ролики и другие детали.

В 1959 г. на Харьковском заводе транспортного машиностроения им. В. А. Малышева в опытном порядке из цериевого чугуна были отлиты поршни (весом по 40 *кг*) и коленчатые валы тепловозного двигателя Д-100, весом 1600 *кг* и длиной 3,8 *м* (рис. 95). По структуре и механическим свойствам детали из цериевого чугуна полностью соответствовали требованиям технических условий. На заводе продолжается работа по внедрению поршней из чугуна, модифицированного церием [21].

Цериевый чугун может найти себе широкое применение и в других отраслях машиностроения для деталей экскаваторов, буровых установок, прокатного оборудования, кузнечно-прессового оборудования, ступиц колес, автоприцепов мартеновских изложниц, прокатных валков, станочного литья, деталей сеялок, антифрикционных деталей, коленчатых валов компрессоров, шкивов редукторов и других.

В 1959 г. ГНТК Совета Министров СССР была организована специальная комиссия по применению церия для модифицирования чугуна, которая разработала рекомендации по номенклатуре машиностроительных дета-

лей из цериевого высокопрочного чугуна, составила документацию по технологии модифицирования, наметила план научно-исследовательских и заводских опытных работ [21]. В осуществление этого плана, начиная с 1960 г., в исследования по цериевому чугуну включаются дополнительно заводы и научно-исследовательские институты, которые ставят своей задачей разработать технологию модифицирования чугуна церием при изготовлении деталей различного поперечного сечения и конфигурации, применительно к условиям своего производства.

Научно-исследовательскими институтами проводятся исследования по разработке основных вопросов теории модифицирования чугуна церием. Такие вопросы, как кинетика модифицирования, поверхностное натяжение, переохлаждение сплавов, состав и количество цериевой лигатуры, ее распределение в слитке и взаимодействие с различными включениями в чугуне являются весьма важными при объяснении процесса графитизации. Одной из наиболее важных научных проблем по цериевому чугуну является выяснение индивидуального модифицирующего действия основных компонентов суммы РЗМ, входящих в состав модифицирующей лигатуры — церия, лантана и неодима.

Кроме работ, проводимых в СССР, имеются также сведения о применении церия и других РЗМ при производстве чугуна за рубежом [22—26].

Проведенные в США эксперименты показали, что смесь РЗМ с повышенным содержанием лантана увеличивает пластичность и вязкость чугуна [27].

Технология модифицирования чугуна церием

На основании работ, проведенных Институтом металлургии им. А. А. Байкова, НАМИ и НИИтракторосельмаш на ряде заводов в настоящее время можно в основных чертах охарактеризовать технологию модифицирования чугуна церием [21].

Как уже упоминалось выше, для модифицирования применяются не чистый церий, а сплав ферроцерия с магнием следующего состава (в %):

Церий	40—50	Магний	3,5—7,5
Лантан	20—24	Железо	до 10
Неодим	15—18	Сумма других РЗМ	до 100

Модификатор указанного состава выпускается в производственном масштабе. Исходный чугун по содержанию углерода и кремния должен быть близок к эвтектическому. Хорошие результаты были получены при содержании углерода 3,5—3,8%, а кремния 1,8—2,2%. Однако положительный эффект был получен нами как на доэвтектическом, так и на заэвтектическом чугунах. Основное внимание при выборе исходного чугуна следует обращать на содержание серы, количество которой перед модифицированием не должно превышать 0,03—0,04%.

Модификатор вводят в чугун непосредственно перед заливкой форм, укладывая его в виде небольших кусков на дно разливочного ковша. После заполнения ковша металлом производится перемешивание и последующее модифицирование сильным графитизатором (обычно ферросилицием). Применение ферросилиция после введения церия дает двойное модифицирование. При этом ликвидируется отбел и резко увеличивается количество глобулей графита в структуре.

Процесс модифицирования церием не сопровождается каким-либо пироэффектом и выбросом жидкого чугуна, имеет место только незначительная световая вспышка. Отсутствие выбросов жидкого чугуна при модифицировании церием легко объяснимо, исходя из его физических свойств. Церий, лантан, а также другие РЗМ, входящие в состав модификатора, имеют низкую упругость паров, а температуры кипения РЗМ гораздо выше, чем

температура жидкого чугуна. Отсюда, при введении в чугун происходит только поверхностное окисление РЗМ, а не происходит кипения, как это имеет место в случае магния, у которого температура кипения (1103°) на несколько сот градусов меньше температуры жидкого чугуна.

Наличие магния в лигатуре в количестве 5—7% не приводит к сильному пироэффекту (рис. 96), магний вводится в лигатуру для уменьшения расхода модификатора. Количество вводимого модификатора зависит от ряда условий, основными из которых являются содержание серы и скорость охлаждения отливки.

Церий в чугуне «расходуется» на обессеривание металла и его легирование. Модифицирование чугуна происходит только после снижения содержания серы до определенного предела. Таким образом, церий сначала расходуется на обессеривание чугуна, а затем на его модифицирование. Морроу и Вильямс [8] считают, что эффект модифицирования от церия наблюдается только после понижения содержания серы ниже 0,02%. Нами были получены удовлетворительные результаты модифицирования чугуна в промышленном масштабе при содержании серы в пределах 0,03—0,04% вес. При большем содержании серы, до 0,1% (вагранoчный чугун) шаровидный графит не был получен даже в отливках тонкого сечения. Принципиально модифицированный чугун можно получить даже с таким высоким содержанием серы, но тогда нужно вводить не десятые доли, а около 1% модификатора, что является экономически невыгодным. Опыт НАМИ и Горьковского автозавода [28] показал, что операции обессеривания и модифицирования следует разделить, выплавляя чугун в печи с основной футеровкой, но это, в свою очередь, усложняет технологию получения высокопрочного чугуна.

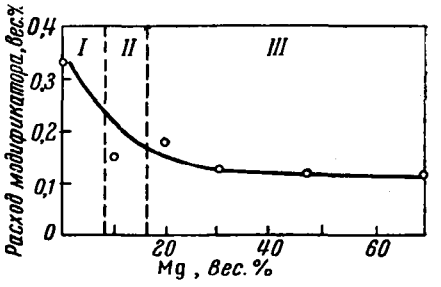


Рис. 96. Влияние содержания магния в ФМЦ на расход модификатора пироэффект при модифицировании:

I — нет пироэффекта; *II* — слабый пироэффект; *III* — сильный пироэффект

Скорость охлаждения отливки также оказывает влияние на расход модификатора. В производстве деталей из чугуна с исходным содержанием 0,03% серы с небольшой толщиной стенки (до 50—60 *мм*) модификатор расходуется в количестве 0,35—0,4% от веса чугуна. При большей толщине стенки (до 150—200 *мм*) количество модификатора увеличивается до 0,8—1,0%. При длительной выдержке (свыше 20—30 мин.) жидкого чугуна эффект модифицирования исчезает; тоже происходит при повторной переплавке чугуна.

Особенности действия церия на чугун

Хотя высокопрочный чугун может быть получен с помощью церия или магния, церий в своем действии значительно отличается от магния.

Можно выделить следующие характерные особенности:

1) введение церия в чугун не сопровождается кипением церия;

2) церий в меньшей степени обессеривает чугун, чем магний;

3) церий оказывает более сильное отбеливающее действие по сравнению с магнием;

4) форма графита цериевого чугуна несколько отличается от формы графита магниевого.

Эти особенности действия церия оказывают заметное влияние на технологию модифицирования и на свойства чугуна.

Так как введение церия в чугун не связано с его кипением, это исключает необходимость сильного перегрева чугуна перед модифицированием.

В случае магниевого чугуна модифицирование начинается при температуре 1500—1520° и заканчивается при 1380—1390°, т. е. имеет место сильное поглощение тепла на испарение магния. При введении цериевого модификатора температура жидкого чугуна понижается всего лишь на 10—20°. Поэтому чугун может не перегреваться в печи и выдаваться для модифицирования при температуре 1420—1400°, для того чтобы обеспечить заливку форм при 1380—1350°. Это обстоятельство имеет большое практическое значение, так как позволяет снизить расходы электроэнергии при выплавке чугуна и увеличить срок службы плавильного агрегата.

В табл. 21 представлены результаты обессеривающего действия церия по сравнению с магнием. При одинаковом расходе модификатора (0,5%) церий почти вдвое меньше снижает содержание серы. Так, при одном и том же исходном содержании серы (0,03%) введение 0,5% магния уменьшает содержание серы до 0,007%, тогда как церий в том же количестве уменьшает серу только до 0,012—0,013%. Эти же результаты подтверждаются работами Э. М. Школьникова и В. А. Захарова (рис. 97) [28]. Меньшим обессеривающим действием церия можно объяснить резкое снижение брака отливок по так называемым «черным пятнам». Черные пятна представляют собой в основном сульфидные соединения, которые скапливаются в отдельных участках отливок и тем самым снижают механические свойства. Наиболее эффективным способом борьбы с черными пятнами в магниевом чугуне является низкое содержание серы в исходном чугуне, что достигается ведением плавки чугуна в электропечи с основной футеровкой, а это, в свою очередь, значительно усложняет технологический процесс. Удаление шлака из разливочного ковша обычно не эффективно, так как реакция соединения магния с серой продолжается в чугуне после заполнения формы. Особенно сильно проявляются черные пятна при горизонтальной заливке в оболочковые формы, где припуски на дальнейшую механическую обработку незначительны.

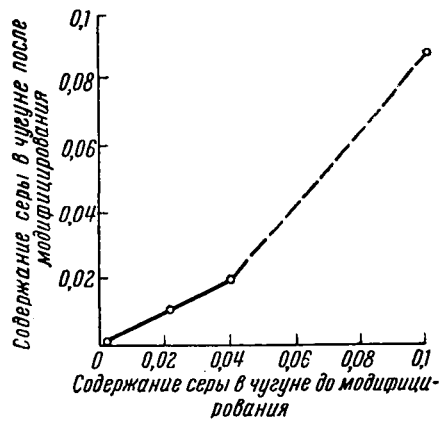


Рис. 97. Глубина обессеривания сплавом ФМЦ (расход 0,3%)

При модифицировании церием обессеривание заканчивается до заливки формы, что исключает образование черных пятен.

При отливке коленчатых валов тракторных двигателей СМД-14 и ДВ-30 черные пятна полностью отсутствовали. Излом вала был светло-серый, сталистый, без каких-либо признаков черных пятен. На рис. 98 показан серный отпечаток четвертой коренной шейки вала. Отпечаток по Бауману показывает равномерное распределение серы по сечению отливки. Все опытные валы, отлитые на Владимирском тракторном заводе, не имели в изломе черных пятен, хотя исходное содержание серы в чугуне колебалось в пределах 0,031—0,045%.

Опыты, проведенные в лаборатории НАМИ, также показали, что в образцах, отлитых из чугуна с исходным содержанием серы 0,02—0,03%, не имеется черных пятен. Полное отсутствие черных пятен подтверждается только в отливках тонкого сечения (валы тракторных и автомобильных двигателей). Детали, отливаемые из цериевого чугуна в земляную форму с поперечным сечением свыше 150 *мм* (например, валы тепловозного двигателя), все же имеют около поверхности некоторое количество черных пятен, однако их значительно меньше, чем в случае магния.

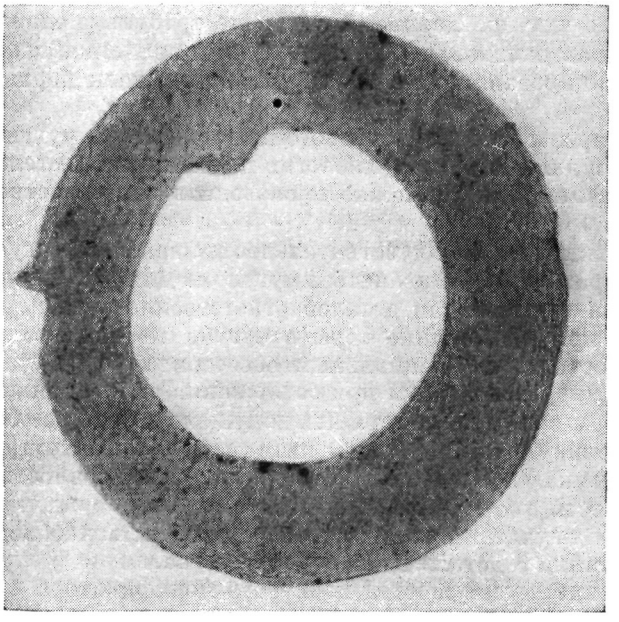


Рис. 98. Распределение серы в поперечном сечении опытного чугунного вала ДВ-30

Церий в своем действии на структуру чугуна также отличается от магния. Это относится, прежде всего, к металлической основе и форме графита. Церий сообщает чугуну большую склонность к отбеливанию, что следует отнести к одному из его недостатков, который можно, однако, ликвидировать за счет подбора соответствующего графитизатора и уменьшения скорости охлаждения.

Хотя с помощью церия можно получить чугун с шаровидным графитом, не уступающим по механическим свойствам магниевому чугуну, церий в своем действии на форму графитовых выделений все же отличается от магния. Графит в чугуне, модифицированном церием, не имеет полностью по всей отливке правильной глобулярной формы. Механические свойства (предел прочности) такого чугуна иногда несколько ниже магниевого. Однако для деталей, работающих при знакопеременной нагрузке, существенное значение, кроме предела прочности, имеет усталостная прочность, которая мало меняется при изменении предела прочности в интервале от 50 до 70 *кг/мм*^{2}. В этом случае чугун, обработанный церием и не имеющий полностью глобулярной формы графита (предел прочности 50—60 *кг/мм*^{2}), обеспечивает такие же эксплуатационные свойства коленчатых валов и других деталей, как и чугун, обработанный магнием.

Технологические и экономические преимущества цериевого модификатора чугуна

На основании рассмотренных выше особенностей действия церия на чугун можно установить технологические преимущества цериевого модификатора чугуна.

1. Цериевый модификатор обеспечивает получение в чугунных отливках сечением до 100—150 *мм* полного эффекта модифицирования с точки зрения получения глобулярной формы графита и практически таких же механических свойств, как у магниевого чугуна. Технология модифицирования церием чугунных деталей большого поперечного сечения требует дополнительных исследований.

2. При модифицировании церием отсутствует сильный пироэффект и выброс жидкого чугуна. Цериевый чугун не требует специальных защитных камер или автоклавов, перегрева чугуна и излишней транспортировки его для модифицирования, как это имеет место при модифицировании чугуна магнием.

Указанные преимущества цериевого модификатора чугуна делают его весьма удобным для поточной технологии на машиностроительных заводах, так как модифицирование можно производить непосредственно в разливочном ковше.

3. Значительно меньшая чувствительность цериевого чугуна к содержанию серы по сравнению с магниевым чугуном. Для успешного модифицирования чугуна магнием для деталей ответственного назначения (коленчатые валы и др.) содержание серы в чугуне не должно быть больше 0,007%, что достигается специальным обессериванием чугуна. Чугун успешно модифицируется церием при содержании серы порядка 0,04%, т. е. содержание серы в чугуне может быть допущено в пять раз больше.

4. Уменьшение брака по черным пятнам в цериевом чугуне и улучшение свойств чугуна (коррозионная стойкость, теплопрочность, виброустойчивость, стойкость против истирания и др.).

Однако для выявления количественного эффекта необходимы сравнительные испытания с деталями из серого чугуна.

Экономические преимущества цериевого модификатора чугуна зависят от ряда факторов, часть из которых из-за отсутствия надежных статистических данных пока еще не поддается точному количественному учету (например, удобства для поточной технологии, замена дефицитного никеля и других цветных металлов, срок службы деталей и т. д.).

Наибольший экономический эффект получается при замене стальных кованых деталей литыми деталями из чугуна, модифицированного церием. Например, по ориентировочным подсчетам переход на Владимирском тракторном заводе с кованого стального на литой коленчатый вал тракторного двигателя ДВ-37 позволяет сэкономить на каждом вале 10 *кг* металла и 1,5—2,0 руб. при цене модификатора 3,5 руб. за 1 *кг* [9].

Другим важным экономическим соображением в пользу цериевого чугуна является возможность полного отказа от применения в чугуне дефицитных металлов, таких как никель и молибден, а также возможность замены стали цериевым чугуном в ряде машиностроительных деталей, изготовляемых из стального литья или цветных сплавов.

Сравнивая стоимость цериевого чугуна с магниевым и учитывая сравнительную дешевизну магния (70 коп. за 1 *кг*), необходимо отметить, что экономический эффект будет в первую очередь зависеть от стоимости цериевого модификатора, которая с ростом его потребления систематически понижается. В настоящее время цена на ферро-цериево-магниевую лигатуру установлена 3 руб. 50 коп. за 1 *кг*.

По ориентировочным подсчетам для автомобильной промышленности стоимость одной тонны цериевого чугуна будет равна стоимости одной тонны магниевого чугуна при цене на цериевый модификатор по 3 руб. за 1 *кг* [10].

Цериевый чугун может быть эффективно применен для всех деталей, которые изготавливаются из ковкого и магниевого высокопрочного чугуна.

Применение редкоземельных металлов в производстве стали

В настоящее время можно считать точно установленным положительное влияние РЗМ в производстве различных марок сталей.

РЗМ нельзя рассматривать как радикальное средство, устраняющее все недостатки плохой технологии выплавки и обработки стали. Кроме того, многочисленные опыты показали, что можно четко разделить

свойства, на которые РЗМ оказывают и не оказывают положительного влияния.

РЗМ оказывают положительное влияние на следующие свойства сталей:

1) температуру перехода стали из хрупкого состояния в пластичное;

2) деформируемость жаропрочных и нержавеющих сталей при высоких температурах;

3) прочность и коррозионную стойкость фехралей;

4) прокаливаемость стали.

К свойствам, на которые РЗМ оказывают небольшое влияние, относятся прочность стали при комнатной температуре, прочность при кратковременных испытаниях при повышенных температурах, способность к старению и др.

Для РЗМ характерным является то, что зависимость свойств сплавов от добавок РЗМ имеет ярко выраженный максимум, который указывает, что улучшение свойств происходит до определенного процента добавки, после достижения которого свойства понижаются.

Таким образом, в каждом конкретном случае необходима определенная добавка РЗМ.

При производстве стали РЗМ вводятся главным образом в виде суммы металлов или окислов. Применение суммы металлов или смесей окислов было обусловлено экономическими соображениями, и в настоящее время большое значение имеет установление индивидуального влияния РЗМ на свойства стали, для выделения наиболее «полезного» элемента.

Предварительные исследования по влиянию церия, лантана и неодима на железо и сталь показали, что церий и неодим образуют диаграммы состояния с наличием химических соединений, а лантан с железом дает диаграмму эвтектического типа (раздел II).

Растворимость этих трех элементов в железе не превышает 0,5%. Ввиду того, что легирующая добавка РЗМ при производстве стали не превышает 0,2—0,3%, действие этих добавок будет, по-видимому, равноценным. Исследование пластичности железа с добавками от 0,1 до 5,0% лантана, церия и неодима показало, что до 0,2—0,3% пластичность сплавов одинакова, в то время как для больших содержаний пластичность сплавов железа с церием и неодимом резко ухудшается.

В сплавах железа с лантаном пластичность остается высокой, несмотря на большой процент добавки.

В табл. 24 приводится химический состав сумм РЗМ, наиболее часто применяемых в промышленности.

Таблица 24

Химический состав сумм РЗМ

Название суммы РЗМ	Содержание, %				
	Ce	La	Pr	Nd	Sm и др.
Мишметалл	52,0	24,0	5,0	18,0	1,0
Ланцерамп	47,0	27,0	4,0	17,0	1,0
Ферроцерий	Соотношение РЗМ такое же, как в мишметалле, с содержанием 10 — 30% железа				

Способ введения редкоземельных металлов в виде металлов или их окислов в основном определяется теми целями, которые решаются при таком введении. С экономической точки зрения выгодней вводить окислы. Предпочтение следует, по-видимому, отдать окислам в модифицирующем влиянии и изменении процесса кристаллизации стального слитка. Счита-

ется также, что с точки зрения сохранения чистоты металла лучше производить присадку окислов [12]. Однако для нейтрализации вредного влияния некоторых примесей (образование тугоплавких соединений, перераспределение серы в металле), а также для упрочнения за счет легирования следует вводить РЗМ в металлическом виде. Методы введения РЗМ и их окислов в сталь могут быть самые различные. В литературе [13] приводится описание следующих способов: 1) в шихту; 2) после расплавления; 3) после предварительного раскисления ферросилицием; 4) после окончательного раскисления алюминием; 5) после окончательного раскисления силикокальцием.

В настоящее время считается, что наиболее правильно вводить РЗМ в ковш после предварительного и полного раскисления сталей. РЗМ вводят непосредственно в струю расплавленного металла при выпуске стали в ковш после того, как дно ковша покрывается слоем жидкой стали.

При любом способе введения РЗМ следует избегать их контакта со шлаком. Необходимо отметить, что при применении РЗМ желательно вести плавку на основных шлаках, а не на кислых [12].

В США широко распространен метод введения РЗМ в колоколе [29]. В этом случае добавка РЗМ помещается в барабан, закрепленный на конце штанги, которая погружается в ковш во время его заполнения. Этот способ наиболее применим при больших масштабах производства.

Литые стали (фасонное литье и слитки)

Редкоземельные металлы в литые стали вводятся с целью повышения жидкотекучести, улучшения структуры, глубокого раскисления и десульфурации. Вопрос улучшения макро- и микроструктуры тесно связан с вопросами повышения механических свойств стали.

Улучшение жидкотекучести стали в результате введения РЗМ было визуально установлено по лучшему заполнению формы, а также в результа-

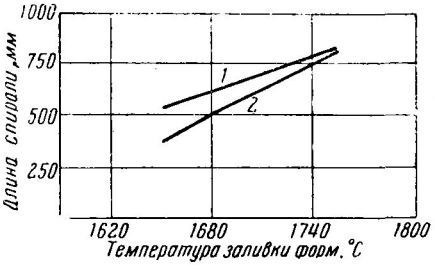


Рис. 99. Влияние РЗМ на жидкотекучесть стали с 1,6% Mn:

1 — с присадкой РЗМ; *2* — без присадки РЗМ

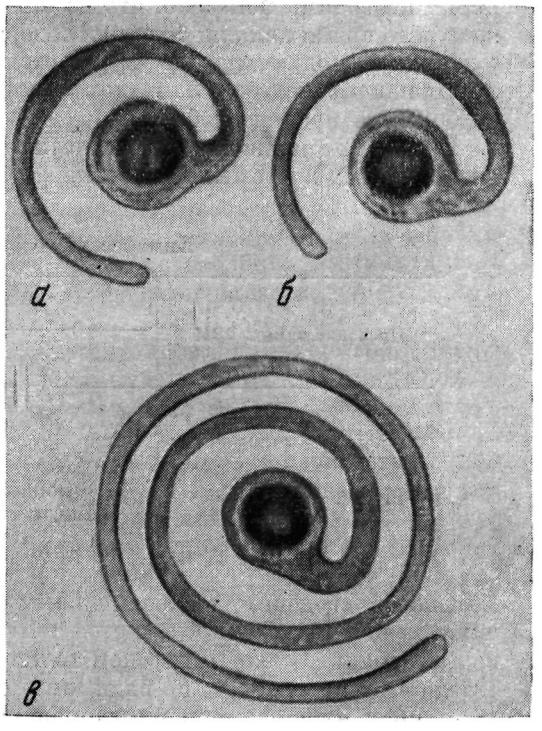


Рис. 100. Технологические пробы на жидкотекучесть стали марки 40Х

а, б — пробы без церия; длина спирали 200 *мм*; *в* — проба с добавкой церия (1,5 *кг/т*); длина спирали 600 *мм*. Температура заливки 1480°

те специального испытания по заполнению спиральной пробы (рис. 99 и 100) [13, 14].

Я. Е. Гольдштейн [11] изучил способность церия нейтрализовать вредное влияние легкоплавких примесей и их соединений на свойства кислой стали 40Л (табл. 25).

Таблица 25

Нейтрализация церием влияния вредных примесей

Характеристика	Предел прочности σ_B, кг/мм²	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, кг/мм²	Удлинение δ, %	сужение ψ, %	Ударная вязкость a_k, кгм/см²	Твердость HB, кг/мм²
Без добавок	60,5	38,8	23,0	38,0	6,5	170
Введены: 0,1% Pb + 0,1% Bi + + 0,1% Sn	60,4	38,8	20,0	30,6	5,3	170
То же + 0,2% Fe — Ce	60,5	38,8	23,3	56,0	7,25	170
То же + 0,4% Fe — Ce	60,1	37,5	21,7	39,0	7,5	170

Примечание. Механические свойства определялись на стали 40Л (0,37% C; 0,62% Mn; 0,3% Si; 0,048% S; 0,032% P) в нормализованном состоянии, сталь была выплавлена кислым процессом и раскислялась Si — Ca (0,25%) и алюминием (0,05%).

Как видно из приведенных данных, обработка церием не только нейтрализовала вредное влияние висмута, свинца и олова, но и повысила пластичность и вязкость стали, что является хорошей иллюстрацией одного из указанных путей влияния РЗМ на свойства сплавов.

РЗМ оказывают влияние на прокаливаемость стали. Это связано с легирующим действием РЗМ, так как церий в количестве 0,15% заметно снижает критические точки стали (Ar_1 и Ar_3), увеличивая тем самым способность аустенита к переохлаждению [11, 30].

Особое внимание при изучении влияния церия на свойства литой стали было уделено механизму обессеривания стали и возможности повышения механических свойств [3, 11, 14]. Эффект десульфурации стали при добавке РЗМ заключается в уменьшении количества серы в стали в результате образования нерастворимых сульфидов и их всплывания в шлак или в верхнюю часть отливки.

Б. Б. Гуляев [3] показал, что степень десульфурации технического железа и сталей зависит как от химического состава стали (табл. 26) и коли-

Таблица 26

Влияние добавки 1% мишметалла на десульфурацию сталей различного химического состава

Химический состав стали, %					Степень десульфурации, %
C	Cr	Cu	Ni	Ti	
0,04	—	—	—	—	39
0,21	—	—	—	—	63
0,40	—	—	—	—	81
0,24	—	1,6	—	—	64
0,24	1,18	—	1,43	—	42
0,33	2,78	—	—	—	54
0,39	—	1,72	—	0,18	48
0,33	1,50	1,43	1,62	—	45
0,43	2,27	1,55	1,64	0,17	37

чества вводимого церия, так и от ряда технологических факторов (температура металла, состав шлака, время выдержки в ковше). В случае технического железа увеличение содержания углерода и титана резко увеличивает степень десульфурации. Добавки Mn, Si, Cr, Ni и Cu уменьшают степень десульфурации. В стали это влияние проявляется в том же направлении, но менее резко.

Оптимальное количество ферроцерия определяется, в свою очередь, рядом факторов, наиболее важными из которых являются исходное содержание серы и требование высокого уровня механических свойств.

Наиболее важным технологическим фактором является температура жидкого металла. Реакция образования сульфидов существенно зависит от температуры. Температурную зависимость константы равновесия реакции образования сульфидов характеризует формула

$$\lg \frac{K_1}{K_2} = \frac{Q}{4{,}57}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

где K_1 — константа реакции при температуре T_1, °K; K_2 — константа реакции при температуре T_2, °K; Q — теплота реакции образования сульфидов.

Из этой формулы видно, что реакция наиболее полно протекает при понижении температуры. Однако ясно, что удаление продуктов реакции из жидкого металла в шлак лучше происходит при повышении температуры стали. Таким образом, существует определенный температурный интервал, в котором обеспечивается наилучшее выполнение этих двух условий.

Экспериментально установлено, что для ряда марок стали этот температурный интервал лежит в пределах 1540—1590°. Более низкая температура стали 1500—1530°, хотя и способствует реакции образования сульфидов, но не обеспечивает достаточной десульфурации, так как вследствие повышенной вязкости металла сульфиды не могут всплыть в шлак.

Повышение температуры до 1640° и выше также не обеспечивает снижение содержания серы, так как в этом температурном интервале реакция образования сульфидов сильно сдвинута влево.

В работе Е. Д. Вербольской и А. Е. Хлебникова [14] было показано (табл. 27), что добавка 0,2% мишметалла позволяет резко уменьшить содержание серы в Cr — Ni — Mo стали, причем наибольший эффект достигается при вакуумной обработке и введении церия.

Таблица 27

Влияние технологии выплавки в вакуумной и в открытой печах на процесс обессеривания Cr — Ni — Mo стали

Содержание углерода и серы (в %)					
Раскислена 0,07% Al		Раскислена 0,2% мишметалла		Раскислена 0,3% мишметалла	
C	S	C	S	C	S
0,36/0,42	0,030/0,026	0,41/0,33	0,012/0,016	0,41/0,46	0,0070/0,0055
0,38/0,40	0,030/0,024	0,39/0,41	0,010/0,017	0,36/—	0,0060/—
		0,38/—	0,007/—	0,38/—	0,0029/—
		0,38/—	0,0085/—		

Примечание. В числителе — значения выплавки стали в вакуумной печи, в знаменателе — в открытой.

Однако следует иметь в виду, что уменьшение содержания серы происходит только за счет ее удаления из основного объема слитка, т. е. за счет ликвации, или перераспределения по направлению кверху и к боковым поверхностям слитка. Этот процесс происходит в условиях медленной кристаллизации сравнительно массивной отливки. В ряде опытных заводских работ было установлено, что главной трудностью при десульфурации стали церием является создание условий, обеспечивающих полное всплывание сульфида церия на поверхность плавок большого веса. По-видимому, одним из путей выхода из этого затруднения явится совместное введение в сталь ферроцерия и суммы окислов РЗМ, а также силикокальция.

Более быстрая кристаллизация стали в маленьком слитке фиксирует содержание серы, соответствующее ее первоначальному содержанию в жидкой стали.

РЗМ оказывают значительное влияние на состав и распределение сульфидов в литой стали [3, 11, 14, 31]. С помощью снятия серных отпечатков и методами радиоактивных изотопов М. А. Студниц было установлено, что добавка редкоземельных элементов способствует измельчению сульфидных включений и предотвращает их разрушение при горячей пластической обработке стали. Эти включения распределяются в форме мелких, обособленных и сгруппированных точечных образований, расположенных в осях дендритов, равномерно по сечению поковки.

Церий, связывая серу в тугоплавкие соединения, существенно изменяет вид излома литой стали. Известно, что вид излома литой стали является важной ее характеристикой и в сильной степени зависит от распределения серы по сечению отливки. Причиной возникновения крупнокристаллического межзеренного излома служит обогащение границ бывших аустенитных зерен стали серой, молибденом, а также хромом и фосфором. Благодаря высокой точке плавления, соединения церия с серой всплывают в шлак или располагаются в осях дендритов. При соответствующей добавке РЗМ в легированной Cr — Ni — Mo стали волокнистый излом может быть получен сразу в литом состоянии, хотя по обычной технологии для этого требуется длительная термическая обработка. Опыты введения РЗМ для предупреждения межзеренного излома литой стали были проведены в большом производственном масштабе при выплавке хромоникельмолибденовой стали в 30-тонной мартеновской печи. Производственная проверка подтвердила принципиальную возможность предупреждения в заводских условиях образования устойчивой грануляционной структуры, а следовательно, межзеренного излома литой стали, за счет обработки ее редкоземельными металлами.

Кроме эффекта десульфурации, РЗМ при введении в жидкий металл оказывают сильное модифицирующее действие.

В табл. 28, по данным работы Б. Б. Гуляева, приведено для сравнения модифицирующее действие некоторых обычно применяемых модифицирующих добавок [14].

Из табл. 28 следует, что мишметалл является сравнительно сильным модификатором.

Физико-химическое взаимодействие ряда редкоземельных металлов — лантана, церия и мишметалла с серой, кислородом, кремнием и углеродом в стали было подробно изучено в работе Е. М. Савицкого, В. Ф. Тереховой и В. А. Цикалова [3]. Для этой цели были приготовлены сплавы с различным содержанием церия (до 0,2%), кислорода (до 0,1%) и серы (до 0,15%). Исследование микроструктуры проводилось в светлом и темном полях и в поляризованном свете при различных увеличениях

На нетравленном шлифе исходного железа видны темные включения закиси железа, которые в темном поле совершенно непрозрачны и окаймлены тонкой светящейся линией.

Таблица 28

Эффект модифицирования стали различными добавками *

Марка стали	Ti	B	Zr	Мишметалл	Ca	V
20Л	1	0	0	0	0	0
У12	1	0	0	1	0	0
40ХЛ	2	1	1	0	0	0
30ХН3М	1	2	1	1	1	2
1Х18Н9	2	2	2	1	1	1
Х25Н20	—	—	2	2	2	—

* 0 — не влияет; 1 — слабый эффект; 2 — сильный эффект.

Железо с 0,14% S имеет крупные скопления окисно-сульфидной эвтектики. В светлом поле она имеет светло-желтый цвет, в темном поле также окаймлена светящейся линией. При добавлении в этот сплав 0,2% Ce характер включений резко меняется, исчезает окисно-сульфидная эвтектика и появляются темные точечные включения новой фазы.

При добавлении в этот сплав 0,2% Ce включений становится значительно меньше и характер их также меняется. Изучение этих включений в электронном микроскопе позволило установить, что включения кислорода, серы и их соединений с церием очень разнообразны (рис. 101, *а*).

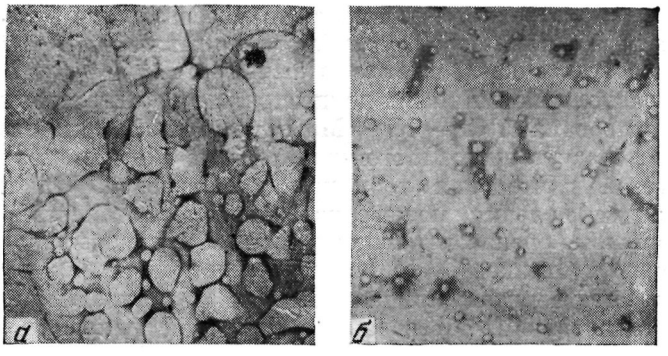


Рис. 101. Железо 0,1% O (*а*) и с 0,1% O и 0,2% Ce (*б*); × 5000

Крупные включения закиси по своему строению неоднородны; по границам зерен видна двухфазная составляющая. Добавка 0,2% Ce как бы разбивает эти включения, и они делаются мелкодисперсными (рис. 101, *б*).

Наличие церия в сплавах, содержащих кремний, оказывает также заметное рафинирующее действие. Необходимо отметить, что это явление характерно для совместного введения кремния и церия. Без церия количество включений не уменьшается.

Таким образом, влияние РЗМ проявляется, в основном, в действии их как сильных десульфураторов, модификаторов и раскислителей, резко снижающих содержание неметаллических включений в железе и стали или существенным образом влияющих на форму и распределение неметаллических включений. Обычно такое действие РЗМ оказывает значительное влияние на повышение механических свойств, особенно характеристик пластичности и вязкости (табл. 29, 30) [3, 14].

Таблица 29

Влияние обработки мишметаллом на механические свойства стали с различным содержанием серы

Марка стали	Добавка мишметалла, %	Конечное содержание серы, %	Отношение количества мишметалла к исходному содерж. серы, %	Предел прочности σ_B, *кг/мм²*	Удлинение δ, %	Ударная вязкость a_k, *кгм/см²*
40Л	б/добавки	0,22	0	55,0	28,0	4,5
	0,11	0,015	5	53,8	28,0	3,0
	0,11	0,016	5	53,5	26,0	3,5
	0,45	0,009	9	60,4	39,0	11,7
	0,8	0,024	10	54,5	45,5	8,0
	0,4	0,006	20	53,0	21,1	4,0
	0,8	0,007	40	47,0	6,2	1,0
	0,8	0,006	40	49,0	8,1	1,3
30ХН3МЛ	0	0,022	0	85,7	39,2	6,0
	0,45	0,011	8	81,1	50,5	8,8
	0,55	0,011	10	87,6	42,0	7,2
	0,8	0,018	10	88,5	60,5	9,6
	0,35	0,012	12	83,0	40,0	6,7
	0,7	0,020	12	81,0	41,1	6,5
	0,4	0,007	20	82,0	32,0	4,8
	0,8	0,005	40	78,0	9,0	1,0

Таблица 30

Механические свойства стали при различных методах выплавки и вариантах раскисления

Характеристика	Механические свойства			
	σ_B, *кг/мм²*	δ, %	ψ, %	a_k, *кгм/см²*
Литая сталь				
обычного метода выплавки	107,2	10,3	20,7	3,9
раскисленная углеродом в вакууме	110,3	11,9	34,2	4,9
обычного метода выплавки, дополнительно раскисленная 0,2% мишметалла и 0,02% алюминия	107,2	14,0	46,9	8,3
вакуумированная и раскисленная 0,2% мишметалла	110,2	16,0	59,7	10,5
вакуумированная и раскисленная 0,3% мишметалла	110,5	14,6	54,1	11,6
Деформированная сталь				
вакуумированная и раскисленная 0,7% мишметалла	102,7	18,0	62,1	10,7
обычного метода выплавки, дополнительно раскисленная 0,2% мишметалла и 0,02% алюминия	104,0	17,5	57,2	8,2

На рис. 102, по нашим данным, показано влияние добавок РЗМ на механические свойства электролитического железа, на рис. 103 показано изменение механических свойств стали с 0,14% С (рис. 103, *а*) и 0,4% С (рис. 103, *б*) при добавке мишметалла.

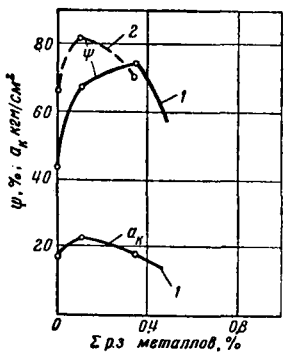


Рис. 102. Изменение механических свойств электролитического железа при добавке РЗМ:

1 — литое состояние;
2 — после прокатки

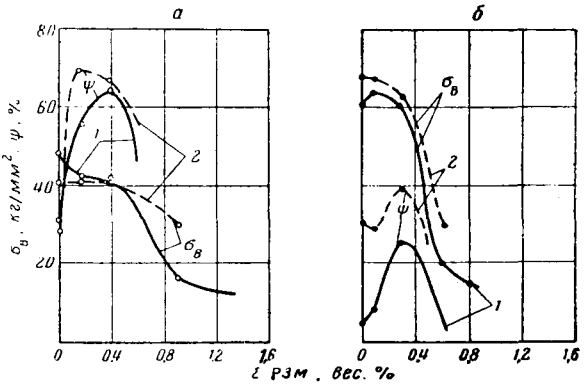


Рис. 103. Изменение механических свойств стали с 0,14% С (*а*) и 0,4% С (*б*) при добавке РЗМ:

1 — литое состояние; 2 — после прокатки

В литературе имеется большое количество данных о влиянии РЗМ на механические свойства сталей в литом состоянии [23, 31—36]. Анализ экспериментальных результатов позволяет по сталям для фасонного литья отметить следующие основные закономерности:

1) РЗМ при соответствующей добавке позволяют значительно повысить механические свойства литой стали;

2) они являются, по-видимому, единственной добавкой, позволяющей повысить характеристики пластичности и вязкости без снижения характеристик прочности;

3) при введении РЗМ больше оптимального количества (~0,15—0,20%) механические свойства железа и стали резко ухудшаются за счет образования хрупких интерметаллических соединений железа с РЗМ;

4) влияние РЗМ зависит от состава сплава;

5) применение РЗМ очищает сталь от неметаллических включений (повышает балл по неметаллическим включениям).

Нержавеющие и жаропрочные деформируемые стали

В нержавеющие и жаропрочные деформируемые стали РЗМ вводятся с целью повышения способности к горячей деформации, а также с целью повышения жаропрочности и жаростойкости [37—41].

Основными факторами, влияющими на деформируемость стали, являются: 1) структура слитка; 2) состав стали; 3) неметаллические включения; 4) «случайные» легкоплавкие составляющие (Pb, Sn, Bi).

Многие исследователи изучали влияние редкоземельных элементов на изменение характера первичной кристаллизации слитка. Изменение структуры первичной кристаллизации наблюдалось при введении редкоземельных элементов как в виде металлов, так и в виде окислов. Наиболее эффективные результаты получались для слитков больших размеров, благодаря чему оказался возможным непосредственный передел слитков при повышенном проценте выхода годного. На ранней стадии исследования было установлено, что присадка РЗМ в виде металлов вызывает образование скоплений неметаллических включений, а это приводит к выбраковке металла после горячего травления темплетов. Такое ухудшение чистоты металла было устранено переходом на окислы редкоземельных элементов. Присадки окислов РЗМ привели также к улучшению ка-

чества поверхности слитков и заготовок, что следует объяснить возможностью понижения температуры разливки вследствие повышения жидкотекучести металла. Благодаря этому повысилась стойкость разливочного припаса и снизилась стоимость операции разливки. Особое значение имеет это обстоятельство при производстве нержавеющей стали с титаном. На основании полученных результатов в США широко применяется присадка окислов РЗМ при производстве сталей марок SAE 308, 309, 310 и 316 в количестве от 0,675 до 2,25 *кг* на 1 *т* стали.

Указанные марки сталей имеют следующий состав (в %):

Сталь	C	Cr	Ni	Mn	Mo
308	0,08	19—21	10—12	2,0	—
309	0,20	22—24	12—15	2,0	—
310	0,25	24—25	19—22	2,0	—
316	0,10	16—18	10—14	—	2—3

С. Б. Пост и Г. О. Бивер [42] подробно изучили влияние присадок мишметалла при выплавке аустенитных и аустенитноферритных марок нержавеющей стали. С помощью специально разработанной методики

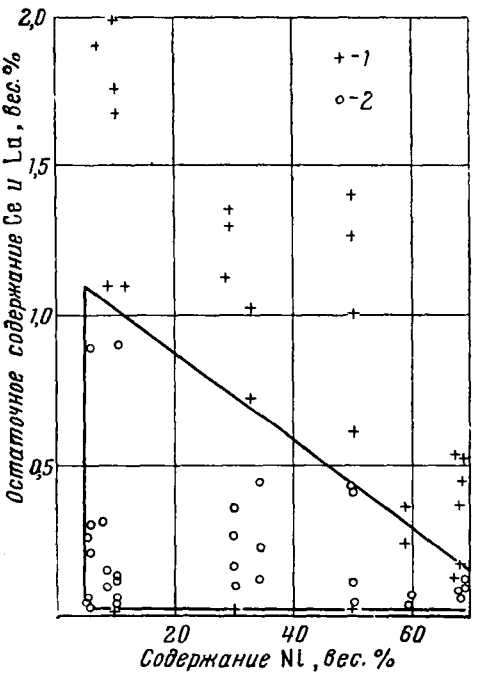


Рис. 104. Влияние содержания никеля на предельные остаточные концентрации церия и лантана, вводимых с целью улучшения деформируемости аустенитных нержавеющих сталей в нагретом состоянии:

1 — деформируемость не улучшается; *2* — улучшение деформируемости

испытания конусов было установлено улучшение ковкости сплавов в зависимости от количества вводимой присадки мишметалла. Авторы работы нашли, что оптимальное количество вводимой присадки является функцией содержания никеля, как это показано на рис. 104.

В жаропрочных и нержавеющих сталях удалось наиболее четко провести различие в поведении РЗМ и их окислов. Было установлено [42], что введение церия и лантана в высоколегированные аустенитные нержавеющие стали, обладающие «наследственной» красноломкостью, может привести к переходу металла в пластичное состояние. Содержание церия и лантана в рассмотренных металлах должно быть не менее 0,02%.

Введение церия и лантана в малолегированные и нержавеющие стали, а также в другие стали, обладающие пластичностью в нагретом состоянии, улучшает их обрабатываемость при горячей деформации, что сопровождается заметным повышением выхода годного в заготовках и сутунках. Введение смеси окислов РЗМ в сталь сопровождается улучшением

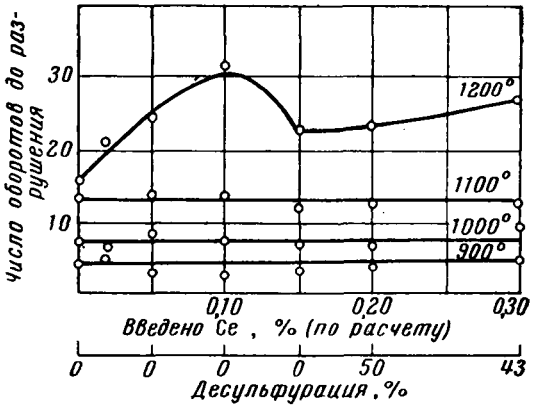


Рис.105. Влияние присадок церия на пластичность стали марки Х23Н18 при высоких температурах

деформируемости в горячем состоянии аустенитных нержавеющих сталей. При этом повышается выход годного.

Однако введение смеси окислов в труднообрабатываемые в горячем состоянии и обладающие красноломкостью аустенитные нержавеющие стали не сопровождается улучшением деформируемости этих сталей при повышенных температурах.

Изучая механизм воздействия Ce и La на нержавеющие стали, авторы работы [42] изучили возможное влияние этих элементов на конечное содержание серы, водорода, азота и кислорода в металле. Было установлено, что устранение красноломкости, благодаря введению церия и лантана, нельзя объяснить только за счет уменьшения содержания серы, кислорода, азота и водорода в металле. Основными причинами устранения красноломкости, по данным этих авторов, следует, по-видимому, считать резкое замедление диффузии кислорода в металле при нагреве за счет определенного остаточного содержания лантана и церия в металле и нейтрализацию ими вредного влияния «случайных элементов» (Pb, Sn, Bi, Ag и др.).

Влияние РЗМ на пластичность, кристаллическую структуру слитка и содержание кислорода, азота и серы в стали Х23Н18 было изучено в работе Л. П. Копна [3]. Введение церия в эту сталь уменьшает содержание кислорода и серы, но практически не изменяет содержание азота. Добавка 0,2—0,3% церия уменьшает наполовину содержание серы, содержание кислорода в этой стали заметно уменьшается, начиная с добавки 0,1—0,15% церия.

В отличие от углеродистых и среднелегированных сталей сульфиды РЗМ располагаются в этой стали между осей дендритов, а не внутри их.

Оценка влияния присадки ферроцерия на пластичность при высоких температурах стали Х23Н18 была произведена по результатам испытания образцов на кручение (рис. 105). Улучшение пластичности стали Х23Н18 при 1200° с присадкой РЗМ автор объясняет за счет раскисления стали и образования соединений РЗМ с кислородом и серой, обладающих высокой температурой плавления.

Вопросы повышения жаропрочности сталей при добавке редкоземельных металлов изучены недостаточно. Влияние небольших добавок церия на длительную прочность стали 12ХМФ (перлитного класса) и стали 1Х13Н16Б (аустенитного класса) было изучено в работе К. А. Ланской и Э. Н. Горчаковой [14]. Поведение церия (табл. 31) в стали перлитного

Таблица 31

Влияние добавок B, Zr, Ca и Ce на длительную прочность и пластичность сталей 12ХМФ и 1Х13Н16Б

Марка стали	Добавка, %	Время до разрушения, час.	Удлинение δ, %	Поперечное сужение Ф, %
12ХМФ *	—	81	21,6	63,6
	0,005 B	203	20,0	58,4
	0,10 B	4391	2,8	4,0
	0,06 Zr	954	—	—
	0,03 Zr	241	33,2	73,2
	0,10 Ca	100	40,0	54,0
	0,10 Ce	53	12,8	36,0
1Х13Н16Б **	—	200	9,2	11,2
	0,05 B	465	18,4	—
	0,10 B	2126	11,2	34,0
	0,30 Zr	1218	11,2	21,2
	0,10 Ca	465	9,6	12,8
	0,10 Ce	892	10,0	16,0

* Температура испытания 560°; напряжение для сталей: с цирконием — 20 *кг/мм²*, с церием, бором и кальцием — 22,0 *кг/мм²*.

** Температура испытания 600°; напряжение 28 *кг/мм²*.

и аустенитного класса совершенно различное. Если в аустенитной стали церий оказывает положительное влияние, способствует повышению жаропрочности, то в перлитной стали введение церия способствует снижению жаропрочности.

Повышение жаропрочности стали 1Х13Н16Б при добавке церия происходит за счет раскисления металла, легирования твердого раствора и повышения прочности границ зерен.

Авторам не удалось объяснить причины различного поведения церия в аустенитной и перлитной стали.

Одновременное введение в аустенитную сталь бора и церия сильнее повышает длительную прочность, чем при введении каждого элемента в отдельности. В настоящее время такое легирование используется при выплавке ряда аустенитных сталей.

Данные Бивера [38] по длительной прочности нержавеющей стали с добавками РЗМ приведены на рис. 106.

В вопросе о жаростойкости нержавеющих сталей с добавками РЗМ нет единого мнения. Хотя раньше указывалось, что добавки церия ухудшают окалиностойкость стали марки 12ХМФ [14] и жаростойкость нержавеющей стали только до определенного предела (835°), после чего жаро-

стойкость резко падает, последние работы по иттрию дали обратные результаты [2, 43].

Несмотря на то, что иттрий не является РЗМ, так как не имеет 4*f*-электронов, его свойства очень близки к свойствам этих металлов. Развитие работ по иттрию в настоящее время в США объясняется тем, что там имеются значительные сырьевые ресурсы этого металла, а также тем, что он имеет относительно высокую точку плавления (1540°), что удобно для легирования. Иттрий хорошо сплавляется с железом. Работы, проведенные в последние годы, позволили установить некоторое исключительное влияние, которое оказывает иттрий и РЗМ на жаростойкость железных сплавов и сплавов на основе хрома и ванадия.

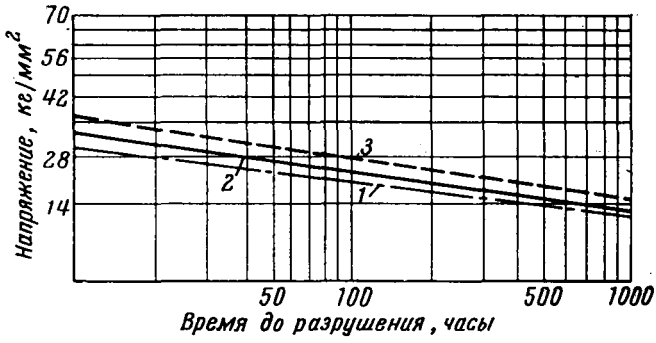


Рис. 106. Длительная прочность образцов опытных плавок нержавеющей стали при 650°

1 — без присадки РЗМ; *2* — присадка 1,8 *кг* окислов на 1 *т* стали; *3* — присадка 1,8 *кг* мишметалла на 1 *т* стали

Жаропрочная сталь, содержащая 25% хрома (остальное железо), противостоит окислению приблизительно до 1100°. При добавке 1% иттрия эта температура повышается до 1370°. В настоящее время лучший жаростойкий деформируемый материал получен на основе сплава железа с добавкой 25% хрома и 5% алюминия (рис. 107). Сплав противостоит окислению до 1260°, но становится крупнозернистым при нагревании, хрупким при сварке и плохо обрабатывается. Добавка 1% иттрия оказалась такой же эффективной для повышения жаростойкости, как и добавка 5% алюминия. Кроме того, в сплаве сохраняется мелкозернистая структура при продолжительном нагреве.

Таким образом, РЗМ при добавке в жаропрочные и нержавеющие стали повышают жаропрочность, жаростойкость и улучшают способность к горячей деформации.

Наибольшее повышение жаростойкости получено в сплавах Fe+ +30% Cr+3% Al при добавке 1% иттрия (рис. 108, *а, б*). В жаропрочных и в никелевых сплавах (инконель, нихром V) повышения жаростойкости не получено.

В работе [43] изучалась кинетика окисления железо-хромовых сплавов, содержащих 25% и 37,5% хрома с небольшими добавками иттрия, лантана, гадолиния, диспрозия и эрбия. Было установлено, что при 700° и 1000° добавка 1% иттрия приводит к некоторому увеличению жаростойкости. В интервале температур 1000—1200° добавка РЗМ и иттрия практически не оказывает влияния на скорость окисления для небольшого времени выдержки. Лишь при 48-часовом испытании добавка РЗМ значительно повышает жаростойкость. Такое повышение жаростойкости, по мнению автора, связано с тем, что добавка иттрия резко изменяет механизм окисления железо-хромовых сплавов, при температурах выше

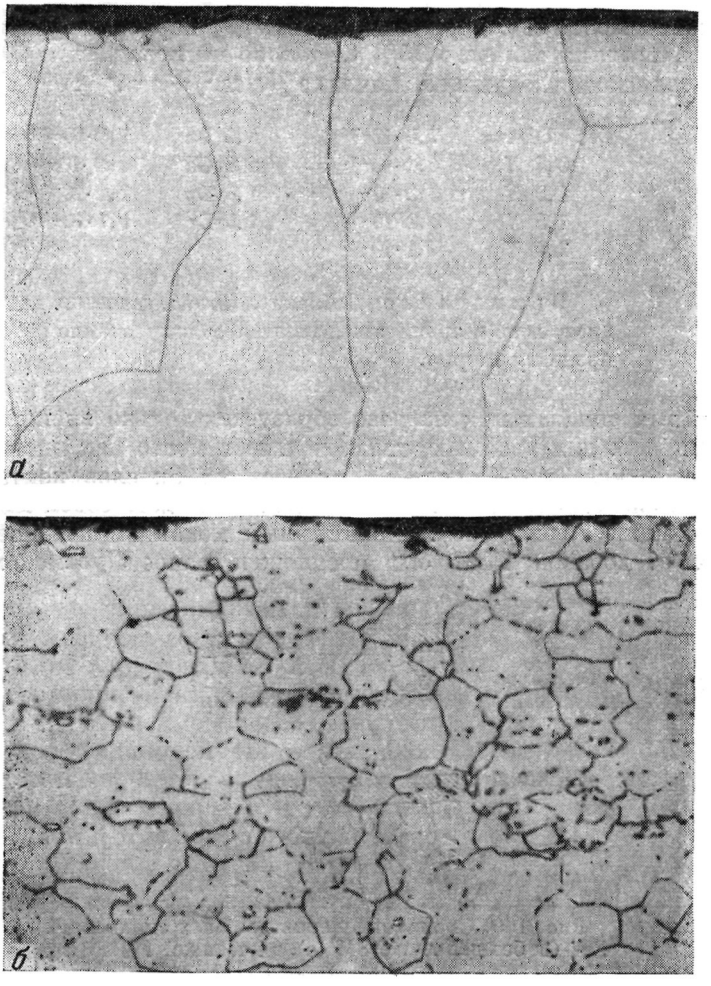


Рис. 107. Микроструктура сплавов после нагрева при 1260° в течение 100 часов:
а — сплав Fe + 25% Cr + 5% Al (наблюдается сильный рост зерен, × 100);
б — сплав Fe + 30% Cr + 1% Y (мелкозернистая структура, ×250)

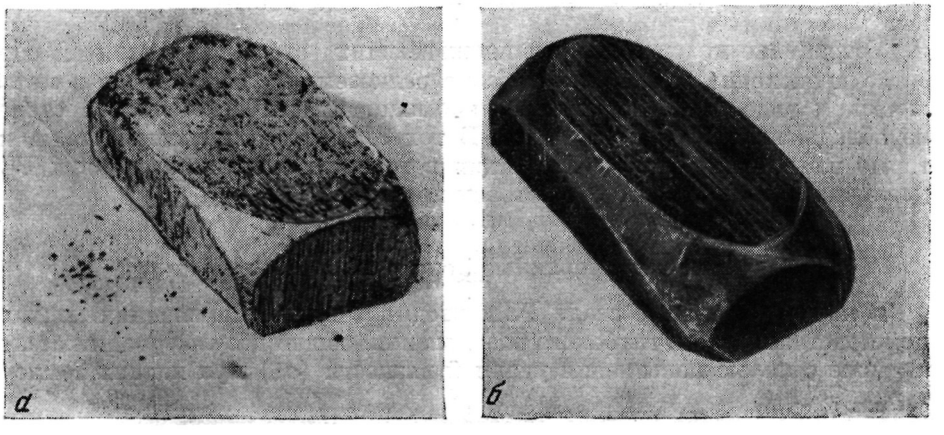


Рис. 108. Улучшение окисной поверхности сплава Fe + Cr + Al при добавке 1 % Y. Окисление при 1260° в течение 100 часов:
а — сплав Fe + 25% Cr + 5% Al; б — сплав Fe + 25% Cr + 3% Al + 1% Y

1000°. В зависимости от содержания РЗМ (в %) параболическая константа скорости окисления сплава с 25% Cr в токе кислорода при 1000° в течение 48 часов имеет следующее значение [$(г/см^2)^2 \cdot сек.^{-1}$]:

Без добавки	$7{,}6 \cdot 10^{-12}$	1,6 La	$1{,}0 \cdot 10^{-12}$
0,5 Y	$4{,}2 \cdot 10^{-13}$	1,8 Gd	$9 \cdot 10^{-14}$
1,0 Y	$3{,}3 \cdot 10^{-13}$	1,8 Dy	$2{,}1 \cdot 10^{-13}$
1,5 Y	$3{,}2 \cdot 10^{-13}$	1,9 Er	$1{,}7 \cdot 10^{-13}$
2,0 Y	$7{,}1 \cdot 10^{-13}$		

Примечание. Добавка лантана, гадолиния, диспрозия и эрбия эквивалентна одному атомному проценту иттрия.

В двойных сплавах при нагреве образуется только внешняя окалина, в то время как для тройных сплавов имеет место как внешнее, так и внутреннее окисление. Прослойки внутренних окислов контактируют с внешними окислами и за счет взаимодействия между собой хорошо удерживают окалину (рис. 109). Аналогичный механизм повышения жаростойкости от добавок РЗМ был предложен ранее Лустменом, который

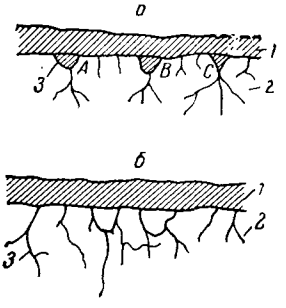


Рис. 109. Схема окисления двойных сплавов Fe+Cr без добавки РЗМ (*а*), с добавкой 1% РЗМ или Y (*б*):

1 — поверхностная окисная пленка; *2* — неокисленный металл; *3* — внутренняя окись

считал, что внутренние окислы, скопляясь в определенных участках около поверхности металла, заклинивают внешний окисел, повышая его защитные качества [44].

Устранение красноломкости нержавеющих сталей при горячей обработке происходит только при добавке редкоземельных металлов в металлическом виде. Добавка окислов повышает пластичность только сталей, не обладающих красноломкостью. В тех сортах нержавеющей стали, которые плохо поддаются деформации в горячем состоянии, добавки РЗМ увеличивают выход годного в готовом продукте.

Низколегированные конструкционные стали

В конструкционные стали РЗМ вводят с целью уменьшения дендритной кристаллизации, глубокого раскисления, общей десульфурации сталей, а также с целью повышения ударной вязкости ($a_к$) при низких температурах.

Основные работы были проведены на хромо-никелевых и хромоникель-молибденовых сталях. На основе имеющихся данных уже сейчас можно рекомендовать внедрение в промышленность ряда деформируемых

качественных и низколегированных сталей с добавками РЗМ (1,0—1,5 *кг/т*).

Положительное влияние церия на физико-механические свойства кованой конструкционной стали установлено в работах советских [3, 11, 14] и зарубежных ученых [12].

В Советском Союзе большие производственные опыты были проведены Л. П. Копп [14]. Была исследована хромо-никель-молибденовая и хромо-никель-ванадиевая сталь, выплавленная в мартеновской печи и в основной дуговой печи. Обработка сплавом РЗМ проводилась в воронке во время разливки стали и в ковше (ферроцерий вводился на металлической штанге).

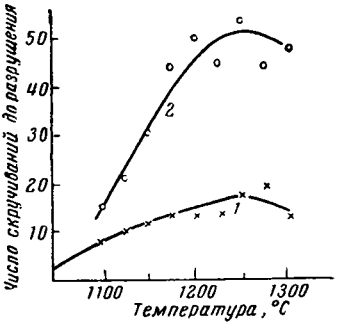


Рис. 110. Влияние РЗМ на пластичность низколегированной стали при повышенных температурах:

1 — без РЗМ; *2*—с присадкой РЗМ в количестве 1,1 *кг* на 1 *т* стали

Результаты исследования показали, что введение ферроцерия (0,12—0,35%) эффективно снижает содержание серы (от 0,02% до 0,015—0,005%) и значительно повышает ударную вязкость исследованных сталей при низких температурах (— 100°). Однако характеристики пластичности кованых образцов, вырезанных из центральных зон слитка (в основном на тангенциальных образцах), были очень низкими вследствие наличия соединений РЗМ в центральных зонах слитков.

Таким образом, для успешного применения РЗМ с целью повышения механических свойств конструкционной стали необходима такая технология, которая предотвращает образование соединений РЗМ в центральных зонах слитка, резко повышающих анизотропию характеристик пластичности металла кованых заготовок.

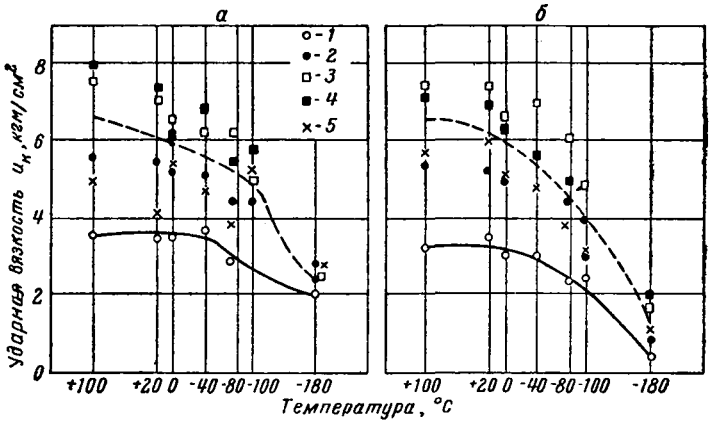


Рис. 111. Влияние добавки РЗМ на ударную вязкость при низкой температуре стали, охлажденной после отпуска в воде (*а*) и охлажденной после отпуска в воде до 300° (*б*)

1 — эталонная плавка с 0,65% Mn; *2* — плавка с 0,08% Mn, 0,05% Ce; *3* — плавка с 0,08% Mn, 0,10% Ce; *4* — плавка с 0,10 % Mn, 0,20% Ce; *5* — плавка с 0,08% Mn, 0,30% Ce

Все вышеизложенное никоим образом не исключает возможности промышленного использования РЗМ в данных сортах сталей.

Во-первых, понижение пластичности тангенциальных образцов справедливо только для слитков большого размера.

Во-вторых, добавки РЗМ могут быть применены для менее ответственных изделий, где не имеют существенного значения свойства в поперечном направлении.

Опыты, проведенные в США, показали, что присадка РЗМ оказала благоприятное влияние на уничтожение дендритной структуры практически для всех марок низколегированной стали, подвергаемых ковке [45].

На рис. 110 показано влияние добавок РЗМ на пластичность стали при высоких температурах.

Влияние добавок РЗМ на ударную вязкость стали при низких температурах показано на рис. 111. Сталь подвергалась термической обработке: закалке с 820° в масло, отпуску при 620—640°, охлаждению после отпуска в воде (рис. 111, *а*); в воде до 300° с последующим охлаждением на воздухе (рис. 111, *б*).

На основании вышеизложенного по деформируемым жаропрочным, нержавеющим и низколегированным сталям можно сделать следующие выводы:

1) добавки РЗМ измельчают структуру всех марок сталей;

2) небольшие добавки РЗМ повышают деформируемость жаропрочных и нержавеющих сталей. Улучшение деформируемости происходит главным образом за счет устранения красноломкости;

3) добавка РЗМ приводит к повышению жаропрочности аустенитных и повышению жаростойкости ферритных сталей;

4) за счет добавки РЗМ и их окислов к деформируемым сталям достигается увеличение выхода годной продукции;

5) в низколегированных конструкционных сталях РЗМ уменьшают дендритную кристаллизацию и улучшают ударную вязкость стали при температурах ниже 0°.

Другие марки сталей

Известны также работы по влиянию РЗМ на свойства высококремнистых трансформаторных [12, 46], автоматных, инструментальных сталей и железоалюминиевых сплавов.

В трансформаторной стали добавка РЗМ приводит к снижению ваттных потерь [12] и улучшению деформируемости стали. Присадка окислов РЗМ уменьшает количество разрывов кромки и тем самым увеличивает выход годного. Вместе с тем, уменьшение ваттных потерь позволяет снизить содержание кремния в стали, что, в свою очередь, приводит к улучшению деформируемости стали в процессе холодной прокатки.

Присадка РЗМ была с успехом применена для высокосернистых автоматных марок стали [12], при производстве которых раньше возникали затруднения вследствие концентрации серы в подкорковом слое слитка.

Присадка смеси окислов в ковш в количестве 0,9 *кг/т* стали улучшает распределение серы и повышает качество поверхности, уменьшая этим самым технические затруднения.

Были проведены опыты по введению РЗМ в инструментальную сталь с целью улучшения деформируемости и уменьшения карбидной ликвации, обычно наблюдающейся в некоторых марках стали этого типа. Однако для окончательных выводов необходимо провести ряд дополнительных исследований [12].

Интересные результаты были получены нами при изучении влияния РЗМ на железоалюминиевые сплавы [47].

Железоалюминиевые сплавы (10—20% алюминия) обладают рядом свойств, которые определяют возможность использования их в качестве конструкционных материалов и в качестве заменителей никелевых сталей. К таким свойствам относятся: жаростойкость, удельный вес, примерно на 20% меньший, чем у стали, высокая твердость и прочность, хорошая сопротивляемость коррозии, а также возможность получения как

немагнитных материалов, так и магнитных материалов с высоким удельным электросопротивлением.

Основным недостатком этих сплавов является крупнозернистость, наличие пленок окиси алюминия и повышенная хрупкость. Оказалось, что добавки церия (0,25—0,5%) вместе с небольшими добавками молибдена резко измельчают зерно железо-алюминиевых сплавов и повышают их прочность при комнатной и повышенных температурах (до 500°).

Суммарные добавки церия и молибдена повышают жаростойкость этих сплавов при нагреве на воздухе до 1200° и изменяют характер коррозионного разрушения в 3% водном растворе поваренной соли, устраняя почти полностью точечное разъедание (питтинг). Кроме того, добавка церия и молибдена обеспечила получение железо-алюминиевых сплавов с высокой магнитной проницаемостью (μ_{max} выше 10000) и удельным электросопротивлением ($\rho > 1{,}1$ *мком · см*).

На основании проведенной работы нами разработаны литейные и деформируемые железо-алюминиевые сплавы с небольшими добавками РЗМ [47, 48], которые с успехом могут быть применены в качестве сравнительно дешевых и недефицитных материалов в котло- и турбостроении.

К настоящему времени в СССР и за рубежом накоплен большой научный и экспериментальный материал по легированию сталей РЗМ. Установлено положительное влияние РЗМ на свойства различных марок сталей. В ряде случаев по тем или иным причинам введение РЗМ не дало заметного улучшения свойств сталей или упрощения технологического процесса. Для наиболее эффективного использования РЗМ в производстве стали металлургам необходимо решить ряд важных вопросов, основными среди которых являются отработка технологии легирования применительно к каждой отдельной марке стали, изучение механизма легирования, установление индивидуального влияния РЗМ на сталь, исследования взаимодействия РЗМ с неметаллическими включениями в стали и особенно с серой, кислородом, кремнием и углеродом.

Так как эффект действия РЗМ зависит от химического состава стали и технологии ее выплавки, необходимо систематическое исследование комплексного легирования РЗМ и их окислами, а также добавками лития, силикокальция, ферросилиция, алюминия и др.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

В результате исследовательских опытных работ положительное влияние РЗМ установлено на сплавы цветных металлов на всех основах. Больше всего этот вопрос исследован для магниевых и алюминиевых сплавов, РЗМ можно с успехом использовать в медных, никелевых, кобальтовых, титановых, ванадиевых, ниобиевых, молибденовых и вольфрамовых сплавах, а также для легирования хрома и ряда других цветных и редких металлов. Действие РЗМ в сплавах цветных металлов аналогично их действию в чугуне и стали.

Влияние редкоземельных металлов на свойства цветных металлов и сплавов основано на их модифицирующем действии, высокой химической активности и на способности образовывать тугоплавкие соединения с рядом легкоплавких примесей. В ряде случаев большую роль играет фактор упрочнения сплавов за счет легирования твердого раствора и блокирования границ зерен жаропрочными соединениями (магниевые сплавы), так как растворимость РЗМ в твердом магнии значительно выше растворимости РЗМ в железе. В цветных сплавах оптимальное количество добавки РЗМ изменяется в широком интервале от микродобавок порядка

0,001% — 0,5% до 8—10%. Для литейных алюминиевых сплавов важно повышение температуры плавления эвтектики, происходящее при сплавлении алюминия с РЗМ. Для титановых сплавов важно микролегирование РЗМ, для никелевых — увеличение стойкости против окисления, для хромовых — повышение температуры рекристаллизации и снижение температуры перехода в хрупкое состояние. Для хромовых, ванадиевых, ниобиевых, молибденовых и вольфрамовых сплавов на первый план выступает очистка их от кислорода и азота, происходящая в результате введений РЗМ. (Более подробно характер влияния РЗМ на сплавы тугоплавких металлов изложен ниже).

Степень исследованности оптимальных количеств РЗМ и условий их введения в сплавы цветных металлов далеко не достаточна, экономический эффект может быть оценен пока только сугубо ориентировочно. Здесь есть еще много скрытых резервов, выявление которых должно явиться задачей исследовательских и заводских опытных работ ближайшего времени.

Другой важной областью применения РЗМ в цветной металлургии может быть использование их в качестве энергичных восстановителей в металлотермических реакциях.

Следует указать, что опыты восстановления таких металлов, как Fe, Ni, Co, Cr, Mn, Zr, Nb, W и некоторых других еще не вышли из стадии лабораторного изучения, но это не исключает возможности использования РЗМ в дальнейшем для этих целей.

Магниевые сплавы

В магниевые сплавы РЗМ вводятся в основном для повышения жаропрочности. Одновременно с этим достигается модифицирование структуры, рафинирование сплавов и повышение механических свойств при комнатной температуре [50—52].

В литейных сплавах легирование РЗМ приводит, кроме того, к увеличению жидкотекучести и уменьшению микропористости.

Следует указать, что в отличие от работ по сталям в рассмотренных работах по магниевым сплавам часто отсутствуют теоретические разработки механизма влияния РЗМ. Обычно авторы ограничиваются указанием составов сплавов и механическими свойствами в различных состояниях при комнатной и повышенной температурах.

В США систематические исследования влияния РЗМ и редких металлов на магниевые сплавы проводятся Леонтисом.

По литейным и деформируемым сплавам магния с РЗМ им опубликовано несколько работ [53—57].

Характерными чертами для диаграмм состояния магния с РЗМ[1] являются следующие:

1) РЗМ сравнительно мало понижают температуру плавления магния и образуют с магнием диаграммы эвтектического типа;

2) все РЗМ образуют с магнием по несколько металлических соединений, причем наиболее богатое магнием соединение образуется при соотношении $MeMg_9$;

3) РЗМ имеют некоторую растворимость в твердом магнии при комнатной температуре, которая изменяется от 0,4—0,5% для лантана до 1,5—2,0% для гадолиния;

4) растворимость РЗМ в магнии повышается при увеличении температуры, что дает возможность применять термическую обработку, т. е. упрочнять сплавы путем закалки и старения.

---

[1] См. диаграммы состояния магния с РЗМ в гл. II наст. изд.

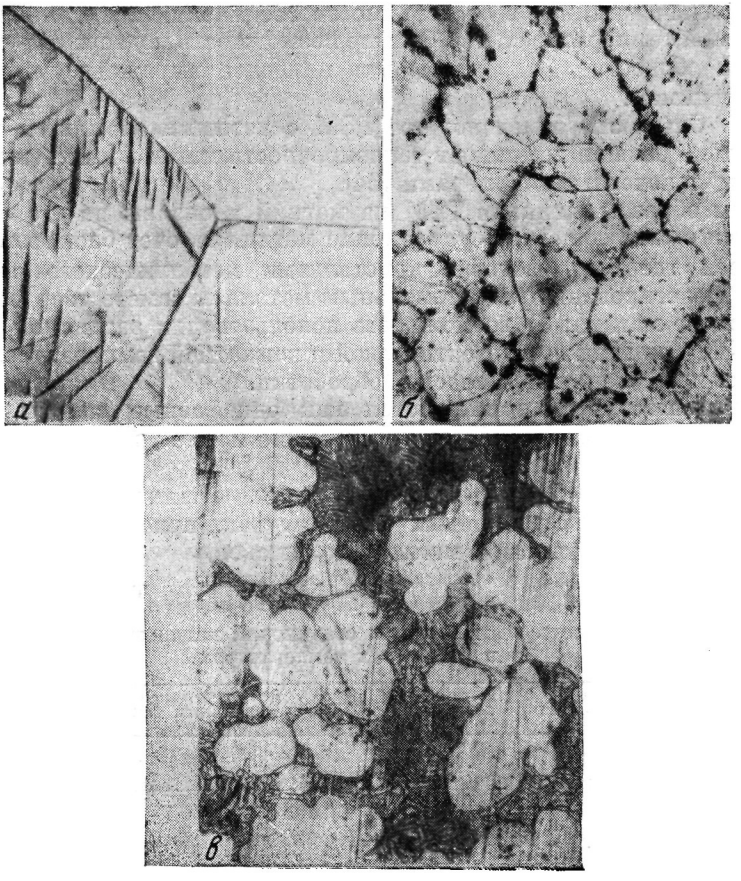


Рис. 112. Микроструктура сплавов магния с РЗМ (лантан, церий, неодим, гадолиний) и иттрием (× 200):
а — магний; б — магний + 8—10 % добавки РЗМ или иттрия; в — магний + 15—20% добавки РЗМ или иттрия

Рассмотрение диаграмм состояния магния с РЗМ позволяет сделать некоторые важные практические выводы. Наличие неограниченной растворимости в жидком виде показывает, что магний с РЗМ может быть сплавлен в любых пропорциях. Однако по технологическим и экономическим соображениям магниевые сплавы содержат меньше 10% РЗМ.

Сплавы однотипны по своей структуре, их основой являются упрочненные кристаллы магниевого твердого раствора, по границам которых располагается эвтектическая смесь сравнительно мягких кристаллов того же твердого раствора и кристаллов твердого металлического соединения (рис. 112). Сплавы с такой структурой сохраняют большую прочность при повышенных температурах, а при обычных температурах сохраняют необходимый запас пластичности.

Таким образом, структура сплавов показывает, что РЗМ принадлежат к легирующим добавкам, увеличивающим теплопрочность магниевых сплавов. Для повышения теплопрочности необходимо, чтобы эвтектика и входящие в ее состав соединения были по возможности наиболее тугоплавкими (магний — иттрий, магний — неодим). Линия растворимости ближайшего металлического соединения в твердом магнии показывает, насколько способны данные сплавы к упрочнению за счет закалки и старения.

Чем больше разница в растворимости соединения при комнатной и эвтектической температурах, тем больше возможность подвергнуть сплав термической обработке. Эта способность наиболее выражена у сплавов магния с неодимом.

Е. М. Савицким отмечено, что РЗМ с четными атомными номерами значительно больше повышают теплопрочность магния и его сплавов, чем элементы с нечетными номерами [34].

Таким образом, влияние РЗМ на магний и сплавы на его основе заключается в следующем: 1) упрочнение магния за счет блокирования границ зерен твердого раствора кристаллами металлического соединения $MeMg_9$; 2) легирование редкоземельным металлом самого твердого раствора на основе магния; 3) возможность использования различной растворимости РЗМ в магнии при эвтектической и комнатной температуре, т. е. возможность применения термической обработки.

В промышленности применяются как однофазные сплавы магния с РЗМ, так и двухфазные сплавы, содержащие кроме твердого раствора какое-либо химическое соединение.

В табл. 32 и 33 [58] представлены данные о микротвердости химических соединений при различных температурах, присутствующих в виде второй фазы в большинстве магниевых сплавов.

Таблица 32

Микротвердость металлических соединений магниевых сплавов при различных температурах

Фаза	Микротвердость (*кг/мм²*) при различных температурах, °С				
	20	150	200	250	300
Mn	980/935	955/845	838/654	752/544	668/475
Al_2Ca	402/356	402/350	389/318	356/310	318/294
MgZn	271/246	234/124	193/99	157/53	97/21
Mg_5Th	256/234	258/210	228/190	222/161	196/139
Mg_xNd_y	186/169	169/157	165/136	139/102	104/36
$Mg_{17}Al_{12}$	183/175	168/149	158/104	125/42	84/13
Mg_9Al	168/158	152/145	147/117	134/102	125/85
Mg_2Ca	156/149	139/127	131/63	91/15	47/10

Примечание. В числителе — микротвердость после 30 *сек* выдержки под нагрузкой; в знаменателе после 60 *мин* выдержки под нагрузкой.

Соединение Mg_9Ce наряду с соединениями Al_2Ca, Mg_5Th и кристаллами марганца относится к группе жаропрочных соединений, которые при нагреве до 300° разупрочняются менее, чем на 50%. Соединение магния с неодимом остается жаропрочным до 250°.

Сопоставляя полученные данные с известными данными по длительной прочности сплавов, принадлежащих к различным системам на основе

Таблица 33

Разупрочнение вторых фаз магниевых сплавов при различных температурах (в %)

Фаза	Температура, °С			
	150	200	250	300
Al_2Ca	1,8	10,9	12,9	17,4
Mg_5Th	10,2	18,7	30,9	40,7
Mg_9Ce	8,2	20,6	35,5	46,0
Mn	9,6	30,0	41,7	49,3
Mg_xNd_y	7,6	19,6	39,7	79,0
$Mg_{17}Al_{12}$	14,7	40,7	76,0	92,7
Mg_2Ca	14,8	50,7	89,9	93,4
MgZn	49,1	59,7	78,3	91,5

Примечание. Микротвердость при повышенных температурах (время выдержки под нагрузкой 60 *мин*) сравнивается с микротвердостью при комнатной температуре. Значения микротвердости при комнатной температуре при выдержке под нагрузкой в течение 60 *мин* указаны в табл. 32.

магния, можно видеть, что свойства вторых фаз в существенной мере определяют и поведение сплавов, в которых они присутствуют.

Соединения $Mg_{17}Al_{12}$ и MgZn являются фазами упрочнителями наиболее распространенных в промышленности магниевых сплавов системы Mg — Al — Zn. Эта группа сплавов характеризуется сильным падением прочности с повышением температуры и не может использоваться для деталей, нагревающихся выше 150°.

Магниевые сплавы на основе системы Mg — Mn — Ce могут применяться для работы при 200° [14], так как в состав этих сплавов входят такие жаропрочные фазы, как Mg_9Ce и кристаллы Mn.

В производстве магниевых сплавов добавки редкоземельных металлов, а также циркония и тория привели к созданию новых сплавов для работы при температурах 250—350°. В США и Англии они стандартизованы в производстве ответственных деталей для реактивных самолетов, управляемых снарядов и ракет.

Наиболее перспективными считаются теплопрочные магниевые сплавы с неодимом; по-видимому, еще лучшие результаты дает применение иттрия.

Легирование магниевых сплавов добавками 0,2—1,0% Zr и 2,5—4,0% Ce или мишметалла повышает их теплопрочность до 250°, а добавка 2—4% Nd — до 300°.

В настоящее время разработан ряд новых магниевых сплавов, легированных РЗМ.

Активно повышает теплопрочность магниевых сплавов торий. Сплав в виде листов для обшивки фюзеляжа сверхзвуковых самолетов, состоящий из 0,4—1,0% Zr и 2,5—4% Th, остальное — Mg, теплопрочен до 350°. Но торий — радиоактивный металл, а редкоземельные металлы без тория, по-видимому, дадут не худшие результаты, так как строение фазовых диаграмм магния с торием и магния с неодимом и с иттрием аналогичное [34].

В Англии недавно появились высокопрочные магниевые сплавы системы магний — серебро — цирконий — редкоземельные металлы [59].

Отличительной чертой таких сплавов является высокое отношение предела текучести к пределу прочности.

Литейные магниевые сплавы с РЗМ применяются в США и Англии для отливки деталей реактивных двигателей, таких как корпуса компрессоров, горловины камер сгорания, уплотнительные кольца. В США и Англии 25—40% выпускаемых магниевых сплавов легируются редкими металлами. Такие сплавы применяются для изготовления самолетных колес, летающих снарядов и оболочек спутников. В Англии для оболочек тепловыделяющих элементов из урана, охлаждаемых в реакторе газообразной углекислотой, применяются магниевые сплавы, содержащие 0,5—0,7% циркония, 0,1—1,0% цинка и до 1,0% церия или лантана, пригодные для работы при температурах 400—500° [8].

Литейные магниевые сплавы

Основными промышленными литейными сплавами являются сплавы системы Mg — Al — Zn.

Основной их недостаток заключается в резком снижении сопротивления ползучести при высоких температурах. Заметное повышение жаропрочности может быть достигнуто за счет легирования редкоземельными металлами. Обычно для этой цели применяют сплавы с мишметаллом по экономическим соображениям.

За рубежом такие сплавы получили широкое применение.

Как уже указывалось, сплавы с мишметаллом применяются в Англии и США для отливки деталей реактивных двигателей, имеющих сложную конфигурацию, где помимо высокой жаропрочности большую ценность представляют хорошие литейные свойства сплавов. Сплав ZK61A системы Zn — Zr — Mg (США) не нашел пока широкого распространения вследствие плохих литейных свойств (трудно получить крупные тонкостенные отливки сложной формы). Сплав имеет следующий состав: Zn — 5,5—6,5%; Zr — 0,6—1,0%; Mg — остальное. Добавление к сплаву ZK61A 1,25% мишметалла резко улучшает литейные свойства, свариваемость и прочность, но уменьшает предел текучести и удлинение. Из такого сплава можно отливать сложные по своей конфигурации детали с большой точностью.

Благодаря повышенной плотности литья сплавы с мишметаллом применяются не только для деталей, работающих при повышенных температурах, но и для деталей, работающих при комнатной температуре, но требующих повышенной герметичности.

В 1955 г. в Англии 35,7% литья из магниевых сплавов изготовлялось из сплавов системы магний — мишметалл — цирконий. Отливки из сплава ZRE1 (см. табл. 34) широко используются на двигателях фирмы «Рольс — Ройс». Двигатель «Дарт» содержит не менее 82 отливок общим весом 130 *кг* на каждый двигатель [60, 61].

В СССР применяются сплавы МЛ11, МЛ10, МЛ9 и ВМЛ3, имеющие в своем составе сумму редкоземельных металлов, лантан или неодим (табл. 34).

Прочность сплавов МЛ9, МЛ10 и МЛ11 при различных температурах приведена на рис. 113.

Анализ данных показывает, что сплавы МЛ10 и МЛ9 по прочности при всех температурах превосходят прочность сплавов МЛ11 (с мишметаллом) и МЛ5 (без добавок редкоземельных металлов), не считая прочности сплава МЛ5 при комнатной температуре.

Предел ползучести сплава МЛ5 при 150° равен 2,5 *кг/мм*^{2}, тогда как сплав МЛ10 имеет минимальный предел ползучести, равный 3—3,5 *кг/мм*^{2} (по остаточной деформации 0,2% за 100 час.) при температуре 250°, т. е. на 100° выше. Предел ползучести сплавов МЛ11, МЛ10 и МЛ9 при 250°

Таблица 34

Химический состав и механические свойства литейных магниевых сплавов при комнатной и повышенной температурах [62, 63, 64]

Сплав	Термообработка	Химический состав, %							
		Th	Zr	Zn	Al	Сумма РЗМ	Ca	Nd	Mn
МЛ5 (СССР)	T6	—	—	0,2—0,8	7,5—9,0	—	—	—	0,15—0,5
МЛ7-1 (СССР)	—	—	—	0,3—0,7	5—6,5	—	0,2—0,5	—	0,3—0,6
МЛ10 (СССР)	T6	—	0,2—1,0	—	—	—	—	1,9—2,6	—
МЛ11 (СССР)	—	—	0,2—0,8	0,2—0,7	—	2,5—4	—	—	—
МЛ9 (СССР)	—	—	0,2—1,0	—	—	—	—	3,0—3,8	—
ВМЛ3 (СССР)	—	—	0,8	4,0—4,5	—	La 0,6—1,2	—	—	—
HK31XA (США)	T6 T2	2,5—4	0,5—1	—	—	—	—	—	—
HZ32XA (США)	T5 T2	3	0,7	2,0—2,2	—	—	—	—	—
TZ6 (Англия)	T2	1,8	0,7	5,8	—	—	—	—	—
EK30A (США)	T6	—	0,2 min	0,3 min	—	3,0	—	—	
EZ33A (США)	T5	—	0,5 min	0,3 max	—	3,0	—	—	
EK41A (США)	T6	—	0,5 min	0,3 max	—	4,0	—	—	
ZRE1 (Англия)	T2	—	0,75	2,5	—	2,5—4	—	—	
MCZ (Англия)	T2	—	0,6	—	—	3	—	—	

Таблица 34 (окончание)

Сплав	Механические свойства при различных температурах, °С											
	20			200			250			300		
	σ_B, кг/мм²	$\sigma_{0,2}$, кг/мм²	δ, %	σ_B, кг/мм²	$\sigma_{0,2}$, кг/мм²	δ, %	σ_B, кг/мм²	$\sigma_{0,2}$, кг/мм²	δ, %	σ_B, кг/мм²	$\sigma_{0,2}$, кг/мм²	δ, %
МЛ5 (СССР)	23	12	2	14	5,5	15	11	—	—	8,5	—	17
МЛ7-1 (СССР)	16	7—10	4	12,5	6,0	16,1	10,0	5,5	18,9	7,9	4,2	14,2
МЛ10 (СССР)	20—25	12—15	2—5	17—19	10—11	8—10	13—15	10—11	12—15	11,0	—	20
МЛ11 (СССР)	12—15	7—9	2—4	12—14	7—8	10—15	12—17	7—14	15—20	10—12	4	20—25
МЛ9 (СССР)	20—26	14—14,5	2—4	—	—	—	16—18	12—13	5—9	12,5—13	9—10	15—25
ВМЛ3 (СССР)	21—23	—	3—6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HK31XA (США)	18—22 20,5	9—11 12	4—6 4	18 —	10 —	19 —	17 —	10 —	19 —	14 —	8 —	22 —
HZ32XA (США)	22,5 19—22	10,5 9—10	10 5—10	12,5	7	33	10	6	39	8 7,6	5,5 4,7	38 45
TZ6 (Англия)	27—30	15—17,5	5—16	—	—	—	—	—	—	—	—	—
EK30A (США)	16	11	3	14	10	18	—	—	—	8	5	56
EZ33A (США)	16	11	2	14,5	7	21	12,6	7	38	8	5,5	50
EK41A (США)	17,5	12,5	3	14,7	11,2	13	13,3	9,1	22	9,1	6,3	52
ZRE1 (Англия)	17	8,7	5	13,2	6,3	29,5	11	6,1	41,5	—	—	—
MCZ (Англия)	14—16,5	8—9,4	3,6	14,2	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. 1. Для магниевых и алюминиевых сплавов приняты следующие стандартные обозначения термической обработки: Т2 — отжиг (стабилизация); Т4 — закалка; Т5 — закалка и кратковременное искусственное старение; Т6 — закалка и длительное искусственное старение; Т7 — закалка и стабилизация; Т8 — закалка и отпуск. 2. Для магниевых и алюминиевых сплавов в табл. 34 и последующих таблицах указано содержание легирующих элементов. Содержание магния (соответственно алюминия) дополняет сумму до 100%.

примерно одинаков. К недостаткам сплава МЛ10 следует отнести пониженную жидкотекучесть по сравнению со сплавом МЛ5. При повышенных температурах сплавы МЛ9 и ВМЛ3 по пределу текучести превосходят все магниевые литейные сплавы. Сплавы обладают хорошими коррозионными

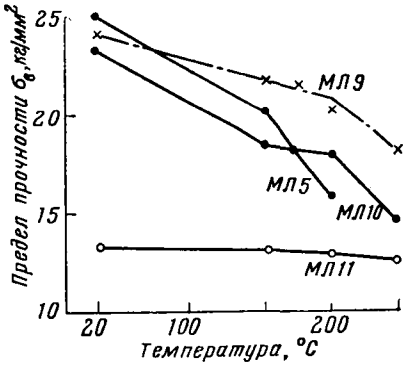


Рис. 113. Прочность литейных магниевых сплавов при различных температурах

свойствами, хорошо свариваются аргоно-дуговой сваркой, имеют удовлетворительные литейные свойства и обладают исключительно высокой герметичностью и плотностью. Сплав МЛ9 рекомендуется применять в термически обработанном состоянии в качестве материала для литых среднена-груженных деталей, работающих при температурах до 250°, а также для изделий, испытывающих кратковременный нагрев до температуры не более 375° [62].

Таким образом, рассмотрение свойств сплавов системы магний — неодим — цирконий показывает, что они могут представить большой промышленный интерес как легкие конструкционные материалы, обладающие хорошим комплексом механических свойств при комнатной и повышенной температурах.

Деформируемые магниевые сплавы

В настоящее время широким фронтом развернуты работы по систематическому исследованию легирования деформируемых магниевых сплавов РЗМ и рассеянными металлами.

Основными деформируемыми сплавами, которые применяются в настоящее время, являются сплавы системы Mg — Mn — Ce. Эти сплавы отличаются высоким сопротивлением коррозии, удовлетворительно свариваются аргоно-дуговой сваркой и имеют высокие механические свойства при комнатной и повышенных температурах.

Химический состав и основные механические свойства магниевых сплавов с добавками церия приведены в табл. 38 [63].

Сплав МА8 используется в виде листов, листовых полуфабрикатов, прессованных профилей, требующих высокой коррозионной стойкости и хорошей свариваемости. Рабочая температура сплава — 200—250°.

Сплав ВМ17 употребляется для штампованных и прессованных полуфабрикатов, длительно работающих при температурах 200—250°.

Для более высоких температур (250—300°) при кратковременной нагрузке применяется сплав МА11, из которого изготавливают прессованные и штампованные детали и листовые полуфабрикаты. При 250° он может использоваться длительное время. Сплав не склонен к коррозии под напряжением, однако, его общая коррозионная стойкость несколько ниже, чем у сплава МА8 [64].

Таблица 35

Химический состав и механические свойства деформируемых сплавов системы Mg — Ce — Mn — Ni при температурах 20 — 250° [65]

Химический состав, %			Механические свойства при различных температурах, °С							
			20		150		200		250	
Ce	Mn	Ni	σ_B, кг/мм²	δ, %	σ_B, кг/мм²	δ, %	σ_B, кг/мм²	δ, %	σ_B, кг/мм²	δ, %
2,67	1,7	0,13	24,3	7,3—9,0	17,3—22,3	13,5—19,5	17,3—17,5	23,7—24,7	17,4—17,9	12,7—20,6
2,89	1,82	0,18	23,0—24,3	6,7—8,0	17,9—20,0	14,8—17,3	17,3—17,8	17,3—20,4	17,4—18,1	17,5—20,0
3,1	1,85	0,25	23,5—24,6	6,6—9,2	18,2—18,4	12,5—14,8	17,4—17,6	17,0—19,7	17,2—18,2	17,6—22,0
3,12	1,9	0,4	23,5—24,6	6,6—9,2	18,3—19,1	9,5—15,9	17,4—17,7	20,0—21,9	16,9—17,3	15,9—22,0

Эти сплавы содержат 3—6% цинка и 0,5—0,9% циркония. Предел прочности σ_B таких сплавов при добавке редкоземельных металлов достигает 38—40 *кг/мм²*, а удлинение — 6—8%.

На рис. 114 представлены механические свойства сплавов системы магний — марганец — редкоземельные металлы при температурах 20—250° в прессованном и термообработанном состоянии [65].

В прессованном состоянии добавка лантана обеспечивает наибольшее повышение прочности при комнатной температуре. Однако при высоких

Таблица 36

Влияние добавок неодима и лантана на длительную прочность магниевых сплавов [67]

Химический состав, %				Длительная прочность за 100 час при температуре °С, кг/мм²		Предел ползучести (кг/мм²) при температуре, °С			
						$\sigma_{0,2/30}$	$\sigma_{0,2/100}$	$\sigma_{0,2/30}$	$\sigma_{0,2/100}$
Mn	Ce	Nd	La	200	250	200		250	
1,55	—	1,71	—	10,5/11,0	5,0/5,5	5,0/6,0	4,5/5,0	2,5/3,0	2,0/2,5
1,6	0,28	—	—	8,0/—	3,5/—	—/—	3,5/—	—/—	1,5/—
1,45	—	2,62	—	11,0/12,0	5,0/6,0	5,0/6,0	4,5/5,0	2,5/3,0	2,0/2,5
2,21	0,52	4,0	—	—/—	4,0/5,0	—/—	—/—	—/—	—/—
1,71	0,5	—	1,65	—/—	2,0/—	—/—	—/—	—/—	—/—

Примечание. В числителе указаны свойства прессованного сплава; в знаменателе свойства сплава после закалки с температуры 520° и 10 часов старения при температуре 200°.

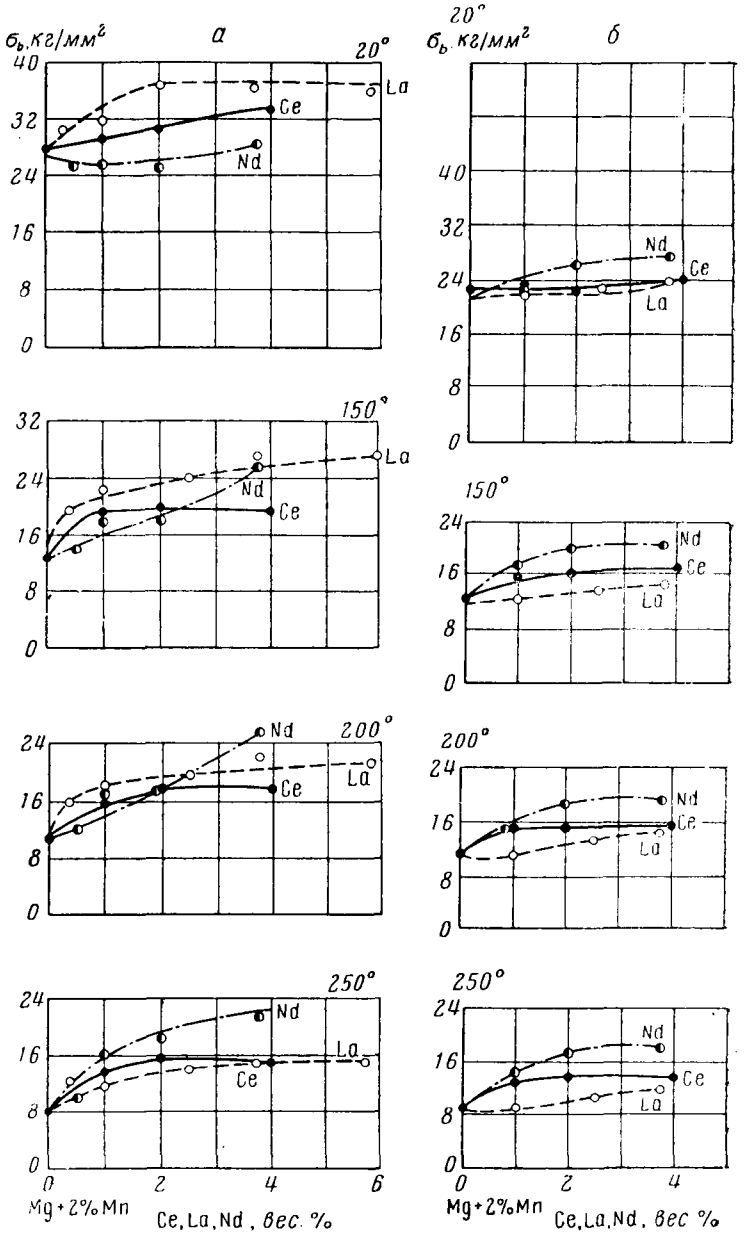


Рис. 114. Механические свойства прутков диаметром 10 *мм* из сплавов системы Mg — Mn — РЗМ при 20—250° в состояниях:

а — прессованном; *б* — термообработанном

температурах более эффективным оказывается неодим. Этот эффект более выражен у сплавов в термообработанном состоянии [66].

Кроме стандартных марок сплавов, составы которых приведены в табл. 38, в настоящее время разработан целый ряд магниевых сплавов с добавками редкоземельных металлов. Среди этих сплавов следует указать сплавы системы Mg — Mn — мишметалл с небольшим количеством никеля (табл. 35) и сплавы системы Mg — Mn с лантаном (0,3—0,6%) и неодимом (1,5—5,0%).

Таблица 37

Влияние добавок Nd и La на механические свойства сплавов Mg — Zn — Zr (65)

Химический состав, %							Состояние	Механические свойства при различной температуре, °С									
								20		150		200			250		
Ni	La	Mn	Zr	Zn	Ce	Nd		σ_B, кг/мм²	δ, %	σ_B, кг/мм²	δ, %	σ_B, кг/мм²	δ, %	σ_{100}, кг/мм²	σ_B, кг/мм²	δ, %	σ_{100}, кг/мм²
		2,0				2—4	T6	25—27	17—22	19—20	24—27	18—19	25—28	10—12	16—18	25—28	5,5—6,5
			0,5	3,6		1,3	T5	36—38	7—10	25—27	13—19	23—26	13—19	8—8,5	16—17	35—40	3,0—3,5
			0,5	5,5		1,3	T5	38—40	5—6	25—26	9—12	22—25	14—15	5—6	15—17	25—30	—
	2,0		0,6	5,9			T5	35—39	6—12	26—28	13—18	23—25	19—21	—	15—18	22—38	—
0,25		1,85			3,1			23—24	7—8	18—20	15—17	17—18	17—20	14—15	17—18	17—20	7—7,5
		1,83			3,24			23—25	6—7	17—18	17—18	16—17	20	8—9	14—15	25—27	3,5—4,0
			0,39	5,08			T5	33—36	11—15	20	20—29	14,5—15,0	55—59	2—3	10—11	58—62	—

Таблица 38

Химический состав и минимальные механические свойства деформируемых магниевых сплавов при комнатной и повышенной температурах [62 — 64]

Сплав	Полуфабрикат	Термообработка	Химический состав, в %							Механические свойства при температуре, °С											
										20			200			250			300		
			Th	Mn	Zr	Zn	Ce	Al	Ca	σ_B, кг/мм²	$\sigma_{0,2}$ кг/мм²	δ, %	σ_B, кг/мм²	$\sigma_{0,2}$ кг/мм²	δ, %	σ_B, кг/мм²	$\sigma_{0,2}$, кг/мм²	δ, %	σ_B, кг/мм²	$\sigma_{0,2}$, кг/мм²	δ, %
МА8 (СССР) . . .	Прутки	—	—	1,5—2,5	—	—	0,15—0,35	—	—	23	15	16	12	8,5	31	10	6,5	33	—	—	—
МА9 (СССР) . . .	»	—	—	1,5	—	—	—	0,5	0,3	30	28	12	17	13,5	22	14	9	35	—	—	—
ВМ17 (СССР) . .	»	—	—	1,4—2,2	—	—	2,5—3,5	—	—	23	18	5—10	16	—	22	12	12	—	9	—	50
МА11 (СССР) . .	Прутки, листы	—	—	1,5—2,5	Nd 2,5—4,0	Ni 0,1—0,25	—	—	—	25—26	13—16	7—10	—	—	—	12—18	9—12	15—25	14—16	8—10	9—25
НМ21ХА (США)	Листы, плиты	Т8	1,5—2,5	0,35	—	—	—	—	—	23,8	17,5	10	12,6	11,9	30	11,2	10,5	25	9,8	8,4	15
НМ31ХА (США)	Прутки, профили	Т8	2,5—4,0	1,2	—	—	—	—	—	29,6	23,3	10	17,5	—	—	15,5	—	—	12,5	—	—
НК31ХА (США)	Листы	Т5	2,5—4,0	—	0,4—1,0	—	—	—	—	25,9	20,3	8	18,2	16,1	20	14	11,9	19	9,1	4,9	70
Н62А (США) . .	Полосы, плиты	Т5	2,2	—	0,5—1	5,2—6,2	—	—	—	28,1	18,2	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—

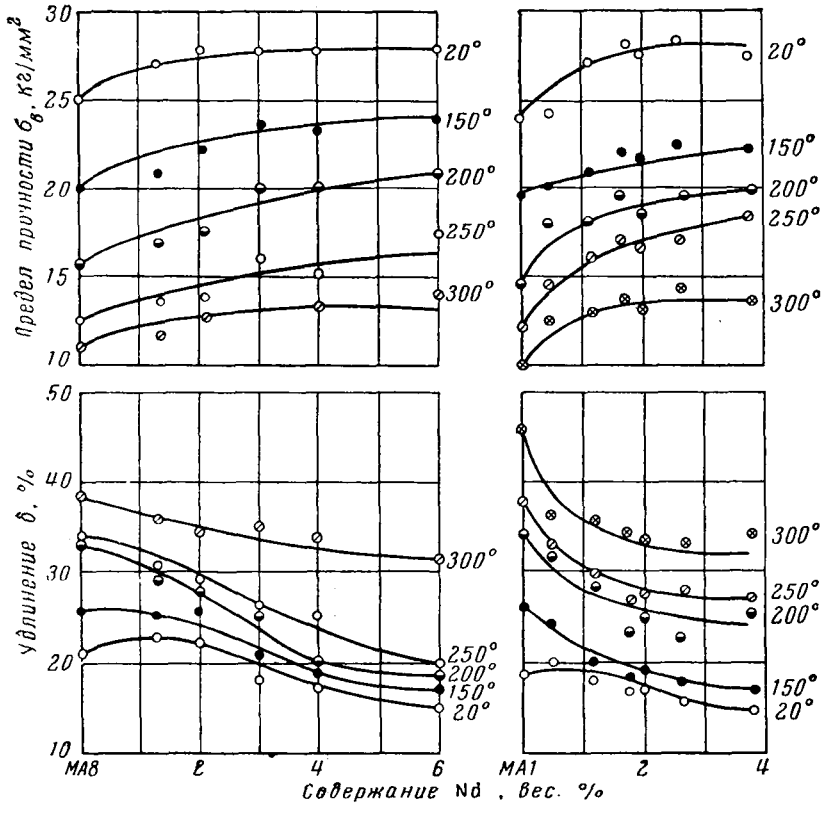


Рис. 115. Влияние неодима на механические свойства термообработанных прутков сплава МА1 и МА8

Повышение механических свойств наблюдается также при добавке La или Nd (1,0—5,0%) в сплавы системы Mg — Zn — Zr.

Редкоземельные металлы улучшают свойства стандартных магниевых деформируемых сплавов МА1 и МА8 (табл. 36) [66—67]. Наилучшей добавкой оказался неодим, который улучшает механические свойства стандартных сплавов МА1 и МА8 как при комнатной, так и при повышенной температуре (рис. 115). Благоприятное влияние оказывают добавки неодима и на предел длительной прочности сплавов МА1 и МА8 (табл. 37).

Лантан повышает свойства сплава МА8 при комнатной температуре в большей степени, чем неодим, однако при повышенных температурах (200—300°) свойства сплава МА8 с неодимом выше, чем с добавкой лантана.

В табл. 38 приведены химический состав и минимальные механические свойства деформируемых магниевых сплавов, применяемых в США и СССР.

Теплопрочные магниевые сплавы

Почти все теплопрочные литейные и деформируемые магниевые сплавы содержат в своем составе торий или редкоземельные металлы.

Именно в теплопрочных сплавах наиболее заметно влияние добавок редкоземельных металлов.

Обычные магниевые сплавы сильно разупрочняются уже при 150°. Легирование торием или редкоземельными металлами позволяет повысить рабочую температуру магниевых сплавов до 250—300°.

Основные характеристики теплопрочных литейных и деформируемых магниевых сплавов приведены в табл. 34 и 38 соответственно [63].

Интересно отметить, что РЗМ даже цериевой подгруппы оказывают неодинаковое влияние на механические свойства сплавов при повышенной и комнатной температурах. Упрочнение магниевых сплавов при добавке РЗМ возрастает в ряду от La к Nd [34].

В ряде работ имеются указания, что лучшие результаты следует ожидать при добавке иттрия.

Одним из объяснений подобного неодинакового влияния ряда РЗМ следует считать различную растворимость La, Ce, Pr и Nd в магнии.

Алюминиевые сплавы

Вопросы легирования алюминия редкоземельными металлами и иттрием менее разработаны, чем для магния. Однако однотипность в строении соответствующих диаграмм состояния дает основание предполагать, что за счет легирования РЗМ в алюминиевых сплавах будет достигнут не меньший эффект, чем в сплавах на основе магния. В настоящее время построены диаграммы состояния алюминия с лантаном, церием, празеодимом, неодимом и иттрием [68—70]. На основании этих данных можно считать установленным, что РЗМ незначительно растворяются в алюминии при комнатной температуре. При повышении температуры растворимость РЗМ в алюминии повышается незначительно, что является неблагоприятным фактором для разработки упрочняемых термической обработкой сплавов на основе алюминия. Диаграммы характеризуются образованием эвтектики со стороны алюминия. При дальнейшем увеличении процентного содержания редкоземельного металла образуется ряд химических соединений, первое из которых, богатое алюминием, имеет формулу $MeAl_4$. Таким образом, изучение диаграммы состояния позволяет предполагать, что механизм воздействия РЗМ на деформируемые алюминиевые сплавы должен заключаться в упрочнении за счет легирования твердого раствора или за счет выделения более твердой, мелкодисперсной второй фазы. Кроме того, большая химическая активность РЗМ обеспечивает рафинирование алюминиевых сплавов.

Редкоземельные металлы улучшают электропроводность и теплопроводность алюминия и повышают его механические свойства [71—73].

Нами было исследовано взаимодействие алюминия с церием, лантаном, неодимом и иттрием (до 5% РЗМ) с целью выяснения влияния этих металлов на структуру и свойства алюминия при обычной и повышенной температурах.

Твердость чистого алюминия составляет 13 *кг/мм*^{2} и заметно растет с добавкой РЗМ (табл. 39). При содержании 2% РЗМ она увеличивается почти вдвое, а при 5% в некоторых сплавах, например для церия и иттрия, повышается почти в 3 раза.

Для выяснения влияния добавок РЗМ на теплопрочность алюминия исследовалось изменение механических свойств при растяжении сплавов алюминия с церием, лантаном, неодимом и иттрием при обычной температуре и при 200 и 300°. Для всех сплавов алюминия с увеличением добавок РЗМ наблюдается общая тенденция к увеличению их прочности и понижению пластичности. Установлено, что прочность алюминия с добавкой от 0,05 до 5% церия, лантана, неодима и иттрия растет более, чем в 2 раза (с 5,0 до 10,6 *кг/мм*^{2}) при весьма малом понижении пластичности. При повышенных температурах (200—300°) прочность сплавов, содержащих 3 и 5% легирующей добавки, остается довольно высокой — при 200° порядка 5 *кг/мм*^{2} и при 300° — 3—4 *кг/мм*^{2}. Пластичность этих сплавов при повышенных температурах меняется мало.

Таблица 39

Твердость сплавов алюминия с церием, лантаном, неодимом и иттрием

Содержание РЗМ, %	Твердость *HB*, *кг/мм²*			
	Сплав алюминия			
	с церием	с лантаном	с неодимом	с иттрием
0,2	18,5	15,0	16,0	19,5
0,5	20,0	17,0	20,6	24,0
1	22,0	17,6	22,0	25,0
2	28,0	24,0	24,0	25,5
3	29,0	27,0	25,5	30,0
5	36,0	31,0	30,0	36,0

Механические свойства сплавов Al — Ce и Al — Y приведены в табл. 40 и 41 (образцы для испытаний отливались в кокиль при температуре сплава 680—690°). Аналогичные данные были получены в сплавах Al — La и Al — Nd.

Таблица 40

Механические свойства сплавов алюминий — церий в литом состоянии при различных температурах

Содержание церия, %	Механические свойства при температуре, °С											
	20				200				300			
	σ_B, *кг/мм²*	$\sigma_{0,2}$, *кг/мм²*	δ, %	ψ, %	σ_B, *кг/мм²*	$\sigma_{0,2}$, *кг/мм²*	δ, %	ψ, %	σ_B, *кг/мм²*	$\sigma_{0,2}$, *кг/мм²*	δ, %	ψ, %
0,05	5,0	3,6	57,2	96,6	3,3	2,5	53,4	93,0	1,8	1,6	64,0	91,0
0,1	5,0	3,6	50,5	96,6	2,8	2,1	56,7	97,6	1,8	1,5	71,4	93,0
0,15	7,4	3,5	48,0	97,1	2,8	2,2	53,0	98,3	1,5	1,4	82,6	85,0
0,3	4,2	3,2	42,4	84,3	2,5	2,0	20,6	70,2	1,5	1,4	29,7	75,0
0,5	4,2	3,9	15,7	49,0	3,8	2,7	31,6	78,5	1,8	1,6	73,4	89,0
1,0	4,4	3,7	8,8	31,0	2,7	2,4	—	9,9	2,2	1,8	16,3	36,8
1,5	5,2	4,0	9,3	34,2	3,0	2,6	1,31	19,3	1,5	1,4	82,0	84,0
2,0	3,7	3,6	5,7	19,7	2,2	2,0	6,0	2,5	2,2	1,8	9,0	30,5
5,0	10,6	9,5	26,4	60,0	8,5	4,6	31,0	48,8	2,6	2,2	10,6	28,2

РЗМ (в основном мишметалл и церий) применяются при производстве литейных алюминиевых сплавов. Основное назначение легирования — измельчение структуры, повышение жидкотекучести и улучшение механических свойств, особенно при повышенных температурах. Недостаточная теплопрочность обычного силумина в первую очередь связана с низкой температурой плавления (577°) основной его структурной составляющей — эвтектики. В системах алюминий — РЗМ, как уже упоминалось, образуется по несколько соединений. Однако между алюминием и наиболее богатым им соединением взаимодействие происходит по эвтектическому типу аналогично системе алюминий — кремний. На рис. 116 в схематическом виде приведены наши экспериментальные данные об эвтектических температурах и составе эвтектических точек системы алюминий — РЗМ (лантан, церий, неодим и иттрий). Во всех случаях эвтектики

Таблица 41

Механические свойства сплавов алюминий—иттрий в литом состоянии при различных температурах

Содержание иттрия, %	Механические свойства при температуре, °С											
	20				200				300			
	σ_B, кг/мм²	$\sigma_{0,2}$, кг/мм²	δ, %	ψ, %	σ_B, кг/мм²	$\sigma_{0,2}$, кг/мм²	δ, %	ψ, %	σ_B, кг/мм²	$\sigma_{0,2}$, кг/мм²	δ, %	ψ, %
0,05	4,8	3,7	47,1	98,6	2,7	2,3	64,5	98,0	3,7	3,2	45,6	97,1
0,1	4,6	3,6	52,6	96,0	3,3	3,0	44,3	97,0	2,0	1,8	61,0	99,5
0,15	6,4	3,0	43,0	94,0	2,6	2,2	54,6	94,6	4,5	4,1	73,3	98,0
0,3	6,7	4,3	15,0	67,0	3,0	2,4	72,0	95,0	1,6	1,4	17,3	36,4
0,5	5,5	3,6	48,4	81,3	3,0	2,5	23,4	68,3	2,0	1,8	7,8	36,6
1,0	3,5	3,1	4,3	3,9	3,0	2,5	10,0	6,4	2,0	1,8	—	64
1,5	2,1	1,8	5,8	1,1	2,2	1,8	4,0	3,9	—	—	—	—
2,0	6,0	4,1	17,6	37,5	5,5	3,8	15,3	33,4	0,5	0,3	0	3,2
3,0	6,5	5,8	13,3	16,6	2,9	2,3	9,7	9,9	0,1	0,1	2,0	3,5
5,0	8,8	7,8	8,3	30,4	9,4	6,9	24,7	26,0	3,7	3,1	33,3	95,8

алюминий — РЗМ плавятся при значительно более высокой температуре, чем эвтектика в системе алюминий — кремний. Это дает возможность за счет замены в литейных алюминиевых сплавах эвтектики алюминий —

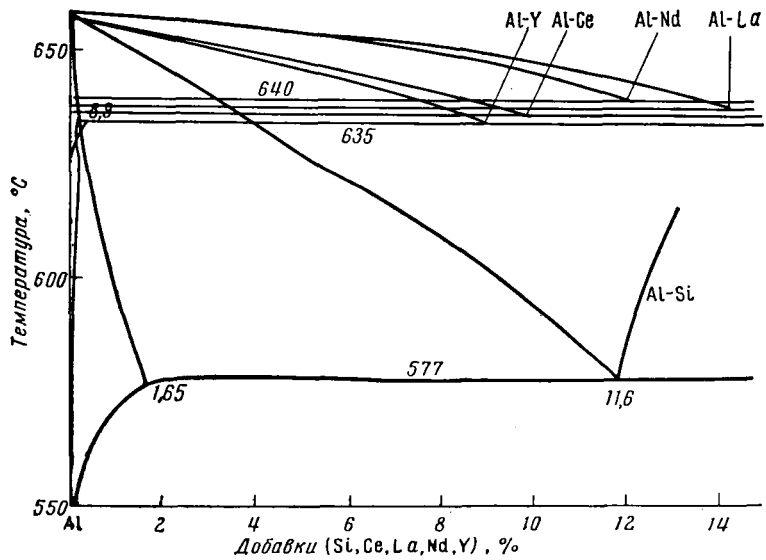


Рис. 116. Температуры плавления эвтектик в двойных системах алюминия с РЗМ, иттрием и кремнием.

кремний эвтектикой алюминий — РЗМ значительно увеличить теплопрочность сплавов.

Среди литейных алюминиевых сплавов уже сейчас за рубежом и в СССР стандартизирован целый ряд сплавов, имеющих в своем составе РЗМ, причем процент добавок колеблется в очень широком интервале

концентраций (от 0,05 до 11%). Небольшие добавки редкоземельных металлов (0,05—0,3%) применяются в сплавах систем Al — Cu — Si и Al — Mn. Примером таких сплавов являются сплавы АС7 и АС15 (Англия). Эти сплавы применяются для изготовления ответственных деталей авиационных двигателей.

Примером алюминиевого сплава с большим содержанием РЗМ является сплав SAM, также производящийся в Англии.

Химический состав алюминиевых сплавов АС7, АС15 и SAM (в %) [71]:

Сплав	Cu	Mg	Si	Fe	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti + Ce + Nb + Cr
АС7	0,8—2,0	0,5—0,2	0,75—2,8	0,25—1,4	0,8—1,75	0,1	0,05	0,04	0,05—0,30
АС15	1,3—3,0	0,5—1,7	2,0	0,8 —1,4	0,5—2,0	—	—	—	0,05—0,30
SAM	1,5	—	2	—	1,25	—	—	—	0,03 Cr; 0,02 Ti; 1,0 Mn; 11 — мишметалла

Сплав SAM применяется в качестве жаропрочного материала для изготовления деталей летательных аппаратов. Хотя этот сплав имеет незначительную прочность при комнатной температуре ($\sigma_B = 7—10,5$ *кг/мм*^{2}), он практически не разупрочняется до 360—420°.

В США для ряда деталей двигателей внутреннего сгорания применяются сплавы алюминия с церием (цералюмины), а также алюминиево-медные и алюминиево-кремниево-медные сплавы с добавками церия. Составы и области применения этих сплавов приведены в табл. 42 [4].

Применение церия обеспечивает повышение механических свойств и улучшение некоторых литейных характеристик (уменьшение пористости и трещинообразования). Механизм влияния церия основан главным образом на высокой рафинирующей способности и на значительном упрочнении твердого раствора на основе алюминия.

Таблица 42

Химический состав и области применения алюминиевых сплавов с церием [4]

Сплав	Химический состав, в %							Области применения
	Ce	Cu	Ni	Mg	Fe	Si	Al	
Цералюмин А, С, Д*	0,05—0,2	2	1—2	0,5—1,0	1—1,4	1—1,4	остальное	Для изготовления картеров, головок и блоков цилиндров двигателей внутреннего сгорания и других сложных нагруженных деталей
Цералюмин В	0,05—0,2	1—1,75	1—1,75	0,05—0,2	0,3—1,0	0,75—2,5	»	
Алюминиево-медный	0,3—0,35	4—12	—	—	—	—	»	Поршни двигателей внутреннего сгорания
Алюминиево-кремниево-медный	0,3—0,35	2	—	—	—	7,6	»	

* Цералюмины А, С, Д различаются по характеру термообработки.

В СССР еще в 1940 г. было изучено влияние небольших добавок мишметалла на Al — Cu (4—12% Cu) и Al — Si — Cu (до 20% Cu и 7% Si) сплавы. При введении РЗМ в количестве 0,3—0,35% в Al — Cu сплавы было достигнуто повышение прочности, твердости и пластичности сплава. При этом уменьшилось количество брака по трещинам и пористости [8]. Нами совместно с И. Ф. Колобневым и сотрудниками было изучено влияние некоторых добавок редких и редкоземельных металлов на свойства литейного алюминиевого сплава. К стандартному сплаву добавляли 0,3 и 1,0% Y; 0,2% Nd, а также сумму иттрия (0,3%) и молибдена (0,2%) и иттрия (0,3%) и ниобия (0,2%).

Механические свойства изученных сплавов при комнатной и повышенной температурах приведены в табл. 43.

Таблица 43

Влияние добавок иттрия, неодима, ниобия и молибдена на механические свойства литейного алюминиевого сплава при различных температурах

Содержание РЗМ, %				Механические свойства при температуре, °С							
				20		300		350		400	
Y	Nd	Nb	Mo	σ_B, кг/мм²	δ, %	σ_B, кг/мм²	δ, %	σ_B, кг/мм²	δ, %	σ_B, кг/мм²	δ, %
Исходный сплав				18	6,9	5,6	20,3	5,5	24,0	3,5	25,2
0,3	—	—	—	19,1	8,4	7,0	18,2	5,5	26,5	3,3	30,4
1,0	—	—	—	17,6	7,4	11,8	23,3	10,0	27,8	5,5	35,1
—	0,2	—	—	17,7	8,4	7,8	14,8	5,0	25,8	4,5	27,6
0,3	—	0,2	—	18,4	8,4	8,6	18,1	6,4	22,2	4,5	27,2
0,3	—	—	0,2	20,6	7,0	8,3	22,8	6,3	25,2	5,1	26,8

Добавка 0,3% Y повышает предел прочности при 20 и 300°. Добавка 0,2% неодима хотя не оказывает влияния на прочность при комнатной температуре, но значительно стабилизирует прочность при повышении температуры. Изучение микроструктуры сплавов показало, что такое влияние иттрия и неодима можно, по-видимому, объяснить за счет модифицирующего действия этих добавок. Следует иметь в виду, что этот сплав является многофазным и поэтому трудно однозначно определить механизм влияния таких малых добавок. Не вызывает сомнения резкое измельчение основы сплава и фазовых составляющих при введении РЗМ.

Наибольший эффект при высоких температурах был получен при введении в сплав 1% иттрия. При 300 и 350° свойства в 2 раза, а при 400° — в 1,5 раза выше, чем у сплава без добавок при соответствующих температурах.

Из суммарных добавок наиболее сильное влияние при комнатной и при повышенных температурах оказала добавка молибдена и иттрия (0,2 и 0,3% соответственно).

По влиянию РЗМ на деформируемые алюминиевые сплавы данных пока еще очень мало. Нами проведено изучение влияния добавок иттрия (до 5,0%) на механические свойства сплава Д16 (Cu = 3,8—4,9%; Mg = = 1,2—1,8%; Mn = 0,3—0,9%) при повышенных температурах. Добавка иттрия снижает твердость и прочность и повышает пластичность сплавов при 20, 300 и 400°. Явление разупрочнения сплава Д16 связано, по-видимому, с тем, что иттрий способствует распаду твердого раствора и коалесценции фазы S (Al_2CuMg) — основной упрочняющей фазы этого сплава.

Следует сказать, что легирование РЗМ деформируемых алюминиевых сплавов сопряжено с определенными трудностями, ввиду довольно сложного фазового состава этих сплавов. Поэтому для получения положитель-

ных результатов необходимо проведение дальнейших экспериментов. Кроме того, необходимо тщательное изучение взаимодействия РЗМ с основными фазовыми составляющими деформируемых алюминиевых сплавов.

Кроме данных, приведенных выше, имеются указания, что добавка 0,5% Ce оказывает благоприятное влияние на алюминиево-магниевые сплавы, улучшая их коррозионную стойкость [74], но эти сплавы изучены еще явно недостаточно для того, чтобы сделать определенные выводы.

Медные сплавы

Систематическое исследование влияния РЗМ на свойства меди и ее сплавов еще только начинается. РЗМ улучшают тепло- и электропроводность меди, что имеет большое практическое значение. Кроме того, применение РЗМ позволяет резко улучшить обрабатываемость давлением меди и ее сплавов путем перевода вредных примесей свинца и висмута из формы легкоплавких эвтектик в форму тугоплавких соединений.

Интересные результаты были получены [75] при добавке церия к латуни. Добавка 0,1% церия переводит при 750° латунь марки ЛС 59-1 в сверхпластичное состояние (относительное удлинение при растяжении в отожженном состоянии после прокатки составляет свыше 150%), в силу чего значительно улучшаются ее технологические свойства. Этот эффект, по-видимому, связан с влиянием церия на смещение границы между α- и β-областями в системе Cu — Zn.

Однако при проверке в производственных условиях по принятой для латуней технологии сплавы с церием отличались сильным газовыделением при кристаллизации за счет ввода мишметалла и повышенным браком по пузырям. Необходима отработка режима введения церия и кор-

Таблица 44

Химический состав и механические свойства медных сплавов

Химический состав, %						Механические свойства			
						при 800°		при 20°	
Zn	Pb	Bi	Ce	Zr	Li	σ_B, кг/мм²	δ, %	σ_B, кг/мм²	δ, %
—	—	—	—	—	—	2,2	28	22—24,5	48—49
—	—	—	—	—	—	2,6	76	—	—
—	0,3	—	—	—	—	1,5	4	23,0	46
—	0,3	—	0,1	—	—	1,3	9	23,3	48
—	0,3	—	0,2	—	—	1,7	18	24,2	46
—	0,3	—	0,3	—	—	2,5	35	24,3	43
—	—	0,05	—	—	—	1,6	8	10	3
—	—	0,05	0,2	—	—	3,1	94	23,0	46
32	—	—	—	—	—	2,6	60	32,0	45
32	0,05	—	—	—	—	1,2	20	30	52
32	0,05	—	—	0,05	—	1,8	104	32,3	52
32	0,05	—	—	0,1	—	1,8	65	36,2	54
32	0,05	—	0,05	—	—	1,6	48	32,0	58
32	0,05	—	0,1	—	—	1,3	58	31	51
32	—	0,05	—	—	—	1,6	15	9,0	12
32	—	0,05	—	—	0,05	1,3	90	32	60
32	—	0,05	—	—	0,01	1,5	48	35	55

ректировка технологии кристаллизации и прокатки слитков, что в настоящее время производится нами совместно с Балхашским медеплавильным комбинатом и Институтом металлургии АН КазССР.

По данным М. В. Мальцева [76, 77], мишметалл исключает вредное влияние свинца и висмута в медных сплавах. Добавка мишметалла в количестве 0,3% улучшает механические свойства меди, содержащей свинец и висмут (табл. 44) [78]. В производстве медных сплавов большое значение начинают приобретать комплексные лигатуры никеля, железа, кремния, марганца и других металлов с РЗМ.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВАХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Производство жаропрочных сплавов становится важным потребителем редких и, в частности, редкоземельных металлов.

Некоторые РЗМ могут быть использованы не только в виде добавок и легирующих элементов, но и как основа жаропрочных сплавов.

В виде небольших добавок и в качестве легирующих компонентов РЗМ уже находят широкое применение, тогда как работы по изысканию жаропрочных сплавов на их основе только начинают развиваться. Кроме жаропрочных сталей и теплопрочных магниевых сплавов, РЗМ применяются в сплавах на основе кобальта, никеля, хрома, титана, ванадия, молибдена, ниобия и некоторых других тугоплавких металлов, служащих основой жаропрочных материалов.

Из вышеперечисленных металлов наиболее полно изучены сплавы на основе кобальта, хрома и титана. По сплавам ванадия, ниобия, молибдена, вольфрама и других металлов данных в настоящее время недостаточно. Накопление таких экспериментальных данных и их анализ с физико-химической точки зрения принадлежит к первоочередным направлениям исследовательских работ.

РЗМ вводятся в жаропрочные сплавы с целью повышения рабочих характеристик (длительная прочность, температурный режим службы и т. д.) и для улучшения деформируемости.

Действие РЗМ на жаропрочные сплавы разнообразно. Кроме раскисляющего, дегазирующего и рафинирующего действия в данном случае важную роль играет упрочнение за счет легирования твердого раствора и изменение механизма пластической деформации основы сплава. Существенным также является повышение температуры начала рекристаллизации и повышение жаростойкости за счет улучшения структуры поверхностной окисной пленки металла [16].

Иттрий и тугоплавкие РЗМ сами по себе могут являться основой жаропрочных сплавов с особыми физическими свойствами для сравнительно малогабаритных деталей.

Известно, что наиболее важными металлами для современных жаропрочных сплавов являются тугоплавкие переходные металлы IVA—VIIIA подгрупп периодической системы. Хотя экспериментальные данные по свойствам сплавов этих элементов с РЗМ недостаточны, в настоящее время можно подметить некоторые характерные черты механизма влияния РЗМ на тугоплавкие металлы. Большую помощь в данном случае оказывает знание фазовых диаграмм состояния. Как уже отмечалось в главе II, характерными чертами диаграмм состояния РЗМ с металлами IVA—VIIIA подгрупп является малая растворимость компонентов друг в друге и отсутствие химических соединений (за исключением марганца, для которого известно соединение с гадолинием). Кроме того, для металлов VA подгруппы — ванадия, ниобия и тантала — установлена большая область несмешиваемости в жидком виде.

Фазовые диаграммы состояния РЗМ с металлами восьмой группы (под-

группа железа) характеризуются полной смешиваемостью в жидком состоянии, малой областью твердых растворов и образованием ряда химических соединений.

Рассмотрим влияние РЗМ для каждой в отдельности группы периодической системы элементов. Мы будем рассматривать только подгруппы IVA, VA, VIA и VIII, так как в группе VIIA марганец не является основой жаропрочных сплавов, технеций — искусственно полученный радиоактивный элемент, а данных по сплавам рения с РЗМ слишком мало. Кроме того, не рассматриваются сплавы на основе трансурановых элементов — тория, протактиния и урана.

Сплавы титана, циркония и гафния

Наиболее полно в этой подгруппе изучены сплавы РЗМ и иттрия с титаном [79, 80]. По остальным металлам данных по свойствам сплавов в литературе нет.

Все металлы IVA подгруппы являются полиморфными. На основании рассмотрения фазовых диаграмм РЗМ с титаном следует считать, что механизм влияния РЗМ основан главным образом на упрочняющем и модифицирующем действии.

Большой интерес представляет микролегирование титановых сплавов, так как положительный эффект был получен от микродобавок церия (0,001—0,01%).

Исследование диаграмм состояния и свойств сплавов титана с редкоземельными металлами, проведенное в лаборатории сплавов редких металлов ИМЕТ им. А. А. Байкова [79, 81—83], показало, что лантан, церий, неодим, гадолиний, скандий и иттрий являются по отношению к титану α-стабилизаторами и дают с ним диаграммы перитектоидного типа. В твердом титане РЗМ (лантан, церий, неодим, иттрий и скандий) растворимы в количестве порядка одного процента, причем растворимость зависит от величины их атомного диаметра. Минимальная растворимость наблюдается у церия (0,4% ат.), максимальная — у скандия (2,1% ат.) при 600°. Исследование влияния РЗМ, иттрия и скандия на механические свойства титана показало, что из трех наиболее доступных РЗМ цериевой подгруппы — лантана, церия и неодима — наибольшее влияние на прочность титана при комнатной температуре оказывает неодим. Если добавка церия повышает предел прочности модидного титана с 32 до 38—40 *кг/мм*^{2}, то примерно такое же количество неодима повышает предел прочности до 48—50 *кг/мм*^{2}. Неодим также заметно повышает прочность титана при повышенных температурах.

Изучение механических свойств сплавов титана с РЗМ показало, что наибольшее влияние на прочность титана при повышенных температурах оказывают РЗМ с четными номерами, что было впервые отмечено Е. М. Савицким для сплавов магния с РЗМ [34]. Добавки РЗМ оказывают модифицирующее влияние на структуру титана и титановых сплавов. Легирование титана РЗМ в области твердых растворов вызывает заметное увеличение твердости и прочности титана.

При изучении титановых углов тройных систем Ti — Al — La и Ti — Al — Ce было установлено, что увеличение содержания алюминия в титане уменьшает в нем растворимость лантана и церия.

Большой интерес представляет использование РЗМ в титановых сплавах, которые находят все большее применение в промышленности в качестве конструкционного материала. РЗМ являются хорошими модификаторами промышленных титановых сплавов ВТ3-1 и ВТ5-1 (5% Al, 3% Cr, остальное Ti) и в небольших количествах оказывают положительное влияние на механические свойства при высоких температурах [79]. Институтом металлургии им. А. А. Байкова совместно с проф. В. А. Ливановым проведено исследование влияния церия на титановый сплав ВТ3-1, которое

показало, что микродобавки в количестве 0,001% повышают прочность сплава при температурах 500, 550 и 600° [79]. При 500° предел прочности при добавке 0,001% Се повышался с 55 до 65 *кг/мм*². При добавке 0,01% Се предел прочности повышается еще больше (до 70 *кг/мм*²). Вместе с пределом прочности повышается и предел текучести. Однако дальнейшее увеличение содержания церия в сплаве оказалось неэффективным. Интересно отметить, что микродобавки церия, увеличивая прочность при повышенных температурах, не снижают при этом пластических характеристик сплава, однако, в случае мишметалла (0,2%) увеличение прочности сопровождается резким снижением пластичности.

Микродобавки окиси церия (Ce_2O_3) также увеличивают прочность титана при повышенных температурах на 20—30%, но при этом наблюдается падение пластических свойств. Упрочняющее действие дисперсных включений окиси церия (Ce_2O_3) объясняется, по-видимому, тем, что окись церия, имея высокую температуру плавления (2400°) и высокую твердость (6 по Моосу), блокирует пластические сдвиги. Интересны в этой связи опыты Гранта (США) по влиянию церия на длительную жаропрочность титана при температурах от 500 до 650°. Сплавы, представляющие собой твердые растворы церия в титане (0,2 и 0,7% Се) прокатывались на тонкие пластины и подвергались внутреннему окислению, в результате которого церий выделялся из твердого раствора в виде тугоплавкого окисла, служившего упрочняющей фазой.

Испытания сплавов ВТ3-1 с добавками церия (0,001 и 0,1%), мишметалла (0,2%) и окиси церия (0,1%) на длительную прочность при температуре 500° и $\sigma = 40$ *кг/мм*² показали, что эти добавки в несколько раз увеличивают время до разрушения.

Добавка церия (0,1%) к сплаву ВТ5-1 повысила кратковременную прочность сплава при температуре 550° с 47 *кг/мм*² до 55 *кг/мм*². Существенного влияния на пластичность при повышенной температуре не было обнаружено. Интересно отметить, что как и для большинства сталей, редкоземельные металлы не оказывают заметного влияния на изменение механических свойств сплавов титана при комнатной температуре.

Свойства сплавов циркония и гафния с РЗМ пока не изучены, но механизм влияния будет, по-видимому, аналогичен сплавам титана.

Сплавы ванадия, ниобия и тантала

Металлы этой подгруппы обладают объемноцентрированной кубической решеткой (К8). Общим для них является низкая чувствительность к примесям внедрения по сравнению с тугоплавкими металлами VIA подгруппы. Эти металлы в чистом виде нехладноломки, т. е. не имеют температуры перехода из хрупкого в пластичное состояние. Однако присутствие кислорода все же значительно затрудняет холодную деформацию ниобия, ванадия и тантала.

Главное направление применения РЗМ к металлам этой подгруппы состоит в их рафинировании от кислорода. Процесс рафинировки от кислорода должен проводиться в жидкой ванне, причем обязательно необходима выдержка для всплывания окислов. Уже сейчас в литературе имеются достоверные данные о положительном влиянии добавок РЗМ на пластичность ниобия и ванадия технической чистоты.

В ниобии РЗМ мало растворимы, но являются для него хорошими раскислителями. При оценке влияния церия на деформируемость ниобия нами было установлено, что добавка церия и лантана (0,3—0,5%) повышает пластичность ниобия обычной чистоты и позволяет при комнатной температуре получать из него ленты (обжатие до 80%) без промежуточных отжигов и предварительной обработки на мелкое зерно [84]. Учиты-

вая, что растворимость церия в твердом ниобии не превышает 0,05%, становится ясным, что влияние церия на пластичность ниобия объяс ется механизмом раскисления.

С ванадием редкоземельные металлы и иттрий образуют такие же диаграммы состояния, как и с ниобием, т. е. практически не раствор ются в твердом и жидком состояниях.

В отличие от хрома иттрий (и, по-видимому, РЗМ) не оказывая влияния на жаростойкость ванадия, но является эффективным для повышения пластичности ванадия при комнатной температуре. Твердость надия сильно понижается даже при небольших добавках иттрия. Твердость по Виккерсу, равная 261 *кг/мм*^{2} для чистого ванадия, падает до 150 *кг/мм*^{2} для сплава ванадия с 1% иттрия.

В области существования двух жидких слоев иттрий действует в качестве очистителя для жидкого ванадия. Жидкий иттрий кислород (и азот) из ванадия и образующаяся окись иттрия подн к поверхности слитка, очищая ванадий от вредного кислорода. сплавов, содержащие от 97 до 100% ванадия, были подвергнуты п ванию и прокатке в холодном состоянии [2]. По мере увеличения пр тного содержания иттрия соответственно увеличивается пластичнс

Нелегированный ванадий сильно растрескивается при деформации так же, как и сплавы, содержащие от 0,1% до 0,4% иттрия. Однако при добавке иттрия от 0,5 до 2,0% сплавы были прокатаны до тонкой ленты с небольшими трещинами по краям. Сплав, содержащий 99% ванадия, был прокатан до фольги толщиной 0,18 *мм*, которая показала хорошую пластичность при изгибе. Таким образом, наличие в системе иттрий — ванадий области существования двух жидкостей является чрезвычайно благоприятным для получения чистого ванадия путем рафинировки от примесей действием иттрия. По данным нашей лаборатории аналогичное иттрию раскисляющее действие на ванадий оказывает церий.

Сплавы хрома, молибдена и вольфрама

Хотя все металлы этой подгруппы, кроме урана, имеют объемноцентрированную решетку К8, они резко отличаются в своем поведении при деформации от металлов VA подгруппы. Металлы VA подгруппы нехладноломки, а металлы VIA подгруппы — хром, молибден и вольфрам — хладноломки.

Температура перехода хладноломких металлов в хрупкое состояние связана со степенью чистоты металла от примесей внедрения; чем чище металл, тем ниже температура перехода.

Общим признаком металлов VIA подгруппы является, таким образом, большая чувствительность к примесям внедрения.

Разница в поведении указанных металлов VA и VIA подгрупп, по-видимому, объясняется тем обстоятельством, что растворимость элементов, образующих твердые растворы внедрения в ванадии, ниобии и тантале, значительно больше, чем в хроме, молибдене и вольфраме (табл. 45).

В силу очень малой растворимости в твердых металлах VIA подгруппы углерод, кислород, азот и водород уже в очень малых количествах присутствуют в форме карбидов, окислов, нитридов и гидридов, которые и вызывают хладноломкость этих металлов. Особенно вредно распределение этих неметаллических соединений в виде пленок или оболочек по границам зерен металла. Важно подчеркнуть, что для каждого тугоплавкого металла, по-видимому, существует своя особенно вредная для пластичности неметаллическая примесь (например, азот в хроме), которая для другого металла будет менее вредной. Однако этот вопрос с количественной стороны мало исследован, хотя и является первоочередным.

РЗМ и иттрий в силу своей большой химической активности эффектив-

Таблица 45

Растворимость углерода, кислорода, азота и водорода в твердых тугоплавких металлах [16]

	Растворимость, %			
	C	O	N	H
. . .	<0,200 вес.	<0,2500 вес.	<1,00 вес.	42 ат.
. . .	0,020 ат.	1,4000 ат.	4,80 ат.	10 ат.
. .	3,000 вес.	1,9000 вес. при 1527°	4,00 ат. при 1000°	—
	—	0,1000 ат. при 1350°	<0,005 вес.	—
Молибден . .	025 вес.	<0,0020 вес.	<0,001 вес.	—
Вольфрам	),200 ат.	<0,0016 ат.	$0,17 \cdot 10^{-4}$ вес. при 1200°	Ничтожная

но удаляют вредные меси внедрения из хрома, молибдена и вольфрама, резко снижая тем самым температуру перехода из пластичного в хрупкое состояние. Положительный эффект такого влияния установлен на хроме и его сплавах, а также на молибдене.

По сплавам вольфрама пока имеются лишь отдельные сведения о повышении пластичности за счет добавки церия [85].

РЗМ и иттрий незначительно растворяются в твердом хроме и предельная растворимость имеет следующее значение (в %) [2]:

Лантан	<0,12	Диспрозий	~0,20
Церий	≪0,34	Гольмий	~0,22
Празеодим	≪0,37	Европий	~0,33
Неодим	<0,30	Тулий	<0,33
Самарий	Нет	Иттербий	Нет
Гадолиний	≪0,25	Лютеций	≪0,37
Тербий	≪0,39	Иттрий	<0,10

Абсолютные значения растворимости требуют уточнения.

Исследование диаграммы состояния хрома с лантаном, церием и иттрием показало [86—89], что в системах имеется широкая область несмешиваемости в жидком состоянии.

По данным Е. М. Савицкого, В. Ф. Тереховой и А. В. Холопова, добавки РЗМ (лантана, церия) значительно измельчают зерно литого хрома [90] (рис. 117).

Добавки лантана, церия и суммы РЗМ оказывают существенное влияние на механические свойства хрома: увеличивают его пластичность и прочность при растяжении и сжатии, сдвигают температуру перехода из хрупкого состояния в пластичное на 100—150°.

Полученные нами данные по статическому сжатию сплава хрома с 1,5% Се при различных температурах (скорость деформации 0,45 *мм/мин*) показывают увеличение пластичности. Для этих сплавов характерно то, что уже при 70—100° разрушение имеет пластический характер.

Относительное укорочение имеет следующее значение, в %:

Температура, °С	Укорочение
20	38
70	40
100	45
200	50

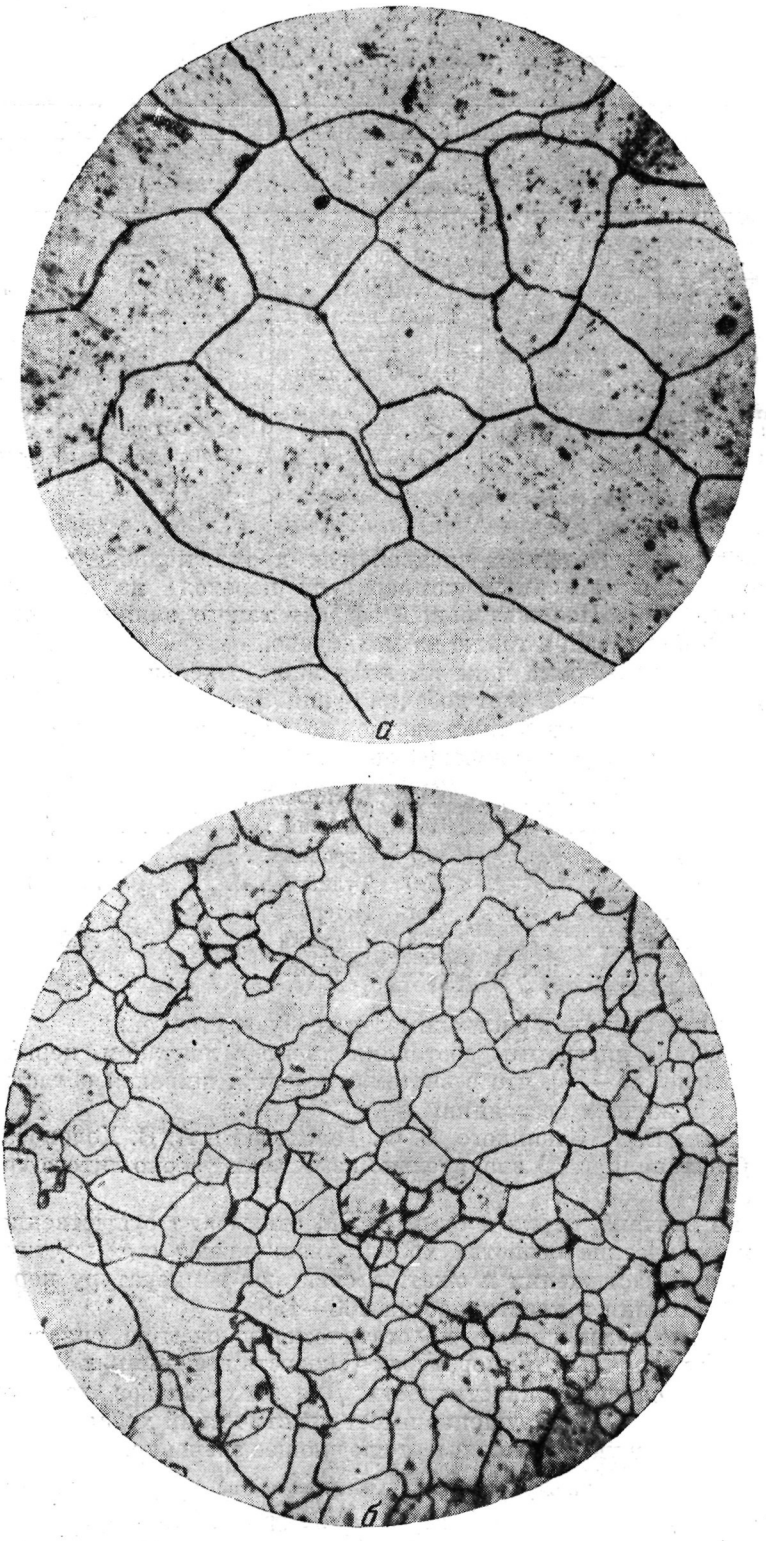


Рис. 117. Зависимость измельчения зерна литого хрома от добавок РЗМ; (× 100):
а — без добавки РЗМ; *б* — 0,5% добавки РЗМ (La, Ce)

В обычном электролитическом нелегированном хроме порог хрупкости находится при 200—300°.

Добавки 1% РЗМ металлов повышают температуру рекристаллизации хрома на 50—70°, а добавки 5% на 100—150°.

Рекристаллизация в чистом деформированном электролитическом хроме начинается при 980—1020° [86]. Рекристаллизация для сплава с 1% Се происходит при 1000°, а для сплава с 5% Се при 1100°. Аналогичный ход наблюдается и для сплавов с лантаном.

Влияние лантана и церия на температуру начала рекристаллизации хрома приведено на рис. 118, *а, б*. На рис. 119 приведена диаграмма рекристаллизации хрома по данным Е. М. Савицкого, В. Ф. Тереховой и А. В. Холопова [91]. Высказанное некоторыми авторами [92] положение о

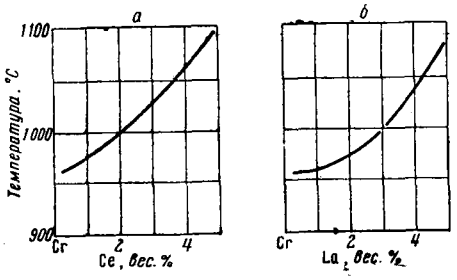


Рис. 118. Влияние церия (*а*) и лантана (*б*) на температуру начала рекристаллизации хрома

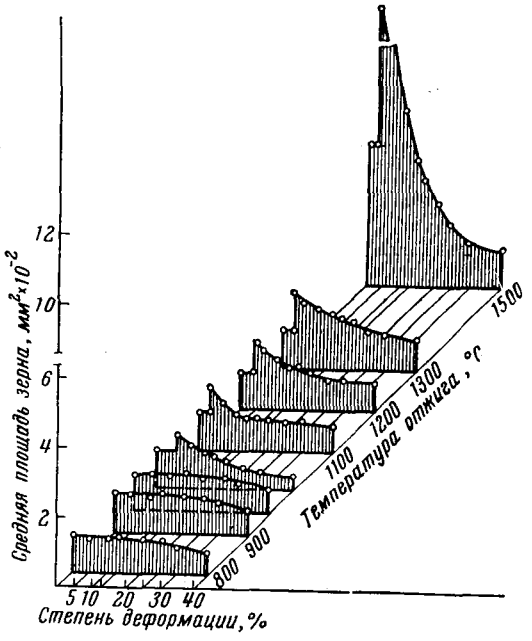


Рис. 119. Диаграмма рекристаллизации электролитического хрома

том, что рекристаллизованный хром более хрупок, чем деформированный, неправильно и не отвечает экспериментальным фактам.

Редкоземельные металлы оказывают на хром сильное рафинирующее действие, очищая его от кислорода, и что особенно важно в данном случае — от азота. Хром, подобно другим металлам, имеющим объемноцентрированную кубическую решетку, особо чувствителен к таким примесям внедрения, как азот.

По современным представлениям хрупкие нитриды хрома, имеющие игольчатую форму, располагаясь по границам кристаллитов, на несколько сотен градусов повышают температуру перехода хрома в хрупкое состояние. Для сдвига температуры перехода в область более низких температур необходимо, чтобы содержание азота в хроме не превышало 0,005%. Обычный электролитический хром содержит до 0,05% азота и, конечно, хрупок. Резко снизить содержание азота в хроме удается с помощью добавок РЗМ, например, церия и особенно иттрия и рутения.

Имеющиеся данные о теплотах образования нитридов хрома, молибдена, вольфрама, церия, лантана и иттрия приводятся ниже (в *ккал/моль*):

Нитрид		Нитрид	
Cr_2N	26,5	CeN	78,2
CrN	29,5	LaN	72,8
CrN_2	25,0	YN	71,5
Mo_2N	16,6	W_2N	17,2

Таким образом, нитриды РЗМ и иттрия имеют примерно в 3 раза большую теплоту образования, по сравнению с нитридами хрома, молибдена и вольфрама. Наличие широкой области расслоения в диаграмме состояния Cr—Ce является чрезвычайно благоприятным для успешной очистки хрома от азота. При сплавлении церия с хромом в шлаковой фазе наблюдается значительное содержание азота, так как нитриды церия переходят в шлак.

Существенное влияние оказывают РЗМ и иттрий на жаростойкость хрома [2]. Особенностью хрома по сравнению с другими тугоплавкими металлами является то обстоятельство, что он поглощает азот при температурах выше красного каления. Азот диффундирует в металл и вызывает хрупкость хрома. Обычная пленка окиси хрома не является барьером для

Таблица 46

Влияние добавок редкоземельных металлов на свойства иодидного хрома при 1260°—100 час. [2]

Элемент	Добавка в шихте, %	Содержание РЗМ в хроме, %	Твердость в литом состоянии	Увеличение в весе за 100 час. *мг/см²*	Поглощение азота, %
Лантан	1,0	—	37	3,41	0,24
	2,0	—	35	8,52	0,182
	4,0	—	36	13,6	0,185
Церий	0,5	—	42	4,64	0,022
	2,0	—	36	4,64	0,017
Празеодим	0,5	0,3	39	2,33	0,065
	1,0	—	39	2,33	—
	2,0	1,71	42	1,24	0,003
	4,0	—	41	5,88	—
Неодим	0,5	0,11	38	2,33	0,117
	2,0	0,75	40	1,24	0,028
Самарий	1,0	0,001	42	3,41	0,117
	2,0	0,22	41	3,10	0,104
	5,0	0,55	42	3,41	0,1112
Гадолиний	0,5	0,5	38	2,33	0,043
	2,0	1,85	41	1,24	0,023
Диспрозий	0,5	0,11	41	10,25	0,109
	1,0	—	40	5,74	—
	2,0	0,75	41	2,33	0,117
	4,0	—	40	1,23	—
	6,0	1,95	42	3,41	0,148
Гольмий	1,0	0,45	40	3,72	0,058
	2,0	1,86	40	2,33	0,115
Эрбий	0,5	0,03	41	4,65	0,125
	2,0	1,22	42	1,86	0,03
	5,0	3,38	41	1,24	0,006
Тулий	1,0	0,12	40	21,7	0,085
	2,0	0,16	42	13,95	0,199
Иттербий	2,0	0,3	43	6,98	0,09
Лютеций	1,0	—	39	1,39	0,09
Иттрий	0,5	—	39	2,33	0,011
	1,0	0,66	39	1,24	0,016
Хром	—	—	39	28,7	1,65

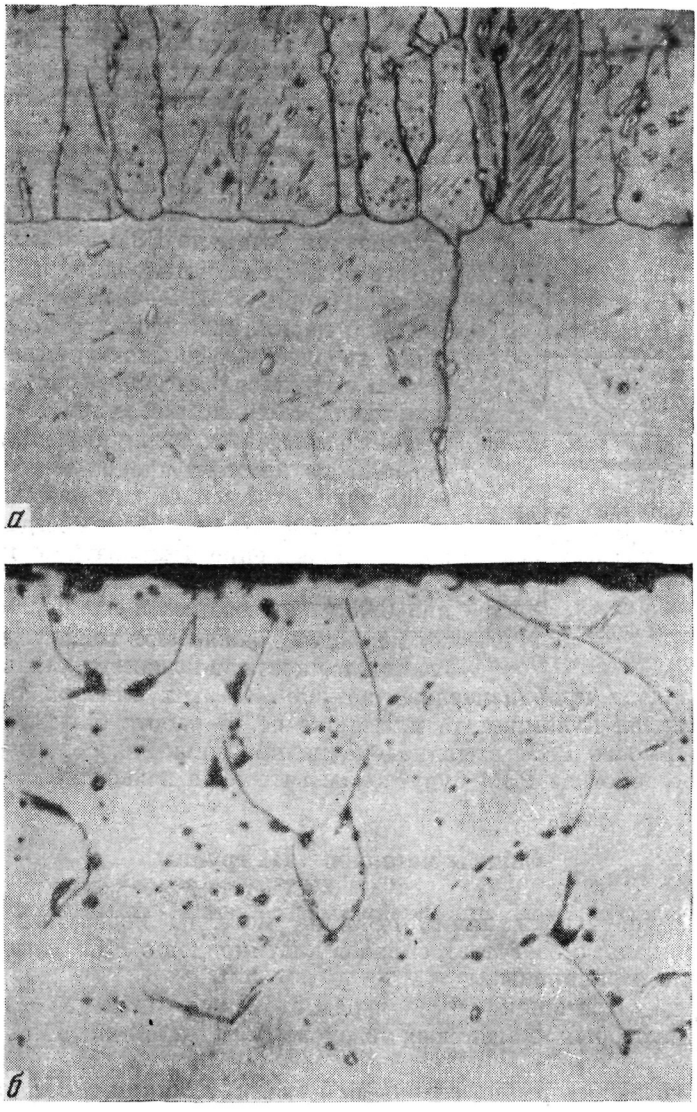


Рис. 120. Микроструктура иодидного хрома (*а*) и сплава Cr с 1% Y (*б*) после нагрева на воздухе при 1260° в течение 100 часов; × 100

диффузии азота. Ни один из элементов (алюминий, кремний, бор, титан, цирконий, никель), которые обычно добавляются в сплавы для улучшения жаростойкости, не препятствует этому проникновению. По американским данным (табл. 46) только редкоземельные металлы: Pr (2%), Nd (2%), Gd (2%), Er (5,0%), Lu (1%) — оказали положительное влияние на изменение состава окисной пленки на выплавленных дуговой плавкой сплавах иодидного хрома с этими редкоземельными металлами и тем самым уменьшили поглощение азота. Результаты сравнительных испытаний нелегированного хрома и сплавов хрома с 1% Y (рис. 120) показали, что после нагрева в течение 100 часов на воздухе при 1260° первый имел грубую пленку окислов, в то время как добавка 1% иттрия ограничила окисление образованием тонкой прочной пленки.

По нашим данным, добавки 1—3% Y повышают устойчивость хрома против окисления до 1250°.

РЗМ оказывают положительное влияние на пластичность литого молибдена. По данным Цвика [93], добавка 5% мишметалла понижает твердость загрязненного молибдена от 309 до 170 *кг/мм*². Олдс и Рейнсдорф [94] установили, что добавка 0,1% Се к молибдену понижает температуру перехода последнего в хрупкое состояние от 300 до —20°. Предельная растворимость церия и молибдена меньше 1% ат.

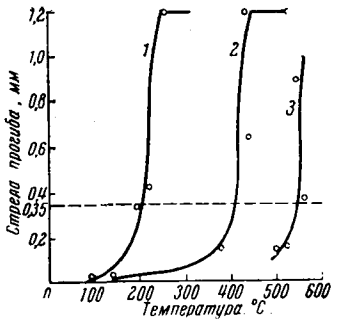


Рис. 121. Влияние добавок иттрия на температуру перехода молибдена из пластичного в хрупкое состояние:
1 — Мо + 0,03% Y; *2* — Мо + 0,06% Y; *3* — Мо (без добавки)

Е. М. Савицкий, В. В. Барон и Тао Цзуцун, изучая влияние РЗМ на пластичность литого молибдена, установили, что небольшие добавки (порядка 0,05—0,15%) мишметалла, лантана, церия, празеодима и неодима понижают твердость и особенно температуру перехода в хрупкое состояние (рис. 121) литого молибдена технической чистоты [95]. Этот эффект вызывается рафинирующим действием РЗМ на примеси внедрения в молибдене вследствие их высокой активности. Появление второй фазы в сплавах всегда снова вызывает повышение температуры перехода.

Добавки 0,8 % лантана, 0,01% неодима или 0,03% празеодима к литому техническому молибдену оказывают наилучшее влияние на пластичность последнего, снижая температуру перехода приблизительно на 500°. У этих сплавов температура перехода близка к комнатной или ниже ее. В работе было установлено, что растворимость РЗМ в молибдене не превышает 0,1%. По-видимому, аналогичное действие РЗМ будут оказывать и на вольфрам.

Сплавы металлов VIII группы

Наиболее изучено влияние РЗМ на металлы подгруппы железа — кобальт и никель; о свойствах сплавов платиноидов с РЗМ данные в литературе очень ограничены.

В разделе «Применение РЗМ в радиотехнике» приведены лишь указания о некоторых магнитных свойствах соединений РЗМ с платиноидами.

Как указывалось выше, главными путями влияния РЗМ на металлы группы железа являются: рафинирующее, раскисляющее и модифицирующее действие, нейтрализация вредных примесей (устранение легкоплавких составляющих) и повышение жаростойкости за счет увеличения устойчивости поверхностной окисной пленки.

Мы уже рассматривали влияние РЗМ на сплавы железа, поэтому ниже приводятся только данные, относящиеся к кобальту и никелю.

РЗМ в сплавах на основе кобальта оказывают значительное влияние на механические свойства при высоких температурах. По данным Брина и Лейна, добавка РЗМ в виде мишметалла к типичному жаропрочному Co — Cr сплаву X-40 (Co — 55,6%, Cr — 25,5%, Ni — 10,4%, W — 7,1%) оказалась весьма эффективной [96]. Результаты испытаний приведены в табл. 47—49. Хотя добавка РЗМ не дает простой линейной зависимости пластичности и скорости ползучести от величины добавки, однако, опыты показали неизменное увеличение времени до разрыва. По-видимому, аналогичным образом должны влиять РЗМ на длительную прочность жаропрочных сплавов на основе никеля. РЗМ, оказывая сильное раскисляющее и рафинирующее действие, значительно увеличивают пластичность сплава на кобальтовой основе.

Таблица 47

Данные испытаний литых образцов на длительную прочность (точное литье, сплав Х-40) [96]

t, °С	Напряжение, кг/мм²	Добавка, РЗМ, %	Время до разрыва, час.	Удлинение при разрыве, %	Минимальная скорость ползучести, %/ час.
815	24,5	—	2,4	6,1	1,56
	24,5	0,5	5,5	24,0	2,40
	24,5	2,0	5,5	18,3	2,00
	17,5	—	61,7	5,0	0,0336
	17,5	0,5	199,4	14,5	0,0352
	17,5	2,0	642,3	11,1	0,0055
870	17,5	—	4,0	5,8	0,712
	17,5	0,5	12,6	17,1	0,952
	17,5	2,0	28,3	21,4	0,372
	11,2	—	242,3	3,6	0,0055
	11,2	0,5	356,0	6,4	0,0072
	11,2	2,0	1065,0	8,1	0,0022
925	12,6	—	17,3	7,7	0,0100
	12,6	0,5	22,8	12,5	0,264
	12,6	2,0	23,6	15,7	0,264
	7,0	—	490,4	—	—
	7,0	0,5	798,4	—	0,0017

Таблица 48

Влияние содержания редкоземельных металлов на длительную прочность (точное литье, сплав Х-40) [96]

Состояние образца	Добавка РЗМ, %	Температура испытания, °С	Напряжение, вызывающее разрыв через 100 час., кг/мм²	Удлинение при разрыве δ, %
Литой	0,0	815	16,9	5,0
	0,5	815	19,1	15,6
	2,0	815	20,3	14,6
	0,0	870	12,5	4,0
	0,5	870	12,9	10,0
	2,0	870	14,8	13,4
	0,0	925	9,4	6,0
	0,5	925	10,1	7,5
	2,0	925	11,0	10,0
Подвергнутый старению	0,0	815	17,8	4,6
	0,5	815	20,0	13,0
	2,0	815	21,6	15,2
	0,0	926	9,6	1,8
	0,5	926	9,9	4,0
	2,0	926	10,7	10,0

С другой стороны, за счет упрочнения металлической основы достигается уменьшение скорости ползучести с увеличением добавки. Этим же объясняется понижение пластичности и ухудшение ковкости сплава Х-40 при увеличении добавки РЗМ.

Деформация в горячем состоянии показывает, что небольшие добавки РЗМ улучшают ковкость этого труднодеформируемого сплава.

По аналогии со многими сортами сталей не было получено улучшения механических свойств при комнатной температуре (табл. 49).

Таблица 49

Влияние добавок редкоземельных металлов на механические свойства при комнатной температуре (точное литье, сплав Х-40) [96]

Добавка РЗМ	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, кг/мм²	Предел прочности σ_B, кг/мм²	Относительное удлинение δ, %
0,0	46,0	71,0	12
0,5	43,1	74,2	15
2,0	43,8	69,1	10

Следует указать, что работы по жаропрочным Со-сплавам являются недостаточно точными, так как в более ранних работах [97] не было обнаружено ни положительного, ни отрицательного влияния при добавке

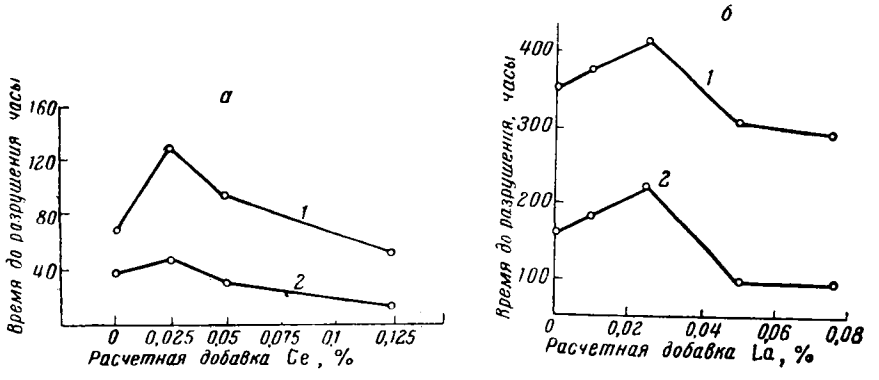


Рис. 122. Влияние церия (*а*) и лантана (*б*) на длительную прочность сплава типа ЭИ437 (ХН80Т) при температуре:

1 — 750°, σ = 25 кг/мм²; *2* — 800°, σ = 20 кг/мм²

редкоземельных металлов на Со — Cr-сплав. Поэтому необходимо дальнейшее проведение экспериментальных исследований.

В никелевые сплавы РЗМ вводятся с целью повышения длительной прочности жаропрочных сплавов, а также для повышения срока службы нагревательных элементов.

Церий и лантан повышают длительную прочность никелевого сплава ХН80Т при температурах 700—800° (рис. 122, *а*, *б*) [98].

Жаропрочный сплав ХН80Т (ЭИ 437) имеет следующий химический состав (в %):

углерод	хром	титан	алюминий	никель
0,03—0,05	20—21	2,5—2,8	0,8—1,0	75—76

Однако, при излишнем количестве введенных в сплав добавок происходит снижение стойкости образцов и уменьшение характеристик остаточной пластичности и длительной прочности.

Повышение жаропрочности этого и ряда других никелевых сплавов объясняется дегазацией и раскислением металла во время плавки, нейтрализацией вредного влияния «случайных элементов» и упрочнением границ зерен [78, 99].

Присадки РЗМ в 2—3 раза увеличивают жаропрочность нихрома, а добавка 0,5% церия в несколько раз увеличивает срок службы обычных нагревателей из нихрома и повышает его пластичность [100, 101]. Как уже указывалось, такое положительное влияние РЗМ на нагревательные элементы связано с улучшением структуры поверхностной окисной пленки.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В АТОМНОЙ ТЕХНИКЕ

Редкоземельные металлы начинают широко использоваться в атомной технике. Они могут применяться: 1) в реакторостроении в качестве конструкционных материалов; 2) при разделении изотопов; 3) в качестве радиоактивных изотопов; 4) для создания защитных материалов от действия излучений.

В атомной технике чаще всего применяются индивидуальные РЗМ в металлическом виде и в виде соединений. Материалы, содержащие РЗМ, обычно обладают специфическими свойствами, которые невозможно получить без применения РЗМ (например, цериевые стекла, не темнеющие под действием радиации).

В ряде случаев использование РЗМ предлагается взамен других материалов, так как для получения аналогичных требуемых характеристик применение РЗМ более эффективно (регулирующие стержни с европием взамен гафния или боросодержащих сталей). Эти обстоятельства обеспечили повышенный интерес, проявляемый к возможному применению РЗМ в атомной технике, несмотря на высокую стоимость индивидуальных РЗМ.

При работе атомных реакторов образуются продукты деления, содержащие также изотопы редкоземельных элементов, многие из которых радиоактивны, а некоторые (гадолиний — 155, гадолиний — 157, самарий — 151, европий — 155) обладают весьма высокими коэффициентами захвата тепловых нейтронов, являясь основными «нейтронными ядами». В табл. 50 приведена характеристика продуктов деления РЗМ [36, 102—108].

Таблица 50

Характеристика продуктов деления редкоземельных элементов [34]

Изотоп	Сечение захвата, *барн*	Выход деления, %	Период полураспада
Гадолиний-155	$1{,}6\cdot10^5$	0,02	Устойчив
Гадолиний-157	$7\cdot10^4$	0,03	»
Самарий-149	$7{,}6\cdot10^4$	1,3	»
Самарий-151	$7\cdot10^3$	0,45	$73\pm2{,}5$ года
Самарий-152	150	0,28	Устойчив
Европий-153	420	0,15	1,8 года
Европий-155	$1{,}9\cdot10^4$	0,03	Устойчив
Неодим-193	240	5,4	»
Неодим-195	50	36	»
Празеодим-141	13	4,6	*
Лантан-139	9	6,3	Устойчив
Прометий-147	60	2,6	4,4 года

* Образуется из Ba^{140} с периодом полураспада, равным 13,4 дня.

Ядерный реактор успешно работает только в том случае, если из делящихся материалов удалены наиболее «опасные» примеси, имеющие поперечное сечение захвата тепловых нейтронов более 10 *барн*. Содержание таких примесей в делящихся материалах допускается в пределах миллионных долей процента [104].

Высокое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов ряда изотопов РЗМ обеспечивает возможность их использования в реакторостроении для изготовления регулирующих стержней атомных реакторов и конструкционных материалов, служащих для биологической защиты персонала от воздействия нейтронного излучения. Обычно в регулирующих стержнях используются окислы РЗМ Gd_2O_3, Eu_2O_3, Sm_2O_3, которые в мелкодисперсном состоянии распределены в жаропрочной стали или в титане (так называемые «керметы»). Керметы отличаются удовлетворительными механическими свойствами и некоторые из них являются коррозионно-стойкими при испытаниях в воде при высоких температурах. Известны, например, керметы, состоящие из палладия и редкоземельных металлов — самария или гадолиния [109]. Эти керметы приготавливаются методом внутреннего окисления РЗМ и весьма стабильны при высоких температурах. Металлической матрицей служит палладий.

Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов различными изотопами РЗМ, которые можно использовать в качестве материалов для регулирующих стержней, приведены по данным работы [110] (*барн*):

Элемент или его изотоп		Элемент или его изотоп	
$_{62}Sm$	5500 ± 200	Eu^{155}	14000 ± 400
Sm^{149}	50000 ± 20000	$_{64}Gd$	46000 ± 2000
$_{63}Eu$	4600 ± 400	Gd^{155}	70000 ± 20000
Eu^{151}	9000 ± 300	Gd^{156}	Очень низкое
Eu^{152}	5500 ± 1500	Gd^{157}	160000 ± 60000
Eu^{153}	420 ± 100	$_{66}Dy$	1000±150
Eu^{154}	1500 ± 400		

Из этих редкоземельных металлов наибольший интерес для ядерной техники представляет европий. Изотопы Eu^{151} и Eu^{153}, из которых он состоит в естественном виде, при захвате нейтронов образуют новые изотопы европия также с большим сечением поглощения тепловых нейтронов. Благодаря такому эффекту «выгорание» европия будет замедленным. Такое свойство присуще только европию.

Хотя гадолиний имеет самое высокое поперечное сечение захвата, его существенным недостатком является то, что изотоп Gd^{156} имеет низкое поперечное сечение захвата. Кроме того, гадолиний является относительно короткоживущим поглотителем, так как он не образует производных изотопов с высоким сечением захвата нейтронов.

Самарий имеет высокое сечение захвата тепловых нейтронов и относительно низкую стоимость. Однако изучение изотопов показывает, что только изотоп Sm^{149} имеет высокое поперечное сечение захвата, но он мало распространен. Поэтому самарий может быть применен только в системах с небольшим сроком службы. Для реакторов большой мощности с длительным сроком работы необходимы значительные количества самария, что в настоящее время практически неосуществимо [110].

Основным препятствием для развития работ по применению РЗМ в промышленности все еще считается высокая стоимость редкоземельных металлов. Однако расчеты показывают, что это не совсем правильно.

Данные работы [109] показывают, что стоимость регулирующих стержней, содержащих РЗМ, находится на уровне стоимости боросодержащих материалов, а в некоторых случаях она значительно ниже.

Преимущество европия перед другими РЗМ с высоким сечением поглощения тепловых нейтронов обеспечило повышенный интерес, проявляемый к европию и его сплавам.

Для широкого внедрения европия в атомную технику в качестве материала для регулирующих, компенсирующих и аварийных стержней реакторов необходимо, кроме снижения его стоимости, решить ряд задач химико-металлургического характера [111]. Европий является химически очень активным металлом и ведет себя, например, в воде почти как кальций. Окись европия, устойчивая в холодной воде, менее устойчива в горячей. Следовательно, применение чистых материалов в реакторах, охлаждаемых водой под давлением, или в реакторах с кипящей водой недопустимо даже при применении защитных покрытий, так как все настойчивее высказывается требование применять в реакторах по возможности только такие материалы, которые при повреждении покрытий не загрязняли бы реактор продуктами коррозии, т. е. были бы сами по возможности коррозионно-стойкими. В настоящее время имеется две возможности получать такие коррозионно-стойкие материалы: изготовление металлокерамических материалов и приготовление литых сплавов.

Под металлокерамическими материалами в первую очередь подразумеваются комбинации из окиси европия со сталью, титаном или цирконием. Материалы из окиси европия и стали были довольно подробно изучены и нашли применение на практике. Так, в США в армейском малогабаритном энергетическом реакторе APPR в Виргинии с апреля 1959 г. испытываются 7 стержней управления из аустенитной хромоникелевой стали, в которой диспергирована окись европия (Eu_2O_3). Стержни плакированы этой же сталью. Сначала у этих металлокерамических материалов из окиси европия и стали обнаружили худшую, чем ожидалось, устойчивость против облучения. Однако результаты до настоящего времени еще не совсем ясны. Предполагается, что Eu_2O_3 при облучении частично восстанавливается до двухвалентной окиси EuO и освобожденный кислород вызывает дополнительные повреждения. Отчасти вредное влияние приписывается и содержащемуся в стали кремнию, так как считается, что он реагирует с Eu_2O_3 [111].

Поиски подходящих сплавов европия уже предпринимались Горным бюро США в Олбани [112]. Однако эти исследования были направлены в первую очередь на получение стали, легированной европием, и сплавов титана и циркония с европием. Получить сплавы, содержащие более 0,5% Eu, не удалось. Для практического применения такое количество очень мало, поскольку для достаточного поглощения нейтронов необходимо содержание европия от 4,0 до 5,0%. Эта величина получается из рассмотрения макроскопического сечения поглощения (захвата). По литературным данным практически достаточно макроскопическое сечение поглощения, равное 4,0 $см^{-1}$. Макроскопическое сечение поглощения гафния точно равно 4,0 $см^{-1}$, так что гафний должен применяться в чистом виде. При этом уже 5% Eu в сплаве дают величину 4,8 $см^{-1}$. Данные о других сплавах европия до настоящего времени неизвестны.

В работе [111] были изучены сплавы европия с магнием, алюминием, титаном, цирконием, ниобием, танталом, железом, никелем, медью, серебром, цинком, кадмием, оловом, свинцом и сурьмой с целью нахождения коррозионно-устойчивого материала, обладающего высокими механическими свойствами. Было установлено, что сплавы европия с серебром обладают особенно благоприятными свойствами. Сплавы до 9% европия коррозионно-стойки в воде под давлением 190 *атм* при 360° и имеют достаточную прочность. При большем содержании европия прочность сильно падает. Добавки кадмия улучшают коррозионные и механические свойства двойных сплавов Ag — Eu. Механические свойства некоторых тройных сплавов Ag — Cd — Eu приведены в табл. 51.

Таблица 51

Химический состав и механические свойства некоторых сплавов европия [111]

Химический состав, %			Механические свойства			
Eu	Ag	Cd	Твердость HV, *кг/мм²*	Предел прочности σ_B, *кг/мм²*	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, *кг/мм²*	Удлинение δ, %
0,0	90,0	10,0	27	16	10	58
0,9	89,1	10,0	55	24	19	16
4,5	85,3	9,9	103	29	26	3
9,1	81,3	9,7	160	—	—	—

К сожалению, до настоящего времени не представлялось возможным исследовать поведение сплавов Ag — Cd — Eu в реакторе при большом потоке нейтронов. Однако, по-видимому, не следует ожидать плохой устойчивости сплавов против облучения, хотя с уверенностью ответить на этот вопрос может только эксперимент.

Среди других конструкционных материалов следует также указать цериевые стекла, содержащие в своем составе CeO_2. Они применяются для экранировки при работе с радиоактивными веществами, так как не мутнеют под действием ядерных излучений [104].

Как показали исследования, проведенные в Физическом Институте АН СССР, цериевые стекла обладают большой устойчивостью по отношению к β-излучению [113]. Последнее вызывает быстрое потемнение обычных стекол, в частности стекол, в состав которых входит большое количество окиси бария (до 16%), применяемых в электровакуумной промышленности. Введение ~1,0% CeO_2 в стекло устраняет его потемнение при облучении β-частицами.

Важным применением соединений РЗМ является изготовление специальных огнеупорных материалов для атомной энергетики. Окислы европия, гадолиния и самария имеют высокие точки плавления (выше 2000°) и, как уже говорилось выше, большие значения сечения захвата тепловых нейтронов. Отрицательными свойствами этих окислов как огнеупорных материалов являются их хрупкость и недостаточная термостойкость. Тигли из окислов РЗМ можно использовать при плавке урана.

Перспективным является изготовление тиглей из сульфидов РЗМ. Так, сульфид церия может быть успешно применен как керамика при плавке такого активного металла как плутоний [106].

Следует отметить, что работы по изготовлению керамических материалов из соединений РЗМ только начинают развиваться.

Большие перспективы в качестве конструкционного и жаропрочного материала для ядерных реакторов представляет иттрий. Он имеет точку плавления свыше 1550° и удельный вес 4,5. Сечение захвата тепловых нейтронов у иттрия всего 1,27 *барн*. Он не реагирует с жидким ураном и плутонием. Сырьевые ресурсы иттрия достаточны для его производства в количествах, необходимых для изготовления ответственных конструкций. В США уже получают слитки иттрия весом до 50 *кг*. Ряд фирм производит из иттрия прутки, профили, листы и другие полуфабрикаты из выплавленных дуговой плавкой иттриевых слитков (рис. 123, *а, б, в*). Указывается, что на способность иттрия к обработке давлением большое влияние оказывает содержание кислорода, которое не должно превышать 0,1—0,05% [114, 115]. Иттрий с минимальным содержанием кислорода может быть прокатан на 90% вхолодную без появления трещин по кромкам.

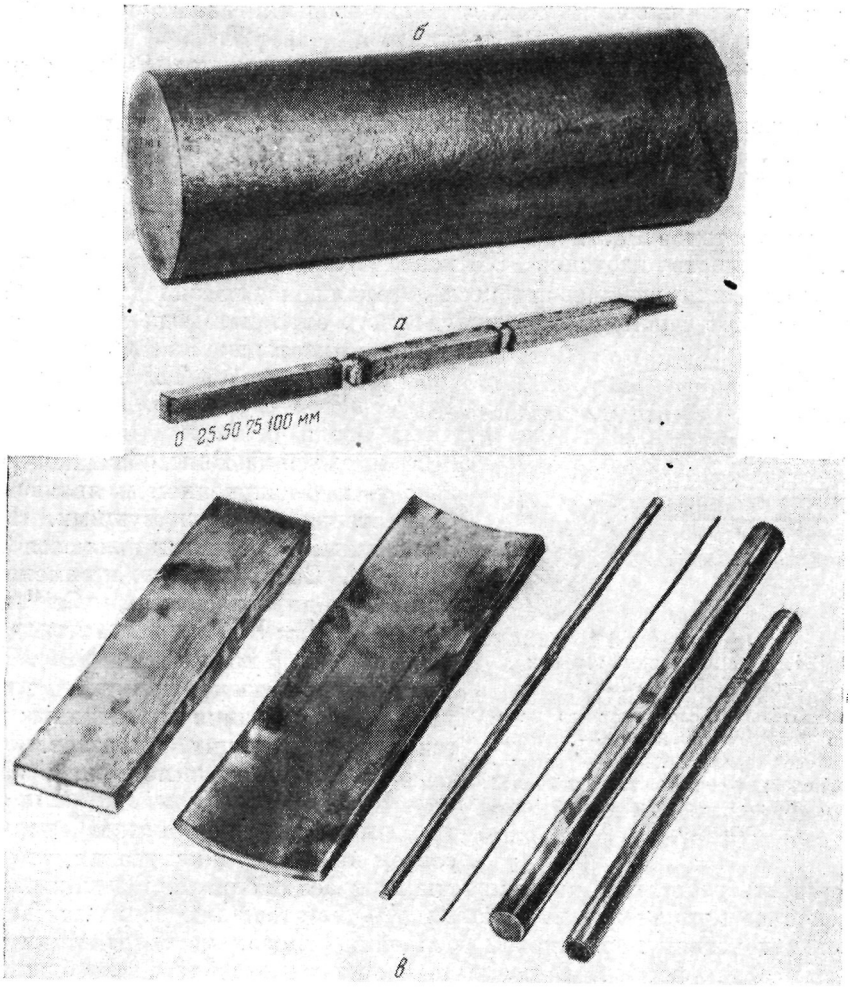


Рис. 123. Полуфабрикаты из иттрия [120].

а — расходуемый электрод перед плавкой; *б* — слиток диаметром от 150 до 180 *мм*; *в* — различные виды полуфабрикатов

Работы, проведенные в США [197], показали, что металлический иттрий можно использовать в качестве материала трубопроводов для переноса потенциально возможного жидкометаллического горючего в реакторах, работающих на тепловых нейтронах.

Гидриды иттрия и церия могут быть использованы как носители водорода для применения в качестве твердых замедлителей в сердечниках реакторов. Перспективным является также использование окислов церия, иттрия и лантана, как разбавителей окисных топливных элементов. В ближайшее время необходимо будет развернуть поисковые работы по исследованию свойств иттрия и его сплавов, так как имеющиеся данные весьма ограничены [116—120].

При разделении изотопов РЗМ используются как соосадители при разделении трансурановых элементов. В частности, двойная соль лантана и калия $K[La(SO_4)_2] \cdot xH_2O$ пригодна для разделения урана и плутония, а также для выделения нептуния в атомной металлургии.

Металлический церий и неодим хорошо растворяют плутоний и могут быть использованы для экстракции плутония из жидкого урана [104].

Интересным является использование радиоактивных изотопов РЗМ в различных областях науки и техники.

В приложении № 1 приводится таблица изотопов РЗМ, иттрия и скандия.

Естественные радиоактивные изотопы имеют только лантан, самарий и лютеций.

Прометий не имеет ни одного стабильного изотопа.

Ниже приводятся наиболее важные направления использования радиоактивных изотопов РЗМ.

1. Большинство изотопов РЗМ используется в качестве радиоактивных индикаторов при химических исследованиях и для определения малых количеств РЗМ с помощью активационного анализа. Сюда относятся следующие изотопы: La^{140}, Ce^{141}, Pm^{147}, Pm^{149}, Eu^{152}, Sm^{153}, Tb^{160}, Dy^{164}, Ho^{166}, Tu^{170}, Lu^{176}, Y^{90}, Y^{91} и др. [104].

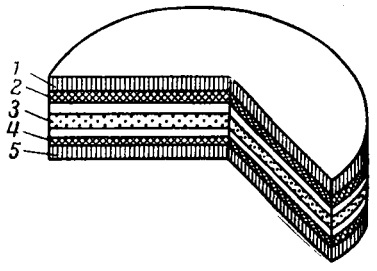


Рис. 124. Схематический разрез атомной батарейки:

1 — отрицательный слой верхнего кремниевого фотоэлемента КФ; *2* — положительный слой верхнего КФ; *3* — радиоактивный слой; *4* — положительный слой нижнего КФ; *5* — отрицательный слой нижнего КФ

2. Среди большого числа изотопов РЗМ имеются изотопы, обладающие особым γ- и β-излучением и являющиеся сравнительно долгоживущими. Наиболее важными среди них являются Tu^{170}, $Eu^{152-154}$, Eu^{155}, которые применяются для гамма-дефектоскопии, и Ce^{141} или в смеси $Ce^{144} + Pr^{144}$, применяемые для источников β-излучения [121, 122]. Tu^{170} нашел широкое применение в медицине для создания портативных рентгенопросвечивающих аппаратов.

3. Некоторые из изотопов (например, Pm^{147}), являясь источниками энергии, имеют низкую энергию β-частиц и совсем не имеют γ-излучения, что дает возможность работать с ними практически без специальной защиты [123].

Основное применение изотопа Pm^{147} — изготовление атомных батарей. Принцип действия прометиевой батарейки основан на воздействии β-частиц Pm^{147} на фосфор. В результате такого воздействия возбуждается его свечение. Затем световая энергия фосфора превращается в электрическую с помощью кремниевых фотоэлементов. Выходная мощность такой батарейки равна 20 *мквт* при напряжении 1 *в*. На рис. 123 показан схематический разрез и общий вид батарейки.

Преимущество Pm^{147} перед другими β-излучателями состоит в том, что практически вся энергия его распада способна поглотиться в слое фосфора толщиной не более 0,01 *см*. Отсюда размеры батарейки миниатюрны. Батарейка способна непрерывно действовать по крайней мере в течение пяти лет. Диапазон ее применений почти безграничен — от портативных полупроводниковых схем и аппаратуры для работы на больших высотах и на дне океана до изящных слуховых аппаратов.

4. Изотопы самария, европия и диспрозия могут быть использованы в качестве детекторов слабых нейтронных потоков [124].

5. Радиоактивные изотопы тулия, иттрия, церия и другие применяются для исследовательских и лечебных целей.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАДИОТЕХНИКЕ, ЭЛЕКТРОТЕХНИКЕ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКЕ

Электротехническая промышленность, по-видимому, раньше всех начала использовать соединения редкоземельных металлов.

Добавка фтористых солей РЗМ в основном фторида церия в фитилях прожекторных углей повышает яркость дуги и эффективность свечения [4, 108, 110].

С давних пор известно применение окиси церия в количестве приблизительно 1,0% для изготовления так называемых «газокалильных сеток», которые используются еще до сих пор там, где нет электричества, для газового, керосинового или спиртового освещения [126].

Значительное потребление смеси фторидов кальция и церия относится к периоду первой мировой войны [127].

По объему потребления РЗМ электротехника стоит на одном из первых мест среди других областей промышленности. Только на изготовление сердечников (фитилей) угольных электродов по данным США идет 25% всей редкоземельной продукции [7].

В радиотехнике и радиоэлектронике РЗМ стали использоваться значительно позднее. Однако именно эти области промышленности следует считать наиболее перспективными для их широкого применения ввиду большого разнообразия физических свойств РЗМ и их соединений. Кроме того, для радиотехники не требуются большие масштабы производства РЗМ.

В настоящее время в радиотехнике и радиоэлектронике РЗМ используются главным образом в виде соединений.

Соединения и окислы используются для нужд катодной электроники в качестве основы катодов или их активаторов и при создании различных приборов на основе ферритов.

При дальнейшем изучении физических свойств не исключается возможность применения чистых РЗМ. Так, сплавы с особыми физическими свойствами могут быть успешно созданы с использованием гадолиния и других ферромагнетиков иттриевой подгруппы. Особенно большой интерес представляют сплавы ферромагнитных металлов с железом, кобальтом и никелем.

Гексабориды РЗМ, в частности гексаборид лантана в последнее время нашли применение в качестве материала для изготовления катодов мощных электронных приборов, ускорителей заряженных частиц-циклотронов, синхрофазотронов, электронных пушек и т. д. [128]. Преимуществом этих материалов является сравнительно малая величина работы выхода электронов, возможность получения высокой плотности эмиссионного тока, отсутствие отравления катода на воздухе, способность работать в условиях пониженного вакуума (до 10^{-2} *мм рт. ст.*), устойчивость под воздействием ионной бомбардировки. Малую работу выхода электронов и способность к автоэлектронной эмиссии обычно объясняют существованием в гексаборидах РЗМ свободных электронов, сравнительно слабо связанных с атомами металла и бора. Единственным недостатком гексаборидов является их пониженное электросопротивление. Однако в последнее время разработаны катоды на основе твердых растворов между гексаборидами, с более высокими значениями электросопротивления, причем работа выхода электронов остается прежней [14].

Большие работы по изучению свойств и применению гексаборидов РЗМ в радиотехнике ведутся сотрудниками Института металлокерамики и специальных сплавов АН УССР. Ими в последнее время синтезированы и изучены физические свойства гексаборидов, сульфидов практически всех РЗМ [128—135].

В табл. 52 приведены имеющиеся данные по величине электросопротивления и работе выхода электронов у гексаборидов РЗМ.

Большой интерес представляет использование новых фотокатодов на основе сплавов магний — лантан и магний — барий, разработанных авторами совместно с Институтом радиоэлектроники АН СССР. Высокочувствительные фотокатоды предназначаются для измерений ультрафиолетового излучения ($\lambda = 230—400$ *ммк*).

Применяемые до сих пор для измерения ультрафиолетового излучения фотокатоды из чистых металлов имеют малую чувствительность в указан-

Таблица 52

Физические свойства гексаборидов щелочноземельных, редкоземельных металлов, иттрия, скандия и тория [130, 134]

Формула гексаборида	Работа выхода, *эв*	Электросопротивление, *мком·см*	Формула гексаборида	Работа выхода, *эв*	Электросопротивление, *мком·см*	Формула гексаборида	Работа выхода, *эв*	Электросопротивление, *мком·см*
CaB_6	2,86	123,5	PrB_6	3,46	31,7	HoB_6	3,42	—
SrB_6	2,67	—	NdB_6	3,97	28	ErB_6	3,37	—
BaB_6	3,45	306	SmB_6	4,4	388	TuB_6	—	—
ScB_6	2,96	—	EuB_6	4,90	3100—3200	YbB_6	3,13	36,5
YB_6	2,22	40,4	GdB_6	2,06	94	LuB_6	3,00	—
LaB_6	2,68	17,4	TbB_6	—	88	ThB_6	2,76	37,0
CeB_6	2,93	60,5	DyB_6	3,53	—			

ной области спектра и поэтому не эффективны. Применению широко распространенных сложных фотокатодов для измерений в ультрафиолетовой области спектра препятствует их высокая чувствительность не только к ультрафиолетовому, но и к видимому излучению.

Разработка новых фотокатодов на основе сплавов магния с лантаном, барием и серебром позволила получить высокоэффективные фотокатоды, чувствительные к ультрафиолетовому и малочувствительные к видимому излучению.

Разработанные Mg — Ba, Mg — La и Mg — Ag катоды имеют три основные преимущества перед фотокатодами из чистых металлов: 1) позволяют проводить измерения в отдельных узких участках ультрафиолетового спектра в диапазоне волн 230—400 *ммк;* 2) обладают высокой чувствительностью к ультрафиолетовому излучению; 3) малочувствительны к видимому излучению.

Исследование термоэмиссионных и других физических свойств окислов РЗМ позволило установить перспективы их использования (в частности, окисла иттрия) в качестве термокатодов для создания мощных импульсных магнетронов.

Большой интерес представляет изучение термоэмиссионных свойств смесей окислов РЗМ, которые могут обеспечить съем больших термоэмиссионных токов [136].

РЗМ могут применяться в качестве активаторов оксидных катодов. Активность оксидного катода, как известно, определяется наличием свободного бария [137]. Для получения активированного покрытия с избыточным барием за счет его восстановления из окисла BaO можно использовать скандий, иттрий, самарий, неодим, празеодим и лантан. Интересно отметить, что церий является среднеактивным веществом [138].

Одним из важных применений РЗМ является использование их для синтеза кристаллофосфоров [113], которые широко используются в качестве преобразователей различных видов энергии в свет. Кристаллофосфоры служат в качестве покрытий в люминесцентных лампах и используются для нанесения экранов электронно-лучевых приборов: катодных осциллографов, телевизионных и радиолокационных трубок и электронно-оптических преобразователей; с помощью люминофоров изготавливаются рентгеновские экраны; люминофоры применяются для исследования радиоактивных излучений.

Современная техника предъявляет к люминофорам разнообразные требования. Получение необходимых свойств люминофоров достигается вариацией химического состава и введением различных активаторов.

РЗМ могут служить во многих случаях хорошими активаторами люминофоров, а в некоторых случаях их соли с успехом могут использоваться в качестве основы люминофоров [139—141].

В табл. 53 приводятся сведения по данным работы [113] о применении отдельных РЗМ в качестве составных компонентов шихты люминофоров.

Большое значение приобретает использование ферритов-гранатов РЗМ в различных областях радиотехники и радиоэлектроники. Благодаря своим особым физическим свойствам ферриты нашли весьма разнообразное и ответственное применение в радиотехнике, электротехнике, промышленности счетно-решающих устройств, средств автоматизации производства и ряда других областей [142].

Повышенный интерес к ним связан прежде всего с тем, что в ферритах сочетаются полупроводниковые, диэлектрические и ферромагнитные свойства.

Таблица 53

Применение редкоземельных металлов в качестве активаторов люминофоров

Элемент	Активаторы			Примеры описанных люминофоров
	вспышечные	катодо-люминофоры	фото-(для люминесцентных ламп)	
Церий	SrS— Ce, Sm	$Ca_2MgSi_2O_7$— Ce; $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$—Ce	$Ca_3(PO_4)_2$—Ce, Mn; $(Li_2O)x[(Sr, Ba)O]y$; $(SiO_2)y$—Ce, Mn	CaF_2—Ce; CaF_2—Ce, Mn; SrS—Ce, Th; Sr_3PO_4—Ce; $NaBa(PO_4)_2$—Ce; $Mg_2P_2O_7$—Ce, Th, Mn
Празеодим				CaF_2— Pr; $CaSO_4$— Pr; $SrSO_4$—Pr; SrS— Pr; ZnS—Pr, Cu; CaO—Pr, Sm; CaO—Pr, Pb; Al_2O_3 — Pr
Неодим				$CaSO_4$—Nd; ZnS— Na; $Ca(PO_3)_2$—Nd
Самарий	SrS—Ce, Sm			CaF_2—Sm; $CdSO_4$—Sm; $PbSO_4$—Sm; ZrS—Sm; ZnS—Sm; ZnS—Sm,Eu; CaO—Pb, Sm; CaO— Sm; $Ca_2P_2O_7$—Sm; $3ZnO \cdot 2B_2O_3$—Sm
Европий	SrS—Eu, Sm			CaF_2—Eu; NaF—Eu; $CaSO_4$—Eu; SrS—Eu; ZnS—Eu; $CaSiO_3$—Eu; $BaSiO_3$—Eu
Тербий				CaF_2—Tb; $CaSO_4$—Tb; $V_2(SO_4)_3$—Tb; Dy·ZnS—Tb, Cu; Al_2O_3—Tb
Диспрозий		$Ca_2P_2O_7$—Dy		CaF_2—Dy; NaF—Dy; $CaSO_4$—Dy; SrS—Dy; ZnS—Dy; Al_2O_3—Dy
Эрбий				$CaSO_4$—Er; ZnS—Er
Тулий				ZnS—Tu; Al_2O_3—Tu
Иттербий				$CaSO_4$—Yb

Ферриты РЗМ занимают особое место среди ферритов других металлов, благодаря своеобразным магнитным свойствам [143—144].

В 1956 г. Берто и Форра [145] открыли новые магнитные материалы — ферриты со структурой граната — $3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, где Me — иттрий, самарий, европий, гадолиний, тербий, гольмий, тулий, диспрозий, иттербий и лютеций.

С тех пор физические и кристаллические свойства этих ферритов являлись объектом интенсивных исследований [146—151].

Большое внимание, уделяемое исследованию ферритов-гранатов, объясняется тем, что они представляют значительный интерес для науки и техники. Свойство монокристалла иттриевого феррита-граната давать узкую линию поглощения ферромагнитного резонанса важно для устройства микроволновых усилителей и частотных преобразователей. Ферриты-гранаты важны для создания вентильных устройств для дециметрового диапазона волн, магнитоуправляемых модуляторов для световых и инфракрасных волн и ряда других назначений [149].

Среди других примеров использования РЗМ в радиотехнике и радиоэлектронике наиболее важными являются следующие.

Металлический церий используется как составная часть геттера в вакуумных лампах [152]. Окислы неодима и празеодима служат для изготовления диэлектриков с малым коэффициентом линейного расширения, используемых в электронных приборах, а также для изготовления конденсаторов с заданным температурным коэффициентом емкости [4].

Азотнокислый церий применяется в радиотехнике для приготовления изолирующих составов [5].

Двуокись церия пригодна для изоляторов. Кроме того, окись церия в смеси с окисью титана применяется для изготовления диэлектриков (титанат церия) с высокими показателями [153].

Известно также, что окислы празеодима, церия и лантана используются в термобатареях, дающих напряжения 1,4 *в* при температурах порядка 500—700°.

Относительно новой областью применения РЗМ является полупроводниковая техника, так как недавно было установлено, что некоторые соединения РЗМ обладают полупроводниковыми свойствами. В табл. 54 представлены электрические свойства селенидов и теллуридов лантана, эрбия, гадолиния и иттрия [154].

Таблица 54

Электрические свойства селенидов и теллуридов редкоземельных металлов при комнатной температуре

Соединение	Постоянная Холла R_H, *см³/кулон*	Удельное сопротивление ρ, *ом·см*	Подвижность носителей μ, *см²/сек*	Дифференциальная т.э.д.с. α, *мкв/град*	Концентрация носителей η, *см⁻³*
La_2Se_3	Отрицательна	0,024	—	—	$\sim 3 \cdot 10^{19}$
Er_2Se_3	Положительна	7,9	—	—	—
ErSe	Отрицательна	$1,7 \cdot 10^{-4}$	—	—	$\sim 10^{20}$
Ve_2Se_3	изолятор				
La_2Te_3	Отрицательна	$1,9 \cdot 10^{-4}$	—	—30	$\sim 10^{20}$
Gd_2Te_3	—3,2	0,019	170	—26	$2 \cdot 10^{18}$
Gd_2Te_3	+3,3	0,2	17	>+200	$2 \cdot 10^{18}$
Er_2Te_3	Отрицательна	$1,1 \cdot 10^{-3}$	—	—	$\sim 10^{19}$
V_2Te_3	—1400	10,0	140	—	$4 \cdot 10^{15}$

Примечание. Соединение Cd_2Te_3 в зависимости от способа приготовления проявляет различные свойства. В таблице указаны крайние значения свойств по данным работы [154].

Дальнейшая работа в этом направлении представляет большой теоретический и практический интерес.

Большое внимание в настоящее время уделяется изучению сверхпроводящих соединений РЗМ с благородными металлами [155, 156].

Некоторые твердые растворы на основе этих соединений при низких температурах являются ферромагнетиками и обладают сверхпроводимостью [156].

В табл. 55 приведены температуры перехода в сверхпроводящее состояние и точки Кюри соединений типа AB_2 (кубические и гексагональные фазы Лавеса) РЗМ с благородными металлами.

Таблица 55

Температура перехода в сверхпроводящее состояние и точка Кюри соединений редкоземельных металлов, иттрия и скандия с благородными металлами [155]

Соединение	Температура перехода в сверхпроводящее состояние, °К	Точка Кюри, °К	Соединение	Температура перехода в сверхпроводящее состояние, °К	Точка Кюри, °К
$ScIr_2$	1,03	—	YOs_2	4,7	—
YIr_2	2,18	—	$PrOs_2$	—	>35
YPt_2	1,57	—	$NdOs_2$	—	27,5
$LaRu_2$	1,63	—	$SmOs_2$	—	34
$LaOs_2$	6,5	—	$GdRu_2$	—	>77
$CeRu_2$	4,9	—	$GdOs_2$	—	>77
$PrRu_2$	—	40	$ErRu_2$	—	13
$PrRh_2$	—	8,6	$LuOs_2$	3,49	—
$PrOs_2$	—	>35	$ScGe_2$	1,30—1,31	—
$PrIr_2$	—	18,5	YGe_2	3,8	—
$PrPt_2$	—	7,9	$LaGe_2$	1,49	—
$NdRu_2$	—	35	$CeGe_2$	—	~4,5
$NdRh_2$	—	8,1	$PrGe_2$	—	~1,9
$NdIr_2$	—	11,8	$NdGe_2$	—	~3,6
$NdPt_2$	—	6,7	$ScSi_2$	>1	—
$GdRh_2$	—	>77	YSi_2	>1	—
$GdIr_2$	—	>77	$LaSi_2$	>1	—
$GdPt_2$	—	>77	$CeSi_2$	>1	—
$ScRu_2$	1,67	—	$PrSi_2$	—	10,5
$ScOs_2$	4,6	—	$NdSi_2$	>1	—
YRu_2	1,52	—			

Сверхпроводящими являются также силициды РЗМ и соединения с германием. Имеющиеся данные приведены в табл. 56 [156, 157].

Таблица 56

Физические свойства силицидов редкоземельных металлов

Соединение	Плотность, *г/см³*	Точка плавления, °С	Удельное электросопротивление, *мком·см*	Предел прочности при изгибе, *кг/мм²*
$LaSi_2$	5	1520	273	26,1
$NdSi_2$	4,7	1525	349	5,95
$GdSi_2$	6,4	1540	263	4,26
$DySi_2$	5,2	1550	3020	6,65
YSi_2	4,5	1520	—	—

В работе [124] были подробно изучены физические свойства карбидов, боридов и силицидов РЗМ. Некоторые свойства силицидов РЗМ приведены в табл. 56.

Силицид диспрозия $DySi_2$ отличается высокой коррозионной стойкостью. Восьмичасовая выдержка в кипящей воде не дала никаких изменений в весе и внешнем виде образцов. Этот силицид устойчив против окисления и скорость коррозии на воздухе при 1000° имеет следующие значения:

Время окисления, час	Общая скорость коррозии, *мг/см²*
1	+4,3
42	35,8
96	52,1
398	80,0
782	90,8

ПРИМЕНЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В СИЛИКАТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Стекольная и керамическая промышленность по объему потребления РЗМ занимает первое место. По данным работы [7] стекольная промышленность США расходует 30% всей производимой редкоземельной продукции.

В стекольной и керамической промышленности РЗМ применяются для следующих целей: 1) окраска стекла в различные цвета или придание ему особых свойств; 2) ускорение технологического процесса полировки стекла; 3) окрашивание фарфора, глазурей и эмалей и улучшение их качества; 4) изготовление огнеупоров для специальных назначений и для плавки тугоплавких, химически активных металлов; 5) изготовление искусственных драгоценных камней.

В производстве стекол, обычных и специального назначения, РЗМ играют важную роль.

Для производства различных сортов стекла применяют как смесь окислов, так и отдельные окислы, причем основное значение имеют окислы металлов цериевой подгруппы, главным образом CeO_2.

Двуокись церия применяется для обесцвечивания стекла [158—160]. Многие бесцветные промышленные стекла обладают пониженным светопропусканием, что обусловлено присутствием в стекле некоторых соединений, в первую очередь железа. На цвет и прозрачность стекла влияет не только концентрация, но и валентность железа. Соединения двухвалентного железа в стекле примерно в 10 раз сильнее поглощают световые лучи, чем соединения трехвалентного железа.

Для перевода железа в трехвалентное состояние в стекольной массе создают окислительную атмосферу за счет ввода в шихту окислов мышьяка и сурьмы в малых дозах. Это часто приводит к появлению в стекломассе большого количества пузырьков кислорода, выделяющегося при разложении ядовитых соединений мышьяка и сурьмы, что ведет к браку выпускаемой продукции.

Кроме того, стекла, содержащие мышьяк, быстро желтеют под действием солнечных лучей, значительно мутнеют даже при кратковременном интенсивном облучении ультрафиолетовыми лучами и совершенно теряют свою светопрозрачность под действием γ-излучений. Эти недостатки стекол, содержащих мышьяк, удается устранить благодаря применению для обесцвечивания двуокиси церия. Обесцвечивающее действие CeO_2 объясняется ее сильной окисляющей способностью, что обеспечивает переход значительной части железа в трехвалентное состояние. Таким образом, CeO_2 является

химическим обесцвечивателем стекла. Для удешевления процесса обесцвечивания применяют не чистую двуокись церия, а ее препараты, загрязненные окислами лантана, празеодима, неодима и некоторых других РЗМ, но обладающие почти аналогичным действием на стекло. Благодаря присутствию окислов неодима этот препарат (полирит) является не только химическим, но и физическим обесцвечивателем стекла, так как окись неодима компенсирует желтую окраску Fe^{+3} [161].

Окислы РЗМ — церия, празеодима, неодима — применяются также при производстве цветного стекла, так как все РЗМ за исключением соединений лантана, лютеция, иттрия, обнаруживают ярко выраженные полосы поглощения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области спектра [162]. РЗМ обычно вводятся в стекло в качестве красителя для изменения светопропускания или для регулирования показателя преломления и дисперсии.

Стекла, окрашенные чистой окисью неодима в ярко-красный цвет, применяются в навигационных приборах. Неодимовое стекло в рентгеновских аппаратах позволяет вести наблюдение в условиях яркого освещения натриевыми лампами, поскольку неодим поглощает желтую линию натрия. Вместо обычного свинцового стекла, поглощающего рентгеновские лучи, применяется свинцовое стекло, окрашенное окисью неодима, в сочетании с флуоресцентным экраном. При освещении светом натриевых ламп экран, защищенный неодимовым стеклом, остается темным и начинает светиться только под действием рентгеновских лучей.

Из дидимового стекла, окрашенного смесью окислов неодима и празеодима в серый цвет, изготовляют очки для сварщиков и стеклодувов [108, 162].

При содержании двуокиси церия от 1% и более стекло окрашивается в коричневый цвет [163].

Окрашивание стекла, содержащего церий, обуславливается образованием цератов других металлов. Цераты имеют общую формулу $MeCeO_4$, где Ме — четырехвалентный металл, например, титан, свинец и др. Смесь окислов церия и титана окрашивает стекло в желтый цвет, обусловленный образованием церата титана [164, 165]. Смесь окислов церия, титана и марганца придает стеклу оранжевый цвет. Небольшие количества окиси меди совместно с цератом титана в поташном стекле дают бирюзовую окраску.

Свинцовые стекла с добавкой окиси церия часто приобретают коричневый цвет.

Большие концентрации окиси празеодима придают стеклу зеленый цвет.

Вводя РЗМ, получают стекла специального назначения: пропускающие инфракрасные лучи, поглощающие ультрафиолетовые, стойкие против рентгеновских лучей, кислото- и жаростойкие стекла, а также стекла с особыми оптическими свойствами [166, 167].

Добавка окиси церия в фоточувствительное стекло, содержащее серебро, делает его чувствительным к ультрафиолетовым лучам [168].

Окислы лантана применяются в бескремнеземистых и малокремнеземистых оптических стеклах, обладающих высоким показателем преломления, низкой дисперсией и обладающих высокой химической стойкостью [162]. Так, например, фосфатное стекло, содержащее метафосфат лантана, обладает высокими показателями преломления [6].

Стекло с неодимом используется в линзах очков и стекол, усиливающих сигнальные цвета (красный, зеленый, желтый) и одновременно хорошо защищающих от солнечного света. Стекла, содержащие окись неодима в смеси с пятиокисью ванадия, применяются при производстве фотометров и специальной оптики (для приборов Тиндаля и призм Николя) [5, 99].

Стекло с окисью празеодима предохраняет от ультрафиолетовых лучей. Празеодимовые стекла при обычном дневном освещении кажутся зеле-

ными, а при свете свечей — почти бесцветными. Из таких стекол изготовляют имитации драгоценных камней и дорогие декоративные изделия [4].

В атомной технике получили практическое применение цериевые стекла, не темнеющие под воздействием радиации высокорадиоактивных веществ, о чем говорилось ранее [169]. Стекла, содержащие церий, ценны также тем, что могут защитить светочувствительные материалы, особенно там, где требуется прозрачная или почти прозрачная стеклотара (молоко, пиво, вино, растительное масло, гипохлоритовые обесцвечивающие растворы, фармацевтические препараты) [165, 170]. Кроме того, церийсодержащие стекла обнаруживают явление фосфоресценции и флуоресценции. Все стекла, содержащие церий, обладают также термолюминесценцией [165].

Для изготовления регулирующих стержней, устанавливаемых в активных зонах ядерных реакторов, предложено стекло на основе бората кадмия с добавками окислов гадолиния, самария, европия или диспрозия [162].

Окислы металлов цериевой подгруппы широко применяются для повышения скорости и качества полировки стекла [45, 36, 102, 108, 171—173].

Обычным материалом для полировки технического стекла в настоящее время является крокус, представляющий тонкий порошок прокаленной окиси железа.

Значительно лучшие результаты получаются при использовании редкоземельных полирующих материалов. Они позволяют достигать особенной яркости и осуществлять полировку в 2—3 раза быстрее, чем другими веществами (окислами железа).

В настоящее время в СССР полирит почти целиком вытеснил крокус на оптических заводах для полировки стеклянных линз, призм и других стеклянных деталей оптических приборов. Использование полирита в несколько раз повысило на этих заводах производительность полировальных станков и позволило автоматизировать операцию полировки.

Специальный порошок — полирит, выпускаемый химической промышленностью, содержит 40—47% двуокиси церия, окислы лантана, празеодима, неодима (58—41%), примеси 2% — SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO.

При исследовании полирующей способности различных окислов металлов (CuO, Al_2O_3, ZnO, Cr_2O_3, Ni_2O_3, Mn_2O_3, ThO_2), железных крокусов и полиритов было установлено, что наибольшей полирующей способностью обладает полирит. Отработанные полиритные материалы можно использовать многократно. Целесообразно полировку матового стекла начинать суспензиями свежего полирита, а собственно сам процесс полировки вести на отработанном полирите. Установлено, что при многократном использовании полирита с одновременным добавлением некоторого количества свежего полирита процесс полировки стекла проходит весьма стабильно.

Расход полирита на 1 $м^2$ полированного стекла составляет 0,43—0,7 *кг*.

При многократном использовании полирита и усовершенствовании техники подачи его на стекло, расход полирита может быть сокращен до 0,3 $кг/м^2$ [160, 174].

Поверхность стекла после полировки ее полиритом имеет хороший блеск.

Окисел церия применяется для полировки очковых линз, точных оптических деталей, линз для окуляров фотокамер и оптических инструментов резного стекла и сложных стеклоизделий, розового и красного гранита, мрамора и полудрагоценных камней, стекол для зеркал перед их серебрением, для удаления отдельных царапин на зеркальном и автомобильном стеклах [165].

В производстве эмалей и глазурей применяются добавки РЗМ, которые уменьшают растрескивание глазурей, придают им блеск и различную окраску.

Окись церия, например, придает непрозрачность глазурям и эмалям и может заменять в этом отношении соединения олова.

Для производства красок (по фарфору) используются окислы индивидуальных РЗМ. Окислы элементов цериевой подгруппы дают на фарфоре светло-коричневую окраску, чистые соли празеодима — зеленую, неодима — аметистово-красную; фосфат неодима сообщает изделию темный цвет. Устойчивая желтая краска чистого тона достигается титанатом церия, светло-желтая — его молибдатом, вольфрамат церия придает после обжига при высоких температурах зеленовато-голубой оттенок [4, 163].

Соединения РЗМ имеют большие перспективы для изготовления огнеупорных изделий, так как многие из них, например, сульфиды, окислы и гексабориды, имея высокую точку плавления, устойчивы к действию многих расплавленных металлов. К сожалению, литературные данные по этому вопросу носят отрывочный характер.

Сульфид церия имеет температуру плавления ~2450° и низкую упругость паров, что в сочетании с его стойкостью против тепловых ударов дает возможность применять его для изготовления специальных тиглей для плавки ряда редких металлов [4, 175]. Видимо, в качестве огнеупоров могут быть использованы и другие сульфиды РЗМ.

Имеется указание о возможности применения гексаборида церия для изготовления огнеупорных изделий для работы в нейтральной или восстановительной атмосфере, а также в вакууме при температурах 2000° и выше [128].

Окислы иттрия, лантана, церия, неодима и гадолиния применяются в качестве стабилизирующей добавки к окиси циркония. Было обнаружено, что добавка окиси иттрия (~13%) значительно стабилизирует циркониевые изделия, применяемые для плавки таких тугоплавких металлов, как хром и ванадий при температурах 2000° в вакууме.

Ведутся также исследования по разработке плавленых изделий из окиси циркония, стабилизированных церием, для использования их как огнеупорных материалов при плавке на воздухе при высоких температурах [175].

В литературе к настоящему времени опубликовано мало работ по использованию соединений РЗМ в производстве огнеупорных материалов. Но такое замечательное свойство соединений РЗМ (боридов, сульфидов и окислов) как высокая огнеупорность, безусловно, найдет себе широкое применение в высокотемпературной металлургии. Дальнейшие работы должны быть направлены на разработку и совершенствование технологии изготовления изделий из тугоплавких соединений РЗМ и широкого исследования физико-химических свойств боридов, сульфидов, окислов и других соединений РЗМ.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ДРУГИХ ОБЛАСТЯХ НАРОДНОГО ХОЗЯЙСТВА

Катализаторы в химической промышленности

В химии редкоземельные элементы и их окислы находят применение в качестве катализаторов и большей частью как добавки к катализаторам для самых разнообразных органических реакций. Использование РЗМ в качестве катализаторов широко распространено, благодаря эффективному каталитическому влиянию, которое они оказывают на скорость различных реакций в органической химии. Кроме того, применение редкоземельных элементов, как катализаторов, весьма целесообразно, так как отработанный катализатор можно регенерировать и использовать вновь.

Каталитическое действие окислов ряда редкоземельных металлов основано на том, что они имеют высокую энергию активации, что приводит к ускорению реакции и повышению выхода продукции. Не следует думать что редкоземельные элементы и их окислы из-за подобия химических

свойств будут обладать одинаковыми каталитическими свойствами, тем более что они имеют существенно отличные физические свойства. Добавка окислов редкоземельных металлов к различным катализаторам увеличивает активность последних. Например, добавка к кобальтовому катализатору от 0,5 до 10% La_2O_3 вместо применяемой ранее двуокиси тория увеличивает активность катализатора при синтезе жидких углеводородов из CO и H_2, или при синтезе соединений из CO и олефинов [177—180]. Добавка 10% La_2O_3 к крекирующему катализатору $MgO \cdot SiO_2$ увеличивает в 2 раза выход октана при крекинге газойля [179].

Наиболее широкое применение в качестве добавок к катализаторам нашли окись и двуокись церия. Это вероятнее всего объясняется относительной дешевизной и доступностью окиси церия по сравнению с другими редкоземельными элементами.

При получении стирола дегидрогенизацией этилбензола и его алкилзамещенных применяются добавки CeO_2 к окисным катализаторам. Двуокись церия является одним из лучших катализаторов (после ThO_2) при гидрогенизации CO при высоких давлениях с образованием изопарафиновых углеводородов. Сульфат церия применяется в качестве катализатора при окислении SO_2 в SO_3, что, например, может быть использовано в процессе получения серной кислоты. Соли церия применяются как катализаторы в процессах этерификации и гидрогенизации углеводородов. Водная гидроокись лантана применяется в качестве эмульсификатора. Манганит лантана действует каталитически при окислении окиси углерода. Окись неодима используется как катализатор при дегидрогенизации спирта. Окись самария также является катализатором при дегидрогенизации спирта, причем активность окиси повышается при осаждении на катализаторе Al_2O_3 [181]. Окисление этилового спирта на Ag- и Al-катализаторах при атмосферном давлении дало лучшие выходы при их промотировании Sm_2O_3 [182]. Окись самария также является сенсибилизатором в щелочноземельных фосфатах. Наиболее широкое применение в качестве катализаторов нашли элементы цериевой подгруппы. Редкоземельные металлы иттриевой подгруппы в качестве катализаторов используются значительно меньше. Изучалось орто- парапревращение водорода на окислах церия, неодима, гадолиния и на оксалате неодима [183]. Гадолиний проводит реакцию декарбоксилирования, изомеризации, а также является ингибитором окисления урана [184]. Парамагнитные соли РЗМ лантана, диспрозия, иттербия, гадолиния ускоряют реакцию декарбоксилирования [185]. В работе Кремер [186] изучен каталитический распад этилового спирта на окислах церия, лантана, празеодима, неодима, самария, гадолиния и диспрозия совместно с другими элементами иттриевой группы и показано, что для всех окислов реакция дегидрогенизации этилового спирта идет с одинаковой энергией активации $E = 30$ *ккал/моль*, а для La_2O_3 $E = 32$ *ккал/моль*.

Ряд американских нефтяных компаний изучает вопросы применения РЗМ в качестве катализаторов в нефтяной промышленности для повышения выхода высокооктанового бензина из сырой нефти, для удаления серы из нефти, для более полного сжигания топлива, для дожигания выхлопных газов и в процессах крекинга нефти [187].

По каталитическим свойствам РЗМ имеется ряд обзорных работ [188, 189].

В настоящее время работы по изучению каталитических свойств РЗМ проводятся в ИОХ АН СССР [172, 190, 191]. Исследовались каталитические свойства двуокиси церия, окиси лантана, самария, празеодима, неодима, иттрия, эрбия и диспрозия в реакциях дегидрогенизации и дегидратации спиртов: этилового, н-пропилового, изопропилового и бутилового, а также в реакциях дегидрогенизации углеводородов — циклогексана, циклогексена, циклогексадиена и тетралина.

Дальнейшая работа по исследованию каталитических свойств РЗМ должна проводиться в целях изучения влияния РЗМ на более широкий круг химических реакций и в конечном итоге создания законченной теории подбора катализаторов.

Аналитическая химия

Редкоземельные металлы широко используются также в качестве химических реактивов и являются энергично действующими реактивами для многочисленных аналитических целей. Окись церия применяется для микроанализа органических веществ на углерод, водород, серу, азот. Развивается метод анализа, получивший название цериметрии, основанный на сильных окислительных свойствах четырехвалентного церия. Соли лантана применяются для определения уксусной и плавиковой кислот [4, 6].

Легкая промышленность

Уже давно редкоземельные металлы используются в легкой промышленности, где они нашли самое разнообразное применение.

Хлориды и ацетаты редкоземельных металлов применяются при изготовлении водонепроницаемых тканей, для увеличения стойкости тканей против кислых растворов и паров, в качестве противогнилостного средства. В основном эти специфические свойства солей редкоземельных металлов применяются для улучшения качества специальных технических тканей. Окисные соли церия применяются для прочной окраски кожи в присутствии восстановителей. Нитрат церия применяется в качестве протравы для ализариновых красителей. Отдельные соединения редкоземельных металлов используются в качестве дубителей кожи для получения высококачественной поделочной кожи. Окись лантана служит реагентом для утяжеления натурального и искусственного шелка [6].

В легкой промышленности преимущественно используются соли и окислы лантана и церия, а также мишметалл и ферроцерий, как наиболее дешевые и легкодоступные из всех препаратов редкоземельных металлов.

Медицина

Возможности применения редкоземельных металлов в медицине изучены недостаточно. Но и в настоящее время РЗМ применяются достаточно широко [192]. Редкоземельные металлы используются в производстве различных препаратов в качестве средств против нервных заболеваний, для лечения болезней кожи, туберкулеза, рака и т. д. Для лечения различных кожных заболеваний хорошие результаты дала мазь, состоящая из хлористого церия и хлористого натрия в соотношении 1 : 1 [193]. Фармакологические свойства отдельных соединений редкоземельных металлов, используемых в новых медицинских препаратах, требуют дальнейшего изучения [4].

В последние годы ведутся работы по исследованию возможности использования изотопа Y^{90} для лечения злокачественных опухолей. Изотоп Y^{90} обладает периодом полураспада 62 часа и достаточно интенсивным β-излучением с максимальной энергией β-частиц 2,16 *мэв*.

А. В. Лебединский с сотрудниками исследовали воздействие Y^{90} на нервную систему в связи с возможностью его применения в нейрохирургической практике [194]. Y^{90} применялся в виде керамики или металлического иттрия. Металлический препарат получали путем облучения Y^{89} в реакторе потоком медленных нейтронов интенсивностью $0{,}8 \cdot 10^{13}$ $\mu H/см^2 \cdot см$. Металлический иттрий использовался в виде цилиндрических стерженьков диаметром 0,3—1,3 *мм*, длиной 1,5—3 *мм*. В работе

отмечается, что металлический иттрий практически нерастворим в тканевой жидкости.

Радиоактивные изотопы РЗМ могут служить в качестве внутренних источников излучения, т. е. в качестве радиоактивных веществ, попадающих внутрь организма и находящихся в нем. Биологическое действие внутренних источников излучения зависит от вида и энергии излучения, характера их распределения в организме, периода полураспада и периода полувыведения. В табл. 57 приводятся характеристики изотопов с небольшим периодом полураспада, которые могут быть использованы в качестве внутренних источников излучения.

Таблица 57

Характеристики изотопов редкоземельных металлов

Изотоп	Характер излучения	Локализация
Y^{91}	β	Кости
La^{140}	β, γ	Кости
Ce^{144}	β, γ	Кости, печень
Pr^{143}	β	Печень
Pm^{147}	β	Печень

Разнообразие свойств изотопов РЗМ позволяет широко использовать их для целей радиотерапии, а также и диагностики в качестве меченых атомов [104].

Отмечаются антисептические свойства некоторых солей лантанидов. Больше других известны салицилаты неодима и празеодима (под названием «Дималь»), которые являются хорошими антисептическими средствами. Некоторые соли редкоземельных металлов препятствуют свертыванию крови. Соли эрбия и церия увеличивают содержание гемоглобина в крови. Соли церия употребляются при лечении хронической рвоты и морской болезни. Соли некоторых редкоземельных металлов применяются для бальзамирования [195].

Широкое использование для медицинской диагностики нашли источники γ-излучения Tu^{170}, Eu^{155} и Ce^{144}. Изотоп Tu^{170}, обладающий мягким γ-излучением, весьма близким к рентгеновскому, применен для получения легких и компактных рентгеновских установок. К достоинствам такого аппарата относятся его легкость (вес 3 *кг*), портативность, независимость от источника тока и простота эксплуатации, не требующая от обслуживающего персонала специального образования. Это все позволяет использовать туллиевые рентгеновские установки при любых условиях. Отработанный изотоп может быть регенерирован повторными облучениями нейтронами. Период полураспада Tu^{170} равен 129 дням. Применение в целях усиления γ-излучения Tu^{170} специального интегрирующего фотоэлектрического устройства обеспечивает получение сверхконтрастных изображений и может быть применено для раннего распознавания раковых опухолей. Было также показано, что в целях рентгенодиагностики может быть использован радиоактивный изотоп Eu^{155} (период полураспада 1,7 года) [120, 121, 123].

Другие области применения

В последние годы проведены опыты по применению редкоземельных металлов в сельском хозяйстве.

РЗМ постоянно содержатся в почвах и растениях. В почвах содержится около 0,02% РЗМ, а в золе растений — около 0,002—0,0051%. Различные растения содержат неодинаковое количество РЗМ, люпин и сахарная свек-

ла содержат повышенное количество их. Редкие земли постоянно содержатся в качестве примесей в главнейших видах фосфорных удобрений — апатитах (0,7—3,5%), фосфоритах (0,05—0,8%), костяной муке (около 0,8%) и суперфосфате. Присутствуя в растениях, РЗМ, несомненно, оказывают определенное влияние на их рост и развитие. Изучение влияния РЗМ на развитие гороха в условиях водной культуры было проведено на фоне полной питательной смеси с дополнительным внесением бора [196]. Результаты представлены в табл. 58.

Таблица 58

Влияние РЗМ на развитие гороха

Схема опыта	Средний вес сухих стеблей		Средний вес свежих бобов г/сосуд	Средний вес сухих корней	
	г/сосуд	%		г/сосуд	%
Полная питательная смесь без бора	3,45	100	—	1,23	100,0
То же, с бором	4,5	130,43	—	1,72	139,82
То же + 2,5 *мг* РЗМ	9,13	264,64	27,9	2,07	168,29
То же + 5 *мг* РЗМ	10,77	312,16	39,38	1,83	149,59

Внесение в почву, на которой растет горох и лен, небольших добавок лантана, церия и самария в виде их соединений с азотом сильно ускоряет развитие растений. Соединения этих металлов, введенные в почву фруктового сада, заметно увеличивают урожай фруктов [192].

В литературе [122] также имеются указания, что в физике сульфат или хлорид гадолиния используются для достижения сверхнизких температур, весьма близких к абсолютному нулю (0,0002° К).

Окисные соли церия находят также применение в фотореагентах. Так, сульфат окиси церия используется в качестве ослабителя, действие которого основано на освобождении в процессе его восстановления кислоты, растворяющей часть восстановленного серебра [125].

В военной технике пирофорные сплавы РЗМ применяются для изготовления трассирующих снарядов и пуль [4].

Для удобства пользования в приложении 3 дается перечень главных областей освоенного и возможного применения РЗМ. В перечень вошли все области применения, которые рассматриваются в тексте, а также изложенные в литературных источниках [6, 102].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Опыт, накопленный наукой и промышленностью, убедительно показывает, что редкоземельные металлы обладают уникальным комплексом физико-химических свойств, который, с учетом богатых сырьевых ресурсов РЗМ, обеспечивает им широкую перспективу для применения в металлургии, машиностроении и приборостроении. Отсюда вытекает необходимость значительного расширения и углубления научно-исследовательских и опытных работ в этом направлении. Первоочередными задачами таких работ должны быть: установление физико-химических констант, диаграмм состояния РЗМ, их сплавов и соединений, установление индивидуального действия РЗМ и иттрия на управление структурой и свойствами сплавов на всех основах, выявление условий наиболее эффективного и экономически выгодного применения РЗМ в производстве чугуна, стали, цветных и легких сплавов, машиностроительных деталях и приборах, а также в атомной, силикатной, химической промышленности, медицине и сельском хозяйстве.

Наиболее важными и ближайшими задачами научного исследования по редкоземельным металлам и их сплавам, на наш взгляд, должны быть следующие:

1) всестороннее исследование свойств чистых РЗМ, а также скандия и иттрия (механических, электрических, оптических, магнитных, ядерных и др.) при низких и высоких температурах, при обычных и высоких давлениях с целью изыскания новых областей их применения в технике;

2) исследование кристаллической структуры, построение диаграмм состояния и диаграмм состав — свойство сплавов РЗМ между собой и с другими металлами с целью нахождения металлических соединений с особыми физико-химическими свойствами (сверхпроводники, полупроводники, ферромагнетики, катодные материалы, люминофоры, катализаторы);

3) изучение строения и физико-химических свойств РЗМ с другими металлами и выяснение механизма раздельного влияния легирующих добавок РЗМ и их смесей на структуру и свойства (особенно на пластичность, жаропрочность, жаростойкость и технологичность) сплавов на основе магния, алюминия, меди, железа, никеля, марганца, титана, хрома, молибдена, ванадия, ниобия и вольфрама. Разработка оптимальных составов таких сплавов и лигатур, технологии их изготовления и термомеханической обработки;

4) изыскание сплавов РЗМ и иттрия с особыми физическими свойствами: электрическими, магнитными, оптическими, эмиссионными, ядерными.

В связи с этим должны быть подробно обследованы физические свойства соединений РЗМ.

5) выявление и обоснование технологии экономического эффекта применения РЗМ в промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Тромб. Металлы редких земель. Сб. переводов, № 5—6, М. Изд. Гиредмет, 1958.
2. Дж. Ф. Коллинз, В. П. Калкинз, Дж. А. Макгерти. Применение редкоземельных металлов в черных и цветных сплавах. Проблемы современной металлургии. Сб. переводов, № 2, ИЛ, 1960.
3. Редкоземельные металлы в сталях и сплавах. Труды совещания по применению редкоземельных элементов для улучшения физико-механических свойств конструкционных и специальных сталей и сплавов. Металлургиздат, 1959.
4. Редкоземельные металлы. Сб. статей; ИЛ, 1957.
5. К. И. Лукашев. Редкие металлы и их использование в промышленности. Минск, Изд-во АН БССР, 1956.
6. Информация Гиредмета, № 2, 1959.
7. Mineral Yearbook, Chapter Minor Metals, Washington, 1956.
8. Б. И. Коган. Экономические очерки по редким землям. Изд-во АН СССР, 1961.
9. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, В. В. Зволинская, И. В. Буров. Передовой научно-технический и производственный опыт. Литейное производство, тема 2, № М — 60 — 281/24, М. Центральный ин-т технико-экономической информации, 1960.
10. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова. Бюллетень Междуведомственной комиссии по редким металлам. ГНТК СССР, № 1, 1960.
11. Я. Е. Гольдштейн. Микролегирование стали и чугуна. Москва-Свердловск. Машгиз, 1959.
12. Читхем. «Проблемы современной металлургии», № 1, ИЛ, 1956.
13. G. A. Lilligvist, C. G. Mickelson. J. Metals, 4 (10), 1024, 1952.
14. Редкие металлы и сплавы. Труды первого всесоюзного совещания по сплавам редких металлов, 18—20 ноября 1957 г. Металлургиздат, 1960.
15. Е. М. Савицкий. Вестник АН СССР, № 6, 81—88, 1960.
16. Е. М. Савицкий. Редкие металлы в жаропрочных сплавах. Изв. АН СССР. «Металлургия и топливо», № 5, ОТН, 1960.
17. А. Е. Вол. Строение и свойства двойных металлических систем. М., Физматиздат, 1959.
18. О. Кубашевский, Э. Эванс. Термохимия в металлургии. ИЛ, 1954.

19. В. М. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, 1954.
20. H. Morrogh, W. I. Williams. J. Iron a. Steel Inst., 158, 3, 1948.
21. Производство отливок из чугуна, модифицированного сплавами церия (обзор). М., ГНТК СССР, ЦИНТИМАШ, 1961.
22. R. Collete, A. de Sy. Foundry Trade, J., 89, N 1789, 1950.
23. J. A. Givinston. Procede de fabrication de fonte nodulaire. France patent 1—35—55, 1953.
24. R. Bartschinger. Schweiz. Arch., 15, 75—84, 1949.
25. H. G. Hall. Foundry Trade J., 81, 1947.
26. J. G. Pearce. Soc. Chem. Industry. Chem., Eng. Group, Proc. 30, 1948.
27. A. Alecsander. Modern Casting, 34, N 6, 1958.
28. Э. М. Школьников, Л. Г. Бондаренко, В. А. Захаров, Н. П. Чичагова. «Литейное производство», № 2, 36—37, 1960.
29. U. S. Patent, NZ, 585409.
30. А. П. Гуляев, Е. А. Ульянин. «Металловедение и термическая обработка металлов», № 10, 50—55, 1961.
31. В. Ф. Кравченко, И. В. Исаков, Г. Ф. Засецкий, Е. И. Лебедев, Ю. А. Дашевский, Н. М. Селиванов, А. Е. Хлебников. Повышение качества основной мартеновской стали за счет добавки редкоземельных элементов. Доклад на VI конференции по физико-химическим основам производства стали. ИМЕТ, 1961.
32. Э. И. Виткина. Применение легирующих и редкоземельных металлов при выплавке сталей и сплавов за рубежом. Бюллетень ЦНИИЧМ, № 14, 22—30, 1960.
33. И. С. Рогинский. Редкоземельные элементы в стальных отливках. «Сталь», № 5, 466—467, 1958.
34. Е. М. Савицкий. Редкие металлы и сплавы. Дом техники, 1959.
35. Е. М. Савицкий. Проблема редкоземельных металлов. «Металловедение и термическая обработка металлов», № 9, 1961.
36. Г. Е. Каплан. Современное состояние металлургии редкоземельных металлов и применение их в технике. Сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов», вып. II, 280—319. Атомиздат, 1960.
37. C. B. Post, D. J. Schoftstall, H. O. Beaver. J. Metals, 3, 11, 1951.
38. H. O. Beaver. Metal Progr., 66, 115, 1954.
39. Steel Processing, 37, N 7, 343, 352—353, 1951.
40. W. Schreiter. Neue Hütte, 7, 1956.
41. C. B. Post, D. J. Schoffstall, H. O. Beaver. Blast Furnace and steel plant, 41 (6), 627—634, 1953.
42. С. Б. Пост, Т. О. Бивер. Применение редкоземельных металлов при выплавке нержавеющих сталей. «Проблемы современной металлургии», № 1, 68—82, 1954.
43. E. J. Felten. J. Electrochem. Soc., 108, N 6, 490—495, 1961.
44. B. Lustman. Trans. AIME, 188, 955, 1950.
45. J. V. Russel. J. Metals, 6 (4), 438, 1954.
46. Н. М. Лапотыщкин, Н. А. Коробова. Влияние редкоземельных металлов на свойства высококремнистой трансформаторной стали. Бюллетень ЦНИИЧМ, № 1, 45—47, 1960.
47. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. В. Буров. «Металловедение и термическая обработка металлов», № 3, 38—43, 1959.
48. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. В. Буров. Деформируемые железоалюминиевые сплавы. Бюллетень изобретений № 21, 1959. Авторское свидетельство № 123548, 1959.
49. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. В сб.: «Титан и его сплавы», вып. VII. Изд-во АН СССР, 1962.
50. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова. Редкие металлы в легких сплавах. Обмен производственно-техническим опытом, Бюллетень № 2. М., Дом техники, 1959.
51. К. И. Портной, А. А. Лебедев. Магниевые сплавы. Металлургиздат, 1952.
52. В. И. Михеева, Е. А. Сенникова. Труды Московского авиационного технологического ин-та, № 7, 62—68, 1949.
53. T. E. Leontis. Trans. AIME. J. Metals, 185, 968, 1949. December, 1949.
54. T. E. Leontis. Trans. AIME. J. Metals, 987, November, 1951.
55. T. E. Leontis. Trans. AIME. J. Metals, 287, March, 1952.
56. T. E. Leontis. Trans. AIME. J. Metals, 633, June, 1952.
57. T. E. Leontis, D. H. Feisel. Trans. AIME. J. Metals, 1245, October, 1957.
58. М. Е. Дриц, З. А. Свидерская, Н. И. Туркина. Изв. АН СССР, ОТН, № 4, 111—119, 1960.
59. R. J. Rayne, J. Bailey. Metallurgia, 58, N 346, 67—68, 1958.
60. Light Metals, London, 19, 218, 1956.
61. Н. М. Тихова, В. А. Блохина, Л. А. Афанасьева. Сб. «Сплавы редких металлов», 219—226. Металлургиздат, 1960.

62. Новые авиационные материалы. Информ. листок № 132. Отдел научно-технической информации. ВИАМ, 1959.
63. М. Е. Дриц. Магниевые сплавы и перспектива их использования в народном хозяйстве. М., ВИНИТИ, АН СССР, 1959.
64. Новые авиационные материалы. Информ. листок № 134. Отдел научно-технической информации, ВИАМ, 1959.
65. Т. В. Лебедева, И. Г. Ковалев, О. В. Емельянова. Деформируемые магниевые сплавы с редкоземельными металлами. Сб. «Сплавы редких металлов». 209—218. Металлургиздат, 1960.
66. В. Ф. Терехова, Е. М. Савицкий. Сб. «Сплавы редких металлов», 189—201. Металлургиздат, 1960.
67. И. М. Михеев, В. В. Долгов. Сб. «Сплавы редких металлов», 259—268. Металлургиздат, 1960.
68. M. Hansen. Constitution of binary alloys. N. Y., 1958.
69. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, В. А. Цикалов. Журнал неорганической химии, IV, вып. 6. Изд-во АН СССР, 1959.
70. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, Е. С. Степанов. Изв. АН СССР, ОТН. «Горное дело и металлургия», № 3, 1960.
71. G. Siebel. BiCS F. D. 1417/46, Februar, 1940.
72. B. M. Loring, J. B. Russell. Rep. N M3434, NRL, 1949.
73. B. M. Loring, W. H. Bear, C. G. Aekerlind. Rep. N 3871, NRL 1951.
74. М. П. Славинский. Физико-химические свойства элементов. Металлургиздат, 1952.
75. Е. М. Савицкий, У. К. Дуйсемалиев. Доклады АН СССР, **131**, вып. 4, 1960.
76. М. В. Мальцев. Модифицирование структуры металлических сплавов. Сб. «Алюминиевые сплавы». Оборонгиз, 1955.
77. М. В. Мальцев. Современные методы улучшения структуры и физико-механических свойств сплавов цветных металлов. ВИНИТИ АН СССР, 1957.
78. М. В. Мальцев. Применение редких металлов в цветной металлургии. М., Центральный институт информации цветной металлургии, 1961.
79. Е. М. Савицкий, В. А. Ливанов, П. А. Нусс, Г. С. Бурханов, М. И. Мусатов, Д. А. Симанчук. Титан в промышленности. Оборонгиз, 1961.
80. L. Jack, J. L. Taylor. J. Metals, 9, N 1, 94, 1957.
81. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. Журнал неорганической химии, 2 (XI). 260, 9, 1957.
82. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. Обмен производственно-техническим опытом, Бюллетень № 6. М., Дом техники, 1959.
83. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. Журнал неорганической химии, **5**, № 3, 751, 1960; **7**, вып. 3, 701, 1962.
84. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. В. Буров. Журнал неорганической химии, IV, вып. 6, 1462—1463, 1959.
85. R. L. Wells, D. T. Klodt. The Scavering of Tungsten and Molybdenum with Selected Rare Earth. Denver Res. Inst. NSG 61—60, 1960.
86. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, А. В. Холопов. Журнал неорганической химии, IV, вып. 2, 435—438, 1959.
87. W. H. Smith, A. U. Seybolt. J. Electrochem. Soc., 103, N 6, 1956.
88. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, А. В. Холопов. Журнал неорганической химии, V, вып. 3, 754—755, 1960.
89. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. А. Маркова. Журнал неорганической химии, VI, вып. 5, 1252, 1961.
90. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, А. В. Холопов. Исследования по жаропрочным сплавам, 158—164, Изд-во АН СССР, 1959.
91. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, А. В. Холопов. Доклады АН СССР, 109, № 4, 1956.
92. H. L. Wain, F. Henderson. Proc. Phys. Soc., London, 6613 (6), 515, 1953.
93. Ю. Цвика. Патент ФРГ 1030036, 1958.
94. Л. Б. Олдс, В. С. Рейнсдорф. Влияние малых количеств легирующих элементов на пластичность литого молибдена. «Проблемы современной металлургии», № 6, 93, ИЛ. 1957.
95. Е. М. Савицкий, В. В. Барон, Тао Цзу-цун. Изв. АН СССР, ОТН, «Металлургия и топливо», № 1, 1962.
96. Брин и Лейн. Жаропрочные металлические материалы. Сборник статей, 89—106, ИЛ, 1958.
97. N. J. Grant. Trans. ASM, 40, 585, 1948.
98. М. В. Приданцев. Влияние примесей и редкоземельных металлов на свойства сплавов. Металлургиздат, 1962.
99. М. В. Мальцев, Т. Н. Барсукова, Ф. А. Борин. Металлография цветных металлов и сплавов. Металлургиздат, 1960.
100. W. Hessenbruch. Metalle und Legierungen für hohe Temperaturen. S., 110, Berlin, 1940.

101. Н. С. Крещановский, А. Д. Свенчанский. Литые нагреватели из модифицированных сплавов для электрических печей сопротивления. «Литейное производство», № 4, 1953.
102. Г. Н. Милованов. Редкоземельные элементы. Перечень освоенных и возможных областей применения. ВИНИТИ, 1960.
103. А. И. Зеликман. Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана. Металлургиздат, 1960.
104. Атомная энергия. Краткая энциклопедия. Изд-во БСЭ, 1958.
105. А. П. Виноградов. Использование редкоземельных элементов. Сб. «Редкоземельные элементы», 5—8. Изд-во АН СССР, 1958.
106. Б. И. Коган. Промышленность редких элементов за рубежом. Сб. «Сплавы редких металлов». Труды первого Всесоюзного совещания по сплавам редких металлов 18—20 ноября 1957 г. Металлургиздат, 1960.
107. Е. М. Савицкий. «Металловедение и обработка металлов», № 8, 3, 1958.
108. И. С. Степанов. Редкие металлы — Материалы новейшей техники, Центральный институт информации цветной металлургии, 1956.
109. Rare — Earth — Palladium Cermets Fabrication of control and Shielding material. Platinum Metals Rev., 5, 2, 56, 1961.
110. W. K. Anderson. Nucleonics, 15, 44, 1957.
111. Р. Лессер, Е. Эрбен. Европий и его сплавы. «Проблемы современной металлургии», № 3, 146, ИЛ, 1961.
112. W. C. Wright, F. E. Block, H. Kato. Материалы 2-й международной конференции Объединенных наций по мирному использованию атомной энергии, 15/p/696, 1958.
113. В. Л. Левшин, М. А. Константинов, З. А. Трапезникова. Редкоземельные элементы, 314—322. Изд-во АН СССР, 1958.
114. J. M. Williams, C. L. Huffine. General Electric Chincinnati report, 1959.
115. Bohlander. General Electric Chincinnati report, 1959.
116. Х. Д. Нолтинг, С. Р. Симмонс, Д. Д. Клингенберг. «Проблемы современной металлургии», № 2, 26, ИЛ. 1961.
117. О. Н. Карлсон, Д. А. Хефлинг, Ф. А. Шмидт, Ф. Х. Спеддинг. «Проблемы современной металлургии», № 1, 86. ИЛ. 1961.
118. С. Р. Симмонс. «Проблемы современной металлургии», № 2, 69. ИЛ. 1960.
119. Yttrium. Metalen, 15, 21, 376—377, 1960.
120. J. A. McGurty, C. R. Simmons. The metal yttrium. Paper presented at the National Western Mining and Energy Conference, Denver, Colorado, April 1960.
121. С. В. Румянцев, Л. Н. Мацюк. Тулий-170 как источник излучения для гамма-дефектоскопии. Филиал ВИНИТИ АН СССР и ГНТК СССР, № М-58-109. 1958.
122. Д. Н. Трифонов. Редкоземельные металлы. Изд-во АН СССР, 1960.
123. Д. Н. Трифонов. Элемент 61. Атомиздат, 1960.
124. И. Биндер. Структура и свойства соединений иттрия и РЗМ с металлоидами. «Проблемы современной металлургии», № 2, 109, ИЛ. 1961.
125. И. Я. Башилов. Редкие земли и их использование, М., 1930.
126. О. А. Сонгина. Редкие металлы. Металлургиздат, 1961.
127. Б. И. Коган. Химическая наука и промышленность, I, 564, 1956.
128. Г. В. Самсонов, Ю. Б. Падерно. Бориды редкоземельных металлов. Киев, Изд-во АН УССР, 1961.
129. Г. В. Самсонов, В. С. Нешпор, Г. И. Серебрякова. Инженерно-физический журнал, № 2, 118—120. Изд-во АН БССР, 1959.
130. Г. В. Самсонов, Ю. Б. Падерно. Вопросы радиоэлектроники. Научно-технический сборник, серия I, электроника, вып. 7, 123—129. Изд-во ГКСМ СССР по радиоэлектронике, 1960.
131. Г. В. Самсонов, Ю. Б. Падерно. Труды IX Всесоюзного совещания по катодной электронике, М., 1959.
132. Г. В. Самсонов, Ю. Б. Падерно, С. И. Крейнгольд. Журнал прикладной химии, 34, № 1, 10—15, 1961.
133. В. С. Нешпор, Г. В. Самсонов. Журнал физической химии, 32, № 6, 1328—1331, Изд-во АН СССР, 1958.
134. В. С. Нешпор, Г. В. Самсонов. Электроника, № 3, 148—153. Изд-во ГКСМ СССР, 1959.
135. Г. В. Самсонов, В. С. Нешпор. Доклады АН СССР, 122, № 6, 1021—1023, 1958.
136. Б. С. Кульварская, В. Б. Марченко, Г. В. Степанов. Эмиссионные свойства окислов редкоземельных металлов. «Радиотехника и электроника», № 8, 1005, 1958.
137. L. R. Koller. Phys. Rev., 25, 671—676, 1925.
138. Э. С. Риттнер. Теоретическое изучение химии оксидного катода. Оксидный катод. Сб. переводов. Госэнергоиздат, 75, 1957.
139. В. В. Антонов-Романовский, В. Л. Левшин, З. Л. Моргенштерн, З. А. Трапезникова. Изв. АН СССР, серия физическая, 13, 75, 1949.

140. В. В. Антонов-Романовский, И. Б. Керим-Маркус, М. С. Порошина, З. А. Трапезникова. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии. Заседания Отделения физико-математических наук. Изд-во АН СССР, 1955.
141. H. C. Froelich, J. M. Margolis. J. Electrochem. Soc., 98, 400, 1951.
142. Н. Н. Сирота. Ферриты. Сб. докладов III Всесоюзного совещания по физике, физико-химическим свойствам ферритов и физическим основам их применения. Минск, Изд-во АН БССР, 1960.
143. К. П. Белов, М. А. Зайцева, П. А. Малевская. Ферриты. Сб. докладов, 205. Минск, Изд-во АН БССР, 1960.
144. К. П. Белов, М. А. Зайцева, А. В. Педько. Ферриты. Сб. докладов, 212. Минск, Изд-во АН БССР, 1960.
145. F. Bertaut, F. Forrat. Compt. rend, 242, 3, 1956.
146. R. Pautheuet. Ann. Phys., 3, 5—6, 428, 1958.
147. Л. Неель, Ф. Берто, Ф. Форра, Р. Потенс. Изв. АН СССР, сер. физическая. 21, 6, 904, 1957.
148. M. A. Gilleo, S. J. Geller. J. Appl. Phys., 29, 3, 380, 1958.
149. Н. А. Смольков, Дай До-Шен, Ю. П. Симанов. Ферриты. Сб. докладов, 466. Минск, Изд-во АН БССР, 1960.
150. А. Г. Гуревич, И. Е. Гублер. Ферриты. Сб. докладов, 539. Минск, Изд-во АН БССР, 1960.
151. Р. В. Телеснин, Л. М. Овчинникова. Ферриты. Сб. докладов, 325. Минск, Изд-во АН БССР, 1960.
152. М. А. Филянд, Е. И. Семенова. Свойства редких элементов (справочник). Металлургиздат, 1953.
153. Реферативный журнал «Химия», № 19, реф. 62289. Изд-во ВИНИТИ, 1956.
154. Д. Ф. Миллер, Ф. Д. Рейд, Р. С. Хаймс. Полупроводниковые соединения редкоземельных металлов. Проблемы современной металлургии, № 3, 133, ИЛ. 1960.
155. V. B. Compton, B. T. Matthias. Acta crystallogr., 12, part 9, 651, sept. 1959.
156. B. T. Matthias. J Appl. Phys., suppl. to, 31, 5, 23S, 1960.
157. B. T. Matthias, E. Corenzwit, W. H. Zachariasen. Phys. Rev., 112, 89, 1958.
158. К. Т. Бондарев, В. А. Дубровский, В. В. Полляк, И. Е. Шапиро. «Стекло и керамика», 12, 4—11, 1953.
159. C. E. Moore. J. Soc. Glass Techn., 155, 336—370, 1949.
160. К. Т. Бондарев, В. А. Дубровский. Редкоземельные элементы, 290. Изд-во АН СССР, 1958.
161. В. В. Варигин, Г. А. Осадчая. «Стекло и керамика», № 2, 1960.
162. C. A. Hampel. Glass Ind., 41, 3, 174, 148—153, 1960.
163. G. Yantsch, N. Skalla, U. Grubitsch. Z. anorgan. Chem., 216, 75, 1933.
164. Г. С. Богданова, Е. Н. Орлова. «Стекло и керамика», 5, 21—25, 1958.
165. C. A. Hampel. Glass Ind., 41, 2, 82—86, 109—113, 1960.
166. Salss appeal of clear cerium glass, Ceramic Age, 73, 1, 31, 1959.
167. Экспресс-информация ВИНИТИ, серия Силикатные материалы, 45, 1—7, 1959.
168. K. Barth. Messungen an photosensitiven Gläsern. Silikattechnik, 11, 3, 101—105, 1960.
169. Экспресс-информация ВИНИТИ, серия Силикатные материалы, 18, реферат 152, 1—4, 1960.
170. Cerium in ultraviolet absorbing glass containers, Glass, 36, 6, 278, 1959.
171. Ю. А. Бродский, Ю. М. Тюрин, Р. И. Цой. «Стекло и керамика», 7, 8—11, 1956.
172. В. А. Дубровский, П. Н. Андрега, Г. И. Мютина, Л. А. Камцева. Научно-технический информационный бюллетень ВНИИС, 9, 37—54, 1954.
173. Р. И. Цой, Ю. М. Тюрин, Ю. А. Бродский. Редкоземельные элементы, 295. Изд-во АН СССР, 1958.
174. К. Т. Бондарев, В. А. Дубровский. «Стекло и керамика», № 2, 21, 1958.
175. Г. В. Самсонов, С. В. Радзиковская. Украинский химический журнал, 26, 4, Изд-во АН УССР, 1960.
176. Е. С. Фанстон, И. А. Макгерти. Применение РЗМ в металлургии, керамической промышленности и для изготовления керметов. Представлено на симпозиуме по редкоземельным металлам в Лайк-Аэроухеад, Калифорния, 26 октября 1960 (отдельный оттиск).
177. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин. Редкоземельные элементы, 307—313. Изд-во АН СССР, 1959.
178. E. C. Pitzer. US patent, 2369, 1945.
179. B. B. Spooner, P. K. Selkood. J. Amer. Soc., 71, 2184, 1949.
180. E. E. Sensel, R. A. Beck. US patent, 2517, 1950.
181. V. I. Komarewsky. Industr. a. Engin. Chem., 49, 2, 1957.
182. I. Patterson, A. R. Day. Industr. a. Engin. Chem., 26, 1276, 1934.
183. J. Z. Sandler. Canad. J. Chem., 32, 249, 1954.

184. US patent, 25999946, 1952.
185. E. Gelles. Nature 176, 925, 1955; F. Gelles, I. P. Clayton. Trans. Faraday Soc. 52, 353, 1956.
186. E. Cremer. Z. phys. chem. A. 144, 238, 1929.
187. Chem. Ind. 34, 38, 4509, 1956.
188. B. S. Horkins. Trans. Electrochem. Soc., 71, 7, 1937.
189. L. Lofrie. Canad. Chem. Process. Ind. 27, 213, 1943.
190. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин. Журнал физической химии, 32, 1831, 1958.
191. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин. Проблемы кинетики и катализа X, 351. Изд-во АН СССР, 1960.
192. В. А. Парфенов. Редкие металлы. Государственное издательство технико-теоретической литературы, 44, 1954.
193. Реферативный журнал «Химия», № 1, реф. 2061, 361, 1956.
194. А. В. Лебединский, Л. Д. Климовская, З. Н. Нахильницкая, В. В. Седов, Н. П. Смирнова. «Вопросы нейрохирургии», № 2, 9, 1960.
195. И. Н Заозерский, З. Ф. Андреева. «Химическая наука и промышленность», I, 512, 1956.
196. А. А. Дробков. Микроэлементы и естественные радиоактивные элементы в жизни растений и животных, 66—69. Изд-во АН СССР, 1958
197. F. H. Spedding, A. H. Daane. The Rare Earths, John Wiley and Sons, Inc. N. Y., 1961.

Таблица изотопов редкоземельных металлов иттрия и скандия

Условные обозначения:

α — альфа-частица; d — дейтрон; Т — тритий; P — протон; n — нейтрон; β^- — электрон; β^+ — позитрон; γ — гамма-квант; e^- — электрон внутренней конверсии; K — захват орбитального электрона (K^-, L^-, M — слоя) с испусканием характеристического рентгеновского спектра; и. п. — изомерный переход; * — возбужденное состояние ядерных изомеров; *л* — годы; *д* — дни; *ч* — часы; *м* — минуты; *с* — секунды

Элемент	Массовое число	Содержание в природной смеси, %	Период полураспада $T_{1/2}$	Радиоактивная постоянная λ, *сек*$^{-1}$	Характер излучения
$_{21}$Sc	40	—	0,22±0,03 *с*	—	β^+, γ
	41	—	0,873 *с*	0,794	β^+
	43	—	3,92±0,02 *ч*	$4{,}912\cdot10^{-5}$	β^+, γ
	44*	—	2,44 *д*	$3{,}288\cdot10^{-6}$	e^-
	44	—	3,92±0,03 *ч*	$4{,}912\cdot10^{-5}$	β^+, K, γ
	45	100			
	46*	—	19,5 *с*	$3{,}555\cdot10^{-2}$	e^-
	46	—	85±1 *д*	$9{,}44\cdot10^{-8}$	β^-, K, γ
	47	—	3,43±0,03 *д*	$2{,}339\cdot10^{-6}$	β^-
	48	—	1,83 *д*	$4{,}384\cdot10^{-6}$	β^-, γ
	49	—	57 *м*	$2{,}03\cdot10^{-8}$	β^-
$_{39}$Y	82	—	70 *м*	$1{,}65\cdot10^{-4}$	—
	83	—	3,5 *ч*	$5{,}5\cdot10^{-5}$	—
	84	—	3,7±0,1 *ч*	$5{,}20\cdot10^{-5}$	β^+, K, γ
	85	—	5 *ч*	$3{,}85\cdot10^{-5}$	
	86	—	14,6±0,2 *ч*	$1{,}319\cdot10^{-5}$	β^+
	87*	—	14±2 *ч*	$1{,}38\cdot10^{-5}$	e^-, β^+, K, γ
	87	—	3,3±0,1 *д*	$24{,}3\cdot10^{-7}$	β^+ (0,3%) K, γ
	88	—	2,0 *ч*	$9{,}63\cdot10^{-5}$	
	88	—	105±5 *д*	$7{,}641\cdot10^{-8}$	β^+ (0,19%) K, γ
	89*	—	14±2 *с*	$4{,}95\cdot10^{-2}$	и. п.
	89	100		—	—
	90	—	2,54±0,01 *д*	$31{,}59\cdot10^{-7}$	β^-
	91*	—	50,3 *м*	$2{,}296\cdot10^{-3}$	e^-
	91	—	61 *д*	$1{,}32\cdot10^{-7}$	β^-
	92	—	3,5 *ч*	$5{,}50\cdot10^{-5}$	β^-, γ
	93	—	10,0 *ч*	$1{,}925\cdot10^{-5}$	β^-, γ
	94	—	16,5 *м*	$0{,}7001\cdot10^{-3}$	β^-, γ
	96	—		—	—
	97	—	Короткожив.	—	β^-
$_{57}$La	131	—	58 *м*	$1{,}99\cdot10^{-4}$	β^+
	132	—	4,5 *ч*	$4{,}28\cdot10^{-5}$	β^+, γ
	133	—	4 *ч*	$4{,}8\cdot10^{-5}$	β^+, K, γ
	134	—	6,5±0,25 *м*	$1{,}78\cdot10^{-3}$	β^+, K
	135	—	19,5 *ч*	$9{,}874\cdot10^{-6}$	K, γ
	136	—	9,0±0,5 *м*	$1{,}28\cdot10^{-3}$	β^+, K
	136	—	2,1 *ч*	$9{,}17\cdot10^{-5}$	β^+
	137	—	>400 *л*	$<5{,}910\cdot10^{-11}$	—
	138	0,089	$7\cdot10^{10}$ *л*	$3{,}1\cdot10^{-19}$	β^- (?), β^+, K, γ
	139	99,911	—	—	—
	140	—	1,65±0,02 *д*	$4{,}862\cdot10^{-6}$	β^-, γ

Элемент	Массовое число	Содержание в природной смеси, %	Период полураспада $T_{1/2}$	Радиоактивная постоянная λ, *сек*$^{-1}$	Характер излучения
$_{57}$La	140	—	~3 *л*	~7,3·10^{-9}	β^-, γ
	141	—	3,7 *ч*	5,20·10^{-5}	β^-, γ
	142	—	1,23 *ч*	1,565·10^{-4}	β^-, γ
	143	—	~15 *м*	7,70.10^{-4}	β^-
	144	—	Короткожив.	—	β^-
	145	—	Короткожив.	—	β^-
$_{58}$Ce	133	—	6,30±0,1 *ч*	3,056·10^{-5}	β^+, *K*, γ
	134	—	3,00±0,02 *д*	2,674·10^{-6}	*K*
	135	—	22 *ч*	8,75·10^{-6}	β^+ (⩽1%). *K*
	136	0,193	—	—	—
	137	—	1,5 *д*	5,38·10^{-6}	*K*, γ, e^-
	138	0,250	—	—	—
	139	—	140±1 *д*	5,790·10^{-8}	*K*, γ, e^-
	139	—	1,1 *м*	1,05·10^{-2}	β^+
	140	88,48	—	—	—
	141	-	33,11±0,21 *д*	2,4230·10^{-7}	β^-, γ, e^-
	142	11,07	—	—	—
	143	—	1,5 *д*	5,35·10^{-6}	β^-, γ
	144	—	282 *д*	2,845·10^{-8}	β^-, γ
	145	—	13,9±0,6 *м*	8,311·10^{-4}	β^-, γ
	146	—	1,8 *д*	4,46·10^{-6}	β^-
$_{59}$Pr	140	—	3,5 *м*	3,30·10^{-3}	
	141	100	—	—	β^+ (58 %), *K* (42 %)
	142	—	19,1 *ч*	1,008·10^{-5}	β^-, γ
	143	—	13,5±0,1 *д*	5,943·10^{-7}	β^-
	144	—	17,5 *м*	6,601·10^{-4}	β^-, γ, e^-
	145	—	24,4±0,05 *м*	4,734·10^{-4}	β^-
	146	—	24,6 *м*	4,696·10^{-3}	β^-, γ
$_{60}$Nd	138	—	22 *м*	5,25·10^{-4}	β^+
	139	—	5,50 *ч*	3,501·10^{-5}	β^+, *K*, γ
	140	—	3,3±0,1 *д*	2,43·10^{-6}	*K*, γ
	141	—	2,42±0,05 *ч*	7,956·10^{-5}	β^+, *K*, γ
	142	27,13	—	—	
	143	12,20	—	—	
	144	23,87	—	—	
	145	8,30	—	—	
	146	17,18	—	—	
	147	—	11,9±0,3 *д*	6,742·10^{-7}	β^-, γ, e^-
	148	5,72	—	—	
	149	—	1,8±0,1 *ч*	1,07·10^{-4}	β^-, γ
	150	5,60	5·10^{10} *л*	4,4·10^{-19}	β^-
	151	—	12±1 *м*	9,63·10^{-4}	β^-, γ
$_{61}$Pm	141	—	20±2 *м*	5,78·10^{-4}	β^+, γ
	142	—	250—280 *д*	3,209·10^{-8}	*K*
	143	—	300—350 *д*	2,674·10^{-8}	*K*, γ, e^-
	144(?)	—	14—18 *д*	5,73·10^{-7}	β^+
	145	—	~30 *л*	~7,32·10^{-10}	*K*
	146	—	1,25—2,5 *л*	1,771·10^{-8}	β^-, γ (?)
	147*	—	~11 *д*	~7,29·10^{-7}	ж. п., e^-

Элемент	Массовое число	Содержание в природной смеси, %	Период полураспада $T_{1/2}$	Радиоактивная постоянная λ, $сек^{-1}$	Характер излучения
$_{61}$Pm	147	—	2,26 *л*	$9{,}719\cdot10^{-9}$	β^-, e^-
	148	—	42±1 *д*	$1{,}91\cdot10^{-7}$	β^-, γ
	149	—	2,27±0,05 *д*	$3{,}534\cdot10^{-6}$	β^-, γ
	150	—	2,68±0,02 *ч*	$7{,}184\cdot10^{-5}$	β^-, γ
	151	—	12 *м*	$9{,}63\cdot10^{-4}$	β^-
	151	—	1,14±0,06 *д*	$7{,}037\cdot10^{-6}$	β^-, γ
$_{62}$Sm	143	—	8 *м*	$1{,}44\cdot10^{-3}$	—
	144	3,16	—	$1{,}957\cdot10^{-8}$	K, γ
	145	—	410 *д*	—	—
	146	—	10^4—10^6 *л*	$2\cdot10^{-12}$	α
	147	15,07	$6{,}7\cdot10^{11}$ *л*	$3{,}28\cdot10^{-20}$	α
	148	11,27	—	—	—
	149	13,84	—	—	—
	150	7,47	—	—	—
	151	—	73±25 *л*	$3{,}01\cdot10^{-10}$	β^-, γ
	152	26,63	—	—	—
	153	—	1,96 *д*	$4{,}093\cdot10^{-6}$	β^-, γ, e^-
	154	22,53	—	—	—
	155	—	23,5±0,4 *м*	$4{,}916\cdot10^{-4}$	β^-, γ
	156	—	~10 *ч*	$1{,}93\cdot10^{-5}$	β^-
$_{63}$Eu	145	—	5±1 *д*	$1{,}6\ 10^{-6}$	K, e^-
	146	—	1,58±0,12 *д*	$5{,}078\cdot10^{-6}$	K, e^-
	147	—	24±2 *д*	$3{,}34\cdot10^{-7}$	K, α (~10^{-8} %), e^-
	148	—	58,6 *д*	$1{,}369\cdot10^{-7}$	K, e^-, γ
	149	—	<1 *ч* или 50 *д*	>$1{,}9\cdot10^{-4}$ или <$1{,}60\cdot10^{-7}$	—
	150	—	13,1 *ч*	$1{,}470\cdot10^{-5}$	β^+
	151	47,77			—
	152*	—	15,6±1,5 *л*	$1{,}408\cdot10^{-9}$	β^- (26%), K (74%), γ
	152	—	9,3±0,2 *ч*	$2{,}07\cdot10^{-5}$	β^- (82%), K, γ, e^-
	153*	—	—	—	и. п.
	153	52,23	—	—	—
	154	—	16±4 *л*	$1{,}37\cdot10^{-9}$	β^- γ, K, e^-
	155	—	1,7±0,2 *л*	$1{,}29\cdot10^{-8}$	β^-, γ
	156	—	15,4 *д*	$5{,}209\cdot10^{-7}$	β^-, γ
	157	—	15,4 *д*	$1{,}250\cdot10^{-5}$	β^-, γ
	158	—	1,0 *ч*	$1{,}92\cdot10^{-4}$	β^-
$_{64}$Gd	148	—	>35 *л*	<$6{,}27\cdot10^{-10}$	α
	149	—	9±1 *д*	$8{,}9\cdot10^{-7}$	α, K, γ, e^-
	150	—	>10^5 *л*	$2{,}210\cdot10^{-13}$	α
	151	—	17 *м*	$6{,}80\cdot10^{-4}$	—
	151	—	150 *д*	$1\cdot464\cdot10^{-8}$	γ, K
	152	0,20	—	—	—
	153	—	236 *д*	$9{,}307\cdot10^{-9}$	K, γ, e^-
	154	2,16	—	—	—
	155	14,68	—	—	—
	156	20,36	—	—	—
	157	15,64	—	—	—
	158	24,96	—	—	—

Элемент	Массовое число	Содержание в природной смеси, %	Период полураспада $T_{1/2}$	Радиоактивная постоянная λ, $сек^{-1}$	Характер излучения
$_{64}Gd$	159	—	18,0±0,2 *ч*	$1,070 \cdot 10^{-5}$	β^-, γ
	160	22,01	—	—	—
	161	—	3,63 *м*	$3,182 \cdot 10^{-3}$	β^-, γ
	(?)	—	9,5 *ч*	$2,03 \cdot 10^{-5}$	β^-
$_{65}Tb$	149	—	4,1±0,2 *ч*	$4,70 \cdot 10^{-5}$	α
	151	—	19±1 *ч*	$1,01 \cdot 10^{-5}$	α
	152	—	4,5 *ч*	$4,28 \cdot 10^{-5}$	*K*
	153	—	5,1±0,1 *д*	$1,57 \cdot 10^{-6}$	*K*, e^-, γ
	154	—	17,2±0,2 *ч*	$1,119 \cdot 10^{-5}$	β^+, *K*, γ, e^-
	155	—	190±5 *д*	$4,222 \cdot 10^{-8}$	*K*, e^-, γ
	156	—	5,0±0,1 *ч*	$3,85 \cdot 10^{-5}$	β^+ (<25%) *K* (>75%)
	157	—	4,7±0,1 *д*	$1,71 \cdot 10^{-6}$	*K*, e^-, γ
	158	—	5,9 *д*	$1,36 \cdot 10^{-6}$	β^-, γ
	159	100	—		—
	160	—	3,9 *ч*	$4,94 \cdot 10^{-5}$	β^-
	160	—	73,5±1 *д*	$1,092 \cdot 10^{-7}$	β^-, γ
	161*	—	1,15 *л*	$1,910 \cdot 10^{-8}$	β^-, γ
	161	—	6,75±0,1 *д*	$1,189 \cdot 10^{-6}$	β^-, γ
	162, 163	—	22 *м*	$5,25 \cdot 10^{-4}$	—
	164	—	18 *ч*	$1,07 \cdot 10^{-5}$	β^-, γ
$_{66}Dy$	149	—	7±2 *м*	$1,65 \cdot 10^{-3}$	α
	149	—	19±4 *м*	$6,08 \cdot 10^{-4}$	α
	149	—	2,3±0,2 *ч*	$8,37 \cdot 10^{-5}$	α
	?	—	2,2 *м*	$5,25 \cdot 10^{-3}$	β^+
	156	0,0524	—	—	—
	157	—	8,2±0,1 *ч*	$2,35 \cdot 10^{-5}$	γ
	157	—	140±10 *д*	$5,730 \cdot 10^{-8}$	*K*
	158	0,0902	—	—	—
	159	—	136 *д*	$5,899 \cdot 10^{-8}$	*K*
	160	2,294	—	—	—
	161	18,88	—	—	—
	162	25,53	—	—	—
	163	24,97	—	—	—
	164	28,18	—	—	—
	165*	—	1,25 *м*	$9,242 \cdot 10^{-3}$	β^-, e^-
	165	—	2,319±0,002 *ч*	$8,3027 \cdot 10^{-5}$	β^-, γ
	166	—	3,37 *д*	$2,387 \cdot 10^{-7}$	β^-, γ
$_{67}Ho$	160	—	22,5±0,5 *м*	$5,134 \cdot 10^{-4}$	β^+ (~0,5%) *K* (~ 99,5%) e^-, γ
	161	—	4,6±0,1 *ч*	$4,19 \cdot 10^{-5}$	β^+, *K*, γ, e^-
	162	—	65,0±0,5 *д*	$1,20 \cdot 10^{-7}$	β^- (~15%) *K* (~85%), e^-, γ
	163	—	5,20±0,05 *д*	$1,54 \cdot 10^{-6}$	*K*, e^-, γ
	164	—	34,0±0,5 *м*	$3,40 \cdot 10^{-4}$	β^-
	165	100	—	—	
	166	—	1,14 *д*	$6,951 \cdot 10^{-5}$	β^-, γ, e^-
	166	—	>30 *л*	$<7,32 \cdot 10^{-10}$	β^-, γ
	167	—	1,6 *ч*	$1,20 \cdot 10^{-4}$	—
	169	—	44 *м*	$2,63 \cdot 10^{-4}$	—

Элемент	Массовое число	Содержание в природной смеси, %	Период полураспада $T_{1/2}$	Радиоактивная постоянная λ, *сек*$^{-1}$	Характер излучения
$_{68}$Er	162	0,136	—	—	—
	163	—	75 *м*	—	γ
	164	1,56	1,1 *м*	$1{,}05\cdot10^{-2}$	β^+
	165	—	—	—	—
	165	—	10,0±0,1 *ч*	$1{,}927\cdot10^{-5}$	*K*, e^-
	166	33,41	—	—	—
	167	22,94	—	—	—
	168	27,07	—	—	—
	169	—	9,4±0,2 *д*	$8{,}53\cdot10^{-7}$	β^+, γ
	170	14,88	—	—	—
	171*	—	7,5±0,2 *ч*	$2{,}57\cdot10^{-5}$	β^-, γ, e^-
	171	—	20 *ч*	$9{,}63\cdot10^{-5}$	β^-, γ
	?	—	2,5 *с*	0,277	и. п.
$_{69}$Tu	165	—	24,5 *ч*	—	γ
	166	—	7,7±0,1 *ч*	$2{,}30\cdot10^{-5}$	β^+ (—0,5%) *K* (99%), γ, e^-
	167	—	9,6±0,1 *д*	$8{,}36\cdot10^{-7}$	*K*, γ, e^-
	168	—	85±0,2 *д*	$3{,}44\cdot10^{-8}$	β^- (2%) *K*, γ, e^-
	169	100	—	—	—
	170	—	120 *д*	$6{,}685\cdot10^{-8}$	β^-, γ
	171*	—	$2{,}5\cdot10^{-6}$ *с*	$2{,}77\cdot10^{-5}$	e^-
	171	—	1,37 *л*	$1{,}603\cdot10^{-8}$	β^-
	172	—	19 *м*	$6{,}08\cdot10^{-4}$	—
	173	—	—		—
	175	—	—		—
$_{70}$Yb	166	—	2,58 *д*	$3{,}110\cdot10^{-6}$	*K*
	168	0,140	—	—	—
	169*	—	$6{,}0\cdot10^{-7}$ *с*	$1{,}16\cdot10^{6}$	и. п.
	169	—	31,83±0,21 *д*	$2{,}5205\cdot10^{-7}$	*K*, γ, e^-
	170	3,034	—	—	—
	171	14,34	—	—	—
	172	21,88	—	—	—
	173	16,18	—	—	—
	174	31,77	—	—	—
	175	—	4,2±0,1 *д*	$1{,}91\cdot10^{-6}$	β^-, γ
	176	12,63	—	—	—
	177	—	1,8±0,1 *ч*	$1{,}07\cdot10^{-4}$	β^-, γ
	?*	—	5 *с*	0,14	и. п.
	?	—	50 *с*	$1{,}39\cdot10^{-2}$	и. п.
$_{71}$Lu	170	—	1,7±0,1 *д*	$4{,}72\cdot10^{-6}$	*K*, γ, e^-
	171*	—	8,5±0,2 *д*	$9{,}44\cdot10^{-7}$	—
	171	—	~600 *д*	$\sim1{,}337\cdot10^{-8}$	*K*, γ, e^-
	172*	—	4,0±0,1 *ч*	$4{,}81\cdot10^{-5}$	β^+, *K* (?)
	172	—	16,8±1,2 *ч*	$1{,}203\cdot10^{-5}$	*K*, γ, e^-
	173	—	~500 *д*	$\sim1{,}605\cdot10^{-8}$	*K*, γ, e^-
	174	—	165±5 *д*	$4{,}862\cdot10^{-8}$	β^- (~20%) *K* (~80%), γ, e^-
	175	97,40	—	—	β^-, γ, e^-
	176*	2,60	3,67±0,03 *ч*	$5{,}246\cdot10^{-5}$	β^-, γ
	176		$2{,}4\cdot10^{10}$ *л*	$9{,}15\ 10^{-19}$	—
	177*		$1{,}3\cdot10^{-7}$ *с*	$5{,}33\cdot10^{-6}$	и. п.
	177		6,98±0,1 *д*	$1{,}149\cdot10^{-6}$	β^-, γ
	178, 179		22 *м* и 8 *ч*	$5{,}25\cdot10^{-4}$	—

Состав, структура и температура плавления металлических соединений редкоземельных металлов [3—4, 6—8]

Химическое соединение	Тип кристаллической структуры	Параметры решетки, А			c/a, α или β	Плотность, г/см³	Температура плавления, °С
		a	b	c			
LaAg	CsCl	3,79	—	—	—	7,60	886
$LaAg_2$	—	—	—	—	—	8,25	864
$LaAg_3$	—	—	—	—	—	8,62	956
La_3Al	$AuCu_3$	5,093	—	—	—	—	—
La_3Al_2	—	—	—	—	—	—	700
LaAl	CsCl	3,79	—	—	—	5,1	859
$LaAl_2$	$MgCu_2$	8,18	—	—	—	4,79	1424
$LaAl_4$	$BaAl_4$	4,40	10,20	—	—	4,08	1222
LaAs	NaCl	6,13	—	—	—	6,14	—
La_2Au	—	—	—	—	—	8,43	665
LaAu	—	—	—	—	—	10,53	1360
$LaAu_2$	—	—	—	—	—	—	1214
$LaAu_3$	—	—	—	—	—	14,51	1024
LaB_4	UB_4	7,30	—	4,17	—	5,44	—
LaB_6	CaB_6	4,157	—	—	—	4,72	2530
LaBi	NaCl	6,57	—	—	—	8,11	—
La_2C_3	Pu_2C_3	8,8185	—	—	—	6,079	1415
LaC_2	CaC_2	3,934	—	6,572	1,68	5,35	2356
LaCd	CsCl	3,89	—	—	—	7,00	—
$LaCd_2$	CdI_2	5,075	—	3,458	0,681	7,825	—
$LaCd_{11}$	$BaHg_{11}$	9,339	—	—	—	8,409	—
LaCu	—	—	—	—	—	6,74	551
$LaCu_2$	—	—	—	—	—	7,08	834
$LaCu_4$	$CaZn_5$	5,169	—	4,116	—	—	785
$LaCu_5$	$CaCu_5$	5,092	—	4,086	0,802	7,95	—
$LaCu_6$	—	—	—	—	—	—	913
La_3Ga	$AuCu_3$	—	—	—	—	—	—
LaGa	PrGa	—	—	—	—	—	—
$LaGa_2$	AlB_2	4,33	—	4,41	1,02	6,47	—
La_2Gd_3	α—Sm	3,66	—	26,48	—	—	—
$LaGe_2$	$ThSi_2$	4,330	—	14,255	—	7,059	—
LaH_2	CaF_2	5,661	—	—	—	5,14	—
LaH_3	BiF_3	5,60	—	—	—	—	—
LaHg	CsCl	3,837	—	—	—	9,84	—
$LaHg_2$	AlB_2	4,948	—	3,633	0,734	12,45	—
$LaHg_3$	Mg_3Cd	6,822	—	4,960	0,727	11,41	—
$LaHg_4$	Кубическ.	—	—	—	—	—	—
$LaIn_3$	$AuCu_3$	4,732	—	—	—	7,57	—
$LaIr_2$	$MgCu_2$	7,686	—	—	—	—	—
LaMg	CsCl	3,973	—	—	—	4,32	745
$LaMg_2$	$MgCu_2$	8,79	—	—	—	—	775
$LaMg_3$	BiF_3	7,48	—	—	—	—	798
$LaMg_9$	—	—	—	—	—	—	675
LaN	NaCl	5,301	—	—	—	6,845	—
La_3Ni	—	—	—	—	—	—	515
LaNi	—	—	—	—	—	—	685
$LaNi_2$	$MgCu_2$	7,26	—	—	—	—	827

Химическое соединение	Тип кристаллической структуры	Параметры решетки, Å			c/a, α или β	Плотность, г/см³	Температура плавления, °C
		a	b	c			
$LaNi_3$	—	—	—	—	—	—	975
$LaNi_4$	—	—	—	—	—	—	1095
$LaNi_5$	$CaZn_5$	5,013	—	3,984	0,795	8,28	1325
LaO	NaCl	5,249	—	—	—	7,114	—
La_2O_3—A	Гексагон.	3,9373	—	6,1250	—	6,56	—
La_2O_3—C	Mn_2O_3	11,39	—	—	—	5,84	—
$LaOs_2$	$MgCu_2$	7,737	—	—	—	14,89	—
LaP	NaCl	6,025	—	—	—	5,22	—
La_2Pb	—	—	—	—	—	—	1315
LaPb	—	—	—	—	—	—	1246
$LaPb_3$	$AuCu_3$	4,903	—	—	—	10,50	—
$LaPt_2$	$MgCu_2$	7,774	—	—	—	—	—
$LaRh_2$	$MgCu_2$	7,646	—	—	—	—	—
$LaRu_2$	$MgCu_2$	7,702	—	—	—	—	—
LaS	NaCl	5,854	—	—	—	5,86	1970
La_3S_4	Th_3P_4	8,730	—	—	—	5,44	2100
γ-La_2S_3	Th_3P_4	8,723	—	—	—	4,98	2100–2150
LaS_2	Кубическ.	8,20	—	—	—	4,77	1650
La_2Sb	—	—	—	—	—	—	1460
La_3Sb_2	—	—	—	—	—	—	1690
LaSb	NaCl	6,488	—	—	—	—	1540
$LaSb_2$	—	—	—	—	—	—	1100
LaSe	NaCl	6,063	—	—	—	6,34	—
La_3Se_4	Th_3P_4	9,055	—	—	—	9,47	—
La_2Se_4	Гексагон.	8,49	—	8,56	—	6,32	—
β-$LaSi_2$	$ThSi_2$	4,31	—	13,80	—	4,95	1520
La_2Sn	Гексагон.	6,50	—	6,36	—	—	1420
La_3Sn_3	—	—	—	—	—	—	1187
$LaSn_3$	Cu_3Au	4,782	—	—	—	7,516	1135
LaTe	NaCl	6,422	—	—	—	—	—
La_2Tl	—	—	—	—	—	—	915
LaTl	CsCl	3,92	—	—	—	—	1180
$LaTl_3$	$AuCu_3$	4,806	—	—	—	11,25	1096
LaZn	CsCl	3,76	—	—	—	6,714	815
$LaZn_2$	—	—	—	—	—	—	855
$LaZn_5$	$CaZn_5$	5,427	—	4,225	0,778	7,16	
$LaZn_9$	—	—	—	—	—	—	962
$LaZn_{11}$	$BaCd_{11}$	10,68	—	6,87	0,643	7,27	853
CeAg	CsCl	3,75	—	—	—	7,62	855
$CeAg_2$	—	—	—	—	—	—	865
$CeAg_3$	—	—	—	—	—	—	990
Ce_3Al	Ni_3Sn	7,043	—	5,451	—	—	—
CeAl	Орторомб.	9,27	7,68	5,76	—	—	825
$CeAl_2$	$MgCu_2$	8,11	—	—	—	—	1465
$CeAl_4$	$BaAl_4$	4,374	—	10,12	2,314	—	1250
CeAs	NaCl	6,07	—	—	—	—	—
Ce_2Au	—	—	—	—	—	—	665
CeAu	—	—	—	—	—	—	—
$CeAu_2$	—	—	—	—	—	—	1130
$CeAu_3$	—		—	—	—	—	1150

Химическое соединение	Тип кристаллической структуры	Параметры решетки, Å			c/a, α или β	Плотность, г/см³	Температура плавления, °C
		a	b	c			
CeB_4	ThB_4	7,205	—	4,030	0,568	5,74	—
CeB_6	CaB_6	4,14	—	—	—	4,80	2190
CeB_{13}	$NaZn_{13}$	10,375	—	—	—	—	—
Ce_3Bi	—	—	—	—	—	—	1400
Ce_4Bi_3	—	—	—	—	—	—	1630
CeBi	NaCl	6,50	—	—	—	8,44	1525
$CeBi_2$	—	—	—	—	—	—	883
CeC	NaCl	5,130	—	—	—	—	—
Ce_2C_3	Pu_2C_3	8,4476	—	—	—	6,97	—
CeC_2	CaC_2	3,88	—	6,49	1,67	5,40	>2300
CeC_3	Тетрагон.	5,49	—	6,59	1,19	—	—
CeCd	CsCl	3,86	—	—	—	7,26	—
$CeCd_2$	CdI_2	5,073	—	3,450	0,680	7,876	—
$CeCd_3$	BiF_3	7,228	—	—	—	8,394	—
Ce_2Cd_9	—	—	—	—	—	—	—
$CeCd_6$	—	—	—	—	—	—	—
$CeCd_{11}$	$BaHg_{11}$	9,319	—	—	—	8,472	—
Ce_3Co	—	—	—	—	—	—	480
$CeCo_2$	$MgCu_2$	7,159	—	—	—	9,338	1035
$CeCo_3$	—	—	—	—	—	—	1100
$CeCo_4$	—	—	—	—	—	—	1145
$CeCo_5$	$CaCu_5$	4,922	—	4,026	0,818	8,54	1205
CeCu	—	—	—	—	—	—	515
$CeCu_2$	Орторомбич.	4,43	7,05	7,45	—	—	820
$CeCu_4$	$CaZr_9$	5,15	—	4,102	8,0	—	780
$CeCu_6$	Орторомбич.	8,08	5,09	10,17	—	—	940
$CeFe_2$	$MgCu_2$	7,302	—	—	—	—	773
$CeFe_5$	$CaZn_5$	4,900	—	4,136	0,884	—	1060
$CeGa_2$	AlB_2	4,312	—	4,316	1,00	6,62	—
$CeGe_2$	$ThSi_2$	4,210	—	14,185	3,37	—	—
CeH_2	CaF_2	5,581	—	—	—	5,43	—
CeH_3	BiF_3	5,540	—	—	—	—	—
CeHg	CsCl	3,808	—	—	—	9,88	—
$CeHg_2$	AlB_2	4,946	—	3,545	—	—	—
$CeHg_3$	Mg_3Cd	6,755	—	4,957	—	—	—
$CeHg_4$	Кубическ.	10,934	—	—	—	—	—
Ce_3In	Cu_3Au	—	—	—	—	—	920
Ce_2In	—	—	—	—	—	—	1020
CeIn	—	—	—	—	—	—	1160
Ce_2In_3	—	—	—	—	—	—	1180
$CeIn_3$	Cu_3Au	4,68	—	—	—	7,738	1215
$CeIr_2$	$MgCu_2$	7,571	—	—	—	—	—
CeMg	W	3,90	—	—	—	4,57	711
$CeMg_2$	$MgCu_2$	8,70	—	—	—	—	750
$CeMg_3$	BiF_3	7,436	—	—	—	—	796
$CeMg_9$	—	—	—	—	—	—	614
CeN	NaCl	5,01	—	—	—	8,08	—
Ce_3Ni	—	—	—	—	—	—	485
CeNi	—	—	—	—	—	—	670
$CeNi_2$	$MgCu_2$	7,192	—	—	—	9,15	830

Химическое соединение	Тип кристаллической структуры	Параметры решетки, А			c/a, α или β	Плотность, г/см³	Температура плавления, °С
		a	b	c			
$CeNi_3$	Гексагон.	4,98	—	16,54	—	8,48	930
$CeNi_5$	$CaZn_5$	4,875	—	4,010	0,823	8,72	1315
Ce_2O_3	La_2O_3	3,88	—	6,06	1,56	6,867	—
Ce_2O_3	Mn_2O_3	11,118	—	—	—	—	—
CeO_2	CaF_2	5,409	—	—	—	—	—
$CeOs_2$	$MgCu_2$	7,593	—	—	—	15,79	—
CeP	NaCl	5,91	—	—	—	5,56	—
Ce_2Pb	Гексагон.	8,16	—	3,59	—	—	~1380
$CePb_3$	Cu_3Au	4,874	—	—	—	10,8	1170
CePb			—	—	—	—	—
$CePt_2$	$MgCu_2$	7,730	—	—	—	15,26	—
$CeRh_2$	$MgCu_2$	7,538	—	—	—	—	—
$CeRu_2$	$MgCu_2$	7,535	—	—	—	—	—
CeS	NaCl	5,76	—	—	—	5,98	2450
Ce_3S_4	Th_3P_4	8,6722	—	—	—	5,675	2050
γ-Ce_2S_3	Th_3P_4	8,6347	—	—	—	5,25	1890
CeS_2	LaS_2	8,08	—	—	—	5,07	1700
CeSb	NaCl	6,412	—	—	—	—	—
CeSe	NaCl	5,992	—	—	—	6,55	—
Ce_3Se_4	ThP_4	8,973	—	—	—	6,72	—
Ce_2Se_4	La_2Se_4	8,43	8,49	—	—	—	—
Ce_3Si	—	—	—	—	—	—	—
Ce_2Si	—	—	—	—	—	—	—
CeSi	—	—	—	—	—	—	—
β-$CeSi_2$	$ThSi_2$	4,27	—	13,88	—	5,31	—
Ce_2Sn	—	—	—	—	—	—	1400
Ce_2Sn_3	—	—	—	—	—	—	1165
$CeSn_3$	Cu_3Au	4,720	—	—	—	—	1162
CeTe	NaCl	6,359	—	—	—	—	—
Ce_2Tl	—	—	—	—	—	—	945
CeTl	CsCl	3,89	—	—	—	—	1240
$CeTl_3$	$AuCu_3$	4,767	—	—	—	—	1080
$CeZn_{11}$	$BaCd_{11}$	10,66	—	6,86	0,644	—	785
$CeZn_9$	$LaZn_9$	—	—	—	—	—	972
CeZn	CsCl	3,71	—	—	—	—	—
$CeZn_5$	$CaZn_5$	5,42	—	4,17	0,77	—	—
PrAg	CsCl	3,74	—	—	—	7,90	~930
$PrAg_2$	—	—	—	—	—	—	878
$PrAg_3$	—	—	—	—	—	—	956
Pr_3Al	Cu_3Au	5,007	—	—	—	—	—
Pr_3Al_2	—	—	—	—	—	—	725
PrAl	—	—	—	—	—	—	906
$PrAl_2$	$MgCu_2$	8,035	—	—	—	—	1442
$PrAl_4$	$BaAl_4$	4,360	—	10,010	—	—	1244
Pr_2Au	—	—	—	—	—	—	710
PrAu	—	—	—	—	—	—	1350
$PrAu_2$	—	—	—	—	—	—	1205
$PrAu_3$	—	—	—	—	—	—	1135
PrB_4	Тетрагон.	7,20	—	4,11	0,571	5,74	—
PrB_6	Кубическ.	4,132	—	—	—	4,84	—

Химическое соединение	Тип кристаллической структуры	Параметры решетки, А			c/a, α или β	Плотность, г/см³	Температура плавления, °С
		a	b	c			
Pr_2C_3	Pu_2C_3	8,573	—	—	—	6,021	—
PrC_2	CaC_2	3,855	—	6,434	1,669	5,728	—
PrCd	CsCl	3,82	—	—	—	7,485	—
$PrCd_2$	CdI_2	5,035	—	3,466	0,688	7,978	—
$PrCd_3$	BiF_3	7,200	—	—	—	8,506	—
$PrCd_{11}$	$BaHg_{11}$	9,306	—	—	—	8,512	—
$PrCo_5$	$CaZn_5$	5,01	—	3,99	0,796	8,34	—
PrCu	—	—	—	—	—	—	563
$PrCu_2$	—	—	—	—	—	—	841
$PrCu_4$	—	—	—	—	—	—	824
$PrCu_6$	—	—	—	—	—	—	926
Pr_3Ga	$AuCu_3$	—	—	—	—	—	686
Pr_3Ga_2	—	—	—	—	—	—	852
PrGa	CrB	4,452	11,331	4,195	—	—	1044
$PrGa_2$	AlB_2	4,284	—	4,284	1,0	6,51	1470
PrGe	CrB	4,474	11,098	4,064	—	6,78	—
$PrGe_2$	$ThSi_2$	4,253	—	13,940	3,277	7,24	—
PrH_2	CaF_2	5,515	—	—	—	5,65	—
PrHg	CsCl	3,791	—	—	—	9,88	—
$PrHg_2$	AlB_2	4,918	—	3,539	—	—	—
$PrHg_3$	Mg_3Cd	6,724	—	4,937	—	—	—
$PrHg_4$	Кубическ.	10,895	—	—	—	—	—
Pr_3In	Cu	4,93	—	—	—	7,45	—
$PrIn_3$	Cu_3Au	4,670	—	—	—	8,02	—
$PrIr_2$	$MgCu_2$	7,621	—	—	—	—	—
PrMg	CsCl	3,89	—	—	—	4,65	767
$PrMg_2$	$MgCu_2$	8,689	—	—	—	—	—
$PrMg_3$	BiF_3	7,39	—	—	—	3,52	798
$PrMg_9$	—	—	—	—	—	—	~635
PrN	NaCl	5,16	—	—	—	—	—
Pr_3Ni	—	—	—	—	—	—	—
PrNi	—	—	—	—	—	—	730
$PrNi_2$	$MgCu_2$	7,205	—	—	—	—	~880
$PrNi_3$	—	—	—	—	—	—	~970
$PrNi_5$	$CaZn_5$	4,958	—	3,980	0,803	8,51	~1365
$PrNi_4$	—	—	—	—	—	—	~1100
Pr_2O_3	La_2O_3	3,859	—	6,008	—	—	—
Pr_3O_5	Mn_2O_3	11,042	—	—	—	—	—
PrO_2	CaF_2	5,394	—	—	—	—	—
$PrOs_2$	$MgCu_2$	7,663	—	—	—	15,39	—
PrP	NaCl	5,872	—	—	—	5,72	—
Pr_2Pb	—	—	—	—	—	—	~1315
PrPb	—	—	—	—	—	—	~1185
$PrPb_3$	Cu_3Au	4,867	—	—	—	10,98	~1115
$PrPt_2$	$MgCu_2$	7,709	—	—	—	—	—
$PrRh_2$	$MgCu_2$	7,575	—	—	—	—	—
$PrRu_2$	$MgCu_2$	7,624	—	—	—	—	—
PrS	NaCl	5,747	—	—	—	6,08	2230
Pr_3S_4	Th_3P_4	8,594	—	—	—	5,77	2100
γ-Pr_2S_3	Th_3P_4	8,594	—	—	—	5,27	1795

Химическое соединение	Тип кристаллической структуры	Параметры решетки, А			c/a, α или β	Плотность, г/см³	Температура плавления, °С
		a	b	c			
PrS_2	LaS_2	8,08	—	—	—	5,11	—
PrSb	NaCl	6,366	—	—	—	—	—
PrSe	NaCl	5,949	—	—	—	6,80	—
Pr_3Se_4	Th_3P_4	8,927	—	—	—	6,92	—
Pr_2Se_4	La_2Se_4	8,37	—	8,46	—	6,66	—
β-$PrSi_2$	$ThSi_2$	4,29	—	13,76	3,30	5,64	—
Pr_2Sn	—	—	—	—	—	—	~1415
Pr_2Sn_3	—	—	—	—	—	—	~1165
$PrSn_3$	Cu_3Au	4,713	—	—	—	—	~1145
PrTe	NaCl	6,321	—	—	—	—	—
Pr_2Tl	—	—	—	—	—	—	~ 980
PrTl	CsCl	3,87	—	—	—	—	~1150
$PrTl_3$	$AuCu_3$	4,747	—	—	—	—	~1050
PrZn	CsCl	3,678	—	—	—	—	—
$PrZn_{11}$	$BaCd_{11}$	10,65	—	6,85	0,643	—	—
NdAg	CsCl	3,714	—	—	—	8,14	—
$NdAg_2$	—	—	—	—	—	—	—
$NdAg_3$	—	—	—	—	—	—	—
NdAl	CsCl	3,74	—	—	—	6,05	—
$NdAl_2$	$MgCu_2$	7,999	—	—	—	—	—
$NdAl_4$	$BaAl_4$	4,338	—	9,996	—	—	—
NdAs	NaCl	5,970	—	—	—	—	—
NdB_4	UB_4	7,219	—	4,1020	0,568	6,14	—
NdB_6	CaB_6	4,128	—	—	—	4,94	2540
NdBi	NaCl	6,424	—	—	—	8,849	—
Nd_2C_3	Pu_2C_3	8,5207	—	—	—	6,902	—
NdC_2	CaC_2	3,83	—	6,40	1,67	5,970	—
NdCd	CsCl	3,811	—	—	—	7,699	—
$NdCd_2$	CdI_2	5,009	—	3,469	—	8,129	—
$NdCd_3$	$BiLi_3$	7,182	—	—	—	8,631	—
$NdCd_{11}$	$BeHg_{11}$	9,294	—	—	—	8,566	—
$NdCo_5$	$CaZn_5$	5,026	—	3,975	0,791	8,38	—
$NdCu_5$	$CaZn_5$	5,104	—	4,107	0,805	8,27	—
Nd_3Ga	$AuCu_3$	—	—	—	—	—	—
$NdGa_2$	AlB_2	4,27	—	4,27	1,00	6,98	—
$NdGe_2$	$ThSi_2$	4,224	—	13,904	—	7,749	—
NdH_2	CaF_2	5,467	—	—	—	5,94	—
NdH_3	—	—	—	—	—	—	—
NdHg	CsCl	3,780	—	—	—	10,23	—
$NdHg_2$	AlB_2	4,899	—	3,530	—	—	—
$NdHg_3$	Hg_3Cd	6,695	—	4,929	—	—	—
$NdHg_4$	Кубическ.	10,867	—	—	—	—	—
$NdIn_3$	Au_3Cu	4,655	—	—	—	8,045	—
$NdIr_2$	$MgCu_2$	7,605	—	—	—	—	—
NdMg	CsCl	3,867	—	—	—	—	—
$NdMg_2$	$MgCu_2$	8,662	—	—	—	—	—
$NdMg_3$	$BiLi_3$	7,410	—	—	—	—	—
NdN	NaCl	5,14	—	—	—	7,70	—
$NdNi_5$	$CaZn_5$	4,948	—	3,977	0,804	8,61	—
NdO	NaCl	5,068	—	—	—	8,18	—

Химическое соединение	Тип кристаллической структуры	Параметры решетки, А			c/a, α или β	Плотность, г/см³	Температура плавления, °С
		a	b	c			
Nd_2O_3—A	La_2O_3	3,841	—	6,002	1,564	7,277	—
Nd_2O_3—C	Mn_2O_3	11,078	—	—	—	—	—
$NdOs_2$	$MgZn_2$	5,368	—	8,926	1,663	15,64	—
NdP	NaCl	5,838	—	—	—	5,94	—
$NdPb_3$	$AuCu_3$	4,852	—	—	—	11,13	—
$NdPt_2$	$MgCu_2$	7,694	—	—	—	—	—
$NdRu_2$	$MgCu_2$	7,614	—	—	—	—	—
$NdRh_2$	$MgCu_2$	7,564	—	—	—	—	—
NdS	NaCl	5,690	—	—	—	6,36	2140
Nd_3S_4	Th_3P_4	8,524	—	—	—	6,02	2040
γ-Nd_2S_3	Th_3P_4	8,527	—	—	—	5,50	2200
NdS_2	LaS_2	8,04	—	—	—	—	1760
NdSb	aCl	6,322	—	—	—	—	—
NdSe	Cl	5,90	—	—	—	6,98	—
Nd_3Se_4	Th_3P_4	8,859	—	—	—	6,98	
Nd_2Se_4	La_2Se_4	8,33	—	8,41	1,007	6,83	—
β-$NdSi_2$	$ThSi_2$	4,103	—	13,53	3,30	5,84	1525
$NdSn_3$	$AuCu_3$	4,705	—	—	—	—	—
NdTe	NaCl	6,249	—	—	—	—	—
$NdTl_3$	$AuCu_3$	4,733	—	—	—	—	—
Sm_3Al	Cu_3Au	4,901	—	—	—	—	—
$SmAl_2$	$MgCu_2$	7,943	—	—	—	—	—
$SmAl_3$	Ni_3Sn	6,35	—	4,57	—	—	—
SmAs	NaCl	5,921	—	—	—	—	—
SmB_4	UB_4	7,12	—	4,07	—	6,14	—
SmB_6	CaB_6	4,13	—	—	—	5,08	2540
SmBi	NaCl	6,362	—	—	—	9,267	—
Sm_3C	NaCl	5,172	—	—	—	—	—
Sm_2C_3	Pu_2C_3	8,3989	—	—	—	7,477	—
SmC_2	CaC_2	3,76	—	6,31	1,68	6,48	—
SmCd	CsCl	3,771	—	—	—	8,135	—
$SmCd_2$	CdI_2	4,940	—	3,439	—	8,422	—
$SmCd_3$	$BiLi_3$	7,283	—	—	—	—	—
$SmCd_{11}$	$BaHg_{11}$	9,291	—	—	—	8,612	—
Sm_3Ga	$AuCu_3$	—	—	—	—	—	—
$SmGa_2$	AlB_2	4,280	—	4,209	—	7,39	—
$SmGe_2$	$ThSi_2$	4,183	—	13,810	—	8,122	—
SmH_2	NaCl	5,376	—	—	—	6,52	—
SmHg	CsCl	3,744	—	—	—	11,1	—
$SmHg_2$	AlB_2	4,853	—	3,520	—	—	—
$SmHg_3$	Mg_3Cd	6,632	—	4,909	—	—	—
$SmHg_4$	Кубическ.	10,820	—	—	—	—	—
$SmIn_3$	$AuCu_3$	4,622	—	—	—	8,319	—
SmMg	CsCl	3,810	—	—	—	—	—
$SmMg_2$	$MgCu_2$	8,622	—	—	—	—	—
$SmMg_3$	$BiLi_3$	7,327	—	—	—	—	—
SmN	NaCl	5,046	—	—	—	—	—
SmO	NaCl	4,9883	—	—	—	—	—
Sm_2O_3—B	Монокл.	14,18	3,63	8,85	99,96°	7,74	—
Sm_2O_3—C	Mn_2O_3	10,928	—	—	—	7,62	—
$SmOs_2$	$MgZn_2$	5,336	—	8,879	1,664	16,10	—

Химическое соединение	Тип кристаллической структуры	Параметры решетки, Å			c/a, α или β	Плотность, г/см³	Температура плавления, °C
		a	b	c			
SmP	NaCl	5,760	—	—	—	6,34	—
$SmPb_3$	$AuCu_3$	4,835	—	—	—	11,34	—
SmS	NaCl	5,970	—	—	—	6,01	1940
Sm_3S_4	Th_3P_4	8,556	—	—	—	6,14	1870
γ-Sm_2S_3	Th_3P_4	8,448	—	—	—	5,83	1900
SmS_2	LaS_2	7,96	—	—	—	—	1730
SmSb	NaCl	6,271	—	—	—	—	—
Sm_3Se_4	Th_3P_4	8,84	—	—	7,20	—	—
Sm_2Se_4	La_2Se_4	8,18	—	8,38	6,99	—	—
α-$SmSi_2$	Орторомб.	4,105	4,035	13,46	—	5,14	—
$SmSn_3$	$AuCu_3$	4,677	—	—	—	—	—
SmTe	NaCl	6,594	—	—	—	—	—
SmTl	CsCl	3,813	—	—	—	—	—
$SmTl_3$	$AuCu_3$	4,708	—	—	—	—	—
EuB_6	Кубическ.	4,178	—	—	—	4,95	—
EuD_2	SrH_2	6,21	3,77	7,16	—	—	—
EuH_2	SrH_2	—	—	—	—	—	—
EuN	NaCl	5,007	—	—	—	—	—
EuO	NaCl	5,1439	—	—	—	—	—
Eu_2O_3—B	Моноклин.	13,944	3,581	8,676	98,5°	—	—
Eu_2O_3—C	Mn_2O_3	10,866	—	—	—	7,79	—
EuS	NaCl	5,957	—	—	—	5,75	—
Eu_3S_4	Th_3P_4	8,537	—	—	—	6,27	—
EuSe	NaCl	6,185	—	—	6,42	—	—
EuTe	NaCl	6,585	—	—	—	—	—
GdAg	CsCl	3,66	—	—	—	8,98	—
$GdAg_2$	—	—	—	—	—	—	—
$GdAg_3$	—	—	—	—	—	—	—
Gd_3Al_2	—	—	—	—	—	—	—
GdAl	—	—	—	—	—	—	—
$GdAl_2$	—	—	—	—	—	—	—
$GdAl_4$	—	—	—	—	—	—	—
$GdAu_3$	—	—	—	—	—	—	—
$GdAu_2$	—	—	—	—	—	—	—
$GdAu_4$	—	—	—	—	—	—	—
Gd_2Au	—	—	—	—	—	—	—
GdB_4	Тетрагон.	7,093	—	4,038	—	6,47	—
GdB_6	CaB_6	4,13	—	—	—	5,30	—
Gd_3C	NaCl	5,126	—	—	—	—	—
Gd_2C_3	Pu_2C_3	8,3221	—	—	—	8,024	—
GdC_2	CaC_2	3,72	—	6,27	1,69	6,93	—
Gd_3Co	Орторомб.	5,17	6,72	5,94	—	8,52	780
$GdCo_2$	$MgCu_2$	7,3	—	—	—	9,36	1060
$GdCo_3$	Ромбоэдр.	4,80	—	—	41°32′	9,0	—
$GdCo_4$	Гексагон.	5,47	—	6,02	—	8,38	~1600
$GdCo_5$	$CaCu_5$	4,974	—	3,973	0,799	8,80	—
$GdCo_9$	—	—	—	—	—	—	—
GdCu	CsCl	3,505	—	—	—	8,512	—
$GdCu_2$	—	—	—	—	—	—	—
$CdCu_4$	$CaZn_5$	5,018	—	4,117	—	8,77	—

Химическое соединение	Тип кристаллической структуры	Параметры решетки, А			c/a, α или β	Плотность, г/см³	Температура плавления, °С
		a	b	c			
$GdCu_5$	$CaCu_5$	5,018	—	4,117	0,820	8,77	—
$GdCu_6$	—	—	—	—	—	—	—
$GdFe_2$	$MgCu_2$	7,44	—	—	—	—	—
$GdFe_5$	$CaZn_5$	4,92	—	4,11	0,833	8,38	~1650
Gd_2Fe_{11}	Th_2Zn_{11}	8,519	—	12,404	1,456	—	—
Gd_3Ga	—	—	—	—	—	—	—
Gd_3Ga_2	—	—	—	—	—	—	—
GdGa	—	—	—	—	—	—	—
$GdGa_2$	AlB_2	4,219	—	4,135	0,98	7,72	—
Gd_3Ge	—	—	—	—	—	—	—
Gd_2Ge	—	—	—	—	—	—	—
GdGe	—	—	—	—	—	—	—
Gd_2Ge_3	—	—	—	—	—	—	—
GdH_2	CaF_2	5,303	—	—	—	7,08	—
GdH_3	Na_3As	3,73	—	6,71	1,80	6,57	—
Gd_3In	—	—	—	—	—	—	—
Gd_2In	—	—	—	—	—	—	—
GdIn	—	—	—	—	—	—	—
Gd_2In_3	—	—	—	—	—	—	—
$GdIn_3$	—	—	—	—	—	—	—
$GdIr_2$	$MgCu_2$	7,550	—	—	—	—	—
Gd_9Mg	—	—	—	—	—	—	—
GdMg	CsCl	3,77	—	—	—	—	—
$GdMg_3$	BiF_3	7,30	—	—	—	—	740
$GdMg_9$	—	—	—	—	—	—	640
$GdMn_2$	$MgCu_2$	7,75	—	—	—	—	—
$GdMn_5$	Орторомбич.	7,23	4,41	3,31	—	—	—
$GdMn_{12}$	—	—	—	—	—	—	—
GdN	NaCl	4,999	—	—	—	—	—
Gd_3Ni	Орторомбич.	5,15	6,70	6,23	—	8,18	760
GdNi	Орторомбич.	3,8	5,2	4,2	—	8,62	1300
$GdNi_2$	$MgCu_2$	7,27	—	—	—	9,44	1030
$GdNi_3$	Ромбоэдр.	4,25	—	—	31°53′	9,18	1060
$GdNi_4$	Гексагон.	5,35	—	5,83	—	9,00	1210
$GdNi_5$	$CaCu_5$	4,899	—	3,973	0,811	9,05	~1450
Gd_2Ni_7	Орторомб.	6,05	6,22	7,03	—	9,14	1170
Gd_2O_3—B	Моноклин.	14,061	3,566	8,760	100,10°	8,22	—
Gd_2O_3—C	Mn_2O_3	10,813	—	—	—	7,40	—
$GdOs_2$	$MgZn_2$	5,319	—	8,838	1,662	16,49	—
GdPt	—	—	—	—	—	—	—
Gd_2Pt_3	—	—	—	—	—	—	—
$GdPt_2$	$MgCu_2$	7,637	—	—	—	—	—
$GdPt_3$	—	—	—	—	—	—	—
$GdPt_5$	—	—	—	—	—	—	—
$GdRh_2$	$MgCu_2$	7,514	—	—	—	—	—
$GdRu_2$	$MgZn_2$	5,271	—	8,904	1,689	—	—
GdS	NaCl	5,574	—	—	—	—	—
γ-Gd_2S_3	Th_3P_4	8,387	—	—	—	6,15	1885
GdS_2	YS_2	7,85	—	7,96	—	5,98	—
GdSe	NaCl	5,772	—	—	—	7,53	—

Химическое соединение	Тип кристаллической структуры	Параметры решетки, А			c/a, α или β	Плотность, г/см³	Температура плавления, °С
		a	b	c			
Gd_3Se_4	Th_3P_4	8,718	—	—	—	7,89	—
Gd_2Se_4	La_2Se_4	8,15	—	8,36	—	7,25	—
α-$GdSi_2$	Орторомб.	4,09	—	13,44	—	6,4	
Gd_2Tl	—	—	—	—	—	—	—
GdTl	—	—	—	—	—	—	—
$GdTl_3$	—	—	—	—	—	—	—
TbB_4	UB_4	7,13	—	4,07	—	6,50	—
TbB_6	CaB_6	4,11	—	—	—	5,36	—
Tb_3C	NaCl	5,107	—	—	—	—	—
Tb_2C_3	Pu_2C_3	8,2434	—	—	—	8,335	—
TbC_2	CaC_2	3,690	—	6,217	1,685	7,176	—
TbN	NaCl	4,933	—	—	—	—	—
Tb_2O_3	Mn_2O_3	10,729	—	—	—	—	—
$TbGa_2$	AlB_2	4,209	—	4,095	0,973	7,89	—
DyAg	CsCl	—	—	—	—	—	—
$DyAg_2$	—	—	—	—	—	—	—
$DyAg_3$	—	—	—	—	—	—	—
Dy_3Al_2	—	—	—	—	—	—	—
DyAl	CsCl	3,71	—	—	—	—	—
$DyAl_2$	$MgCu_2$	7,82	—	—	—	—	—
$DyAl_4$	—	—	—	—	—	—	—
$DyAu_3$	—	—	—	—	—	—	—
$DyAu_8$	—	—	—	—	—	—	—
DyA_4	—	—	—	—	—	—	—
Dy_2A_4	—	—	—	—	—	—	—
DyB_4	Тетрагон.	7,23	—	4,09	—	6,74	—
DyB_6	CaB_6	4,13	—	—	—	5,49	—
Dy_3C	NaCl	5,079	—	—	—	—	—
Dy_2C_3	Pu_2C_3	8,198	—	—	—	—	—
DyC_2	CaC_2	3,669	—	6,176	1,683	7,45	—
Dy_3Co	—	—	—	—	—	—	—
$DyCo_2$	$MgCu_2$	7,20	—	—	—	9,98	—
$DyCo_3$	—	—	—	—	—	—	—
$DyCo_4$	—	—	—	—	—	—	—
$DyCo_5$	$CaCu_5$	4,926	—	3,988	0,810	9,05	—
$DyCo_9$	—	—	—	—	—	—	—
DyCu	—	—	—	—	—	—	—
$DyCu_2$	—	—	—	—	—	—	—
$DyCu_4$	—	—	—	—	—	—	—
$DyCu_5$	—	—	—	—	—	—	—
$DyCu_6$	—	—	—	—	—	—	—
$DyFe_2$	$MgCu_2$	—	—	—	—	—	—
$DyFe_5$	$CaZn_5$	4,90	—	4,10	—	—	—
Dy_3Ga	—	—	—	—	—	—	—
Dy_3Ga_2	—	—	—	—	—	—	—
$DyGa_2$	AlB_2	4,199	—	4,066	0,968	8,07	—
Dy_3Ge_2	—	—	—	—	—	—	—
Dy_2Ge	—	—	—	—	—	—	—
DyGe	—	—	—	—	—	—	—
Dy_3Ge_3	—	—	—	—	—	—	—

Химическое соединение	Тип кристаллической структуры	Параметры решетки, А			c/a, α или β	Плотность, г/см³	Температура плавления, °С
		a	b	c			
$DyGe_2$	—	—	—	—	—	—	—
$DyGe_3$	—	—	—	—	—	—	—
$DyGe_5$	—	—	—	—	—	—	—
Dy_3In	—	—	—	—	—	—	—
Dy_2In	—	—	—	—	—	—	—
DyIn	—	—	—	—	—	—	—
Dy_2In_3	—	—	—	—	—	—	—
$DyIn_3$	—	—	—	—	—	—	—
$DyMn_2$	$MgCu_2$	7,58	—	—	—	—	—
$DyMn_5$	$GdMn_5$	7,18	4,40	3,11	—	—	—
$DyMn_{12}$	—	—	—	—	—	—	—
DyN	NaCl	4,905	—	—	—	—	—
Dy_3Ni	—	—	—	—	—	—	—
DyNi	—	—	—	—	—	—	—
$DyNi_2$	$MgCu_2$	7,17	—	—	—	—	—
$DyNi_5$	$CaZn_5$	4,869	—	3,969	0,815	9,29	—
Dy_2O_3	Mn_2O_3	10,667	—	—	—	—	—
DyPt	—	—	—	—	—	—	—
Dy_2Pt_3	—	—	—	—	—	—	—
$DyPt_2$	$MgCu_2$	—	—	—	—	—	—
$DyPt_3$	—	—	—	—	—	—	—
$DyPt_5$	—	—	—	—	—	—	—
γ-Dy_2S_3	Th_3P_4	8,292	—	—	—	5,91	1480
DyS_2	YS_2	7,69	—	7,85	—	6,11	—
Dy_5S_7	Моноклин.	12,84	3,81	11,61	74°	6,35	1540
Dy_2Se_3	—	—	—	—	—	—	—
α-$DySi_2$	Орторомб.	4,04	3,95	13,34	—	6,8	—
Dy_2Tl	—	—	—	—	—	—	—
DyTl	—	—	—	—	—	—	—
$DyTl_3$	—	—	—	—	—	—	—
HoB_4	Тетрагон.	7,15	—	4,099		6,79	—
HoB_6	Кубическ.	4,12	—	—	—	5,52	—
Ho_3C	NaCl	5,061	—	—	—	—	—
Ho_2C_3	Pu_2C_3	8,176	—	—	—	8,892	—
HoC_2	CaC_2	3,643	—	6,139	1,685	7,701	—
$HoGa_2$	AlB_2	4,192	—	4,044	0,965	8,21	—
HoN	NaCl	4,874	—	—	—	—	—
Ho_2O_3	Mn_2O_3	10,607	—	—	—	—	—
ErB_4	Тетрагон.	7,13	—	3,99	—	6,99	—
ErB_6	Кубическ.	4,110	—	—	—	4,61	—
Er_3C	NaCl	5,034	—	—	—	—	—
ErC_2	CaC_2	3,620	—	6,094	1,683	7,954	—
$ErCo_5$	$CaCu_5$	4,885	—	4,002	0,819	9,27	—
$ErCu_2$	—	—	—	—	—	—	1040
ErN	NaCl	4,839	—	—	—	—	—
Er_2O_3	Mn_2O_3	10,547	—	—	—	—	—
$ErRu_2$	$MgZn_2$	5,227	—	8,780	1,68	—	—
$ErGa_2$	AlB_2	4,186	—	4,018	0,960	8,35	—
ErS	—	—	—	—	—	6,75	—
Er_5S_7	Моноклин.	12,03	3,77	11,47	74°	6,21	1620

Химическое соединение	Тип кристаллической структуры	Параметры решетки, А			c/a, α или β	Плотность, г/см³	Температура плавления, °С
		a	b	c			
Er_2S_3	Моноклин.	10,07	4,00	17,33	81,17°	6,21	1730
Er_2Se_3	—	—	—	—	—	—	1520
Er_2Sn	—	—	—	—	—	—	—
TuB_4	UB_4	7,118	—	4,0286	0,566	7,09	—
Tu_3C	NaCl	5,016	—	—	—	—	—
TuC_2	CaC_2	3,600	—	6,047	1,680	8,175	—
TuN	NaCl	4,809	—	—	—	—	—
Tu_2O_3	Mn_2O_3	10,467	—	—	—	—	—
YbB_4	Тетрагон.	7,01	—	4,00	—	7,31	—
YbB_6	Кубическ.	4,14	—	—	—	5,57	—
Yb_3C	NaCl	4,993	—	—	—	—	—
YbC_2	CaC_2	3,637	—	6,109	1,680	8,097	—
YbD_2	SrH_2	5,871	3,561	6,763	—	—	—
YbN	NaCl	4,786	—	—	—	—	—
YbO	NaCl	4,86	—	—	—	—	—
Yb_2O_3	Mn_2O_3	10,440	—	—	—	9,18	—
YbS	NaCl	5,658	—	—	—	—	—
Yb_2S_3	—	—	—	—	—	6,02	—
YbSe	NaCl	5,879	—	—	—	8,235	—
Yb_2Se_3	—	—	—	—	—	—	—
YbTe	NaCl	6,353	—	—	—	—	—
LuB_4	Тетрагон.	7,15	—	4,05	—	7,52	—
LuB_6	Кубическ.	4,11	—	—	—	5,74	—
Lu_3C	NaCl	4,965	—	—	—	—	—
LuC_2	CaC_2	3,563	—	5,964	1,674	8,728	—
LuN	NaCl	4,766	—	—	—	—	—
Lu_2O_3	Mn_2O_3	10,392	—	—	—	—	—
$LuOs_2$	$MgZn_2$	5,254	—	8,661	1,648	17,81	—
$LuRu_2$	$MgZn_2$	5,204	—	8,725	1,676	—	—
ScB_2	Гексагон.	3,146	—	3,517	1,118	3,67	2250
ScB_6	CaB_6	4,435	—	—	—	—	—
Sc_2C	—	—	—	—	—	—	—
Sc_4C_3	—	—	—	—	—	—	—
ScC	Гексагон.	5,46	—	10,24	1,88	3,59	—
ScGe	—	—	—	—	—	—	—
$ScIr_2$	$MgCu_2$	7,348	—	—	—	—	—
ScN	NaCl	4,45	—	—	—	4,21	2650
Sc_2O_3	Mn_2O_3	9,80	—	—	—	3,88	—
$ScOs_2$	$MgZn_2$	5,179	—	8,484	1,638	14,34	—
ScRh	CsCl	3,206	—	—	7,450	—	—
$ScRu_2$	$MgZn_2$	5,119	—	8,542	1,669	—	—
Sc_2S_3	—	—	—	—	—	2,89	—
Sc_2Se_3	ZnS	5,416	—	—	—	4,51	—
$ScSi_2$	—	—	—	—	—	—	—
YAg	CsCl	3,617	—	—	—	6,9	—
Y_2Al	Тетрагон.	—	—	—	—	—	—
Y_3Al_2	Тетрагон.	8,237	—	7,646	—	—	1090
YAl	Орторомбич.	—	—	—	—	—	1165
YAl_2	$MgCu_2$	7,859	—	—	—	—	1455
YAl_3	Гексагон.	—	—	—	—	—	1355

Химическое соединение	Тип кристаллической структуры	Параметры решетки, А			c/a, α или β	Плотность, г/см³	Температура плавления, °С
		a	b	c			
YB_2	Гексагон.	3,298	—	3,843	1,165	2,91	2100
YB_3	Тетрагон.	3,78	—	3,55	0,94	—	—
YB_4	Тетрагон.	7,111	—	4,017	0,565	3,97	2800
YB_6	CaB_6	4,09	—	4,1132	—	3,67	2600
YB_{12}	ГЦК	7,500	—	—	—	—	2200
YB_{70}	Тетрагон.	11,75	—	12,62	1,07	—	—
YBe_{13}	$NaZn_{13}$	10,2408	—	—	—	—	1920
Y_3C	NaCl	5,102	—	—	—	3,41	—
YC	—	—	—	—	—	—	1950
Y_2C_3	—	—	—	—	—	—	1800
YC_2	CaC_2	3,644	—	6,169	1,684	4,528	2300
YCe	Sm	—	—	—	—	—	700
YCo_5	$CaCu_5$	4,928	—	3,992	0,810	7,58	—
YCu	CsCl	3,47	—	—	—	—	935
YCu_2	Гексагон.	7,41	—	6,84	0,923	—	935
YCu_4	Гексагон.	9,99	—	8,55	0,856	—	840
YCu_5	$CaCu_5$	4,984	—	4,117	0,826	7,62	—
YCu_6	Гексагон.	6,83	—	4,07	0,596	—	—
YFe	—	—	—	—	—	—	—
YFe_2	$MgCu_2$	7,358	—	—	—	—	1175
YFe_9	—	—	—	—	—	—	1260
YGe_2	$ThSi_2$	—	—	—	—	—	—
YGa_2	AlB_2	4,198	—	4,095	0,975	6,07	—
YH_2	CaF_2	5,201	—	—	—	4,293	—
YH_3	Na_3As	3,674	—	6,539	1,796	3,958	—
YIr_2	$MgCu_2$	7,500	—	—	—	—	—
YLa	Sm	—	—	—	—	—	—
YMg	Кубическ.	3,80	—	—	—	—	935
Y_2Mg_5	Орторомб.	5,9	11,0	9,8	—	—	780
Y_3Mg_{17}	ОЦК	11,26	—	—	—	—	605
YN	NaCl	4,878	—	—	—	5,890	—
YNd	Sm	—	—	—	—	—	—
Y_3Ni	—	—	—	—	—	—	902
Y_3Ni_2	—	—	—	—	—	—	820
YNi	Орторомб.	4,10	5,51	7,12	—	—	1070
YNi_2	$MgCu_2$	7,181	—	—	—	—	1106
YNi_3	Ромбоэдр.	8,60	—	—	33°48′	—	1237
Y_2Ni_7	—	—	—	—	—	—	1298
YNi_4	—	—	—	—	—	—	1340
YNi_5	$CaZn_5$	4,883	—	3,67	0,814	7,75	1430
Y_2Ni_{17}	Гексагон.	8,34	—	8,08	0,969	—	1330
Y_2O_3	Mn_2O_3	10,605	—	—	—	5,05	—
YOs_2	$MgZn_2$	5,307	—	8,736	1,656	14,54	—
YPr	Sm	—	—	—	—	—	—
YPt_2	$MgCu_2$	7,590	—	—	—	—	—
YRe_2	$MgZn_2$	5,397	—	8,824	1,635	—	2520
YRh_2	$MgCu_2$	7,459	—	—	—	—	—
YRu_2	$MgZn_2$	5,256	—	8,792	1,673	—	—
YS	NaCl	5,495	—	—	—	4,92	2040
Y_5S_7	Моноклин.	12,67	3,81	11,45	74°	4,18	1630

Химическое соединение	Тип кристаллической структуры	Параметры решетки, А			c/a, α или β	Плотность, г/см³	Температура плавления, °С
		a	b	c			
Y_2S_3	—	—	—	—	—	3,82	1900
YS_2	Тетрагон.	7,71	—	7,89	—	4,35	1660
Y_2Se_3	—	—	—	—	—	—	—
Y_5Si_3	Mn_5Si_3	8,418	—	6,337	0,753	4,556	1850
Y_5Si_4	—	—	—	—	—	—	1840
YSi	CrB	4,257	10,527	3,839	—	4,53	1835
Y_3Si_5	Гексагон.	3,836	—	4,139	1,08	—	1635
α-YSi_2	Орторомб.	4,04	3,95	13,23	—	4,5	

Дополнение к приложению № 2 [9—12]

La_2Mg_{17}	Th_2Ni_{17}	10,38	—	10,27	0,99	—	—
Ce_2Fe_{17}	Th_2Zn_{17}	8,45	—	12,40	1,47	—	—
Ce_2Co_{17}	Th_2Ni_{17}	8,36	—	8,10	0,97	—	—
Ce_2Mg_{17}	Th_2Ni_{17}	10,36	—	10,28	0,99	—	—
Nd_2Fe_{17}	Th_2Zn_{17}	8,57	—	12,43	1,45	—	—
$NdMg_{12}$	$ThMn_{12}$	10,30	—	5,93	0,578	—	—
Gd_2Fe_{17}	Th_2Zn_{17}	8,536	—	12,429	1,456	—	—
Gd_2Co_{17}	Th_2Ni_{17}	8,35	—	8,12	0,97	—	—
$GdMg_2$	$MgCu_2$	8,59	—	—	—	—	—
$ErMg_2$	$MgZn_2$	6,00	—	9,74	1,62	—	—
$ErAl_2$	$MgCu_2$	7,80	—	—	—	—	—
$ErAl_3$	$AuCu_3$	4,21	—	—	—	—	—
YMg_2	$MgZn_2$	6,02	—	9,74	1,616	—	—
YAl_4	$BaAl_4$	4,17	—	9,77	2,34	—	—
Gd_2Fe_3	Кубическ.	8,25	—	—	—	8,52	910
$GdFe_3$	Ромбоэдр.	4,72		—	39°42′	8,40	1160
Gd_2Fe_7	Орторомб.	5,71	6,78	7,15	—	8,44	1300
$GdFe_4$	Гексагон.	5,15	—	6,64	1,29	8,54	~1850
Gd_3Ni_2	Тетрагон.	7,28	—	8,61	—	8,56	700
Gd_2Ni_{17}	Гексагон.	8,18	—	8,47	—	8,90	1280
GdCo	Орторомб.	3,90	4,87	4,22	—	8,94	880
Gd_2Co_3	Кубическ.	7,98	—	—	—	9,60	960
ErAg	CsCl	3,58	—	—	—	9,96	—
PrBi	NaCl	6,46	—	—	—	8,616	—
GdBi	NaCl	—	—	—	—	—	—
β-LaC_2	FeS_2	6,0	—	—	—	5,0	—
$LaCd_3$	—	—	—	—	—	—	—
Ce_3Fa	$AuCu_3$	—	—	—	—	—	—
CeGa	CrB	—	—	—	—	—	—
$GdCa_2$	AlB_2	—	—	—	—	—	—
Y_5Ge_3	Mn_5Si_3	8,45	—	6,34	—	5,61	—
LaD_2	CaF_2	5,61	—	—	—	5,21	—
$CeD_{2,48}$	CaF_2	5,530	—	—	—	—	—
SmH_3	Na_3As	3,78	—	6,78	—	6,07	—
DyH_3	Na_3As	3,67	—	6,60	—	7,14	—
TbH_3	Na_3As	3,70	—	6,60	—	6,88	—
ErH_3	Na_3As	3,63	—	6,54	—	7,57	—
$PrCo_2$	$MgCu_2$	7,17	—	—	—	9,32	—

Химическое соединение	Тип кристаллической структуры	Параметры решетки, А			c/a, α или β	Плотность, г/см³	Температура плавления, °С
		a	b	c			
$SmCo_2$	$MgCu_2$	7,26	—	—	—	9,31	—
$SmCo_5$	$CaZn_5$	4,94	—	3,96	—	9,05	—
$TbCo_5$	$CaZn_5$	4,89	—	3,95	—	9,20	—
$HoCo_2$	$MgCu_2$	7,17	—	—	—	10,2	—
$HoCo_5$	$CaZn_5$	4,88	—	3,96	—	9,34	—
YCo_2	$MgCu_2$	7,216	—	—	—	7,310	—
$SmFe_2$	$MgCu_2$	7,44	—	—	—	8,62	—
$SmFe_5$	$CaZn_5$	4,96	—	4,15	—	8,07	—
$HoFe_2$	$MgCu_2$	7,28	—	—	—	9,52	—
$HoFe_5$	$CaZn_5$	4,86	—	4,10	—	8,79	—
YFe_5	$CaZn_5$	4,87	—	4,06	—	7,33	—
$HoMn_2$	$MgCu_2$	7,50	—	—	—	8,65	—
$HoMn_5$	$GdMn_5$	7,10	4,36	3,09	—	7,63	—
$ErMn_2$	$MgCu_2$	7,07	—	—	—	10,4	—
YMn_2	$MgCu_2$	7,680	—	—	—	5,829	—
YMn_5	$FdMn_5$	7,12	4,34	3,05	—	6,41	—
LaN	Орторомбич.	5,32	5,30	5,25	—	4,69	—
Ce_2Ni_7	Гексагональн.	4,98	—	24,52	—	8,55	—
$SmNi_2$	$MgCu_2$	7,22	—	—	—	9,45	—
$SmNi_5$	$CaZn_5$	4,93	—	3,97	—	8,82	—
$HoNi_2$	$MgCu_2$	7,13	—	—	—	10,4	—
$HoNi_5$	$CaZn_5$	4,88	—	3,96	—	9,32	—
$ErNi_5$	$CaZn_5$	4,856	—	3,966	—	9,44	—
$PrOs_2$	$MgZn_2$	5,368	—	8,926	—	15,51	—
$TbOs_2$	$MgZn_2$	—	—	—	—	—	—
CeO	NaCl	5,11	—	—	—	7,77	—
Er_2O_3	Mn_2O_3	10,548	—	—	—	8,65	—
YRh	CsCl	3,206	—	—	—	7,450	—
SmSe	NaCl	6,200	—	—	—	6,42	—
La_xSi_y	Гексагональн.	9,75	—	7,06	—	—	—
Ce_xSi_y	»	9,60	—	7,07	—	—	—
Pr_xSi_y	»	9,63	—	7,09	—	—	—
Nd_xSi_y	»	9,57	—	7,04	—	—	—
α-$PrSi_2$	Орторомбич.	4,23	4,20	13,68	—	5,38	—
α-$NdSi_2$	»	4,18	4,15	13,56	—	5,85	—
β-$SmSi_2$	$ThSi_2$	4,08	—	13,51	—	6,10	—
β-$EuSi_2$	$ThSi_2$	4,29	—	13,66	—	5,50	1500
β-$GdSi_2$	$ThSi_2$	4,10	—	13,61	—	6,19	1500
β-$DySi_2$	$ThSi_2$	4,03	—	13,38	—	6,68	1525
β-YSi_2	$ThSi_2$	4,04	—	13,42	—	4,39	1500
γ-Eu_2S_3	Th_3P_4	8,415	—	—	—	6,021	—
$EuS_{1,905}$	YS_2	7,86	—	8,03	—	5,70	—
Ce_3Te_4	Th_3P_4	9,566	—	—	—	6,80	—
$CeTe_2$	Cu_2Sb	4,52	—	9,12	—	7,00	—
Sc_2Te_3	ZuS	5,817	—	—	—	5,26	—
$LaTl_3$	Mg	3,46	—	5,53	—	10,92	—
$Gd_{0,83}Y_{0,17}Co_5$	$CaZn_5$	4,96	—	3,97	—	8,64	—
$Gd_{0,61}Y_{0,39}Co_5$	$CaZn_5$	4,92	—	3,98	—	8,46	—
$Ce_2Al_3Si_2$	Гексагональн.	6,24	—	7,30	—	5,62	—

Химическое соединение	Тип кристаллической структуры	Параметры решетки, А			a/c, α или β	Плотность, г/см³	Температура плавления, °С
		a	b	c			
$LaAlS_3$	Гексагональн.	10,17	—	6,08	—	3,78	—
$CeAlS_3$	$LaAlS_3$	10,05	—	6,08	—	3,89	—
$PrAlS_3$	»	9,97	—	6,09	—	3,91	—
$NdAlS_3$	»	9,90	—	6,08	—	4,05	—
$SmAlS_3$	»	9,80	—	6,07	—	4,25	—
$GdAlS_3$	»	9,69	—	6,07	—	4,38	—
$ErAlS_3$	»	9,50	—	6,02	—	—	—
$YAlS_3$	»	9,64	—	6,11	—	—	—
$LaGaS_3$	»	10,17	—	6,08	—	4,37	—
$YGaS_3$	»	9,64	—	6,11	—	4,04	—
$Dy(Fe_{2,5}Ni_{2,5})$	$CaZn_5$	4,88	—	4,06	—	8,90	—

Приложение 3

Перечень главных областей освоенного и возможного применения редкоземельных металлов, иттрия и скандия в промышленности [4, 100]

Металл	В каком виде применяется	Область применения	Используемые свойства	Экономический эффект
		I. Металлургия		
Церий	Цериевый модификатор ФМЦ-5 (церий—40—50%, лантан—20—24%, неодим—15—18%, магний—3,5—7,5%, железо до 10%, РЗМ—до 100%)	Черная металлургия. Получение высокопрочного чугуна	Добавка 0,3—0,4 *кг/т* церия переводит графит из пластинчатой в глобулярную форму и обессеривает жидкий чугун	Возможность получения высокопрочного чугуна в литом состоянии. Простота технологии, снижение брака по «черным пятнам», отсутствие пироэффекта, удобства для поточной технологии
Смесь металлов	Мишметалл (церий 52%, лантан 24%, празеодим 5%, неодим 18%, самарий и др. 1%)	Черная металлургия. Производство различных сортов сталей и сплавов на основе железа	Модифицирование, рафинирование от примесей металлоидов, нейтрализация вредных примесей. Изменение характера первичной кристаллизации	Улучшение качества различных марок сталей и повышение выхода годной продукции
Церий	Металл	Черная металлургия. Производство железоалюминиевых сплавов	То же	Повышение механических свойств
Иттрий	Металл	Черная металлургия. Производство жаростойких сплавов (Fe—Cr, Fe—Cr—Al)	Изменяет механизм окисления и структуру окисной пленки	Повышение жаростойкости за счет улучшения защитных свойств окалины
Смесь элементов	Окислы и фториды РЗМ	Черная металлургия, производство нержавеющих сталей	Изменение характера первичной кристаллизации и изменение механизма пластической деформации	Улучшение качества и технологичности изделий, повышение выхода годной продукции
Лантан, церий, неодим, иттрий	Мишметалл, лигатуры РЗМ с магнием и алюминием, индивидуальные РЗМ	Цветная металлургия: магниевые сплавы	Упрочнение магния, образование химических соединений, изменение растворимости при различных температурах	Повышение теплопрочности магниевых сплавов, улучшение качества и рабочих характеристик (длительная прочность, температурный режим службы и т. д.)

Приложение 3 (продолжение)

Металл	В каком виде применяется	Область применения	Используемые свойства	Экономический эффект
		Алюминиевые сплавы	Легирование твердого раствора, образование химических соединений, рафинирование от примесей, повышение температуры эвтектики	Повышение качества, улучшение механических и электрических свойств и повышение рабочих характеристик
		Медные сплавы	Рафинирование от металлоидов, нейтрализация вредных примесей, изменение механизма пластической деформации	Повышение качества, улучшение деформируемости в горячем состоянии
Лантан, церий, неодим, иттрий	Мишметалл, лигатуры РЗМ, индивидуальные металлы	Производство жаропрочных сплавов на основе тугоплавких металлов		
		Сплавы на основе титана, циркония, гафния	Микролегирование, упрочнение основы сплава	Повышение рабочих характеристик (длительная прочность, температурный режим службы и т. д.)
		Сплавы на основе ванадия, ниобия и тантала	Рафинирование от кислорода в жидкой ванне	Улучшение технологичности металлов за счет увеличения пластичности при комнатной температуре
		Сплавы на основе хрома, молибдена и вольфрама	Рафинирование от примесей внедрения (главным образом азота), повышение температуры начала рекристаллизации, изменение механизма окисления	Улучшение технологичности за счет снижения температуры перехода из пластичного в хрупкое состояние, повышение рабочих характеристик, улучшение жаростойкости
		Сплавы на основе кобальта и никеля	Модифицирование, рафинирование от металлоидов, нейтрализация вредных примесей, изменение механизма окисления	Улучшение жаростойкости и повышение рабочих характеристик

Металл	В каком виде применяется	Область применения	Используемые свойства	Экономический эффект
Церий	Лигатуры с железом	Производство сплавов с особыми свойствами	Пирофорность сплавов церия с железом	Получение сплавов для различных целей пиротехники, изготовление трассирующих пуль и снарядов
Гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий	Индивидуальные металлы	Производство магнитных сплавов	Редкоземельные металлы иттриевой подгруппы: гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий и эрбий ферромагнитны при низких температурах	Создание новых магнитных материалов
Смесь металлов	Лигатуры РЗМ с другими металлами	Металлотермическое восстановление металлов	РЗМ являются химически активными веществами к основным металлоидам	Большая эффективность восстановления по сравнению с обычными восстановителями
		II. Атомная техника		
Гадолиний, самарий, европий, диспрозий	Индивидуальные металлы, окислы или сульфиды в виде сплавов или керметов с другими металлами	Реакторостроение, изготовление регулирующих стержней ядерных реакторов	Самарий, европий, гадолиний и диспрозий имеют большое сечение захвата тепловых нейтронов	Изотопы европия, новые конструкционные материалы, более эффективные, чем гафний или боросодержащие стали
Церий	Двуокись церия CeO_2	Реакторостроение, изготовление специальных стекол	Стекла, содержащие церий, не темнеют при работе с радиоактивными веществами	Создание нового вида стекла, обладающего специфическими свойствами
Иттрий	Металл	Реакторостроение, конструкционный материал	Иттрий имеет небольшой удельный вес, высокую точку плавления и низкое сечение захвата тепловых нейтронов	Конструкционный материал с низким сечением захвата тепловых нейтронов
Европий, гадолиний и самарий	Окислы металлов	Реакторостроение, производство огнеупорных материалов	Окислы европия, гадолиния и самария имеют высокие точки плавления и большие сечения захвата тепловых нейтронов	Создание специальной огнеупорной керамики для нужд атомной техники

Приложение 3 (продолжение)

Металл	В каком виде применяется	Область применения	Используемые свойства	Экономический эффект
Лантан, церий, неодим	Соли, металлы	Разделение изотопов	Двойная соль лантана и калия пригодна для разделения урана и плутония, металлический церий и неодим используются для экстракции плутония из урана	Создана возможность изучения процессов деления, расщепления тяжелых, сложных ядер.
Лантан, церий, прометий, европий и др.	Радиоактивные изотопы	Использование радиоактивных изотопов в промышленности и для научных целей	Изотопы РЗМ являются радиоактивными индикаторами при химических исследованиях	Возможность проведения активационного анализа
Тулий	Изотоп Tu^{170}	Генераторы мягких рентгеновских лучей для медицинской диагностики и дефектоскопии	Свойство природного Tu^{169} после облучения в атомном реакторе давать изотоп Tu^{170}, излучающий преимущественно мягкие γ-лучи	Замена громоздких аппаратов портативными источниками
Прометий	Изотоп Pm^{147}	Конструирование атомных батарей	Радиоактивный Pm^{147} дает β-излучение в 0,21 *мэв*	Создание миниатюрных атомных батарей, автоматически дающих мощность 20 *мквт*
Самарий, европий, диспрозий	Радиоактивные изотопы	—	—	—
		III. Электротехника, радиотехника и радиоэлектроника		
Сумма металлов	Фториды РЗМ с содержанием около 80% окисей РЗМ и 0,25% окиси тория	Электротехника, угольные электроды дуговых ламп прожекторов	Усиление яркости и активности свечения	Обеспечение большего пробега луча прожектора и большей его яркости
Церий	Окись церия (1%) + окись тория (99%)	Светотехника, изготовление сеток газокалильных ламп	Окись церия увеличивает яркость свечения	Повышение эффективности использования газокалильных ламп
Церий	Двуокись	Электротехника, изготовление изоляторов	Использование диэлектрических свойств при изготовлении электроаппаратуры	Получение нового материала со специальными свойствами для эффективного использования в электротехнике
Церий	Окись церия в смеси с окисью титана	Электротехника	Изготовление диэлектриков с высокими показателями	То же

Металл	В каком виде применяется	Область применения	Используемые свойства	Экономический эффект
Церий	Окись церия в смеси с окисью стронция	Радиотехника	Изготовление радиокерамических материалов	То же
Церий	Металлический	Электротехника, изготовление геттеров вакуумных ламп	Церий имеет высокие теплоты образования окислов и нитридов и поэтому хорошо поглощает газы (азот и кислород)	Возможность замены ранее используемых геттеров новым более активным газопоглотителем
Лантан	Гексаборид лантана	Радиотехника, электроника, при изготовлении катодов мощных электронных ламп	Гексабориды РЗМ имеют малые работы выхода электронов	Повышение рабочих параметров электронных приборов
Лантан	Сплав магний—лантан	Радиоэлектроника, изготовление фотокатодов	Фотокатоды из сплавов магний—лантан высокочувствительны к ультрафиолетовому и малочувствительны к видимому излучению	Повышение эффективности использования фотокатодов
Иттрий	Окись иттрия	Радиоэлектроника, производство термокатодов для мощных импульсных магнетронов	Окись иттрия обладает характерными термоэмиссионными свойствами	Создание новых материалов для термокатодов
Лантан, празеодим, неодим, самарий, скандий, иттрий	Металлы	Радиоэлектроника, создание оксидных катодов	РЗМ, являясь активными веществами, применяются в качестве активаторов оксидных катодов	Повышение активности оксидного катода
Церий, празеодим, неодим, самарий, европий, тербий, диспрозий, эрбий, тулий, иттербий	Окислы и соли РЗМ	Радиоэлектроника, синтез кристаллофосфоров и люминофоров. РЗМ применяются в виде активаторов или оснований люминофоров	РЗМ обладают специфическими спектрами излучения и создают возможность эффективного преобразования поглощаемой энергии в свет	Увеличение длительности свечения и повышение качества люминофоров

Металл	В каком виде применяется	Область применения	Используемые свойства	Экономический эффект
Иттрий, самарий, европий, гадолиний, тербий, гольмий, тулий, диспрозий, иттербий, лютеций	Соединения типа $3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, где Me=РЗМ или иттрий	Радиоэлектроника, производство ферритов-гранатов для различных электронных приборов	Ферриты-гранаты РЗМ обладают специфическими магнитными и электрическими свойствами	Создание новых материалов для нужд электроники
Иттрий, лантан, гадолиний, эрбий	Соединения с селеном и теллуром типа Me_2Se_3 и Me_2Te_3	Радиотехника, создание полупроводников	Селениды и теллуриды лантана, эрбия, гадолиния и иттрия обладают полупроводниковыми свойствами	Создание новых полупроводниковых материалов
Иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, гадолиний, самарий, скандий, эрбий, лютеций	Соединения типа AB_2 РЗМ с благородными металлами (Ru, Rh, Pd, OS, Ir, Pt), германием и кремнием	Радиотехника, создание сверхпроводниковых и магнитных материалов	Соединения типа AB_2 РЗМ с платиноидами, германием и кремнием, при низких температурах обладают сверхпроводимостью, а некоторые и ферромагнитны. Твердые растворы на основе этих соединений являются одновременно ферромагнетиками и обладают сверхпроводимостью	Создание новых сверхпроводников
Лантан, неодим, гадолиний, диспрозий, иттрий	Соединения с кремнием типа $MeSi_2$	Радиотехника, производство силицидов	Силициды РЗМ имеют высокую точку плавления и стабильны при нагревании	Новые коррозионно-устойчивые материалы
Гадолиний	Сульфат или хлорид гадолиния	Экспериментальная физика	Соединения гадолиния обеспечивают получение сверхнизких температур (~0,0002° К)	Улучшение экспериментальных методов исследования
		IV. Силикатная промышленность		
Смесь металлов	Полирит — смесь окислов РЗМ; его состав: 1) окись церия—40—47%, 2) окислы лантана, празеодима и неодима—38—41%, 3) сумма при-	Полировка стекла	Большая твердость прокаленных при определенных условиях окислов РЗМ	Улучшение качества полировки и увеличение производительности

Металл	В каком виде применяется	Область применения	Используемые свойства	Экономический эффект
	месей окислов кремния, алюминия, железа, кальция и магния — около 2%			
Церий	Двуокись церия CeO_2	Обесцвечивание стекла	Сильные окислительные свойства двуокиси церия	Увеличение светопрозрачности стекла по сравнению с другими обесцвечивающими материалами
Неодим, церий	Окислы неодима или церия	Окрашивание стекла	Окрашенность некоторых окислов РЗМ	Обеспечение большой светопрозрачности при интенсивной окраске. Окись церия окрашивает в желтый цвет, окись неодима в фиолетовый
Церий	Двуокись церия; двуокись церия в смеси с окисью титана	Получение оптических стекол	Окись церия позволяет получить стекло, не проницаемое для ультрафиолетовых лучей, а вместе с окисью титана — высококачественные желто-оранжевые светофильтры	Создание новых сортов стекла с особыми свойствами
Лантан	Борид лантана	Изготовление особо прочных стеклянных катодов	Борид лантана увеличивает стойкость и прочность стекла	Получение высококачественных стеклянных катодов, например, для pH-метров
Церий	Оксисульфиды и сульфиды	Окраска фарфора	Оксисульфиды и сульфиды применяются для изготовления особо прочных красок для фарфоровой промышленности	Повышение качества фарфора
Церий	Соли (титанат, молибдат, вольфрамат)	Производство фарфора	Соли РЗМ придают фарфору различную окраску (желтая, светло-желтая и зеленовато-голубая)	Изготовление декоративного фарфора
Церий, празеодим, неодим, европий, гольмий, самарий, диспрозий	Смеси окислов или индивидуальные окислы	Производство глазурей и эмалей, глушение эмалей и окрашивание глазурей и эмалей	Добавка окиси церия позволяет получить белую, светонепроницаемую эмаль. Окись празеодима окрашивает глазурь в зеленый цвет	Замена соединений циркония и олова и обеспечение прочной окраски глазурей и эмалей

Металл	В каком виде применяется	Область применения	Используемые свойства	Экономический эффект
Лантан, празеодим, неодим	Различные химические соединения, в том числе метафосфат лантана, торид лантана, окислы празеодима и неодима и др.	Ювелирное производство, изготовление драгоценных камней	Окрашенность некоторых окислов и соединений РЗМ	Замена дорогостоящих естественных драгоценных камней
Церий	Окись, сульфид, гексаборид	Производство огнеупоров, изготовление тиглей для плавки тугоплавких, реакционно способных металлов	Высокая температура плавления и высокая стабильность по отношению к жидким металлам соединений церия	Создание новых керамических огнеупорных материалов
Иттрий, лантан, церий, неодим, гадолиний	Окислы металлов	Производство огнеупоров из двуокиси циркония	Добавка РЗМ и иттрия (~13%) стабилизирует циркониевые огнеупоры при высоких температурах	Эффективное повышение термостойкости циркониевых огнеупоров
V. Химическая промышленность, аналитическая химия, легкая промышленность, медицина, сельское хозяйство и другие области				
Лантан, церий, самарий и другие	Окислы металлов, соли РЗМ	Химическая промышленность, катализаторы в органическом синтезе, например, дегидрогенизация и дегидратация спиртов, окисление углеводородов, гидролиз эфиров и т. д.	Окислы ряда РЗМ обладают высокой энергией активации, что ведет к ускорению реакций	Повышение активности применяемых катализаторов, например, кобальтового катализатора для синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода добавкой окиси лантана; увеличение выхода продукта, например, выход октана при крекинге газойля; замена менее активных катализаторов
Лантан, церий, самарий и другие	Окислы и соли РЗМ	Химическая промышленность, реактивы для титрования	Четырехвалентный ион церия обладает сильной окислительной способностью. При восстановлении сульфата церия образуется кислота, которая растворяет серебро	Получение энергично действующих реактивов для аналитических целей. Получение ослабителей для нужд фототехники

Металл	В каком виде применяется	Область применения	Используемые свойства	Экономический эффект
Лантан, церий, смесь металлов	Мишметалл, ферроцерий, окислы и соли лантана и церия	Легкая промышленность, текстильное производство	Соединения РЗМ придают тканям специфические свойства, например, водонепроницаемость, стойкость против действия кислых растворов и паров и т. д.	Улучшение качества специальных технических тканей
Смесь металлов	Соли и окислы РЗМ	Медицина, создание лечебных препаратов и лекарств	Соединения РЗМ, обладая характерными фармакологическими свойствами, входят в состав различных фармацевтических препаратов, применяемых для лечения ряда заболеваний (экзема, подагра, ревматизм и т. д.)	Получение новых лекарственных средств
Иттрий	Изотоп Y^{90}	Медицина, лечение злокачественных опухолей	Короткоживущий изотоп Y^{90} обладает интенсивным β-излучением и может вводиться внутрь опухоли	Эффективный метод лечения
Церий	Окисные соли церия	Легкая промышленность, окраска кожи	Окрашенность закисных солей	Создание прочных красителей для кожи
Церий	Нитрат церия	Легкая промышленность, протрава для ализариновых красителей	Специфические свойства нитрата церия	Новый вид протравы
Смесь металлов	Соли (хлориды, ацетаты)	Легкая промышленность, дубление кожи	Специфические свойства солей	Получение высококачественной поделочной кожи
Смеси РЗМ, лантан, церий, самарий и др.	Соединения РЗМ	Сельское хозяйство, производство минеральных удобрений	Добавки соединений РЗМ с азотом ускоряют развитие растений	Повышение урожайности сельскохозяйственных культур

ЛИТЕРАТУРА К ПРИЛОЖЕНИЮ 1

1. Ан. Н. Несмеянов, А. В. Лапицкий, Н. П. Руденко. Получение радиоактивных изотопов. Госхимиздат, 1954.
2. Атомная энергия. Краткая энциклопедия. Изд-во БСЭ, 1958.
3. Большая советская энциклопедия, т. 17. Изд-во БСЭ, 1952.
4. А. Е. Вол. Строение и свойства двойных металлических систем. Физматгиз, 1959.
5. Г. В. Самсонов. Свойства тугоплавких соединений (краткий справочник). Отдел научно-технической информации Гиредмета, 1961.
6. M. Hansen. Constitution of binary alloys. McGraw-Hill Book Company, N. Y.,1958.
7. C. E. Lundin. Rare earth metal phase diagrams. Paper presented at the Rare Earth Symposium, Fall Meeting, Amer. Soc. Metals, Chicago, 1959.
8. W. B. Pearson A. Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys, Pergamon Press, N. Y., 1958.
9. K. A. Gschneidner Jr. Rare Earth alloys. D. Van. Nostrand Co., Inc., Princeton N. Y., 1961.
10. Е. И. Гладышевский, П. И. Крипякевич, М. Ю. Теслюк, О. С. Заречнюк, Ю. Б. Кузьма. «Кристаллография», 6, 267, 1961.
11. П. И. Крипякевич, Е. И. Гладышевский. «Кристаллография», 6, 118, 1961.
12. V. F. Novy, R. C. Vickery, E. V. Kleber. Trans. AIME, 221, N 3, 1961.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Азот, соединения с редкоземельными металлами (РЗМ) 93
Алюминий, системы с РЗМ двойные 79
— — тройные 112
— сплавы 183
— соединения 79, 231
Анализ, макро- и микроструктурный 61
— рентгеновский 63
— термический 26
Антимониды редкоземельных металлов 95
Антиферромагнетизм 37, 40
Аустенитные стали с РЗМ 161

Бериллий, диаграммы состояния с РЗМ 72
— соединения 72
Бор, сплавы, соединения с РЗМ 78
Бориды РЗМ 79, 231—244
— термоэмиссионные свойства 79
Бромиды РЗМ 18
— температура кипения 18
— — плавления 18
— теплота испарения 18
— — плавления 18

Валентность РЗМ 14
Ванадий
— влияние РЗМ на механические свойства 192
— растворимость газов 193
— системы с РЗМ двойные 92
— тройные 116
Взаимная растворимость редкоземельных металлов 122
— графики Даркена и Гурри для определения взаимной растворимости 119
— критерий Гильдебранта и Мотта для определения сплавляемости 119, 121
Взаимодействие редкоземельных металлов с азотом 142
— водородом 142
— кислородом, серой 140
— углеродом 142
— щелочными металлами 70
Внутреннее трение РЗМ 43
Водород, растворимость в церии и лантане 66, 67
— системы двойные с РЗМ 67, 70
— соединения 66, 231—244
Вольфрам, системы с РЗМ двойные 99
— сплавы 192
Восстановители редкоземельных металлов 73

Гадолиний 7
— атомный вес 7
— валентность 31
— давление пара 31
— изотопы 201, 228
— магнитные свойства 38
— номер 7, 14, 15
— окислы 239
— ориентация электронов 15
— параметры решетки 23
— пластичность 48
— плотность 26
— применение в ядерной технике 202
— прочность 48
— радиус 16
— сечение захвата тепловых нейтронов 201, 202
— структура кристаллическая 22, 23
— — электронная 14
— твердость 48
— температура кипения 31
— — плавления 29
— — полиморфного превращения 29
— теплоемкость 35
— теплота испарения 31
— — плавления 29
— — полиморфного превращения 29
— термическое расширение 32
— упругие свойства 42
— электросопротивление 33
Галлий
— — соединения 76, 231—244
— сплавы с РЗМ 76
Галогениды РЗМ 17, 104, 105
Гафний, системы с РЗМ двойные 84
Гексабориды РЗМ 136
— магнитные свойства 79
Германий, взаимодействие с РЗМ 89
— соединения 89, 231—244
Геттеры 210
Гидриды РЗМ 20, 66
— методы получения 67
— разложение 66
— свойства 70
— структуры соединений 69, 231—244
— теплота образования 66
Гидроокиси РЗМ 19
Гольмий 7
— атомный вес 7
— валентность 14
— давление пара 31
— изотопы 229
— магнитные свойства 38
— номер 7, 14, 15
— окислы 241
— ориентация электронов 15

— параметры решетки 23
— пластичность 48
— плотность 26
— прочность 48
— радиус 16
— структура кристаллическая 23
— — электронная 14
— твердость 48
— температура кипения 31
— — плавления 29
— теплоемость 35
— теплота испарения 31
— — плавления 29
— электросопротивление 33
Горячая прокатка РЗМ 53, 54

Давление пара РЗМ 30, 31
Двойники деформации 52, 53
Десульфурация 140, 155, 156
Диаграммы состояния двойные
— гадолиний-алюминий 80
— — -ванадий 92
— — -водород 67—69
— — -галлий 76
— — -германий 89
— — -железо 105, 106, 108
— — -золото 66
— — -индий 78
— — -иттрий 82, 83
— — -кислород 100
— — -кобальт 107, 108
— — -кремний 89
— — -магний 73—75
— — -марганец 104
— — -медь 65
— — -молибден 99
— — -ниобий 93
— — -серебро 66
— — -таллий 78
— — -тантал 93
— — -теллур 102
— — -титан 34, 85
— — -углерод 88
— — -цирконий 86
— диспрозий-аллюминий 80
— — -ванадий 92
— — -галлий 76
— — -германий 89
— — -железо 107
— — -золото 66
— — -индий 78
— — -кобальт 109
— — -кремний 89
— — -медь 65
— — -молибден 99
— — ниобий 93
— — -сера 101
— — -серебро 66
— — -таллий 78
— — -тантал 93
— — -углерод 88
— — -цирконий 86
— европий-водород 69
— — -кислород 100
— — -ртуть 72
— — -теллур 102
— иттербий-водород 70
— — -кальций 79
— — -кислород 100
— — -кремний 89
— — -ртуть 72
— — -теллур 102
— иттрий-азот 93
— — -алюминий 80, 81
— — -бериллий 72, 73
— — -бор 77—79
— — -водород 67, 68
— — -вольфрам 96—98
— -гафний 84, 87
— — -германий 89
— — -железо 105, 106, 108
— — -кислород 100
— — -кобальт 109
— — -кремний 88—90
— — -литий 70
— — -магний 72—75
— — -марганец 104
— — -медь 64—66
— — -молибден 96—98
— — -никель 105, 109, 110
— — -ниобий 92—94
— — -рений 103, 104
— — -селен 102
— — -сера 100
— — -серебро 66
— — -тантал 92—94
— — -теллур 102
— — -торий 84, 85, 88
— — -углерод 88—90
— — -уран 99
— — -хром 96—98
— — -цирконий 84, 86, 87
— лантан-алюминий 79—81
— — -ванадий 92—94
— — -водород 67, 68
— — -гадолиний 82
— — -галлий 76
— — -германий 89
— — -висмут 96
— — -железо 105, 106
— — -золото 66, 67
— — -индий 78
— — -иттрий 82, 83
— — -кадмий 71
— — -кальций 72, 73
— — -кислород 100
— — -кремний 89
— — -магний 73—75
— — -медь 64, 65
— — -марганец 103
— — -мышьяк 95
— — -натрий 70
— — -неодим 82, 83
— — -никель 105, 109, 110
— — -ниобий 92—94
— — -олово 88, 89
— — -плутоний 99
— — -ртуть 72
— — -свинец 88, 91
— — -селен 102
— — -сера 102
— — -серебро 65, 66, 67
— — -сурьма 92, 93, 95
— — -таллий 78
— — -теллур 102
— — -титан 84, 88
— — -торий 86
— — -углерод 88, 90
— — -уран 99
— — -фосфор 95
— — -хром 96, 97
— — -церий 82, 83

— — -цинк 71, 72
— — -цирконий 86
— лютеций-ванадий 92
— неодим-алюминий 80, 81
— — -висмут 96
— — -водород 69
— — -галлий 76
— — -германий 89
— — -железо 105
— — -индий 78
— — -иттрий 82, 83
— — -кислород 100
— — -кобальт 109
— — -кремний 89
— — -магний 73—75
— — -медь 65
— — -никель 109, 110
— — -плутоний 99
— — -ртуть 72
— — -свинец 91
— — -серебро 66
— — -сурьма 95
— — -таллий 78
— — -теллур 102
— — -титан 84, 85
— — -фосфор 95
— празеодим-алюминий 79, 80
— — -ванадий 92
— — -висмут 96
— — -водород 69
— — -галлий 76, 77
— — -германий 89
— — -золото 66, 67
— — -индий 78
— — -иттрий 82, 83
— — -кислород 100
— — -кобальт 109
— — -кремний 89
— — -магний 73, 74
— — -медь 64, 65
— — -никель 105, 109, 110
— — -олово 88, 89
— — -плутоний 99
— — -ртуть 72
— — -свинец 88, 92
— — -серебро 65, 66, 67
— — -сурьма 95
— — -таллий 78
— — -теллур 102
— — -титан 85
— — -углерод 88
— — -уран 92
— — -фосфор 95
— — -цинк 71
— самарий-алюминий 80
— — -висмут 96
— — -водород 69
— — -галлий 76
— — -германий 89
— — -индий 78
— — -кислород 100
— — -кремний 89
— — -ртуть 72
— — -свинец 91
— — -сурьма 95
— — -таллий 78
— — -теллур 102
— — -углерод 88
— — -фосфор 95
— скандий-азот 93
— — -бор 79
— — -германий 89
— — -кислород 100
— — -марганец 104
— — -сера 101
— — -тантал 93
— — -углерод 88
— тулий-бор 79
— церий-алюминий 79—81
— — -бериллий 72
— — -ванадий 92
— — -висмут 92, 93, 95
— — -водород 69
— — -гадолиний 82, 83
— — -галлий 76
— — -железо 105, 106
— — -золото 66, 67
— — -индий 76, 77
— — -иттрий 82, 83
— — -кадмий 72
— — -кальций 72, 73
— — -кислород 100
— — -кобальт 105, 107, 108
— — -кремний 88—90
— — -магний 73—75
— — -марганец 103
— — -медь 64, 65
— — -молибден 99
— — -никель 105, 109, 110
— — -ниобий 92—94
— — -олово 88
— — -плутоний 96, 99, 100
— — -ртуть 72
— — -свинец 88, 91
— — -сера 101
— — -серебро 65, 66, 67
— — -сурьма 95
— — -таллий 78
— — -теллур 102
— — -титан 85, 94
— — -торий 84, 86, 88
— — -углерод 88
— — -уран 98
— — -фосфор 95
— — -хром 96, 97
— — -цинк 71, 72
— эрбий-алюминий 80, 82
— — -ванадий 92
— — -кобальт 109
— — -медь 64, 66
— — -олово 88, 89, 91
— — -селен 102
— — -сера 101
— — -титан 84, 85, 87
— — -цирконий 84, 85, 87

Диаграммы состояния тройные

— иттрий-хром-железо 116, 117
— иттрий-хром-уран 116
— лантан-алюминий-титан 115, 116
— лантан-ванадий-титан 116
— лантан-серебро-церий 111, 112
— церий-алюминий-магний 112, 113
— церий-алюминий-медь 117
— церий-алюминий-титан 115, 116
— церий-ванадий-титан 116
— церий-кальций-хлор 113
— церий-кобальт-железо 115
— церий-кобальт-плутоний 114
— церий-магний-марганец 112, 114
— церий-магний-цинк 111, 113
— церий-углерод-кремний 88
— церий-хром-уран 116

Дилатометрия 36, 63
— дилатометр системы Панова 64
Дисилициды 89
Диспрозий 7
— атомный вес 7
— валентность 14
— давление пара 31
— изотопы 229
— магнитные свойства 38
— номер 7, 14, 15
— окислы 241
— ориентация электронов 15
— параметры решетки 23
— пластичность 48
— плотность 26
— прочность 48
— радиус 16
— сечение захвата тепловых нейтронов 202
— структура кристаллическая 23
— — электронная 14
— твердость 48
— температура кипения 31
— — плавления 29
— теплоемкость 35
— теплота испарения 31
— — плавления 29
— термическое расширение 32
— упругие свойства 42
— электросопротивление 33
Дистилляция РЗМ 11

Европий 7
— атомный вес 7
— валентность 14
— давление пара 31
— изотопы 201, 228
— магнитные свойства 38
— номер 7, 14, 15
— окислы 238
— ориентация электронов 15
— параметры решетки 23
— плотность 26
— применение в атомной технике 202
— радиус 16
— сечение захвата тепловых нейтронов 201
— структура кристаллическая 23
— — электронная 14
— температура кипения 31
— — плавления 29
— теплоемкость 35
— теплота испарения 31
— — плавления 29
— термическое расширение 32
— упругие свойства 42
— электросопротивление 33

Железо, влияние РЗМ на свойства 159
— системы с РЗМ двойные 105
— — тройные 116
— сплавы 198
Железоалюминиевые сплавы с РЗМ 168

Закалка образцов редкоземельных металлов 63
Золото, сплавы, соединения с РЗМ 66, 67, 231—244

Изотопы РЗМ 6, 201, 226
— массовое число 226
— период полураспада 226
— применение 206
— радиоактивная постоянная 226
— характер излучения 222—230
Индий, сплавы, соединения с РЗМ 76, 231
Иодиды РЗМ 18
— температура кипения 18
— — плавления 18
— теплота испарения 18
— — плавления 18
Испарения теплоты РЗМ 31
История открытия РЗМ 12
Иттербий 7
— атомный вес 7
— валентность 14
— давление пара 31
— магнитные свойства 38
— номер 7, 14, 15
— окислы 242
— ориентация электронов 15
— параметры решетки 23
— пластичность 48
— плотность 26
— прочность 48
— радиус 16
— структура кристаллическая 23
— — электронная 14
— твердость 48
— температура кипения 31
— — плавления 29
— — полиморфного превращения 29
— теплоемкость 35
— теплота испарения 31
— — плавления 29
— — полиморфного превращения 29
— термическое расширение 32
— упругие свойства 42
— электросопротивление 33
Иттрий 7
— атомный вес 7
— валентность 14
— влияние на окисляемость хрома 197
— давление пара 31
— изотопы 226
— лечение злокачественных опухолей 217, 218
— магнитные свойства 38
— номер 7, 14, 15
— окислы 140, 243
— параметры решетки 23
— пластичность 48
— плотность 26
— применение в атомной технике 204
— прочность 48
— радиус 16
— структура кристаллическая 23
— — электронная 14
— твердость 48
— температура кипения 31
— — плавления 29
— теплоемкость 35
— теплота испарения 31
— — плавления 29
— технологические свойства 51
— упругие свойства 42
— электросопротивление 33

Кадмий, сплавы, соединения с РЗМ 71, 231—244
Калий, взаимодействие с РЗМ 70

Кальций, диаграммы состояния с РЗМ двойные 72
— — тройные 113
Карбиды РЗМ 20
Катализаторы, изготовленные из РЗМ 215
— активность, свойства 216
Керметы 202
Кипения температуры РЗМ 31
Кислород, диаграмма состояния с РЗМ 100
— соединения 231—244
Кобальт
— влияние РЗМ на механические свойства сплавов 199
— системы с РЗМ двойные 107
— — тройные 214
— сплавы, соединения 198, 231—244
Ковка редкоземельных металлов 53
Коэффициент Пуассона РЗМ 42
Кристаллическая структура РЗМ 22
Кремний, сплавы, соединения с РЗМ 88, 231—244
Кюри точки для РЗМ 39

Лантан 7
— атомный вес 7
— валентность 14
— влияние на сталь 152—169
— давление пара 31
— изотопы 201, 226
— магнитные свойства 38
— номер 7, 14, 15
— окислы 140, 232
— ориентация электронов 15
— параметры решетки 23
— пластичность 48
— плотность 26
— прочность 48
— радиус 16
— сечение захвата тепловых нейтронов 201
— структура кристаллическая 23
— — электронная 14
— твердость 48
— температура кипения 31
— — плавления 29
— — полиморфного превращения 29
— теплоемкость 35
— теплота испарения 31
— — плавления 29
— — полиморфного превращения 29
— термическое расширение 32
— упругие свойства 14
— электросопротивление 33
Лантанидное сжатие, 15, 75
Ланцерами 153
Легирующее поведение РЗМ 117
Лигатуры из РЗМ 135
Литий, взаимодействие с РЗМ 70
Лютеций 7
— атомный вес 7
— валентность 14
— давление пара 31
— магнитные свойства 38
— номер 7, 14
— окислы 242
— ориентация электронов 15
— параметры решетки 23
— пластичность 48
— плотность 26
— прочность 48
— радиус 16
— структура кристаллическая 23
— — электронная 14
— твердость 48
— температура кипения 31
— — плавления 29
— теплоемкость 35
— теплота испарения 31
— — плавления 29
— электросопротивление 33

Магний, системы с РЗМ двойные 73
— — тройные 111
— сплавы, соединения 170, 231
Магнитные свойства гексаборидов 79
— гидридов лантана 68
— РЗМ 36, 38—41
Магнитное насыщение РЗМ 39
Макро- и микроструктура РЗМ 61
Марганец, системы с РЗМ двойные 109
— — тройные 111
Массовое число РЗМ 226
Медь, системы с РЗМ двойные 64
— — тройные 117
Медные сплавы 188
Менделеев Д. И., система элементов, размещение РЗМ в периодической системе 7, 13
Металлические соединения редкоземельных металлов 141
Металлография РЗМ 55
Методы получения РЗМ 9, 10
— ионообменный 9
— металлотермический 10
— электролитический 9
Механизмы действия редкоземельных металлов на сплавы 138
Механические свойства РЗМ 42, 44
Микроструктурный анализ 61
Минералы 6—8
Мишметалл 135, 153
— влияние на свойства стали 159
Модифицирующее действие РЗМ 138
Модуль сдвига 42
— упругости 42, 43
Молибден, влияние РЗМ на пластичность 198
— системы с РЗМ двойные 96
— тигли для плавки РЗМ 61
Молибденовые стали с РЗМ 156
Монацит, методы разложения 8

Натрий, взаимодействие с РЗМ 70
— как восстановитель 70
Нейтрализация вредных примесей редкоземельными металлами 155
Неодим 7
— атомный вес 7
— валентность 14
— давление пара 31
— изотопы 201, 207
— магнитные свойства 38
— номер 7, 14, 15
— окислы 140, 237
— ориентация электронов 15
— параметры решетки 23
— пластичность 48
— плотность 26
— прочность 48
— радиус 16

— сечение захвата тепловых нейтронов 201
— структура кристаллическая 23
— — электронная 14
— твердость 48
— температура кипения 31
— — плавления 29
— — полиморфного превращения 29
— теплоемкость 35
— теплота испарения 31
— — плавления 29
— — полиморфного превращения 29
— термическое расширение 32
— упругие свойства 42
— электросопротивление 33
Несмешиваемость РЗМ с другими элементами 122
Никель, системы, соединения с РЗМ 109, 231
— сплавы 156
Ниобий, взаимодействие с РЗМ 92
— влияние на температуру полиморфного перехода лантана и церия 92
— сплавы 191
Нитриды РЗМ 20, 93
— теплота образования 140
Нихром, влияние РЗМ на жаропрочность 201

Обессеривающее действие РЗМ 144, 150, 155
Обрабатываемость РЗМ давлением 52
— резанием 55
Огнеупоры 212, 215
Окислы РЗМ 17, 100
— температура плавления 19, 141
— теплота образования 18, 101, 140
Окисляемость 19
Оксидные катоды 208
Олово, системы с РЗМ двойные 89
— соединения 231
Ориентация электронов 15
Осмий, взаимодействие с РЗМ 111
— сверхпроводящие соединения 211
Относительное удлинение 48

Палладий, взаимодействие с РЗМ 111
Парамагнетизм РЗМ 36
Парамагнитная восприимчивость 36—38
Параметры решеток РЗМ 23
Пирофорность РЗМ 19, 78
Плавка сплавов РЗМ, режимы 61
— применяемые тигли 61
Пластичность 48
Пластическая деформация 52
Плоскости скольжения 53
Плотность 25, 26
Полиморфизм РЗМ 16, 22—25, 43, 50, 54
— влияние давления 25
— — примесей 25
Полирит 136, 140
Полуфабрикаты редкоземельных металлов, иттрия 204, 205
Подгруппы, разделение РЗМ, правило Гшнейднера 6, 14, 15, 127
Празеодим
— атомный вес 7
— валентность 14
— давление пара 31
— изотопы 201, 227
— магнитные свойства 38
— номер 7, 14, 15
— окислы 140, 235
— ориентация электронов 15
— параметры решетки 23
— пластичность 48
— плотность 26
— прочность 48
— радиус 16
— сечение захвата тепловых нейтронов 201
— структура кристаллическая 23
— — электронная 14
— твердость 48
— температура кипения 31
— — плавления 29
— — полиморфного превращения 29
— теплоемкость 35
— теплота испарения 31
— — плавления 29
— — полиморфного превращения 29
— термическое расширение 32
— упругие свойства 42
— электросопротивление 33
Предел прочности РЗМ 48—50
— текучести 48
Прессование РЗМ 53
Применение РЗМ 134—220.
— активаторы люминофоров 209
— в аналитической химии 217
— в атомной технике 136—201
— в газокалильных сетках 207
— в медицине 136
— производство алюминиевых сплавов 183
— — алюминиевых деформируемых сплавов 186
— — алюминиевых теплопрочных сплавов 80
— производство магниевых сплавов 70
— — магниевых деформируемых сплавов 170, 177
— — магниевых литейных сплавов 170, 174
— — магниевых теплопрочных сплавов 171, 182
— производство стали 135, 152
— — автоматных высококремнистых сталей 168
— — аустенитных сталей 161
— — деформируемых сталей 160
— — жаропрочных сталей 160, 163
— — инструментальных сталей, 168
— — конструкционных сталей 166, 167
— — литых сталей 154
— — малолегированных сталей 162
— — нержавеющих сталей 160, 162
— — трансформаторных высококремнистых сталей 168
— — фасонного литья 154
— эффект легирования добавками РЗМ 158
— производство чугуна 135—144
— — заводские опытные работы 146
— — механические свойства 144
— — модифицирование чугуна 135
— — особенности действия цериевого модификатора 149
— — преимущества технологические 151
— — — экономические 151
— — технология 148

— — шаровидный графит 144
— прожекторные угли 206
— радиотехника 206
— радиоэлектроника 206, 207
— — гексабориды 207
— — кристаллофосфоры 208
— — ферриты-гранаты 207—210
— — фотокатоды 207, 208
— сельское хозяйство 136, 218
— — влияние РЗМ на развитие гороха 219
— силикатная промышленность 212
— — огнеупорные материалы 204
— химическая промышленность 215
— — катализаторы 215, 216
— цветная металлургия 169, 188—206
— электроника 206
Применение РЗМ в США 136
Прометий 7
— атомный вес 7
— изотопы 201, 227
— номер 7, 14, 15
— ориентация электронов 15
— радиус 16
— сечение захвата тепловых нейтронов 201
— электронное строение 14
Прометиевая атомная батарея 206

Радий, взаимодействие с РЗМ 73
Радиоактивная постоянная 226
Радиоактивные изотопы РЗМ 201, 226
Раскислители РЗМ 140
Раскисляющее действие РЗМ и иттрия 191, 193
Распространенность РЗМ в природе 6, 8
Растворимость РЗМ в алюминии 80
— магнии 75
— тантале 93
— титане 84
— тугоплавких металлах 141
— уране 99
— хроме 96, 193
Рафинирование от металлоидов 140
Рений, взаимодействие с РЗМ 103
— соединения 242
— сплавы с иттрием 104
Рентгеновский анализ 63
Родий, взаимодействие с РЗМ, соединения 111, 211
Ртуть, взаимодействие с РЗМ, сплавы, соединения 72
Рутений, взаимодействие с РЗМ, соединения 111, 211

Самарий 7
— атомный вес 7
— валентность 14
— давление пара 31
— изотопы 201, 228
— магнитные свойства 38
— номер 7, 14, 15
— окислы 237
— ориентация электронов 15
— параметры решетки 23
— пластичность 48
— плотность 26
— прочность 48
— радиус 16
— сечение захвата тепловых нейтронов 201
— структура кристаллическая 23
— — электронная 14
— твердость 48
— температура кипения 31
— — плавления 29
— — полиморфного превращения 29
— теплоемкость 35
— теплота испарения 31
— — плавления 29
— — полиморфного превращения 29
— упругие свойства 42
— электросопротивление 14
Сварка РЗМ 55
Сверхпроводимость 32—34, 111, 211
Свинец, диаграммы состояния с РЗМ, сплавы, соединения 91, 232
Свойства РЗМ, индивидуальные 137
— магнитные 36
— механические 42, 44
— физические 16, 21
— химические 17
Селениды РЗМ 102
— электрические свойства 210
Сера, взаимодействие с РЗМ, соединения 101, 232
Серебро, диаграммы состояния с РЗМ двойные 66
— — тройные 111
— соединения 231
Сжимаемость 42
Силициды РЗМ 211
— коррозионная стойкость 212
— плотность 211
— предел прочности 211
— температура плавления и электросопротивление 211
Скандий 7
— атомный вес 7
— валентность 14
— давление пара 31
— изотопы 226
— магнитные свойства 38
— номер 7, 14, 15
— окислы 242
— параметры решетки 23
— пластичность 48
— плотность 26
— прочность 48
— радиус 16
— структура кристаллическая 23
— — электронная 14
— твердость 48
— температура кипения 31
— — плавления 29
— — полиморфного превращения 29
— теплоемкость 35
— теплота испарения 31
— — плавления 29
— — полиморфного превращения 29
— электросопротивление 33
Совещания, семинары по редкоземельным металлам 6
Соединения РЗМ, легкоплавкие 143
— кристаллические структуры 231
— периоды решеток 231—244
— плотность 231
— специальные 136
— химические 231—244
Соли редкоземельных металлов 136

Сплавы РЗМ
— предотвращение красноломкости 142
— с элементами периодической системы 64—111
— тройные 111
Жаропрочные сплавы тугоплавких металлов 189
— железоалюминиевые 168
Стронций с редкоземельными металлами 73
Сульфиды РЗМ 19, 101
— температуры плавления 20, 141
— теплоты образования 140
— тигли 204
Сурьма, взаимодействие с РЗМ, сплавы, соединения 95, 242

Таллий, диаграммы состояния с РЗМ, сплавы, соединения 78, 232
Тантал, взаимодействие с РЗМ 92
— танталовые тигли для плавки 93
Твердость РЗМ 45, 46, 48
Теллуриды РЗМ 102, 210
— электрические свойства 210
Температуры кипения РЗМ 31
— плавления 29
— полиморфных превращений 29
Теплоемкость РЗМ, 34, 35
Теплопроводность 35, 36
Теплоты испарения РЗМ 31
— плавления 29
— полиморфных превращений 29
Тербий 7
— атомный вес 7
— валентность 14
— давление пара 31
— изотопы 229
— магнитные свойства 14
— номер 7, 14, 15
— окислы 240
— ориентация электронов 15
— параметры решетки 23
— пластичность 48
— плотность 26
— прочность 48
— радиус 16
— структура кристаллическая 23
— — электронная 14
— твердость 48
— температура кипения 31
— — плавления 29
— — полиморфного превращения 29
— теплоемкость 35
— теплота испарения 31
— — плавления 29
— — полиморфного превращения 29
— термическое расширение 32
— упругие свойства 42
— электросопротивление 33
Термический анализ 63
— высокотемпературный 26
— установка 27, 28
Термическое расширение 31, 32
Термограммы 29
Технологические свойства РЗМ 52
Технология приготовления сплавов РЗМ 52
Титан, взаимодействие с РЗМ
— микролегирование 190
— системы двойные 84
— — тройные 115
— сплавы 190
Травление редкоземельных металлов и сплавов 56
Торий, взаимодействие с РЗМ 86
— диаграммы состояния 88
— сплавы 173
Точки Кюри РЗМ 211
Тройные диаграммы состояния РЗМ (см. Диаграммы состояния) 111
Тулий 7
— атомный вес 7
— валентность 14
— давление пара 31
— изотопы 230
— магнитные свойства 38
— номер 7, 14, 15
— окислы 242
— ориентация электронов 15
— параметры решетки 23
— пластичность 48
— плотность 26
— применение в рентгеновских установках 218
— прочность 48
— радиус 16
— структура кристаллическая 23
— — электронная 14
— твердость 48
— температура кипения 31
— — плавления 29
— теплоемкость 35
— теплота испарения 31
— — плавления 29
— электросопротивление 33

Углерод, взаимодействие с РЗМ 88
— соединения 231—244
Упрочняющее действие РЗМ 143
Упругие свойства РЗМ 42
Уран, взаимодействие с РЗМ 99
— растворимость в РЗМ 99
— растворимость РЗМ в жидком уране 99

Фазы Лавеса РЗМ 111, 128
Ферриты-гранаты 209
Ферромагнетизм РЗМ 32, 36, 39
— гидридов 69
— сплавов 111
Ферроцерий 135, 153
Физические свойства РЗМ 16, 21
Фосфаты РЗМ 95
Фосфор, взаимодействие с РЗМ 95
— соединения 232
Фотографирование структуры РЗМ и сплавов 56
Фотокатоды 208
Фториды РЗМ 18
— температура кипения 18
— теплота испарения 18

Химические свойства РЗМ 17
Хлор, взаимодействие с РЗМ 104
— диаграмма состояния тройная 113
Хлориды РЗМ 18
— температуры кипения
— — плавления 18
— теплоты испарения
— — плавления 18
Хром, взаимодействие с РЗМ 96

— влияние на свойства и рекристаллизацию 143
— диаграммы состояния 97
— растворимость РЗМ в хроме 97

Церий 7
— атомный вес 7
— валентность 14
— влияние на сталь 152, 169
— — на содержание кислорода 158
— давление пара 31
— изотопы 227
— магнитные свойства 38
— номер 7, 14, 15
— обессеривающее действие в чугуне 144, 150
— окислы 140, 141, 234
— ориентация электронов 15
— параметры решетки 23
— пластичность 48
— плотность 26
— прочность 48
— радиус 16
— структура кристаллическая 23
— — электронная 14
— твердость 48
— температура кипения 31
— — плавления 29
— — полиморфного превращения 29
— теплоемкость 35
— теплота испарения 31
— — плавления 29
— — полиморфного превращения 29
— термическое расширение 32
— упругие свойства 42
— электросопротивление 33
Цинк, взаимодействие с РЗМ, диаграммы состояния двойные 71
— — тройные 111
— соединения 71, 232
Цирконий, взаимодействие с РЗМ 85

Число связей Мотта 121
Чугун, модифицированный церием 144

Шлифовка РЗМ 56

Электрические свойства РЗМ 32
Электронная конфигурация 36
Электроотрицательность 119
Электросопротивление 32, 33
Эрбий 7
— атомный вес 7
— валентность 14
— давление пара 31
— изотопы 230
— магнитные свойства 38
— номер 7, 14, 15
— окислы 241
— ориентация электронов 15
— параметры решетки 23
— пластичность 48
— плотность 26
— прочность 48
— радиус 16
— структура кристаллическая 23
— — электронная 14
— твердость 48
— температура кипения 31
— — плавления 29
— теплоемкость 35
— теплота испарения 31
— — плавления 29
— термическое расширение 32
— упругие свойства 42
— электросопротивление 33

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора 3

Введение 5

Глава первая. Физические и химические свойства редкоземельных металлов, скандия и иттрия 12

Краткая историческая справка об открытии редкоземельных металлов . . 12

Электронное строение редкоземельных металлов 13

Химические свойства редкоземельных металлов 17

Физические свойства редкоземельных металлов 21

Кристаллические структуры и полиморфизм 22

Плотность 25

Температуры плавления и полиморфного превращения 26

Давление пара, температуры кипения и теплоты испарения 30

Тепловое расширение 31

Электрические свойства 32

Теплоемкость и теплопроводность 34

Магнитные свойства 36

Механические свойства редкоземельных металлов 42

Упругие свойства 42

Твердость 45

Механические свойства при растяжении и сжатии 48

Технологические свойства редкоземельных металлов 52

Обрабатываемость давлением 52

Обрабатываемость резанием 55

Металлография редкоземельных металлов и их сплавов 55

Литература 56

Глава вторая. Диаграммы состояния редкоземельных металлов, иттрия и скандия 60

Особенности методики приготовления и исследования сплавов с редкоземельными металлами 60

Микроструктурный анализ 61

Термический анализ 63

Рентгеновский анализ 63

Физико-химические свойства 63

Двойные диаграммы состояния 64

Взаимодействие редкоземельных металлов с элементами I группы . . . 64

Взаимодействие редкоземельных металлов с элементами II группы . . 71

Взаимодействие редкоземельных металлов с элементами III группы . . 76

Взаимодействие редкоземельных металлов с элементами IV группы . . 84

Взаимодействие редкоземельных металлов с элементами V группы . . 92

Взаимодействие редкоземельных металлов с элементами VI группы . . 96

Взаимодействие редкоземельных металлов с элементами VII группы . . 103
Взаимодействие редкоземельных металлов с элементами VIII группы . . 105
Тройные диаграммы состояния с участием редкоземельных металлов 111
Общие принципы легирующего поведения редкоземельных металлов, скандия и иттрия 117
Литература 129

Глава третья. Применение редкоземельных металлов, иттрия, скандия и их сплавов в промышленности 134

Состояние и перспективы применения редкоземельных металлов в промышленности 134
Физико-химические основы применения редкоземельных металлов в металлургии 136
Применение редкоземельных металлов в черной металлургии. Производство чугуна 144
Применение редкоземельных металлов в производстве стали 152
Литые стали (фасонное литье и слитки) 154
Нержавеющие и жаропрочные деформируемые стали 160
Низколегированные конструкционные стали 166
Другие марки сталей 168
Применение редкоземельных металлов в цветной металлургии 169
Магниевые сплавы 170
Литейные магниевые сплавы 174
Деформируемые магниевые сплавы 177
Теплопрочные магниевые сплавы 182
Алюминиевые сплавы 183
Медные сплавы 188
Применение редкоземельных металлов в жаропрочных сплавах тугоплавких металлов 189
Сплавы титана, циркония и гафния 190
Сплавы ванадия, ниобия и тантала 191
Сплавы хрома, молибдена и вольфрама 192
Сплавы металлов VIII группы 198
Применение редкоземельных металлов в атомной технике 201
Применение редкоземельных металлов в радиотехнике, электронике и радиоэлектронике 206
Применение редкоземельных металлов в силикатной промышленности . . . 212
Применение редкоземельных металлов в других областях народного хозяйства 215
Катализаторы в химической промышленности 215
Аналитическая химия 217
Легкая промышленность 217
Медицина 217
Другие области применения 218
Заключение 219
Литература 220
Приложение 1 226
Приложение 2 231
Приложение 3 247
Литература к приложению 1 256
Предметный указатель 257

Евгений Михайлович Савицкий, Вера Федоровна Терехова, Игорь Владимирович Буров, Инесса Александровна Маркова и Олег Панкратьевич Наумкин

Сплавы редкоземельных металлов

*

Утверждено к печати Институтом металлургии им. А. А. Байкова

*

Редактор издательства *Г.Г.Мухин*. Технический редактор *А.П.Гусева*. Художник *И.Н.Дружинович*

РИСО АН СССР № 56—74В. Сдано в набор 4/VI 1962. Подписано к печати 22/IX 1962 г.
Формат 70×108¹/₁₆. Печ. л. 16,75. Усл. печ. л. 22,95. Уч.-изд. л. 22,1. Тираж 3000 экз. Т-10448.
Изд. № 646. Тип. зак. № 622.

Цена 1 руб. 65 коп.

Издательство Академии наук СССР. Москва Б-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография Издательства АН СССР. Москва Г-99, Шубинский пер., 10

ИСПРАВЛЕНИЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
66	26 сн.	$MeAu_4$	MeAu
69	21 сн.	Гидраты	Гидриды
72	Подпись к рис. 34	[49] (*а*), [50] (*б*),	[48] (*а*), [49] (*б*),
78	22 сн.	$MeTl_2$	$MeTl_3$
100	16 сн.	MeO_3	MeO
»	13 сн.	MeO_3	Me_2O_3
104	10 сн.	YRe	YRe_2
»	1 сн.	MeX_2	MeX_3
107	На рис. 76б	$CdFe_{17}$	Cd_2Fe_{17}
220	30 сн.	Р. Тромб.	Ф. Тромб.