ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

СПРАВОЧНИК

1 ТОМ

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

двойных металлических систем

справочник

ДИАГРАММЫ
СОСТОЯНИЯ
ДВОЙНЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СИСТЕМ

Справочник в трех томах

Редакционый совет:

акад. РАН Н.П. Лякишев
(главный редактор издания),
канд. техн. наук С.П. Алисова,
акад. РАН О.А. Банных
(зам. гл. ред.),
канд. техн. наук Н.Р. Бочвар,
канд. хим. наук П.Б. Будберг,
канд. техн. наук Т.В. Добаткина,
канд. техн. наук Е.В. Лысова,
д-р техн. наук В.П. Полякова,
д-р техн. наук К.Б. Поварова,
д-р техн. наук Л.Л. Рохлин
(зам. гл. ред.),
д-р техн. наук М.А. Тылкина,
д-р хим. наук Л.Е. Шелимова,
д-р техн. наук Е.Н. Шефтель

МОСКВА
МАШИНОСТРОЕНИЕ
1996

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

ТОМ 1

Под общей редакцией
академика РАН Н.П. Лякишева

МОСКВА
МАШИНОСТРОЕНИЕ
1996

ББК 34.2
Д44
УДК 669.017.11

Издание осуществлено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту 96-03-46024

Диаграммы состояния двойных металлических систем:
Д44 Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. — 992 с.: ил.

ISBN 5-217-02688-X

Приведены критически рассмотренные и обобщенные сведения о диаграммах состояния двойных металлических систем, знание которых необходимо для выбора и разработки промышленных металлических материалов, технологии их производства и практического использования. Содержатся сведения об образующихся в системах соединения и их кристаллических структурах, типах и температурах фазовых превращений, взаимных растворимостях компонентов друг в друге и изменении их с температурой.

Для инженерно-технических работников научно-исследовательских институтов и промышленных предприятий металлургии, машиностроения и других отраслей промышленности, а также для профессорско-преподавательского состава и студентов высших учебных заведений.

Д $\frac{2608000000-049}{038(01)-96}$ Без объявл. ББК 34.2

ISBN 5-217-02688-X (Т. 1)
ISBN 5-217-02687-1

© Н.П. Лякишев, О.А. Банных, Л.Л. Рохлин и др., 1996
© Издательство "Машиностроение", 1996

ПРЕДИСЛОВИЕ

Исследование, разработка и практическое использование металлических материалов в значительной степени базируются на знании соответствующих диаграмм состояния, которые характеризуют физико-химическое взаимодействие отдельных металлов между собой, а также с неметаллами. Изучение диаграмм состояния металлических систем началось еще в XIX в. и продолжается по настоящее время. Большой объем разрозненных публикаций по диаграммам состояния делает необходимым для практического использования сведение результатов изучения всех систем в справочник. Подобного рода справочник с критическим рассмотрением имеющихся диаграмм состояния двойных систем был составлен М. Хансеным в 1936 г. и переведен на русский язык и издан в 1941 г. (Хансен М. Структуры бинарных сплавов). Справочник получил всеобщее признание и стал одним из основных справочных руководств в работе металловедов и металлургов.

В 1958 г. вышло второе издание этого справочника, написанное М. Хансеным совместно с К. Андерко. Фактически это был новый справочник, поскольку большая часть его основывалась на значительном объеме новых исследований, выполненных за более чем 20 лет со времени появления первого издания. Он переведен на русский язык в 1962 г. Несколько позже в связи с продолжающимися исследованиями двойных диаграмм вышли две дополнительные публикации к справочнику М. Хансена, К. Андерко, составленные Р.П. Эллиотом (1965 г.) и Ф.А. Шанком (1969 г.). Эти публикации охватывали исследования, выполненные приблизительно до 1969 г. и не вошедшие в справочник М. Хансена, К. Андерко.

Со времени издания второй дополнительной публикации к справочнику М. Хансена, К. Андерко опубликовано более 2000 различных работ по двойным диаграммам состояния. В этих работах были исследованы ранее не изучавшиеся двойные диаграммы состояния, уточнены многие из изучавшихся систем, внесены существенные дополнения в их строение. Эти обстоятельства послужили причиной составления настоящего справочника.

Работа над справочником была начата по инициативе Института металлургии им. А.А. Байкова РАН с привлечением Московского

государственного университета, Львовского государственного университета и Института проблем материаловедения АН Украины.

При написании справочника ставилась цель охватить как можно более полно имеющиеся в литературе исследования по двойным диаграммам состояния металлических систем, с которыми могут иметь дело специалисты в области металловедения и металлургии. К этим системам относятся двойные системы, в которых оба или один элемент являются металлами. В то же время было признано целесообразным включить в справочник и некоторые двойные системы, в которых оба элемента не являются металлами. Для того чтобы материалы, представленные в справочнике, были достаточно полными, при его составлении использовались сведения, приведенные в справочниках М. Хансена, К. Андерко, в дополнительных публикациях Р.П. Эллиота и Ф.А. Шанка, а также в справочнике А.Е. Вола "Строение и свойства двойных металлических систем" и выпусках Бюллетеня диаграмм состояния сплавов, издаваемых в США и Индии (Bulletin of Alloy Phase Diagrams. American Society for Metals (с 1991 г. Journal of Phase Eguilibria) и Journal of Alloy Phase Diagrams, Indian Institute of Metals), в которых была представлена часть диаграмм состояния.

В то время, когда материалы справочника были в основном собраны, вышел справочник по двойным диаграммам состояния металлических систем под редакцией Т. Массальского. Материалы этого справочника также учтены при оценке и описании диаграмм состояния.

Поиск оригинальных статей, опубликованных по двойным диаграммам состояния, для включения в справочник проводился с использованием сведений ежегодных выпусков "Диаграммы состояния металлических систем", издаваемых ВИНИТИ и реферативных журналов "Металлургия". Описание системы, как правило, включало в себя сведения об общем характере физико-химического взаимодействия элементов, составе и характере образования соединений, типах и температурах нонвариантных превращений, протяженности фазовых областей на диаграммах состояния, кристаллической структуре фаз. Сопоставление результатов исследований различных авторов позволяло выбрать наиболее достоверные из них и оценить точность приводимых значений.

При описании кристаллических структур образующихся в системах соединений было сочтено целесообразным во всех случаях, где это было возможным, указывать символ Пирсона и пространственную группу (пр. гр.), как это принято в большинстве последних справочных изданий. Символ Пирсона состоит из трех частей: первая, строчная буква характеризует сингонию решетки, вторая, прописная буква

характеризует решетку по классификации Бравэ и последующие цифры — число атомов в элементарной ячейке, так что дается достаточно полное качественное описание кристаллического типа. Например: *cP*24 означает кубическая гранецентрированная решетка с 24 атомами в элементарной ячейке. В приведенной ниже таблице указаны возможные типы решеток Бравэ и их обозначение в символе Пирсона. При определении символа Пирсона использовали вышеуказанную монографию У. Пирсона "Кристаллохимия и физика металлов и сплавов", справочник Т. Массальского и другие издания.

Таблица. **Типы кристаллических решеток в символах Пирсона**

Символ	Система	Символ решетки
aP	Триклинная (анортическая)	*P*
mP	Моноклинная	*P*
mC	Моноклинная базоцентрированная	*C*
oP	Ромбическая	*P*
oC	Ромбическая базоцентрированная	*C*
oF	Ромбическая гранецентрированная	*F*
oI	Ромбическая объемно-центрированная	*I*
tP	Тетрагональная	*P*
tI	Тетрагональная объемно-центрированная	*I*
hP	Гексагональная	*P*
hR	Ромбоэдрическая	*R*
cP	Кубическая	*P*
cF	Кубическая гранецентрированная	*F*
cI	Кубическая объемно-центрированная	*I*

При описании кристаллических структур также использованы следующие обозначения:

ОЦК — объемно-центрированная кубическая структура,
ГЦК — гранецентрированная кубическая структура,
ГПУ — гексагональная плотноупакованная структура,
ДГПУ — двойная гексагональная плотноупакованная структура.

Было признано также целесообразным указать на диаграммах состояния принятые в настоящее время наиболее достоверные значения температур плавления и температур полиморфных превращений чистых металлов. Значения этих температур были указаны по Бюллетеню фазовых диаграмм сплавов [B1]. Температура плавления As принята равной 817 °C при давлении 3,58 МПа согласно [B2]. Ис-

пользование более достоверных температур плавления и полиморфных превращений в большинстве случаев несущественно сказывалось на виде диаграмм состояний, так как поправки были незначительны и не выходили за пределы точности определений температур нонвариантных превращений, установленных в исследованиях. Так что вносить какие-либо коррективы в значения этих температур, приводимые авторами оригинальных работ, не имело смысла. Тем не менее в ряде случаев, особенно когда температуры нонвариантных превращений, примыкающих к чистым металлам, были близки к их температурам плавления, эти поправки вносились с тем, чтобы сохранить установленную разницу в температурах нонвариантных превращений и плавления чистых металлов и, соответственно, определенный тип нонвариантного превращения, например, эвтектический или перитектический и т.д.

Следует обратить внимание на ряд обозначений, введенных в текст справочника.

Ограниченные твердые растворы на основе чистых компонентов, аллотропических форм чистых компонентов или соединений обозначаются соответствующими символами и заключаются в круглые скобки, например (Mg), (βZr), (Pd_3Sm).

Неограниченные твердые растворы между двумя компонентами обозначаются символами соответствующих компонентов и заключаются в круглые скобки, например (δCl, βY), (Ag, Au).

Если чистый компонент или соединение существует в двух модификациях, то высокотемпературная модификация обозначается символом β или буквами ВТ: βZr, βPdSm или Ni_3Sn (ВТ), а низкотемпературная — символом α или буквами НТ: αZr, αPdSm или Ni_3Sn (НТ).

Если чистый компонент или соединение существует в трех модификациях, то высокотемпературная, среднетемпературная и низкотемпературная модификации обозначаются, соответственно, греческими буквами γ, β, α, например γSm, βSm, αSm или Bi_2Pt (ВТ), Bi_2Pt (СТ), Bi_2Pt (НТ).

При изложении материалов в настоящем справочнике признано целесообразным сократить объем цитируемой литературы, включая в него только использованные оригинальные статьи.

Для указания повторяющихся ссылок на справочники, используемых во многих описаниях диаграмм состояния, были применены следующие сокращения:

X — Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962. Т. 1, 2. 1188 с.

Э — Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1970. Т. 1. 456 с.; Т. 2. 472 с.

Ш — Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973. 760 с.

M — Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams. American Society for Metals. Metals Park. Ohio. 1986. 1987. V. 1, 2. 2224 p.

M2 — Второе издание M.

P — Pearson W.B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Oxford-London-Edinburgh-New York-Toronto-Sydney-Paris — Braunschweig. Pergamon Press. 1967. 1448 p.

V-C — Villars P., Calvert L.D. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Ohio: Metals Park, 1985. V. 1, 2, 3. 3258 p.

V-C2 — Второе издание V-C.

B1 — Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 6. P. 601—602.

B2 — Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 1. P. 11—12.

В процессе подготовки к изданию настоящего справочника ушел из жизни д-р техн. наук Дриц М.Е., являющийся инициатором и организатором этой работы. Авторский коллектив считает необходимым отметить его большую роль в составлении справочника.

Ac—Ag. АКТИНИЙ—СЕРЕБРО

Экспериментальных данных по диаграмме состояния Ac—Ag не имеется. Авторы работы [1] на основании теоретических представлений о типах фазовых диаграмм на основе Ag в зависимости от расположения элемента-добавки в периодической системе Д.И. Менделеева предсказывают эвтектический характер диаграммы Ac—Ag со стороны Ag. Предположительно эвтектика образуется при 870 °C и содержит около 1 % (ат.) Ac. Максимальная растворимость Ac в (Ag) приблизительно 0,01 % (ат.). [1].

Литература

1. **Гуляев Б.Б., Дворецкая Г.Ф.**// Диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 267—273.

Е.В. Лысова

Ac—Au. АКТИНИЙ—ЗОЛОТО

Экспериментальная диаграмма состояния системы отсутствует. На основании данных о положении элементов в периодической системе высказано предположение о наличии в системе эвтектики. Растворимость Ac в Au при эвтектической температуре оценена $\sim 10^{-2}$—10^{-3} % (ат.) Ac [1].

Литература

1. **Гуляев Б.Б., Дворецкая Г.Ф.**// Диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 267—273.

К.Б. Поварова

Ac—B. АКТИНИЙ—БОР

Фазовая диаграмма Ac—B предположительно подобна диаграмме состояния La—B [M, 1].

Литература

1. **Spear K.E.**// U.S. Dep. Commer. Nat. Stand. Spec. Publ. 1978. N 496/2. P. 744—762.

К.Б. Поварова

Ac—Be. АКТИНИЙ—БЕРИЛЛИЙ

Сплавы Be с Ac получают путем восстановления галогенидов Ac металлическим Be в вакууме при 1000—1350 °C и последующего сплавления Ac с Be. Данных о характере взаимодействия этих элементов не имеется [1].

Литература

1. **Папиров И.И.** Структура и свойства сплавов бериллия: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1981. 308 с.

Л.В. Молчанова

Ac—Cr. АКТИНИЙ—ХРОМ

Диаграмма состояния Ac—Cr рассчитана, исходя из предположения об аналогичности ее строения другим диаграммам состояния актинидов с Cr, построенным экспериментально [1]. Рассчитанная диаграмма представлена на рис. 1. Она характеризуется эвтектическим превращением при 700 °C и практически отсутствием растворимости компонентов друг в друге в твердом состоянии. Концентрация Ac в эвтектической точке соответствует приблизительно 70 % (ат.).

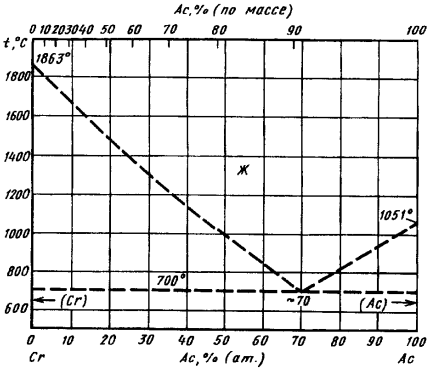


Рис. 1. Ac—Cr

Литература

1. **Venkatraman M., Neumann J.P., Peterson D.E.**// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 5. P. 413—414.

К.Б. Поварова

Ac—H. АКТИНИЙ—ВОДОРОД

В системе Ac—H возможно образование гидрида AcH_2 с ГЦК решеткой (a = 0,5670 ± 0,0006 нм) [Э, 1, 2].

Литература

1. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1959. Т. 1. 756 с.
2. Farr J.D., Giorgi A.L., Bowman M.D.// J. Inorg. Nuclear Chem. 1961. V. 18. P. 42—47.

К.Б. Поварова

Ac—Mo. АКТИНИЙ—МОЛИБДЕН

Экспериментальные данные по системе Ac—Mo отсутствуют. Диаграмма состояния, рассчитанная на основании термодинамических и химических данных [1], характеризуется наличием области несмешиваемости в жидком состоянии. Монотектическое равновесие проходит при температуре 2517 ± 5 °C в области концентраций 0,15 — (70 ± 3) % Ac. Концентрация Ac в монотектической точке, — (6,2 ± 0,5) % (ат.) Ac. Эвтектическое превращение Ж ⇄ (Ac) + + (Mo) наблюдается при температуре 1047,5 °C и концентрации (0,39 ± 0,05) % (ат.) Mo. Фазовая граница между жидким Ac и твердым Mo в интервале температур 1027—2517 °C может быть рассчитана по уравнению $x = -0{,}015 + 8{,}2\cdot10^{-5}\ (T - 1000) - 10^{7}(T - 1000)^2 + 8{,}3\cdot10^{-11}\ (T - 1000)^3$, где x — атомная доля Mo, T — температура, K. Растворимость Ac в (Mo) при температуре 1517 °C составляет 10^{-4} (ат. доля), а Mo в (Ac) — ~9×10^{-5} % (ат.) при температуре 927—1050 °C.

Литература

1. Brewer L., Lamoreaux R.H.// Atomic Energy Review. Special Issue N 7. Molibdenum: Physico Chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1980. P. 195—356.

К.Б. Поварова

Ac—O. АКТИНИЙ—КИСЛОРОД

Соединение Ac_2O_3 имеет структуру типа La_2O_3 (символ Пирсона $hP5$, пр. гр. $P\bar{3}m1$). Параметры решетки: a = 0,408 ± 0,01; c = = 0,630 ± 0,002 нм [Э, 1, 2].

Литература

1. Zachariasen W.H.// Acta Crystallogr. 1949. V. 2. P. 388—390.
2. Fried S., Hagemann F., Zachariesen W.H.// J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 771—775.

К.Б. Поварова

Ac—Pt. АКТИНИЙ—ПЛАТИНА

Экспериментальные данные отсутствуют. В работе [1] предполагается, что диаграмма состояния Ac—Pt подобна диаграмме состояния La—Pt. В системе можно ожидать образование соединений Ac_7Pt_3, Ac_3Pt_2, AcPt, Ac_3Pt_4 ($AcPt_2$) и $AcPt_5$, а также наличие эвтектического взаимодействия между (Ac) и Ac_7Pt_3 и между $AcPt_5$ и (Pt) (рис. 2).

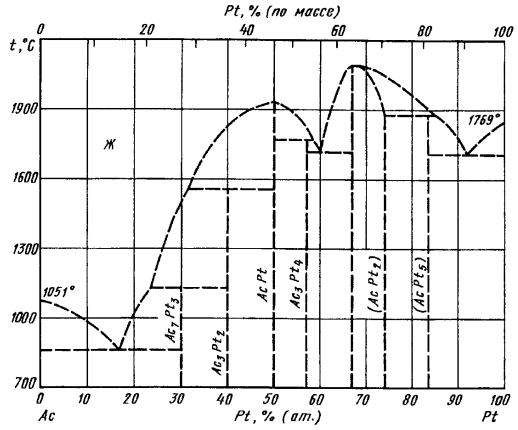


Рис. 2. Ac—Pt

При этом составы эвтектических точек, полученные расчетным путем, равны приблизительно 16 и 92 % (ат.) Pt, а температуры эвтектических реакций по приблизительной оценке на 200 и 160 °C ниже, чем температуры плавления Ac (1051 °C) и Pt (1769 °C), соответственно [2]. В системе также предполагается наличие эвтектики Ac_3Pt_4 + ($AcPt_2$).

Литература

1. Peterson D.E.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 4a. P. 471—472.
2. Venkatraman M., Neumann J.P., Peterson D.E.// Bull Alloy Phase Diagram. 1985. V. 6. N 5. P. 413—414.

К.Б. Поварова

Ag—Al. СЕРЕБРО—АЛЮМИНИЙ

В основном система Ag—Al во всем интервале концентраций рассмотрена в справочниках [X, Э, Ш]. С учетом этих данных, а также последующих дополнений и результатов основополагающих работ [1—4] в работе [5] приведен уточненный вариант системы Ag—Al (рис. 3), где даны усредненные температуры нонвариантных превращений, а составы нонвариантных точек получены экстраполяцией фазовых границ к температурам нонвариантных превращений.

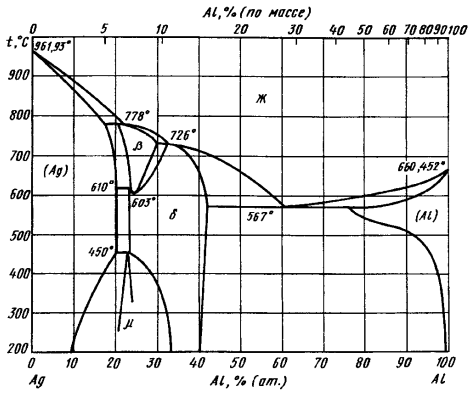


Рис. 3. Ag—Al

В системе образуются твердые растворы на основе исходных компонентов (Ag) и (Al) и три промежуточные фазы — β, δ, μ. Фазы β и δ образуются по перитектическим реакциям и имеют области гомогенности, простирающиеся от 20,5 % (ат.) Al при 779 °C до 29,8 % (ат.) Al при 727 °C (для фазы β) и от 23,5 % (ат.) Al при 611 °C до 41,9 % (ат.) Al при 567 °C (для фазы δ). Фаза μ образуется по перитектоидной реакции и ее область гомогенности составляет 21,2—24,3 % (ат.) Al при 300 °C.

Данные о температурах, характере образования указанных фаз и других имеющихся в системе нонвариантных превращениях приведены в табл. 1 [5].

Максимальная растворимость Al в (Ag) составляет 20,34 % (ат.) при 610 °C [X] или 20,4 % (ат.) при 450 °C [5]; максимальная растворимость Ag в (Al) составляет 23,8 % (ат.) при 566 °C [X] или 23,5 % (ат.) при 567 °C [5].

Таблица 1. **Моновариантные и нонвариантные реакции в системе Ag—Al**

Реакция	Содержание Al в фазах, % (ат.)	Температура, °C
Ж + (Ag) ⇄ β	21,6±0,5; 17,4±1,0; 20,5±0,5	778±2
Ж + β ⇄ δ	32,7±1,0; 29,8±1,0; 32,1±1,0	726±3
Ж ⇄ δ + (Al)	61,0±2,0; 41,9±0,5; 76,5±0,5	567±1
(Ag) + β ⇄ δ	20,3±1,0; 23,7±0,5; 23,5±0,5	610±3
(Ag) + δ ⇄ μ	20,4±1; 23,5±0,7; 22,9±1,0	450±3
β ⇄ δ	24,4±0,4; —; —	603±3

Данные о кристаллической структуре фаз в системе Ag—Al приведены в табл. 2.

Таблица 2. **Кристаллическая структура соединений системы Ag—Al**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*c*	
β	W	*cI*2, *Im*3*m*	0,324	—	При концентрации 25 % (ат.) Al и температуре 700 °C [5]
			0,3302	—	При концентрации 25,4 % (ат.) Al и комнатной температуре [5]
δ	Mg	*hP*2, $P6_3/mmc$	0,2871	0,4665	При концентрации 26,3 % (ат.) Al [6]
			0,2884	0,2585	При концентрации 39,0 % (ат.) Al [6]
μ	βMn	*cP*20, $P4_132$	0,629	—	При концентрации 25,7 % (ат.) Al [X]

Исследовано влияние давления (атмосферное, 2,2 и 3 ГПа) на строение диффузионных слоев Ag—Al. С увеличением давления температура эвтектического превращения Ж ⇄ (Ag) + δ повышается, а растворимость Ag в (Al) понижается [7].

Литература

1. Belton G.R., Fruehan R.J.// Trans. AIME. 1969. V. 245. P. 113—117.
2. Massart G., Desre P., Bonnier E.// J. Chim. Phys. 1970. V. 67. P. 1485—1488.
3. Gragg J.E., Cohen J.B.// Acta Metall. 1971. V. 19. P. 507—519.
4. Williams R.O., Easton D.S.// Scr. Metall. 1974. V. 8. P. 27—30.
5. McAlister A.J.// Bull Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 6. P. 526—533.
6. Massalski T.B., Cockayne B.// Acta Metall. 1959. V. 7. P. 762—768.
7. Minamino Y., Yamane T., Ueno S., et al.// J. Japan Inst. Metals. 1984. V. 48. N 5. P. 478—481.

К.Б. Поварова

Ag—Ar. СЕРЕБРО—АРГОН

Экспериментальные данные по диаграмме состояния Ag—Ar отсутствуют. Авторами работы [1] на основании теоретических представлений о типах фазовых диаграмм на основе Ag в зависимости от расположения элемента-добавки в периодической системе Д.И. Менделеева предсказан эвтектический характер диаграммы Ag—Ar со стороны Ag с эвтектической точкой, отвечающей приблизительно 10 % (ат.) Ar, и температурой эвтектики на 10^{-5} °С ниже температуры плавления Ag. Максимальная растворимость Ar в (Ag) предполагается около 10^{-7} % (ат.) [1].

Литература

1. Гуляев Б.Б., Дворецкая Г.Ф.// Диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 267—273.

Е.В. Лысова

Ag—As. СЕРЕБРО—МЫШЬЯК

Диаграмма состояния Ag—As исследована в ряде работ, указанных в обзорах [X, Э]. В работе [1] приведена обобщенная, в основном по данным работ [2, 3], фазовая диаграмма Ag—As (рис. 4) с учетом температуры плавления As, равной 817 °С при давлении (3,58 ± ± 0,05) МПа [4].

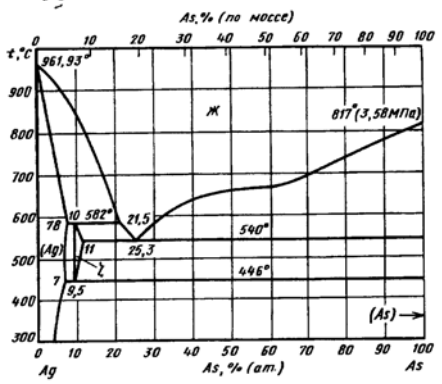


Рис. 4. Ag—As

В системе существуют твердые растворы на основе компонентов (Ag) и (As) и фаза ζ, образующаяся по перитектической реакции (Ag) + Ж ⇌ ζ при температуре 582 °С и содержании ~10 % (ат.) As [3] или при 585 °С [5] и распадающаяся по эвтектоидной реакции ζ ⇌ (Ag) + (As) при температуре 446 °С и содержании 9,5 % (ат.) As [3] или при 450 °С и 10 % (ат.) As [5]; концентрация As в интервале гомогенности ζ фазы составляет 9,5—11 % (ат.) при 446—540 °С, соответственно [3], или 10,5—12,55 % (ат.) [6] при тех же температурах.

Эвтектическое превращение Ж ⇌ ζ + (As) протекает при температуре 540 °С и содержании ~25,3 % (ат.) As или при температуре 535 °С и содержании ~25 % (ат.) As [5].

По данным работы [5] в системе наблюдается несмешиваемость в жидком состоянии при температуре монотектики 655 °С в интервале концентраций ~55—66 % (ат.) As, что по данным работы [2] не противоречит ходу кривой ликвидуса, на которой имеется плато при температуре ~650—660 °С и содержании ~45—55 % (ат.) As.

Растворимость Ag в (As) ничтожно мала (по-видимому, на уровне, определяемом дефектами). Растворимость As в (Ag) приведена ниже:

Температура, °С	582	545	445	400	300
Растворимость As, % (ат.)	7,8	8,0—8,5	7,0	5,2	4,3
Источник	[3]	[X]	[3]	[X]	[X]

Фаза ζ имеет ГПУ решетку типа Mg (символ Пирсона $hP2$, пр. гр. $P6_3/mmc$). Параметры решетки в зависимости от содержания As указаны ниже:

As, % (ат.)	8,63	9,5	10,0	10,86	11,5
Параметры решетки:					
a	0,28984	0,29985	0,2897	0,29009	0,29008
c	0,47340	0,47347	0,4731	0,47322	0,47347
Источник	[3]	[6]	[5]	[3]	[6]

Литература

1. Baren M.P.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 2. P. 113—116.
2. Heike W., Leroux A.// Z. Anorg. All. Chem. 1915. Bd. 92. S. 119—126.
3. Eade G.A., Hume-Rothery W.// Z. Metallkunde. 1959. Bd. 50. S. 123—126.
4. Gokcen N.A.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 1. P. 11—22.
5. Houphouet-Boghy D., Eholie R., Ollitrault-Fichet R., Flahaut J.// J. Less-Common Met. 1985. V. 105. P. 13—35.
6. King H.W., Massalski T.B.// Philos. Mag. 1961. V. 6; P. 669—682.

К.Б. Поварова

Ag—At. СЕРЕБРО—АСТАТИН

Экспериментальные данные по диаграмме состояния Ag—At отсутствуют. Авторы работы [1] на основании теоретических представлений о типах фазовых диаграмм на основе Ag в зависимости от расположения элемента-добавки в периодической системе Д.И. Менделеева предсказывают эвтектический характер диаграммы Ag—At со стороны Ag с эвтектической точкой при 10^{-3} % (ат) At и температурой на ~10^{-3} °С ниже температуры плавления Ag, принятой авторами равной 960,5 °С. Согласно работе [M] температура плавления Ag составляет 961,93 °С. Максимальная растворимость At в (Ag) предполагается около 10^{-5} % (ат.) At [1].

Литература

1. Гуляев Б.Б., Дворецкая Г.Ф.// Диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 267—273.

Е.В. Лысова

Ag—Au. СЕРЕБРО—ЗОЛОТО

Диаграмма состояния системы, обобщающая результаты исследований, выполненных до середины 50-х годов [X, Э, M], приведена на рис. 5. Ag и Au образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. Построенные экспериментально кривые ликвидуса и солидуса в работах [1—4] хорошо согласуются с расчетными кривыми, полученными термодинамическим путем авторами работ [5, 6]. Интервал кристаллизации сплавов в средней части диаграммы состояния не превышает примерно 2 °С. Сплав, содержащий 50 % (ат.) Au, имеет температуры ликвидуса и солидуса, равные, соответственно, 1032,5 и 1030,8 °С согласно работе [4]. Авторами работы [7] обнаружено отсутствие непрерывности на кривых зависимости электросопротивления, эффекта Холла и периода кристаллической решетки от состава для сплавов, отвечающих составам Ag_3Au, Ag_3Au_2 и $AgAu_3$.

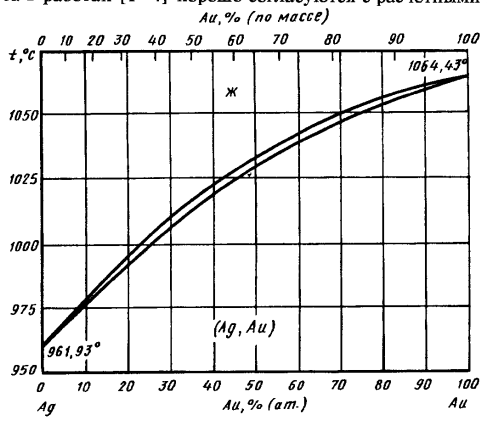


Рис. 5. Ag—Au

Литература

1. Jänecke E.// Metallurgie. 1911. V. 8. P. 599—600.
2. Räydt U.// Z. Anorg. All. Chem. 1912. Bd. 75. S. 58—62.
3. White I.L.// Trans. AIME. 1959. V. 215. P. 178—181.
4. Cooke C.J., Hume-Rothery W.// Acta Metall. 1961. V. 9. P. 982.
5. Castanet R., Bergman C., Keniaian H.V.// 4eme Conf. int. Thermodin. Chim., Montpellier. 1975. V. 3. S. 1., s.a. P. 271—278.
6. Bhatia A.B., March W.H.// Phys. and Chem. Liquidus. 1976. V. 5. N 1. P. 45—60.
7. Грум-Гржимайло Н.В.// Журнал неорганической химии. 1956. Т. 1. С. 2048—2051.

К.Б. Поварова

Ag—B. СЕРЕБРО—БОР

Диаграмма состояния Ag—B не построена. По данным работы [1], приведенным в работе [X], жидкий Ag не взаимодействует с B; несмешиваемость компонентов в расплаве подтверждена в работе [2]. В расплаве Ag может содержаться 0,73 % (по массе) B в присутствии 0,03 % (по массе) Fe [3].

Сведения об образовании соединения AgB_2 со структурой типа AlB_2 (символ Пирсона *hP*3, пр. гр. *P*6/*mmm*) и параметрами решетки $a = 0{,}300$, $c = 0{,}324$ нм [4] не подтверждены в работе [2]. Твердый раствор Ag в βB имеет параметры $a = 1{,}09355$, $c = 2{,}38440$ нм [5].

Литература

1. Giebelhausen H.// Z. Anorg. All. Chem. 1915. Bd. 91. N 2. S. 261—262.
2. Firts W., Stormont R.W.// J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 6. P. 423—433.
3. Bredzs N., Schwartzbart H.// Welding J. 1961. V. 40. P. 123S—129S.
4. Obrovski W.// Naturwissenschaften. 1961. Bd. 48. N 5. S. 428.
5. Crespo A.Y., Tergenius L.-E., Lundström T.// J. Less-Common Met. 1981. V. 77. N. 1. P. 147—150.

К.Б. Поварова

Ag—Ba. СЕРЕБРО—БАРИЙ

Диаграмма состояния Ag—Ba приведена в обзоре [X] по данным работ [1, 2]. Соединения Ag_4Ba, Ag_5Ba_3 и Ag_3Ba_2, указанные на этой диаграмме, требуют дальнейшего уточнения. Согласно данным работ [X, 2] на диаграмме вместо соединения Ag_4Ba следует нанести соединение Ag_5Ba, существование которого подтверждено в более поздней работе [3]. Состав фазы Ag_5Ba_3, образующейся по перитектической реакции при температуре 797 °C, считается в работе [X] сомнительным. В работе [3] сообщается о наличии пяти соединений — Ag_5Ba, Ag_2Ba, Ag_5Ba_3, Ag_3Ba_2 и AgBa, из которых соединения Ag_2Ba и Ag_3Ba_2 указываются как наиболее термически стабильные фазы.

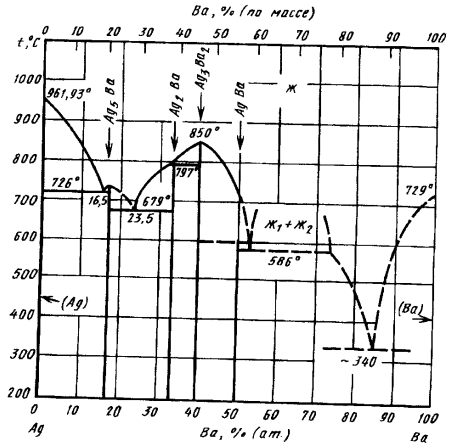


Рис. 6. Ag—Ba

На рис. 6 представлена диаграмма состояния Ag—Ba, построенная нами по совокупности данных работ [1—3], при этом температуры плавления Ag и Ba указаны по стандартным данным. Два из четырех приведенных на диаграмме соединений — Ag_5Ba [20,30 % (по массе)] Ba и Ag_3Ba_2 [40,91 % (по массе)] Ba плавятся конгруэнтно при температурах ≥ 726 и 850 °C, соответственно. Соединение Ag_2Ba [36, 42 % (по массе)] Ba образуется по перитектической реакции при температуре 797 °C. Температура плавления эквиатомного соединения AgBa [56,34 % (по массе)] Ba [3] пока не установлена. В исследованной части диаграммы состояния Ag—Ba при содержании Ba до 50 % (ат.) протекают два эвтектических превращения: Ж [16,5 % (ат.) Ba] ⇄ (Ag) + Ag_5Ba и Ж [23,5 % (ат.) Ba] ⇄ Ag_5Ba + Ag_2Ba при температуре 726 и 679 °C соответственно.

Область диаграммы состояния, богатая Ba и приведенная на рис. 6 согласно работе [X], менее изучена. Как отмечено в работе [X], горизонтальный участок линии ликвидуса между ~53 и 73 % (ат.) Ba может указывать на существование области несмешиваемости в жидком состоянии. Температуры ликвидуса богатых Ba сплавов были получены с использованием Ba, который содержал 1,9 % (по массе) Sr, 0,15 % (по массе) N и имел температуру плавления 629 °C, а не 658 °C [1].

Кристаллическая структура фаз приведена в табл. 3.

Таблица 3. Кристаллическая структура соединений системы Ag—Ba

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Ag_5Ba	$CaCu_5$	*h*P6, *P*6/*mmm*	0,5708	0,4636	[2, 3]
Ag_2Ba	$CeCu_2$	*o*I12, *Imma*	—	—	[3]
AgBa	FeB	*o*P8, *Pnma*	—	—	[3]

Литература

1. Weibke F.// Z. Anorg. All. Chem. 1930. Bd. 193. S. 297—310.
2. Heumann T.// Nachr. Akad. Wiss. Göttingen. 1950. Bd. 2. S. 1—6.
3. Bruzzone G., Merlo F.// J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 295—306.

Л.Л. Зусман, Е.В. Лысова

Ag—Be. СЕРЕБРО—БЕРИЛЛИЙ

Первое систематическое исследование системы Ag—Be выполнено в работе [1]. Результаты различных исследований системы Ag—Be обобщены в ряде работ [X, Э, M, 2—4], данные которых незначительно различаются между собой в части температур и составов нонвариантных превращений. Приводимый вариант системы Ag—Be (рис. 7) составлен с учетом всей имеющейся информации [M].

В системе установлено существование твердых растворов на основе исходных компонентов (Ag), (αBe), (βBe) и δ-фазы ($AgBe_2$), образу-

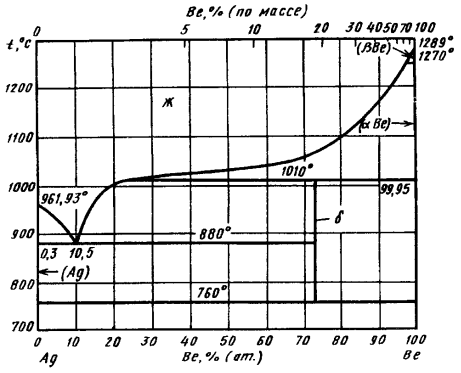


Рис. 7. Ag—Be

ющейся по перитектической реакции Ж + (αBe) ⇄ δ при температуре 1010 °C и концентрации Be ~ 73 % (ат.) и смещенной от стехиометрического состава. Фаза δ распадается по эвтектоидной реакции δ ⇄ (Ag) + (αBe) при температуре 760 °C и, возможно, имеет область гомогенности.

В работе [1] сообщается об образовании фазы γ ($AgBe_{1,7}$) по перитектической реакции между (Ag) и фазой δ при температуре 860 °C и содержании 63 % (ат.) Be, в работе [5] — об электролитическом выделении из литых сплавов кристаллов соединения $AgBe_{12}$. Последующими работами [Ш, 3] существование этих фаз не подтверждено, поэтому они на диаграмме не приведены, хотя плато на кривой ликвидус указывает на возможность существования в районе концентраций 30—70 % (ат.) Be соединений, плавящихся инконгруэнтно. В работе [2] высказано предположение, что эти фазы либо являются метастабильными, либо тройными, стабилизируемыми примесными элементами.

В системе также проходят нонвариантные равновесия эвтектического типа Ж ⇄ (Ag) + δ при содержании Be 10,5 % (ат.) [X, M] и при температуре 880 °C [M, 2, 3] либо 881 °C [X], а также перитектического типа Ж + (βBe) ⇄ (αBe) при температуре 1265 °C [2] либо 1270 °C [M, 3].

Растворимость Be в (Ag) по данным работы [X] составляет 3,5 % (ат.) при температуре 881 °C и 1,6 % (ат.) при температуре ~760 °C.

Растворимость Ag в (βBe) была определена равной ~0,4 % (ат.) при температуре 1265 °C [2], либо 1270 °C [M, 3]. Растворимость Ag в (αBe) согласно работам [Ш, 2] приведена ниже:

Температура, °C	1265	~1100	1010	900	800	760	700
Растворимость Ag:							
% (ат.)	1,1	0,11	0,048	0,028	0,016	0,0117	0,007
% (по массе)	11,7	1,3	0,57	0,33	0,19	0,14	0,084

В работе [M] отмечается, что проведенное термодинамическое моделирование достаточно хорошо описывает экспериментально установленные фазовые границы. На фазовой диаграмме, представленной в работе [M] (см. рис. 7), указаны два значения растворимости: 0,3 % (ат.) Be в (Ag) при эвтектической температуре 880 °C и 0,05 % (ат.) Ag в (αBe) при перитектической температуре 1010 °C.

Фаза δ ($AgBe_2$) имеет ГЦК решетку типа Cu_2Mg (символ Пирсона $cF24$, пр. гр. $Fd\bar{3}m$) с параметрами a = 0,6299 ÷ 0,634 нм для разных сплавов [X], на основании чего можно предполагать существование области гомогенности этой фазы. Электролитически выделенная фаза $AgBe_{12}$ имеет тетрагональную типа $Mn_{12}Th$ решетку (символ Пирсона $tI26$, пр. гр. $I4/mmm$) с параметрами a = 0,7284 (5), c = 0,4246 (5) [5]. Структура предполагаемой фазы γ (при 63 % (ат.) Be) не идентифицирована.

Литература

1. Winkler O.// Z. Metallk. unde. 1938. Bd. 30. S. 162—173.
2. Von Goldleck O.// Atomic Energy Rewiev. Special Issue. N 4 "Beryllium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys". Vienna: International Atomic Energy Agency, 1973. P. 45—61.
3. Aldinger F., Petzow G.// Beryllium Science and Technology. New York and London; Plenum Press, 1979. V. 1. P. 235—305.
4. Папиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 368 с.
5. Batchelder F.W., Raeuchle R.F.// Acta Crystallogr. 1958. V. 11. P. 122.

К.Б. Поварова

Ag—Bi. СЕРЕБРО—ВИСМУТ

Данные по исследованию диаграммы состояния системы Ag—Bi приведены в справочной литературе [X, Ш, Э, M]. На рис. 8 показана диаграмма состояния системы, представленная в работе [M], в которой обобщены данные работ [1—4] и внесены поправки, связанные с уточнением температур плавления исходных компонентов. Эвтектика Ж ⇄ (Ag) + (Bi) образуется при температуре 262,5 ± 2 °C. Она содержит 95,3 % (ат.), 97,5 % (по массе) Bi. Максимальная

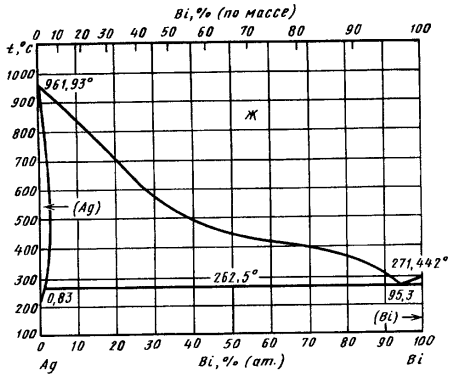


Рис. 8. Ag—Bi

растворимость Bi в (Ag) 2,615 (ат.) при 500 °C и не превышает 0,83 % (ат.) [1,6 % (по массе)] при температуре эвтектики [5]. Растворимость Ag в (Bi) пренебрежимо мала.

Авторы работы [6] определяли границу области гомогенности твердого раствора на основе Ag экспериментальным и расчетным путем. Расчетные данные имеют заниженные значения.

Литература

1. Kleppa O.J.// J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 446—452.
2. Nathans M.W., Leider M.J.// J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 2012—2015.
3. Predel B., Bankstahl H.// Z. Metallk unde 1976. Bd. 67. N 12. S. 793—799.
4. Zimmermann B., Henig E.-Th., Lukas H.L.// Z. Metallk unde 1976. Bd. 67. N 12. S. 815—820.
5. Elliot R.P., Shunk F.A.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1980. V. 1. N 1. P 62—64.
6. Акопян Р.А., Мамедова С.Х., Керимов Э.Р.// Изв. вузов. Цветная металлургия. 1983. № 6. С. 83—86.

К.Б. Поварова

Ag—C. СЕРЕБРО—УГЛЕРОД

В работе [Ш] сообщается о получении химическим путем соединения Ag_2C_2 без какой-либо информации о его структуре. Более поздние подтверждения существования соединения отсутствуют.

В обзорной работе [1] на основании анализа данных различных авторов приведена богатая Ag часть фазовой диаграммы Ag—C (рис. 9), подтверждающая данные работы [X] о том, что раствори-

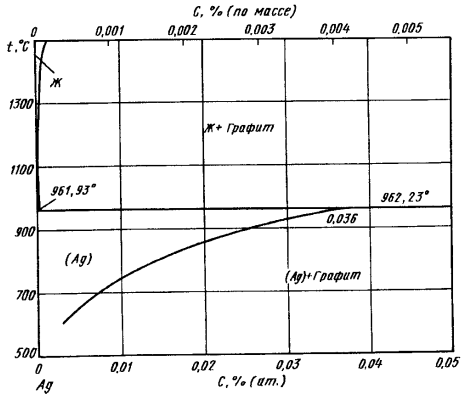


Рис. 9. Ag—C

мость C в (Ag) низка и при охлаждении он кристаллизуется в виде графита.

В системе имеет место перитектическое превращение Ж + + C ⇄ (Ag) при температуре 962,23 °C. Растворимость C в (Ag) при перитектической температуре составляет 0,036 % (ат.) [0,004 % (по массе)]. Растворимость C в (Ag) в интервале температур 780—961 °C может быть описана уравнением $\lg x = 1{,}25 - 3317/T$ [2], а растворимость графита в расплаве Ag — уравнением $\lg x = -19500/T + 6{,}1$, где x — атомная доля C, T — температура, K. Экстраполированное значение растворимости графита в расплаве Ag при температуре, близкой к температуре плавления Ag, составляет $<10^{-7}$ % (ат.) C. В работе [X] указано, что растворимость C в расплаве Ag составляет 0,0012; 0,0025 и 0,0022 % (по массе) при температурах 1660, 1735 и 1940 °C, соответственно, а растворимость C (в виде графита) в (Ag) равна 0,026—0,04 % (по массе).

Литература

1. Karakaya I., Thompson W.T.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 3. P. 226—227.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем./ Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.

К.Б. Поварова

Ag—Ca. СЕРЕБРО—КАЛЬЦИЙ

Взаимодействие Ag и Ca изучалось многими исследователями. Результаты, полученные ими, обобщены в справочниках [Х, Э, Ш] и работах [1, 2], в которых приведены практически совпадающие варианты диаграммы состояния. Однако вариант, указанный в работе [1], в основу которого положены данные работ [3—7], является более полным, в связи с чем он представлен на рис. 10 с поправкой на уточненные температуры плавления Ag и Ca.

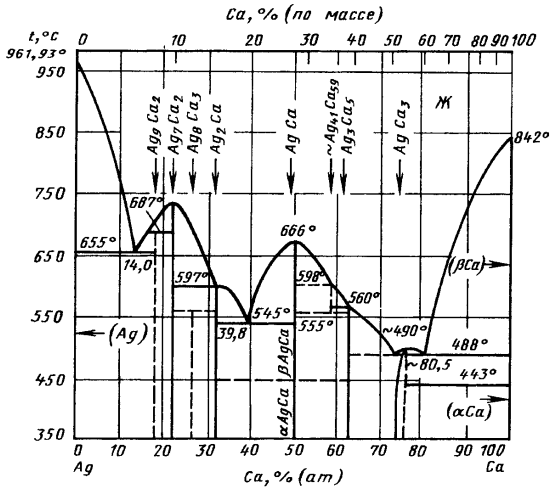


Рис. 10. Ag—Ca

В системе рентгеновским методом идентифицировано образование шести соединений: Ag_7Ca_2, Ag_8Ca_3, Ag_2Ca, AgCa (существует в двух кристаллических формах α и β), Ag_3Ca_5 и $AgCa_3$. Кроме того, предполагается, что в системе существуют еще два соединения Ag_9Ca_2 и $Ag_{41}Ca_{59}$, структуры которых не идентифицированы [6].

Соединения плавятся конгруэнтно: Ag_7Ca_2 [22,2 % (ат.) Ca] при 731 °C [6, 7], AgCa [50 % (ат.) Ca] при 666,6 °C [6, 7] и $AgCa_3$ [75 % (ат.) Ca] при ~490 °C [1, 6]. По мнению авторов работ [2, 7] соединение $AgCa_3$ образуется по перитектической реакции из расплава и Ag_3Ca_5 при температуре 475 °C и возможно существование области гомогенности соединения $AgCa_3$ в интервале составов 75,0—76,25 % (ат.) Ca.

По перитектическим реакциям образуются соединения Ag_9Ca_2 [18,2 % (ат.) Ca] при 687 °C [6], Ag_2Ca [33,3 % (ат.) Ca] при 597 °C [6] и Ag_3Ca_5 [62,5 % (ат.) Ca] при 555 °C [7] или 560 °C [6]. По мнению авторов работы [6] не исключено также, что Ag_2Ca плавится конгруэнтно и дает эвтектику с Ag_7Ca_2 при температуре 597 °C и содержании 33 % (ат.) Ca.

Соединение Ag_8Ca_3 [27,27 % (ат.) Ca], по-видимому, образуется в результате эвтектоидного превращения при температурах ниже 597 C [6]; соединение $Ag_{41}Ca_{59}$, приблизительно содержащее 59,0 (ат.) Ca, образуется по перитектоидной реакции при температуре 598 °C [1, 6]. Оно не стабильно при температурах ниже 555 °C.

В системе имеют место эвтектические превращения, указанные в табл. 4.

Таблица 4. **Нонвариантные реакции эвтектического типа в системе Ag—Ca**

Реакция	Содержание Ca в фазах, % (ат.)	Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (Ag) + Ag_9Ca_2	14; 100; 18,2	655	[1]
Ж ⇌ Ag_2Ca + AgCa	39,8; 33,3; 50	545	[1]
Ж ⇌ Ag_3Ca_5 + $AgCa_3$	—; 62,5; 75,0	—	[1, 6]
Ж ⇌ $AgCa_3$ + (Ca)	~80,5; 75; 100 80; 75; 100	488 470	[1] [2]

Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии практически отсутствует [1, 2].

Данные о кристаллической структуре соединений системы Ag—Ca приведены в табл. 5.

Таблица 5. **Кристаллическая структура соединений системы Ag—Ca**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ag_7Ca_2	Ag_7Ca_2	*hP*18, $P6_322$	0,550	—	1,410	[4]
Ag_8Ca_3	Ag_8Ca_3	*cI*44, *Im*3*m*	0,981	—		[5]
Ag_2Ca	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,726	0,468	0,814	[8]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
AgCa	CrB	*oC*8, $Cmc2_1$	0,4058	1,1457	0,4654	[9]
Ag_3Ca_5	Cr_5B_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	0,8039	—	0,5011	[4]
$AgCa_3$	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,799	0,686	1,017	[Ш]

Литература

1. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1979. Т. 4. 576 с.
2. Baren M.R.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 3. P. 228—231.
3. Крипякевич П.М.// Кристаллография. 1961. Т. 6. № 3. С. 626—628.
4. Rand R.P., Calvert L.D.// Canad. J. Chem. 1962. V. 40. N 3. P. 705—710.
5. Calvert L.D., Rand R.P.// Acta Crystallogr. 1964. V. 17. N 5. P. 1175—1181.
6. Alexander W.A., Calvert L.D., Desaulniers A., Dunsmore H.S.// Canad. J. Chem. 1969. V. 47. N 4. P. 611—614.
7. Pascal B., Caillet M., Allibert M.// Compt. Ren. Acad. Sci. Paris. 1970. V. 270. N 6. P. 520—522.
8. Calvert L.D., Dunsmore H.S., Kuhi L.V., Tse R.S.// Acta Crystallogr. 1957. V. 10. N 12. P. 775.
9. Merlo F.// J. Less-Common Met. 1982. V. 82. N 2. P. 241—246.

Л.Л. Зусман, К.Б. Поварова

Ag—Cd. СЕРЕБРО—КАДМИЙ

Фазовая диаграмма Ag—Cd исследовалась неоднократно. Обобщены результаты более чем 200 работ [Х, Э, Ш, 1]. Наиболее детально исследованные в работе [2] температуры и концентрации нонвариантных точек в системе легли в основу предлагаемой в работе [1] диаграммы состояния (рис. 11). В системе при кристаллизации образуются твердые растворы на основе исходных компонентов (Ag) и (Cd), а также три соединения: β-фаза (твердый раствор на основе AgCd), γ-фаза (твердый раствор на основе Ag_5Cd_8), претерпевающая с понижением температуры полиморфное превращение в γ′-фазу при температурах 436 и 470 °С для сплавов, богатых Ag и Cd соответственно, и ε-фаза (твердый раствор на основе $AgCd_3$).

Эти соединения образуются по перитектическим реакциям и имеют широкие области гомогенности. Так, для фазы β концентрация Cd при температуре 736 °С составляет 42 % (ат.), при температуре 640 °С — 57 % (ат.), при температуре 470 °С — 51,2 % (ат.), а при температуре 440 °С — 48,5 % (ат.). Для фазы γ(γ′) концентрация Cd при температуре 640 °С равна 60 % (ат.), а при 592 °С —

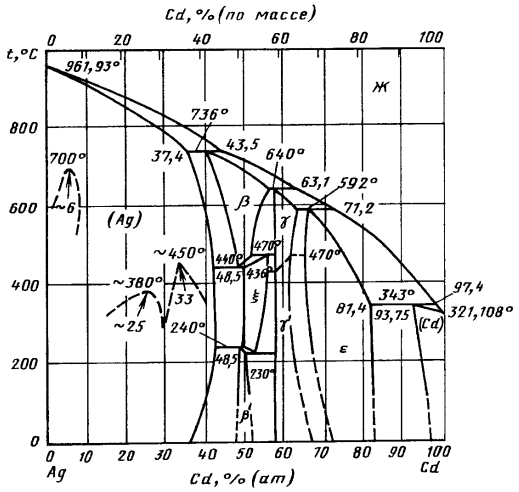


Рис. 11. Ag—Cd

62,85 % (ат.). Для фазы ε концентрация Cd составляет 65,7 и 81,4 % (ат.) при температурах 592 и 343 °С, соответственно.

В системе наблюдается также образование фаз ζ и β′ по перитектоидным реакциям. Эти фазы также имеют области гомогенности. Фаза ζ гомогенна в области составов 50—56,5 % (ат.) Cd в интервале температур 440—470 °С, а при температурах 240 и 230 °С концентрация Cd составляет 49,5 и 54,0 % (ат.). Для фазы β′ концентрация Cd равна 48,5 % (ат.) при температуре 240 °С и 50 % (ат.) при температуре 230 °С.

По данным дифференциального термического анализа и измерения твердости предполагается образование соединений $Ag_{11}Cd$ [8,05 % (по массе) Cd], Ag_3Cd [25,78 % (по массе) Cd] и Ag_2Cd [34,26 % (по массе) Cd] в результате упорядочения твердого раствора на основе (Ag) при температурах ниже ~700, ~380 и ~450 °С, соответственно [Ш, 3].

Нонвариантные равновесия, имеющие место в системе Ag—Cd, приведены в табл. 6.

Таблица 6. **Нонвариантные реакции в системе Ag—Cd**

Реакция	Содержание Cd в фазах, % (ат.)	Температура, °C	Источник
Ж + (Ag) ⇌ β	44; 36; 42 43,5; 37,4; —	722 736	[4] [1, 2]
Ж + β ⇌ γ	64,1; 57; 60 63,1; —; —	630 640	[4] [2]
Ж + γ ⇌ ε	73,2; 66,1; 68,1 71,2; 62,85; 65,7	578 592	[4] [2]
Ж + ε ⇌ (Cd)	96,9; 82,9; 94,8 97,4; 81,4; 93,75	337 343	[4] [2]
β + γ ⇌ ζ	51,2; 57,5; 56,5	470	[2, 5]
(Ag) + ζ ⇌ β	~42; 49,5; 48,5	240	[2]
β ⇌ (Ag) + ζ	48,5; 42; 50	440	[2, 5]
ζ ⇌ β + γ	~54; 50; 58	230	[2]

Растворимость Cd в (Ag) составляет 37,4; 41,5; 42,6; 42,5 % (ат.) Cd при температурах 736, 500, 300 и 240 °C, соответственно [1].

В (Cd) растворяется 5,4 и 6,25 % (ат.) Ag при температурах 250 и 343 °C [2], либо 5,55 и 6,35 % (ат.) при температурах 250 и 300 °C [X], соответственно; по данным работы [6] растворимость Ag в (Cd) определена между 5,0 и 6,5 % (ат.) Ag при температуре 305 °C.

Кристаллическая структура фаз приведена в табл. 7.

Таблица 7. **Кристаллическая структура соединений системы Ag—Cd**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*c*	
β (ВТ)*1	W	*cI*2, $Im\bar{3}m$	0,33268	—	При концентрации 47,37 % (ат.) Cd, закалка от 570 °C [7]
			0,33297	—	При концентрации 48,85 % (ат.) Cd, закалка от 550 °C [7]
			0,33347	—	При концентрации 50 % (ат.) Cd и температуре 500 °C [8]
			0,33016	—	При концентрации 50 % (ат.) Cd и температуре 500 °C [9]
β′ (НТ)	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,33315	—	При концентрации 50,8 % (ат.) Cd, закалка от 210—224 °C [5]
			0,33325	—	При концентрации 56,4 % (ат.) Cd, закалка от 210—224 °C [5]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*c*	
ζ	Mg	*hP*2, $P6_3/mmc$	0,29750	0,48255	При концентрации 50,0 % (ат.) Cd, закалка от 270—320 °C [10]
			0,29945	0,48240	При концентрации 55,0 % (ат.) Cd, закалка от 270—320 °C [10]
			0,29835	0,48240	При концентрации 50,8 % (ат.) Cd, закалка от 234 °C [5]
γ (ВТ)*2	—	*I*43*m*	0,9965	—	При концентрации 58,9 % (ат.) Cd [11]
			0,99881	—	При концентрации 63,7 % (ат.) Cd [11]
γ′*3	—	—	—	—	[10]
ε*4	Mg	*hP*2, $P6_3/mmc$	0,30461	0,48197	При концентрации 67,1 % (ат.) Cd [11]
			0,30972	0,48197	При концентрации 86,1 % (ат.) Cd [11]
			0,30485	0,48178	При концентрации 68,78 % (ат.) Cd, отжиг при 438 °C [10]
			0,30962	0,48183	При концентрации 82,0 % (ат.) Cd, отжиг при 338 °C [10]

*1/Электронное соединение типа 3:2 [12].

*2/Сложная кубическая структура типа γ-латуни с 52 атомами в элементарной ячейке, электронное соединение типа 21:13 [12]

*3/Упорядоченная модификация γ-фазы с слегка деформированной решеткой γ-фазы [10].

*4/Электронное соединение типа 7:4 [11].

Сплавы Ag с Cd вблизи эквиатомного состава при температуре ниже 0 °C, а также при холодной деформации претерпевают мартенситное превращение. Мартенситная фаза β″ имеет гранецентрированную ромбическую решетку (пр. гр. *Cmmm*). При температуре —180 °C фаза β″ полностью переходит в мартенсит 18*R* с плотноупакованной слоистой структурой и параметрами решетки для сплава с содержанием 49 % (ат.) Cd, равными $a = 0{,}53$, $b = 0{,}30$; $c = 0{,}24$ нм согласно работе [13]. В работе [14] определены параметры решетки

ромбического мартенсита при температурах —196 и —74 °С для сплава с 45 % (ат.) Cd: a = 0,30904; b = 0,48550; c = 0,47433 нм и a = = 0,30968; b = 0,48651; c = 0,47536 нм, соответственно. Мартенсит, образующийся при холодной деформации того же сплава с обжатием 15—60 %, имеет гранецентрированную тетрагональную структуру с параметрами решетки a = 0,4379 нм, c = 0,38535 нм; при холодной деформации с обжатием, большим 60 %, образуется мартенсит с гранецентрированной кубической структурой, a ≈ 0,4180 нм.

Литература

1. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1979. Т. 4. 576 с.
2. Durrant P.J.// J. Inst. Met. 1931. V. 45. P. 99—113.
3. Пятницкий В.Н., Григорьев А.Т., Соколовская Е.М., Лысова Е.В.// Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. № 9. С. 2039—2042.
4. Petrenko G.I., Fedorov A.S.// Z. Anorg. All. Chem. 1911. Bd. 70. S. 157—168. Bd. 71. S. 215.
5. Quader A.// Indian J. Phys. 1960. V. 34. P. 506—515.
6. Massalski T.B., King H.W.// Acta Metall. 1962. V. 10. P. 1171—1181.
7. Owen E.A., Rogers J., Guthrie J.C.// J. Inst. Met. 1939. V. 65. P. 457—472.
8. Гладышевский Е.И.// Вестник Львовского университета. 1957. Т. 7. С. 190.
9. Petzow G., Wagner E.// Z. Metallkunde. 1961. Bd. 52. N 11. S. 736—742.
10. Henderson B., Raynor C.V.// J. Inst. Met. 1962. V. 90. P. 484—486.
11. Astrand H., Westgren A.// Z. Anorg. All. Chem. 1928. Bd. 175. S. 90—96.
12. Hume-Rothery W., Betterton J.O., Reynolds J.// J. Inst. Met. 1952. V. 80. P. 609—616.
13. Nagasawa A.// J. Phys.Soc.Japan. 1972. V. 32. P. 864. 1973. V. 35. P. 489—494. P. 1654—1659.
14. Krishnan R.V., Brown L.C.// Metall. Trans. 1973. V. 4. N 4. P. 1017—1022.

К.Б. Поварова

Ag—Ce. СЕРЕБРО—ЦЕРИЙ

Диаграмма состояния Ag—Ce исследована неоднократно [X, Э, Ш]. Авторами работы [1] проведено подробное обсуждение всех исследований, посвященных изучению сплавов Ag с Ce, и предложен обобщенный вариант диаграммы состояния (рис. 12). В системе образуются твердые растворы на основе компонентов (Ag) и (Ce) и четыре соединения: Ag_4Ce, $Ag_{51}Ce_{14}$, Ag_2Ce и AgCe. Два из этих соединений $Ag_{51}Ce_{14}$ и AgCe плавятся конгруэнтно при температурах 1040 ± 10 °С [2] и 870 °С [1], соответственно.

Соединение $Ag_{51}Ce_{14}$ [2, 3] (или Ag_3Ce [4, 5]) имеет область гомогенности от 21,5 до ~25 % (ат.) Ce. Наиболее предпочтительным авторы работы [1] считают обозначение $Ag_{51}Ce_{14}$, так как соединение изоструктурно $Ag_{51}Cd_{14}$ и имеет гексагональную структуру.

Соединение AgCe существует в двух модификациях. При температурах 455 °С [2] и 485 °С [6] наблюдается термический эффект,

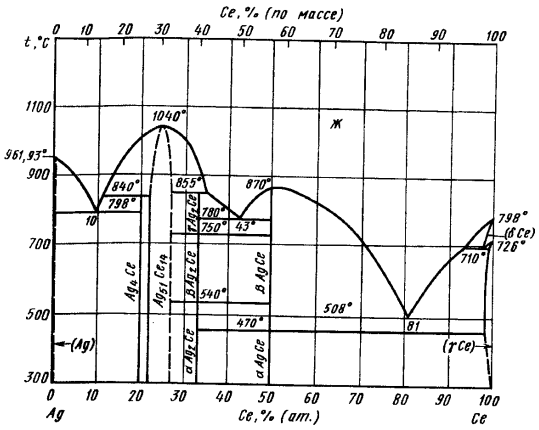


Рис. 12. Ag—Ce

который авторами [2, 6] отнесен к фазовому превращению α ⇄ ⇄ β соединения AgCe. Температура перехода α ⇄ β принята 470 °С [2].

Соединение Ag_4Ce образуется по перитектической реакции Ж + + $Ag_{51}Ce_{14}$ ⇄ Ag_4Ce при температуре ~840 °С и содержании Ce 20 % (ат.) [2, 4]. Предположение [2, 3], что наиболее богатое Ag соединение имеет состав Ag_5Ce, в более поздних работах [4, 5] не подтвердилось и соединение было определено как Ag_4Ce.

Соединение Ag_2Ce образуется по перитектической реакции Ж + + $Ag_{51}Ce_{14}$ ⇄ γAg_2Ce при температуре 855 °С и 33,3 % (ат.) Ce [3–5]. Есть сведения, что Ag_2Ce существует в виде трех структурных форм (α, β, γ) [1, 6]. Температуры превращений α ⇄ β и β ⇄ γ равны 540 [5] и 750 °С [1], соответственно.

В системе Ag—Ce проходят три эвтектических превращения: Ж ⇄ ⇄ (Ag) + Ag_4Ce при 798 °С и 10,0 % (ат.) Ce, Ж ⇄ γAg_2Ce + βAgCe при 780 °С и 43,0 % (ат.) Ce и Ж ⇄ βAgCe + (γCe) при 508 °С и 81,0 % (ат.) Ce [2, 4, 5].

Растворимость Ce в (Ag) ничтожна мала и составляет 0,04—0,06 % (ат.), а растворимость Ag в (δCe) равна ≈ 2 % (ат.) [1].

Таблица 8. Кристаллическая структура соединений системы Ag—Ce

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Ag_4Ce*	—	—	—	—	—	[1, 6]
$Ag_{51}Ce_{14}$	$Ag_{51}Gd_{14}$	$hP68$, $P6/m$	1,2883	—	0,9455	[1, 3]
αAg_2Ce (HT)	Cu_2Ce	$oI12$, $Imma$	0,4800**	0,7090**	0,8205**	[7]
$\alpha AgCe$ (HT)	CsCl	$cP2$, $Pm3m$	0,3756	—	—	[1]

*Предположительно тетрагональная сингония [1, 6], однако результаты рентгеновских исследований сплавов Ag с Ce в области состава соединения Ag_4Ce отсутствуют.
**При комнатной температуре.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 8.

Структуры высокотемпературных модификаций Ag_2Ce и AgCe не установлены.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 5. P. 439—443.
2. Delfino S., Ferro R., Capelli R.// J. Less-Common Met. 1975. V. 41. N 2. P. 59—64.
3. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A., Venteicher R.F.// Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26. P. 1224—1229.
4. Heumann T., Preval A.// J. Less-Common Met. 1980. V. 76. P. 263—265.
5. Stapf I., Iehn H.// J. Less-Common Met. 1983. V. 92. P. 167—169.
6. Stapf I., Iehn H.// J. Less-Common Met. 1984. V. 98. P. 173—175.
7. Iandelli A., Palenzona A.// J. Less-Common Met. 1968. V. 15. P. 273—274.

Г.П. Жмурко

Ag—Co. СЕРЕБРО—КОБАЛЬТ

Экспериментальная диаграмма системы Ag—Co отсутствует, хотя работы по изучению особенностей взаимодействия этих элементов имеются [X].

Ag с Co не смешиваются в жидком состоянии. В работе [1] на основании термодинамических расчетов установлено, что растворимость Co в жидком Ag подчиняется уравнению $\ln x = -11500/T + 4{,}5$, где x — атомная доля Co, T — температура, K; в температурной области 600—940 °C растворимость лежит между значениями 0,0002 и 0,009 ат. долей Co. Растворимость Ag (в атомных долях) в жидком

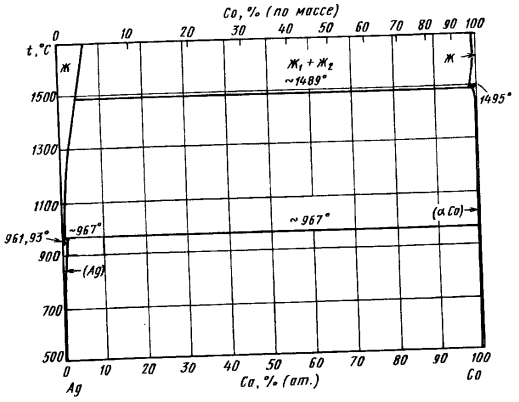


Рис. 13. Ag—Co

Co описана уравнением $\lg x = -5500/T + 0{,}69$ в температурной области 1495—1600 °C.

Растворимость Co в жидком Ag при температуре 1450 °C приблизительно равна 3,3 % (ат.) Co [2]. При рентгеновском исследовании сплавов Ag с Co, закаленных со скоростью 10^5—10^8 °C/с, установлено, что в (Ag) может быть растворено до 1,5 % (ат.) Co [3].

На рис. 13 приведена обобщенная авторами работы [4] диаграмма состояния Ag—Co.

Литература

1. Bernardini J., Combe-Brun A., Cabane I.// Scr. Metall. 1970. V. 4. P. 958—990.
2. Бурылев Б.П., Иванова В.Д.// Журнал физической химии. 1976. Т. 50. С. 1286—1288.
3. Ning Y.// Acta Metall. Sin. (China). 1983. V. 19. P. A346—A353.
4. Karakaya I., Thompson W.T.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 3. P. 259—263.

К.Б. Поварова

Ag—Cr. СЕРЕБРО—ХРОМ

В работе [1] приведена обобщенная диаграмма состояния (рис. 14), где, в основном, использованы данные работ [X, 2, 3]. Диаграмма Ag—Cr характеризуется наличием области несмешиваемости и отсутствием интерметаллических фаз. Температура монотектического

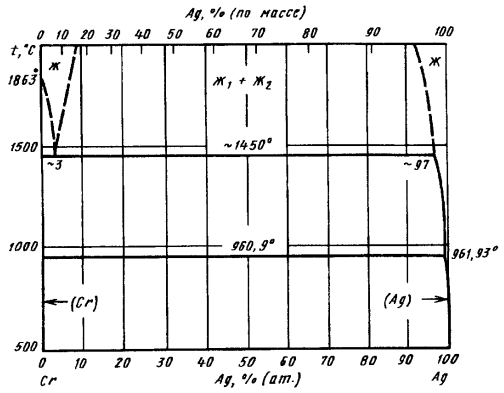


Рис. 14. Ag—Cr

равновесия $Ж_1 \rightleftarrows Ж_2$ + (Cr) принята равной 1450 ± 5 °C, монотектической точке отвечает содержание Ag ~3 % (ат.). Согласно данным работы [1] область несмешиваемости простирается от ~3,0 до ~97 % (ат.) Ag, а по данным работы [2] — от ~3,5 до ~85 % (ат.) Ag.

Температура эвтектического превращения Ж ⇄ (Ag) + (Cr), равная 960 °C, и положение эвтектической точки с содержанием Ag 99,91 % (ат.) установлены в работе [1] пересечением расчетных кривых ликвидуса Cr и Ag. В работах [X, 2] в отличие от работы [1] указано на перитектический характер превращения в этой области при температуре, несколько превышающей температуру плавления Ag, ~962 °C.

Растворимость твердого (Cr) в жидком Ag установлена методом химического анализа в интервале температур 960—1445 °C [3]. Растворимость (Cr) в (Ag) определена методом радиоактивных изотопов при температурах 700—960 °C [4]. Математической обработкой этих экспериментальных данных получена [1] растворимость (Cr) в жидком Ag ~3,0 % (ат.) при монотектической температуре 1450 °C, а растворимость (Cr) в (Ag) 0,01 % (ат.) при эвтектической температуре ~961 °C. Более высокое значение растворимости (Cr) в жидком Ag, равное 15 % (ат.) Cr, указанное в работе [2], объясняется в работе [1] низкой чистотой Cr с температурой плавления 1800 °C, использованного в работе [2].

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 3. P. 263—265.
2. Григорьев А.Т., Соколовская Е.М., Круглова М.П.// Вестник Московского университета. Сер. физ.-мат. ест. наук. 1954. Т. 5. № 5. С. 77—81.
3. Allen B.C.// Trans. AIME. 1967. V. 239. P. 1026—1029.
4. Neumann G., Pfundstein M., Reimers P.// Phys. Status Solidi (a). 1981. V. 64. P. 225—232.

Е.В. Лысова

Ag—Cs. СЕРЕБРО—ЦЕЗИЙ

Вследствие различия атомных радиусов Ag и Cs их взаимная растворимость в твердом и жидком состояниях должна быть ничтожно малой; интерметаллических соединений в системе не образуется [1]. Учитывая тенденцию к расслоению расплавов при переходе от систем с Li к системам с Cs, можно предполагать, что в системе Ag—Cs будет наблюдаться полная несмешиваемость [2].

Литература

1. Kienast G., Verma J.// Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 310. S. 143—169.
2. Pelton A.D.// Bull/ Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 3. P. 222—223.

Л.Л. Зусман

Ag—Cu. СЕРЕБРО—МЕДЬ

Результаты исследования системы Ag—Cu обобщены в работах [X, Э, Ш, М]. Уточнения и дополнения, внесенные в последующих исследованиях, связаны, главным образом, с расчетами границ фазовых равновесий [1—3]. Диаграмма состояния Ag—Cu представлена на рис. 15 по данным работы [X]. Она относится к системам эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге. Для эвтектической температуры даны значения 778—779 °C, а для эвтектической концентрации — значения 39,8; 39,9; 40,4; 40,9 % (ат.) Cu.

В работе [3] диаграмму состояния системы Ag—Cu рассчитывали, используя имеющиеся данные по экспериментально построенной диаграмме состояния и известные термодинамические данные с применением модели субрегулярных растворов. По данным этой работы температура эвтектического равновесия Ж ⇄ (Ag) + (Cu) составляет 781 °C. Эвтектика содержит 39,8 % (ат.) Cu. Максимальная растворимость Cu в (Ag) равна 13,6 % (ат.), а максимальная растворимость Ag в (Cu) — 4,9 % (ат.).

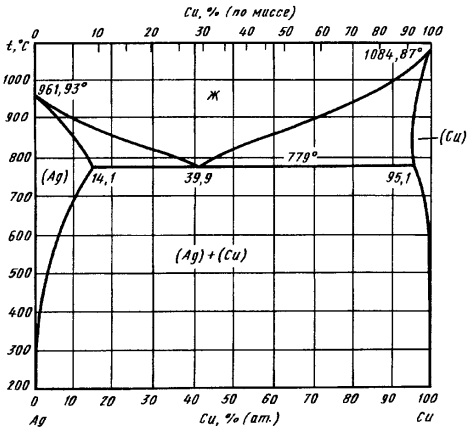


Рис. 15. Ag—Cu

Авторы работы [4] на основании исследования сплавов с содержанием 93,0—99,0 % (ат.) Cu предложили вариант диаграммы состояния Ag—Cu со стороны Cu с эвтектоидным превращением при температуре 630—640 °C с критической точкой около ~94,0 % (ат.) Cu. Максимальная растворимость Cu в (Ag) составляет 14,1 % (ат.) [X] либо 13,6 % (ат.) [3], максимальная растворимость Ag в (Cu) — 4,9 % (ат.) [X].

Литература

1. Krupkowski A.// Mem. Sci. Rev. Met. 1962. V. 59. P. 34—46.
2. Удовский А.Л., Иванов О.С.// Журнал физической химии. 1977. Т. 51. № 4. С. 769—799.
3. Murray J.L.// Metall. Trans. A. 1984. V. 15. N 2. P. 261—268.
4. Пресняков А.А., Волейник С.Н.// Труды Института ядерной физики Ан. Каз. ССР. 1969. № 9. С. 29—36.

А.Л. Татаркина, Е.М. Соколовская

Ag—Dy. СЕРЕБРО—ДИСПРОЗИЙ

Первое систематическое исследование взаимодействия Ag и Dy (до 90 % (ат.) Dy) проведено авторами работы [1] методами микроструктурного, рентгеновского и дифференциального термического анализов. При исследовании использовали Ag чистотой 99,99 % и Dy

чистотой 99,99 % (по массе). Сплавы получали методом индукционной плавки в аргоне. В системе обнаружено три соединения $Ag_{51}Dy_{14}$, Ag_2Dy, AgDy, плавящихся конгруэнтно при температурах 990, 980 и 1185 °C, соответственно, и четыре эвтектические реакции (табл. 9).

Таблица 9. Эвтектические реакции в системе Ag—Dy [1]

Реакция	Содержание Dy в жидкой фазе, (ат.)	Температура, °C
Ж ⇌ (Ag) + $Ag_{51}Dy_{14}$	12,0 ± 0,5	800 ± 5
Ж ⇌ $Ag_{51}Dy_{14}$ + Ag_2Dy	28,6 ± 0,6	905 ± 5
Ж ⇌ Ag_2Dy + AgDy	37,5 ± 0,5	950 ± 10
Ж ⇌ AgDy + (α Dy)	74,5 ± 0,5	900 ± 10

Значение растворимости Dy в (Ag) при температуре эвтектики хорошо согласуется со значением, указанным в работе [2], и составляет 1,34 % (ат.) при температуре 805 °C. Соединение Ag_2Dy имеет небольшую область гомогенности с содержанием Dy от 33,33 до 34,48 % (ат.).

Во всем интервале концентраций система Ag—Dy исследована в работе [3]. Сплавы готовили из Ag чистотой 99,8 % и Dy чистотой 99,75 % (по массе) методом дуговой плавки в аргоне, отжигали при 600 °C и исследовали методами микроструктурного, дифференциального термического анализов, измерением твердости и микротвердости. Установили, что соединение, наиболее богатое Ag, имеет скорее формулу Ag_3Dy, чем $Ag_{51}Dy_{14}$, и обладает небольшой областью гомогенности. Соединения AgDy и Ag_3Dy плавятся конгруэнтно при температурах 1180 и 960 °C, соответственно. Соединение Ag_2Dy образуется по перитектической реакции между жидкостью и фазой AgDy при температуре 960 °C. В системе протекают три эвтектических превращения: Ж ⇌ Ag + Ag_3Dy при 800 °C и 10,9 % (ат.) Dy; Ж ⇌ Ag_3Dy + Ag_2Dy при 905 °C и 29,7 % (ат.) Dy; Ж ⇌ AgDy + Dy при 870 °C и 67,9 % (ат.) Dy.

На рис. 16 приведена обобщенная диаграмма состояния системы Ag—Dy [4] по данным предыдущих исследований. Богатому Ag соединению приписан состав $Ag_{51}Dy_{14}$ [5]. Относительно соединения Ag_2Dy приведены данные работы [1]. Область гомогенности $Ag_{51}Dy_{14}$ составляет 21,5—25,5 % (ат.) Dy и соединения Ag_2Dy — 32,2—34,3 % (ат.) Dy. Температуры эвтектик и их составы усреднены по данным работ [1, 3]. Растворимость Dy в (Ag) при температуре от 300 до 750 °C приведена по данным работы [2], так как в этой работе были использованы наиболее чистые металлы. Энергия диссоциации проме-

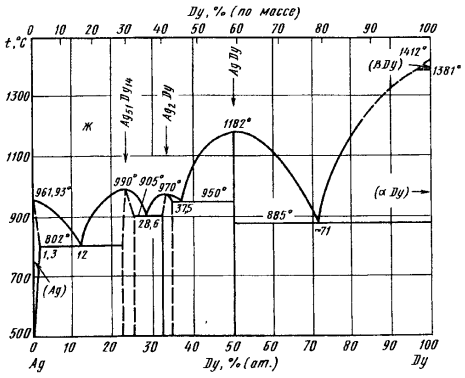


Рис. 16. Ag—Dy

жуточной фазы AgDy составляет 129 ± 10 кДж/моль, стандартная теплота образования 448 ± 19 кДж/моль.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 10.

Таблица 10. Кристаллическая структура соединений системы Ag—Dy [5]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
$Ag_{51}Dy_{14}$	$Ag_{51}Gd_{14}$	*hP*68, *P*6/*m*	1,2670	0,9289
Ag_2Dy	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,3694	0,9213
AgDy	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	0,3611	—

Литература

1. Delfino S., Ferro R., Capelli R. et al.// J. Less-Common Met. 1976. V. 44. P. 267—273.
2. Gschneidner, Jr., K.A., McMasters O.D., Alexander D.G. et al.// Metall. Trans. 1970. V. 1. P. 1961—1971.
3. Гузей Л.С., Славев А.Г., Раевская М.В. и др.// Вестник Московского университета. Химия. № 33. С. 293—296.
4. Gschneidner K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. N 4. P. 364—369.
5. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 1. P. 15—17.

А.Л. Татаркина, Т.П. Лобода

Ag—Er. СЕРЕБРО—ЭРБИЙ

Система Ag—Er исследована во всей области концентраций [1]. При изготовлении образцов использовали Ag чистотой 99,9993 % (по массе) и Er чистотой более 99 % (по массе). Сплавы синтезировали методом дуговой плавки в аргоне. Отжиг сплавов в зависимости от состава проводили при температуре 750—950 °C с последующей закалкой в воде.

В системе обнаружено три соединения Ag_3Er, Ag_2Er и AgEr, плавящихся конгруэнтно при температуре 930, 1020 и 1195 °C, соответственно, и четыре эктектические реакции при содержании Er 11,5, 26,5, 37 и 76 % (ат.) и при температурах 772, 890, 993 и 932 °C, соответственно. При изучении кристаллической структуры авторами работы [2] установлен состав богатого Ag соединения, соответствующей формуле $Ag_{51}Er_{14}$ (вместо Ag_3Er [1]).

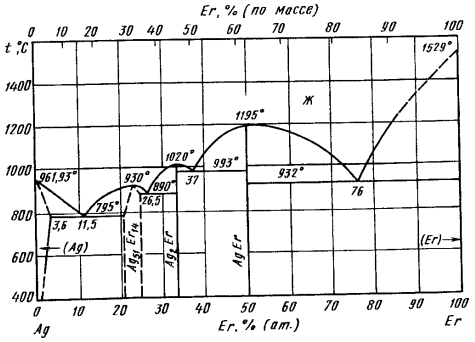


Рис. 17. Ag—Er

В работе [3] на основании данных дифференциального термического анализа температура эвтектики (Ag) + $Ag_{51}Er_{14}$ определена равной 795 °C, а растворимость Er в (Ag) при этой температуре составляет 3,6 % (ат.). По данным работы [1] максимальная растворимость Er в (Ag) равна 5 % (ат.).

На рис. 17 приведен наиболее достоверный вариант диаграммы состояния Ag—Er [4].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 11 по данным работ [2, 4, 5].

Таблица 11. Кристаллическая структура соединений системы Ag—Er

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$Ag_{51}Er_{14}$	$Ag_{51}Gd_{14}$	hP68, P6/m	1,2596 1,2488	0,9236 0,9173	[2] [5]
Ag_2Er	$MoSi_2$	tI6, I4/mmm	0,3669	0,9155	[4]
AgEr	CsCl	cP2, Pm3m	0,3574	—	[4]

Литература

1. Gebhardt E., Elssner I., Höhler J.// J. Less-Common Met. 1969. V. 19. P. 329—335.
2. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A., Venteicher R.F.// Acta Crystallogr. 1970. V. 26. P. 1224—1229.
3. Gschneidner, Jr., K.A., McMasters O.D., Alexander D.G. et al.// Metall. Trans. 1970. V. 1. P. 1961—1971.
4. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 6. P. 17—19.
5. Steeb S., Godel D., Lohr C.// J. Less-Common Met. 1968. V. 15. P. 137—141.

А.Л. Татаркина, Т.П. Лобода

Ag—Eu. СЕРЕБРО—ЕВРОПИЙ

Систематическое исследование системы Ag—Eu проведено в работе [1]. Сплавы для исследования получали методом дуговой плавки в атмосфере Ar из Ag чистотой 99,99 % (по массе) и Eu чистотой 99,86 % (по массе). Исследование проводили методами термического, химического, микроструктурного и рентгеновского анализов. В системе обнаружено пять фаз: Ag_4Eu, Ag_2Eu и AgEu, плавящихся конгруэнтно при температурах 745, 792 и 673 °C, соответственно, и Ag_5Eu и Ag_2Eu_3, образующихся по перитектическим реакциям при температурах 722 и 570 °C, соответственно, а также четыре эвтектических реакции (табл. 12).

Таблица 12. Эвтектические реакции в системе Ag—Eu [1]

Реакция	Содержание Eu в жидкой фазе, % (ат.)	Температура, °C
Ж ⇌ (Ag) + Ag_5Eu	12,5	710
Ж ⇌ Ag_4Eu + Ag_2Et_3	25,5	699
Ж ⇌ Ag_2Eu_3 + AgEu	48	648
Ж ⇌ Ag_2Eu_3 + (Eu)	79	429

Взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии не обнаружено. Растворимость Eu в (Ag) при температуре эвтектики составляет 0,01—0,02 % (ат.) [2].

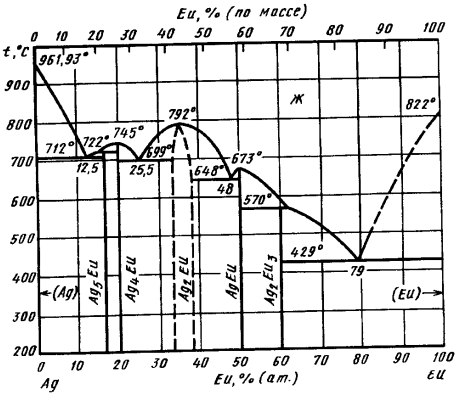


Рис. 18. Ag—Eu

На рис. 18 приведен обобщенный в работе [3] вариант диаграммы состояния системы Ag—Eu, для которого основополагающими являются данные работы [2].

По данным работы [6] энергия диссоциации AgEu составляет 123 ± 12,5 кДж/моль.

Кристаллическая структура соединений приведена на основе работы [3], в которой использованы данные работ [1, 4, 5] (табл. 13).

Таблица 13. Кристаллическая структура соединений системы Ag—Eu [3]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
Ag_5Eu	$CaCu_5$	hP6, P6/mmm	0,5616 (5)	—	0,4641 (1)
Ag_4Eu	$MoNi_4$	tI10, I4/m	—	—	—
Ag_2Eu	$CeCu_2$	oI12, Imma	0,4785	0,7536	0,8168
AgEu	FeB	oP8, Pnma	0,8037	0,4764	0,6259
Ag_2Eu_3	U_3Si_2	tP10, P4/mbm	0,8461	—	0,4515

Литература

1. Köster W., Meixner I.// Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. S. 695—703.
2. Gschneidner, Jr., K.A., McMasters O.D., Alexander D.G. et al.// Metall. Trans. 1970. V. 1. P. 1961—1971.
3. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 1. P. 19—21.
4. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A., Venteicher R.F.// Acta Crystallogr. 1970. V. 26. P. 1224—1229.
5. Buschow K.H.I., van Vucht I.H., van den Hoogenhot W.W.// J. Less-Common Met. 1980. V. 75. P. 17—20.
6. Cocke D.L., Gingerich K.A., Kordis I.// High Temp. Sci. 1975. V. 7. P. 61—66.

А.Л. Татаркина, Т.П. Лобода

Ag—Fe. СЕРЕБРО—ЖЕЛЕЗО

Диаграмма состояния Ag—Fe экспериментально не построена.

Равновесными фазами системы Ag—Fe являются (αFe) — (δFe) — твердый раствор на основе высокотемпературной ОЦК модификации Fe; (γFe) — твердый раствор на основе ГЦК модификации Fe; (Ag)— твердый раствор на основе ГЦК Ag.

Ag и Fe фактически не смешиваются в жидком состоянии [1, 2]. Авторами работы [3] измерена растворимость Ag в (γFe) в интервале температур 1093—1288 °С (табл. 14).

Таблица 14. Растворимость Ag в (γFe) [3]

Температура, °С	Ag, 10^{-4} % (ат.)	Температура, °С	Ag, 10^{-4} % (ат.)
1093	0,37	1245	1,04
1141	0,53	1260	1,19
1200	0,81	1288	1,35

Данные по растворимости Fe в монокристаллическом (Ag) приведены в работе [4]. Растворимость Fe увеличивается от $0{,}024 \cdot 10^{-4}$ % (ат.) при температуре 650 °С до $0{,}764 \cdot 10^{-4}$ % (ат.) при температуре 912 °С. Даже небольшие следы О значительно понижают растворимость Fe [4].

В работе [5] сделана попытка на основании термодинамических расчетов экстраполировать значения растворимости и построить полную диаграмму системы Ag—Fe (рис. 19).

Сведения о нонвариантных равновесиях в системе Ag—Fe представлены в табл. 15 согласно работе [5].

Таблица 15. Нонвариантные реакции в системе Ag—Fe.

Реакция	Содержание Ag в фазах, % (ат.)	Температура, °С
$Ж_1$ = (δFe) + $Ж_2$	0,0168; 0,259; 99,14	1533
(δFe) + $Ж_2$ = (γFe)	0,0089; 0,022; 99,47	1398
$Ж_2$ = (γFe) + (Ag)	0,0016; 99,94; 99,993	961
(γFe) = (αFe) + (Ag)	0,001; 0,0002; 99,996	911,5

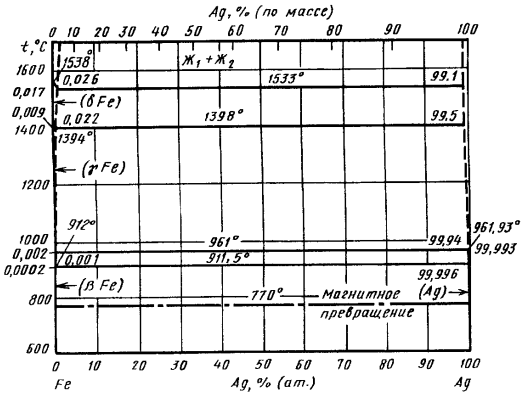


Рис. 19. Ag—Fe

Литература

1. Vogel R., von Mässenhausen W.// Arch. Eisenhüttenwes. 1956. V. 27. P. 143.
2. Gibson W.S., Hume-Rothery W.// J. Iron Steel Inst. 1958. V. 189. P. 243.
3. Wriedt H.A., Morrison W.B., Cole W.E.// Metall. Trans. 1973. V. 4. N 6. P. 1453—1455.
4. Bernardini J., Comb-Brun A., Cabane J.// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1969. V. 268. P. 287—289.
5. Swartzendruber L.J.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N. 6. P. 560—564.

А.Л. Татаркина

Ag—Ga. СЕРЕБРО—ГАЛЛИЙ

Диаграмма состояния системы Ag—Ga (рис. 20) приведена по данным работ [Х, Э, Ш].

В системе установлено существование трех фаз ζ, ζ′ и δ и твердых растворов на основе Ag и Ga.

Фаза ζ образуется по перитектической реакции при температуре 611 °С, она стабильна в интервале температур 611—380 °С. При температуре ниже 380 С фаза ζ переходит в фазу ζ′ — твердый раствор на основе соединения Ag_5Ga_2. Фазы ζ и ζ′ — электронные соединения типа 3/2. Обе фазы имеют гексагональные плотноупакованные структуры с параметрами решетки a = 0,2930 нм, c = = 0,4747 нм (ζ); a = 0,780 нм, c = 0,288 нм (ζ′). Фаза Ag_2Ga_3 (δ)

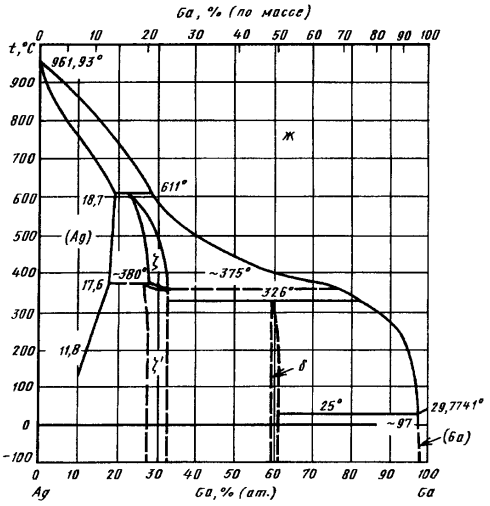


Рис. 20. Ag—Ga

образуется по перитектической реакции при температуре 326 °С и гомогенна в очень узкой области составов.

Согласно данным работы [X] растворимость Ga в (Ag) снижается от 18,7 % (ат.) при температуре 611 °С до 17,6 % (ат.) при температуре 380 °С и 11,8 % (ат.) при температуре 211 °С. Растворимость Ag в (Ga) равна ~3 % (ат.).

А.Л. Татаркина, Т.П. Лобода

Ag—Gd. СЕРЕБРО—ГАДОЛИНИЙ

Система Ag—Gd исследована методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов [1]. Сплавы синтезировали методом дуговой плавки в атмосфере Ar из Ag чистотой 99,993 % (по массе) и Gd чистотой 99 % (по массе). В системе обнаружено три интерметаллических соединения: Ag_3Gd, которое, как установлено в работе [2], имеет стехиометрической $Ag_{51}Gd_{14}$ (температура плавления 975 °С), Ag_2Gd, образующееся по перитектической реак-

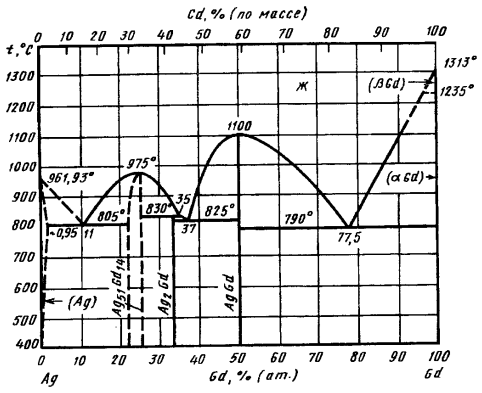


Рис. 21. Ag—Gd

ции при 830 °С, и AgGd (температура плавления 1100 °С). В системе кристаллизуются три эвтектики.

В обзорной работе [4] представлен обобщенный вариант диаграммы Ag—Gd (рис. 21), в основу которого положены данные работы [1]. Температура эвтектики со стороны Ag (805 °С) приведена по данным авторов [3]. Нонвариантные превращения в системе указаны в табл. 16.

Таблица 16. **Нонвариантные реакции в системе Ag—Gd**

Реакция	Содержание Gd в жидкой фазе, % (ат.)	Температура, °С	Источник
Ж + $Ag_{51}Gd_{14}$ ⇌ Ag_2Gd	35	830	[1,2]
Ж ⇌ Ag + $Ag_{51}Gd_{14}$	11	780 805	[1] [3]
Ж ⇌ Ag_2Gd + AgGd	37	825	[1]
Ж ⇌ AgGd + (α Gd)	77,5	790	[1]

Растворимость Gd в Ag при температуре эвтектики 780 °С составляет [1] < 2 % (ат.), а растворимость Gd в (Ag) при температуре эвтектики 805 °С согласно работе [3] равна 0,95 % (ат.).

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 17.

Таблица 17. Кристаллическая структура соединений систем Ag—Gd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$Ag_{51}Gd_{14}$	$Ag_{51}Gd_{14}$	*hP*68, *P*6/*m*	1,2638 1,2676	0,9245 0,9311	4 2
Ag_2Gd	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,3730	0,9289	4
AgGd	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	0,3647	—	4

Литература

1. Kiessler G., Gebhardt E., Steeb S.// J. Less-Common Met. 1972. V. 26. P. 293—298.
2. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A., Venteicher R.F.// Acta Crystallogr. 1970. V. 26. P. 1224—1227.
3. Gschneidner, Jr., K.A., McMasters O.D., Alexander D.G. et al.// Metall. Trans. 1970. V. 1. P. 1961—1971.
4. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 2. P. 138—140.

А.Л. Татаркина, Т.П. Лобода

Ag—Ge. СЕРЕБРО—ГЕРМАНИЙ

Диаграмма состояния Ag—Ge (рис. 22) представлена в работах [X, Э, Ш, 1].

Положение линии ликвидуса установлено различными исследователями с хорошим совпадением результатов [1—4]. Температура

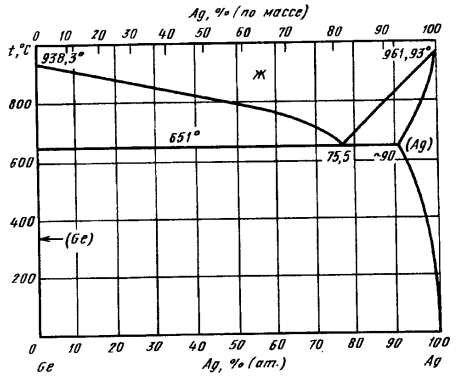


Рис. 22. Ag—Ge

эвтектической реакции Ж ⇄ (Ge) + (Ag) находится в интервале температур 650,5—651,6 °С [1, 2, 4]. Авторами работы [1] она принята равной 651 ± 0,5 °С. Эвтектическая точка отвечает содержанию 75,5 ± 0,5 % (ат.) Ag. Линия солидуса богатой Ag части системы построена по данным работ [2, 3].

Растворимость Ag, изученная радиоактивным методом [5] и измерением эффекта Холла сплавов [2], не превышает 0,009 % (ат.) при температуре 800 °С.

Термодинамический анализ жидкофазных и твердофазных процессов в системе Ag—Ge выполнен на основании результатов калориметрических, масс-спектрометрических исследований и измерения ЭДС [1, 6—8].

Литература

1. Olesinski R.W., Abbaschian G.J.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 1. P. 58—64.
2. Owen E.A., Rowlands V.W.// J. Inst. Met. 1940. V. 66. P. 361—378.
3. Pollock D.D.// Trans. AIME. 1967. V. 239. P. 1768—1770.
4. Predel B., Benkstahl H.// J. Less-Common Met. 1975. V. 43. P. 191—203.
5. Козенко В.Е.// Физика металлов и металловедение. 1962. Т. 3. С. 1526—1528.
6. Castanet R., Claire V., Laffitte M.// J. Chem. Phys. 1969. V. 66. P. 1276—1285.
7. Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Стукало В.А.// Журнал физической химии. 1971. Т. 45. № 6. С. 1533—1536.
8. Predel B., Schallner U.// Z. Metallkunde. 1972. Bd. 63. S. 341—347.

А.Л. Татаркина, Т.П. Лобода

Ag—H. СЕРЕБРО—ВОДОРОД

Полная диаграмма системы Ag—H неизвестна.

Согласно работам [1, 2] растворимость H в Ag в твердом и жидком состоянии при давлении 0,1 МПа описывается соответственно соотношениями:

$$\lg x = -2{,}72 - 3600/T \text{ при } 550\text{—}961\ ^\circ\text{C},$$
$$\lg x = -2{,}36 - 3512/T \text{ при } 961\text{—}1200\ ^\circ\text{C},$$

где x — H, % (ат.), T — температура, K.

В работах [3, 4] приводится несколько иные зависимости:

$$\lg x = -2{,}99 - 3380/T \text{ при } 550\text{—}961\ ^\circ\text{C},$$
$$\lg x = -2{,}32 - 3560/T \text{ при } 961\text{—}1650\ ^\circ\text{C}.$$

Учитывая, что растворимость H в жидком Ag ниже, чем в твердом, можно предположить, что в системе Ag—H имеется газоэвтектическое равновесие при температуре несколько ниже точки плавления чистого Ag и давлении 0,1 МПа (рис. 23).

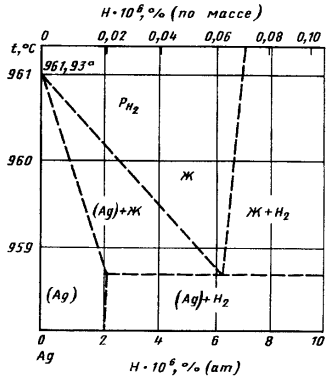


Рис. 23. Ag—H

Литература

1. Thomas C.L.// Trans. AIME. 1967. V. 239. N 4. P. 485—490.
2. Bagshaw J., Mitschell A.// Trans. AIME. 1968. V. 242. N 2. P. 343—347.
3. McLellan R.B.// J. Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34. N 6. P. 1137—1141.
4. Fromm E., Jehn H.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—326.

В.И. Шаповалов

Ag—Hf. СЕРЕБРО—ГАФНИЙ

Диаграмма состояния Ag—Hf не построена [Ш]. В системе обнаружено [1, 2] два соединения (табл. 18).

Таблица 18. Кристаллическая структура соединений системы Ag—Hf

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
AgHf	γ TiCu	*tP*4,	0,342	0,657	[1]
		*P*4/*nmm*	0,341	0,648	[2]
Hf_2Ag	$MoSi_2$	*tI*6,	0,319	1,183	[1]
		*I*4/*mmm*	0,320	1,184	[2]

Предположительно строение данной системы аналогично строению системы Ag—Zr [1].

Литература

1. Raman A., Schubert K.// Z. Metallkunde. 1964. Bd. 55. S. 798—804.
2. Schubert K.// Naturwissenchaften. 1964. Bd. 51. S. 287.

Т.П. Лобода, А.Л. Татаркина

Ag—Hg. СЕРЕБРО—РТУТЬ

Диаграмма состояния системы Ag—Hg изучена во всем интервале составов [X, Э, Ш]. На рис. 24 приведена диаграмма, построенная на основании результатов микроструктурного, рентгеновского и термического анализов.

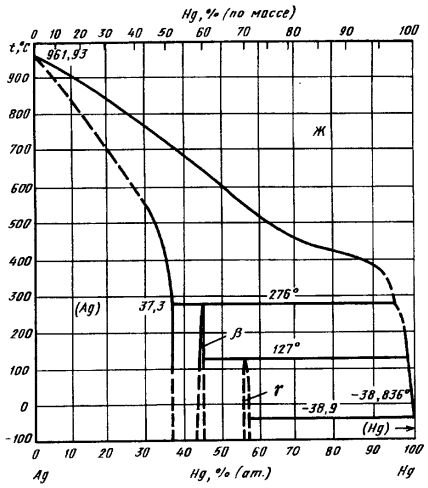


Рис. 24. Ag—Hg

В системе Ag—Hg существуют согласно работе [X] промежуточные фазы: фаза β, образующаяся по перитектической реакции при температуре 276 °C и содержании 44,65 % (ат.) Hg, и фаза γ, образующаяся по перитектической реакции при температуре 127 °C и содержании 55,7—57 % (ат.) Hg.

Растворимость Ag в жидкой Hg по данным работ [X, 2] приведена в табл. 19. В работе [2] значения растворимости определяли методом химического анализа отфильтрованных насыщенных амальгам.

Таблица 19. **Растворимость Ag в Hg**

Температура, °C	Растворимость Ag, в жидкой Hg, % (ат). [X]	Температура, °C	Растворимость Ag, в жидкой Hg, % (ат.) [2]
20	0,066	20	0,07
50	0,145	100	0,41
100	0,41	200	1,8
150	0,92	300	2,4
200	1,75	400	19,0
		500	38,5

Растворимость Hg в (Ag) в твердом состоянии по данным работы [X] равна 37,3 % (ат.) при температуре 276 °C, а по данным работы [1] — 37,2; 36,5; 37,1 % (ат.) при температурах 270, 100 и 45 °C, соответственно, что близко к значениям, приведенным в работе [X].

Фаза β имеет идеальную ГПУ решетку с параметрами $a = 0{,}296_1$ нм и $c = 0{,}481_0$ нм [1]. Фаза γ обладает структурой γ-латуни с ОЦК решеткой; параметр решетки в узком интервале гомогенности изменяется от 1,003 до 1,005 ± 0,0002 нм [X].

В сплавах системы, содержащих более 35 % (ат.) Ag, при охлаждении наблюдается сильная тенденция к образованию метастабильного состояния.

Литература

1. Rayson H.W., Calvert L.D.// J. Inst. Met. 1958. V. 87. N 3. P. 88—90.
2. Jang G., Palman H.// Z. Metallkunde. 1963. Bd. 54. S. 364—369.

Т.П. Лобода, А.Л. Татаркина

Ag—Ho. СЕРЕБРО—ГОЛЬМИЙ

Результаты исследований сплавов Ag—Ho даны в работах [Э, Ш].

Систематическое исследование системы Ag—Ho проведено в работе [1] методами термического, химического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Сплавы получали методом дуговой плавки в атмосфере Ar из Ag чистотой 99,9995 % (по массе) и Ho чистотой более 99 % (по массе).

В системе образуется три конгруэнтно плавящихся соединения: Ag_7Ho_2 (920 °C), Ag_2Ho (990 °C), AgHo (1165 °C). Согласно работе [1], соединение Ag_7Ho_2 имеет примитивную орторомбическую структуру. Однако в работе [2] установлено, что богатое Ag соединение имеет формулу $Ag_{51}Ho_{14}$ и гексагональную решетку типа $Ag_{51}Ho_{14}$. В системе кристаллизуются четыре эвтектики (табл. 20).

Таблица 20. **Эвтектические реакции в системе Ag—Ho [1]**

Реакция	Содержание Ho в жидкой фазе, % (ат.)	Температура, °C
Ж ⇌ (Ag) + Ag_7Ho_2	11,5	775
Ж ⇌ Ag_7Ho_2 + Ag_2Ho	26,5	890
Ж ⇌ Ag_2Ho + AgHo	36,5	970
Ж ⇌ AgHo + (Ho)	81	880

На рис. 25 приведен обобщенный в работе [3] вариант диаграммы состояния системы Ag—Ho, который базируется, в основном, на данных работы [1], за исключением состава богатого Ag соединения, который принят по данным работы [2], и температуры эвтектики (Ag) + $Ag_{51}Ho_{14}$, которая принята по данным работы [4] и равна 795 °C.

Информация о растворимости Ag в (Ho) отсутствует. Максимальная растворимость Ho в (Ag) составляет 1,6 % (ат.) [1, 4].

В работе [5] измерена теплоемкость Ho и AgHo.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 21.

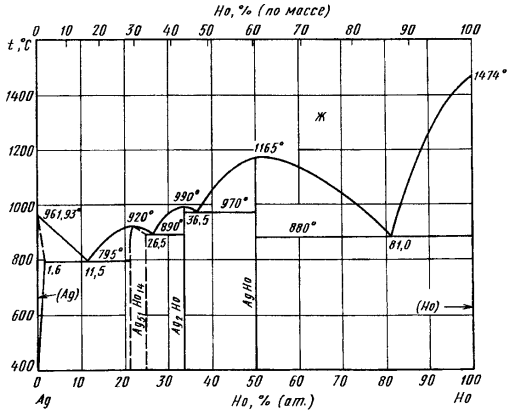


Рис. 25. Ag—Ho

Таблица 21. **Кристаллическая структура соединений системы Ag—Ho [3]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
$Ag_{51}Ho_{14}$	$Ag_{51}Gd_{14}$	*hP*68, *P*6/*m*	1,2579	0,9229
Ag_2Ho	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,3680	0,9184
AgHo	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	0,3591	—

Литература

1. Gebhardt E., von Erdberg M.// J. Less-Common Met. 1966. V. 11. P. 141—143.
2. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A., Venteicher R.F.// Acta Crystallogr. 1970. V. 26. P. 1224—1229.
3. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 2. P. 140—141.
4. Wunderlin W.I., Beaudry B.I., Daane A.H.// Trans. AIME. 1965. V. 223. P. 436—439.
5. Hill R.W., Cosier I., Hukin D.A.// J. Phys. F, Met. Phys. 1976. V. 6. P. 1731—1733.

Т.П. Лобода, А.Л. Татаркина

Ag—In. СЕРЕБРО—ИНДИЙ

Диаграмма состояния Ag—In представлена на рис. 26 по данным работы [1]. Сплавы изготовляли в кварцевых ампулах в атмосфере He из In чистотой 99,99 % (по массе) и Ag чистотой 99,99 % (по массе).

В сплавах, богатых Ag, при температуре 695 °C из твердого раствора и жидкости образуется фаза β, которая при температуре 670 °C вступает в перитектоидную реакцию с (Ag), что приводит к образованию фазы γ. Фаза γ при комнатной температуре гомогенна в интервале концентрации 29—29,7 % (по массе) In. При температуре 660 °C фаза β распадается на смесь γ + Ж. При температуре 205 °C аналогичный распад (кататектическая реакция) на смесь ε + Ж претерпевает фаза γ. При комнатной температуре фаза ε гомогенна в интервале концентраций 32,5—45 % (по массе) In. В процессе нагрева при 312 °C наблюдается превращение ε → γ. При температуре 187 °C протекает реакция (Ag) + γ ⇄ α′, а при температуре 166 °C — реакция ε + Ж ⇄ φ. Фаза α′ существует при содержании 26,2 % (по массе) In, а фаза φ — при 67 % (по массе) In. Эвтектика φ + + (In) кристаллизуется при температуре 144 °C.

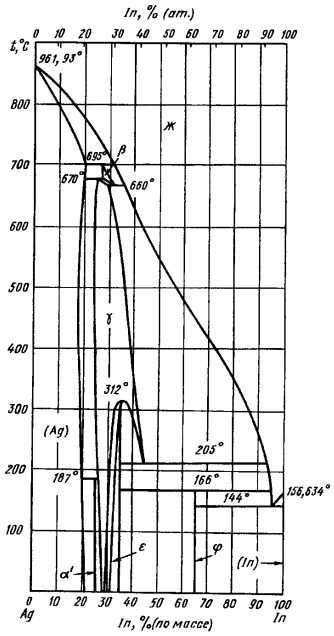


Рис. 26. Ag—In

Максимальная растворимость In в (Ag) достигает 19,5 % (по массе) и мало изменяется в интервале температур 700—200 °C.

Фаза γ обладает гексагональной решеткой (a = 0,2961 нм, c = = 0,4778 нм). Фаза ε отвечает соединению Ag_2In и имеет кубическую решетку, параметр которой в области гомогенности изменяется в пределах 0,9878—0,9887 нм.

Литература

1. Campbell A.N., Wagemann R.H.// Canad. J. Chem. 1970. V. 48. N 5. P. 1703—1715.

П.Б. Будберг

Ag—Ir. СЕРЕБРО—ИРИДИЙ

Ir практически нерастворим в жидком Ag. Растворимость в твердом состоянии Ir в (Ag) менее 0,3 % (ат.) и Ag в (Ir) менее 1,8 % (ат.), соответственно, согласно работе [Э]. Сведения о наличии промежуточных фаз в системе отсутствуют.

Ориентировочная диаграмма состояния Ag—Ir, рассчитанная на основании оценки свойств разбавленных жидких сплавов [1], представлена на рис. 27. Расчет проведен для гидростатического давления 0,1 МПа в предположении отсутствия взаимной растворимости в жидком состоянии и в идеальной паровой фазе.

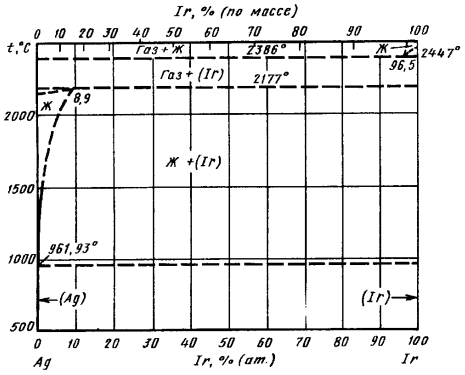


Рис. 27. Ag—Ir

Положение эвтектической точки соответствует температуре 961 °С и содержанию Ir 0,1 % (ат.). Минимальная растворимость Ir в жидком Ag составляет 0,1 % (ат.) вблизи температуры плавления Ag.

Литература

1. Karakaya I., Thompson W.T.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 4. P. 336—338.

Т.П. Лобода, А.Л. Татаркина

Ag—K. СЕРЕБРО—КАЛИЙ

Согласно теоретическим расчетам [1] в системе Ag—K не образуются интерметаллические фазы, а растворимость Ag в (K) и K в (Ag) ничтожно мала. Предположительно при температуре плавления Ag в нем может раствориться до 1 % (ат.) K.

Литература

1. Kienast G., Verma J.// Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 310. S. 143—169.

Л.Л Зусман

Ag—Kr. СЕРЕБРО—КРИПТОН

Диаграмма состояния системы Ag—Kr не построена. По данным работы [Э] растворимость Kr в расплавленном Ag составляет менее 10^{-9} % (ат.). Растворимость Kr в Ag в твердом состоянии менее 0,01 % (ат.) [Ш].

А.Л. Татаркина

Ag—La. СЕРЕБРО—ЛАНТАН

Диаграмма состояния системы Ag—La, приведенная на рис. 28, построена по данным работы [1], на основании результатов химического, дифференциального термического, металлографического и рентгеновского анализов. Сплавы для исследования были изготовлены в индукционной печи в атмосфере Ar из Ag чистотой 99,99 % (по массе) и La — 99,9 % (по массе).

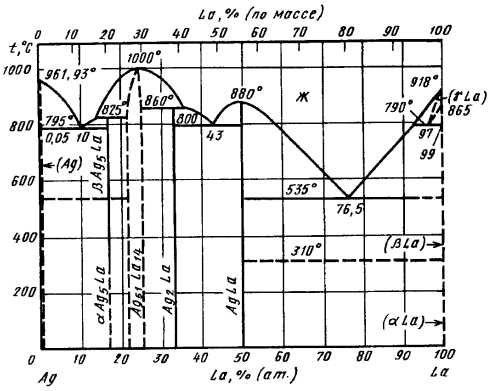


Рис. 28. Ag—La

В жидком состоянии компоненты неограниченно растворимы друг в друге. При понижении температуры в системе образуется четыре промежуточные фазы. Соединения Ag_5La и Ag_2La образуются по перитектическим реакциям при температурах 825 ± 5 и 860 ± 10 °С, соответственно. Соединение Ag_5La имеет две модификации. Соединения $Ag_{51}La_{14}$ и AgLa кристаллизуются конгруэнтно при температурах 1000 ± 10 и 880 ± 10 °С, соответственно. Соединение $Ag_{51}La_{14}$ имеет область гомогенности в интервале содержания La 21,5—25 % (ат.).

В работе [2] установлено, что ближайшим соединением со стороны Ag является Ag_4La, образующееся по перитектической реакции при температуре 820 °С.

В системе кристаллизуются три эвтектики (табл. 22). В системе протекает также кататектическая реакция γLa ⇄ Ж + βLa при температуре 790 ± 10 °С. Максимальная растворимость La в (Ag) при эвтектической температуре 795 °С равна 0,05 % (ат.) [1]. В работе [2] приведено более высокое значение растворимости La в (Ag) — 0,6 % (ат.) при температуре 780 °С. Максимальная растворимость Ag при температуре 790 °С в (γLa) составляет 3 ± 1 % (ат.), в (βLa) — 1 ± 0,5 % (ат.) [1].

Таблица 22. Эвтектические реакции в системе Ag—La [1]

Реакция	Содержание La в жидкой фазе, %, (ат.)	Температура, °С
Ж ⇄ (Ag) + β Ag_5La	10,0 ± 0,3	795 ± 5
Ж ⇄ Ag_2La + AgLa	43,0 ± 0,5	800 ± 5
Ж ⇄ AgLa + (β La)	76,5 ± 0,5	535 ± 0,5

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 23.

Авторы работы [3] приводят обобщенную диаграмму состояния Ag—La, включающую, в основном, данные работ [1, 2].

Таблица 23. Кристаллическая структура соединений системы Ag—La [1]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ag_5La (HT)*	—	—	0,55690	—	0,90775
$Ag_{51}La_{14}$	$Ag_{51}Gd_{14}$	*hP*68, *P*6/*m*	1,2955	—	0,9525
Ag_2La	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,4825	0,7287	0,8196
AgLa	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	0,378—0,380	—	—

*Гексагональная сингония.

Литература

1. Delfino S., Ferro R., Capelli R., Borses A.// Z. Metallkunde. 1974. Bd. 65. N 12. S. 781—783.
2. Heumann Th., Dirkes H.// Z. Metallkunde. 1982. Bd. 73. N 3. S. 172—173.
3. Cschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. V. 4. N 4. P. 370—374.

В.П. Полякова

Ag—Li. СЕРЕБРО—ЛИТИЙ

Диаграмма состояния системы Ag—Li приведена на рис. 29, по данным работы [1], основанной на результатах работы [2].

Li образует широкую область твердых растворов при добавлении к Ag. Легирование Li твердого раствора (Ag) значительно уменьшает параметр ГЦК решетки Ag [с *a* = 0,40861 нм для Ag до *a* = 40530 нм для сплава Ag — 25 % (ат.) Li] [3]. Параметр кристаллической ОЦК решетки Li также уменьшается по мере легирования Ag (с *a* = = 0,35093 нм для Li до *a* = 0,34928 нм для сплава Li — 0,5 % (ат.) Ag) [4].

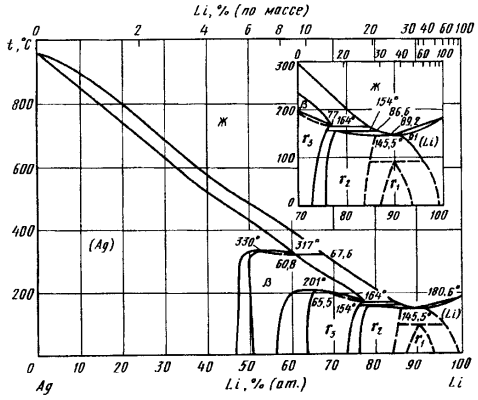


Рис. 29. Ag—Li

В системе образуются фазы β, γ_3, γ_2 и γ_1, имеющие области гомогенности в интервале 50—56 % (ат.), 63,5—73 % (ат.), 76—84 % (ат.) и 88—92 % (ат.) Li, соответственно. Фаза β базируется на соединении LiAg, изоструктурна CsCl (символ Пирсона *cP*2, пр. гр.

Pm3m) с параметром решетки a = 0,3169 нм при 49,88 % (ат.) Li [5]. Фазы γ_1, γ_2, γ_3 по структуре тесно связаны одна с другой и с γ-латунью и, вероятно, базируются на соединениях Li_9Ag_4 [69,23 % (ат.) Li] [2], $Li_{10}Ag_3$ [76,92 % (ат.) Li] [2, 6] и $Li_{12}Ag$ [92,31 % (ат.) Li] [2]. Разница заключается, очевидно, в распределении атомов Ag и Li по различным узлам решетки. Параметр решетки γ_3-фазы со стороны области, богатой Ag, отвечает значению a = = 0,951 нм, для γ_2-фазы a = 0,970 нм при 79,56 % (ат.) Li и для γ_1-фазы a = 0,982 нм при 91,65 % (ат.) Li [2].

Литература

1. Pelton A.D.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 3. P. 223—228.
2. Freeth W.E., Raynor G.V.// J. Inst. Met. 1953. V. 82. N 3. P. 569—574.
3. Kellington S.H., Loveridge D., Titman J.M.// J. Physics D. 1969. V. 2. N 7. P. 1162—1163.
4. Firth L.D., Nowaira N.H.A., Scott W.// J. Phys. F, Met. Phys. 1974. V. 4. P. 200—201.
5. Zintl E., Braver G.// Z. Physik. Chemie. 1933. Bd. 20. S. 245—271.
6. Hume-Rothery W., Betterton J.D., Reynolds J.// J. Inst. Met. 1951—1952. V. 80. N 3. P. 609—616.

Л.Л. Зусман

Ag—Lu. СЕРЕБРО—ЛЮТЕЦИЙ

В обзорной работе [1] обобщены сведения по системе Ag—Lu. Максимальная растворимость Lu в Ag достигает 5,78 % (ат.) при эвтектической температуре 814 °С.

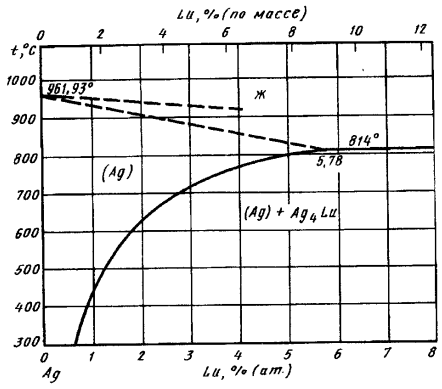
В системе существуют три интерметаллических соединения: Ag_4Lu, Ag_2Lu и AgLu. Информация о характере и температуре их образования отсутствует.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 24.

Таблица 24. Кристаллическая структура соединений системы Ag—Lu [1]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	c
Ag_4Lu	$MoNi_4$	$tI10$, $I4/m$	0,6670	0,4158
Ag_2Lu	$MoSi_2$	$tI6$, $I4/mmm$	0,3633 ± ± 0,0003	0,9099 ± ± 0,0008
AgLu	CsCl	$cP2$, $Pm3m$	0,3541	—

На рис. 30 приведена исследованная часть диаграммы состояния системы Ag—Lu.



Литература

1. Gschneidner, Jr, K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 1, 4. N 4. P. 374—375.

Т.П. Лобода, А.Л. Татаркина

Ag—Mg. СЕРЕБРО—МАГНИЙ

Диаграмма состояния Ag—Mg (рис. 31) построена по данным обзора [1]. Система характеризуется образованием одного конгруэнтно плавящегося соединения β′(AgMg) и одного инконгруэнтно плавящегося соединения γ($AgMg_3$). На основе Ag и Mg образуются ограниченные твердые растворы. В пределах области твердого раствора (Ag) имеет место упорядочение с образованием фазы α′(Ag_3Mg).

В табл. 25 суммированы значения растворимости компонентов системы в твердом состоянии в зависимости от температуры.

Таблица 25. Взаимная растворимость компонентов системы Ag—Mg

Температура, °С	Растворимость компонентов в твердом состоянии, % (ат.)		Источник	Температура, °С	Растворимость компонентов в твердом состоянии, % (ат.)		Источник
	Ag в (Mg)	Mg в (Ag)			Ag в (Mg)	Mg в (Ag)	
200	<0,20	—	[4]	450	2,79	—	[4]
260	0,3	—	[3]	450	3,50	—	[5]
300	0,72	—	[4]	457	—	27,20	[2]
300	0,90	—	[5]	472	3,75*	—	[1]
300	—	27,80	[2]	472	3,85*	—	[4]

Температура, °С	Растворимость компонентов в твердом состоянии, % (ат.)		Источник	Температура, °С	Растворимость компонентов в твердом состоянии, % (ат.)		Источник
	Ag в (Mg)	Mg в (Ag)			Ag в (Mg)	Mg в (Ag)	
300	—	28,40	[3]	472	3,90*	—	[5]
343	1,20	—	[5]	500	—	31,60	[3]
390	1,70	—	[3]	550	—	27,60	[2]
400	1,59	—	[4]	600	—	32,10	[3]
400	2,30	—	[5]	640	—	27,80	[2]
400	—	27,00	[2]	700	—	32,10	[3]
400	—	30,20	[3]	735	—	28,80	[2]
440	3,00	—		759,3	—	29,30*	[2]

*Значения, полученные экстраполяцией.

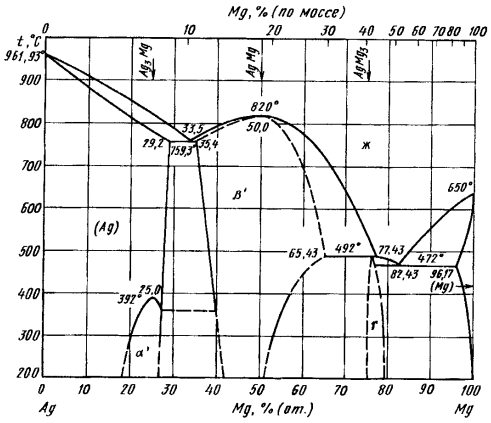


Рис. 31. Ag—Mg

Кристаллическая структура фазы $\alpha'(Ag_3Mg)$ — упорядоченный твердый раствор с ГЦК решеткой. Характер упорядочения близок к упорядочению по типу Au_3Cu, но наблюдается также и небольшая тетрагональность [1]. При изменении содержания Mg в пределах 20,0—28,5 % (ат.) средний параметр решетки фазы α' изменяется на

0,0010 нм, находясь в диапазоне 0,4104—0,4114 нм по данным различных авторов. Тетрагональность решетки c/a составляет 1,0060 при 28,5 % (ат.) Mg [1].

Кристаллическая структура фазы $\beta'(AgMg)$ — ОЦК типа (a = = 0,32897 ÷ 0,33472 нм) [1].

Кристаллическая структура фазы $\gamma(AgMg_3)$ — гексагональная типа $AsNa_3$ (символ Пирсона $hP8$, пр. гр. $P6_3/mmc$ (a = 0,48842 ÷ ÷ 0,49030 нм, c = 0,77868 ÷ 0,78438 нм) [1].

Литература

1. Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 4. P. 348—358.
2. Andrews K.W., Hume-Rothery W.// J. Inst. Met. 1943. V. 69. P. 485—493.
3. Агеев Н.В., Кузнецов В.Г.// Изв. АН СССР. Отделение химических наук. 1937. № 2. С. 289—309.
4. Payne R.J.M., Haugthon J.L.// J. Inst. Met. 1937. V. 60. N 1. P. 351—363.
5. Hume-Rothery W., Butchers E.// J. Inst. Met. 1937. V. 60. N 1. P. 345—350.

Л.Л. Рохлин

Ag—Mn. СЕРЕБРО—МАРГАНЕЦ

Диаграмма состояния Ag—Mn (рис. 32) построена по обобщенным данным на основании результатов термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, а также измерения электросопротивления сплавов [X]. Металлы образуют при сплавлении широкую область

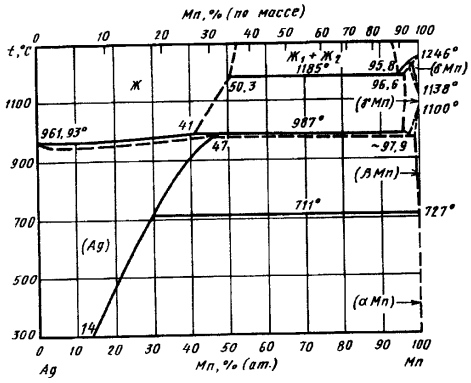


Рис. 32. Ag—Mn

несмешиваемости (при содержании Mn от 50,3 до 95,8 % (ат.)). Температура монотектической реакции равна 1185 °С; при температуре 987 °С и содержании 47 % (ат.) Mg протекает перитектическая реакция: Ж + (γMn) ⇄ (Ag), весьма близка к температуре перитектической реакции температура эвтектоидного превращения (γMn) ⇄ ⇄ (Ag) + (βMn). Растворимость Ag в (γMn), определенная методом измерения параметра решетки, при температурах 1150 и 990 °С равна, соответственно, 3,2 и 2,6 % (ат.) Ag. Растворимость Ag в (βMn) составляет менее 0,2 % (ат.), а в (αMn) практически отсутствует.

В сплавах, богатых Ag, имеет место упорядочение твердого раствора при понижении температуры. Наибольшая степень порядка наблюдается у сплава с 25 % (ат.) Mn.

Т.П. Лобода, А.Л. Татаркина

Ag—Mo. СЕРЕБРО—МОЛИБДЕН

Растворимость Mo в Ag при температуре 1600 °С составляет ~5,6 % (ат.) [X], согласно работе [1] растворимость Mo в Ag предельно мала. На основании термодинамических данных рассчитана диаграмма состояния Ag—Mo [2], в соответствии с которой в сплавах системы при температуре 959 °С осуществляется эвтектическое превращение Ж ⇄ (Mo) + (Ag); содержание Mo в жидкой фазе и твердых растворах (Mo) и (Ag) при эвтектической температуре составляет 0,33, 99,994 и 0,15 % (ат.), соответственно.

Литература

1. Linel F.V.// Trans. AIME/ 1948. V. 175. P. 878—905.
2. Brewer L., Lamoreaux R.H.// Atomic Energy Review. Special Issue N 7. Molibdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1980. P. 195—356.

К.Б. Поварова

Ag—N. СЕРЕБРО—АЗОТ

N и Ag не растворяются друг в друге ни в жидком, ни в твердом состояниях. Химическим путем синтезированы соединения AgN_3 и Ag_3N. Соединение AgN_3 плавится при 250 °С и разлагается со взрывом при нагреве выше 300 °С или при встряхивании. Структура фазы AgN_3 подобна структуре KN_3 (a = 0,559 нм, c = 0,605 нм). Соединение Ag_3N устойчиво при температуре 20 °С и медленно разлагается при нагреве. Фаза Ag_3N имеет ГЦК решетку с параметром a = = 0,4369 нм [X, Э, Ш].

Т.П. Лобода, А.Л. Татаркина

Ag—Na. СЕРЕБРО—НАТРИЙ

Диаграмма состояния системы Ag—Na, исследованная методами термического и рентгеновского анализов, приведена на рис. 33 [1]. Слабый наклон кривой ликвидуса по отношению к оси составов в интервале концентраций 30—95 % (ат.) Na указывает на тенденцию к расслаиванию в жидком состоянии, однако экспериментально расслаивание обнаружено не было. Растворимость Na в твердом Ag составляет ~1 % (ат.), растворимость Ag в твердом Na ничтожно мала и при температуре плавления Na равна 0,03 % (ат.) [2].

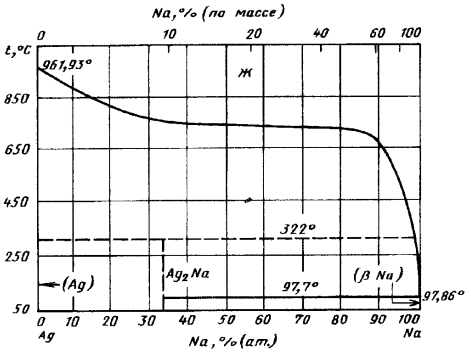


Рис. 33. Ag—Na

Рентгеновские исследования сплавов системы позволили установить существование соединения Ag_2Na со структурой типа Cu_2Mg (символ Пирсона $cF24$, пр. гр. $Fd\bar{3}m$, a = 0,792 нм) [1].

Литература

1. Kienast G., Verna J.// Z. Anorg. All. Chem., 1961 Bd. 310. S. 143—169.
2. Mathewson C.H.// Int. Z. Metallographie. 1911. N 1. S. 51—63.

Л.Л. Зусман

Ag—Nb. СЕРЕБРО—НИОБИЙ

Ag и Nb практически нерастворимы ни в жидком, ни в твердом состояниях. В интервале температур 1400—1700 °С растворимость Nb в жидком Ag незначительна, а растворимость Ag в твердом Nb предельно мала [Ш].

Т.П. Лобода, А.Л. Татаркина

3 Зак. 1534

Ag—Nd. СЕРЕБРО—НЕОДИМ

Диаграмма состояния Ag—Nd относится к эвтектическому типу с тремя интерметаллическими соединениями и незначительной взаимной растворимостью компонентов (рис. 34) [1]. Сплавы системы были получены способом дуговой плавки в инертной атмосфере и изучены методами металлографического, рентгеновского и дифференциального термического анализов. Литературные данные содержат разногласия относительно стехиометрии и температур образования

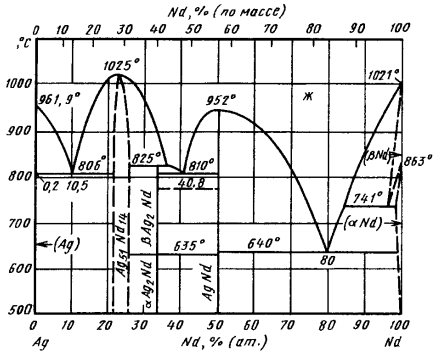


Рис. 34. Ag—Nd

интерметаллических соединений и температур эвтектических реакций. В работах [2—4] установлено образование соединений: $Ag_{51}Nd_{14}$, плавящегося конгруэнтно при 1025 °C, Ag_2Nd, образующегося по перитектической реакции при 825 °C, и AgNd, плавящегося конгруэнтно при 952 °C. В системе протекают следующие эвтектические реакции:

Ж ⇄ (Ag) + $Ag_{51}Nd_{14}$ при 806 °C и 10,5 % (ат.) Nd;
Ж ⇄ Ag_2Nd + AgNd при 810 °C и 40,8 % (ат.) Nd;
Ж ⇄ AgNd + αNd при 640 °C и 80 % (ат.) Nd.

В работе [5] соединению, наиболее богатому Ag, приписана формула Ag_3Nd. Температуры образования соединений Ag_3Nd, Ag_2Nd и AgNd равны 995, 820 и 945 °C, соответственно; несколько отличаются и температуры эвтектических реакций, составляющие 805 °C (Ж ⇄ Ag + Ag_3Nd); 810 °C (Ж ⇄ Ag_2Nd + AgNd) и 650 °C (Ж ⇄ AgNd + αNd). В работах [5, 6] установлено, что Ag_2Nd подвергается полиморфному превращению при температуре 620 °C.

По данным работы [1] растворимость Nd в Ag при температуре эвтектической реакции 806 °C находится в пределах 0,2—0,25 % (ат.).

Растворимость Ag в αNd при 725 °C равна 1 % (ат.) [3].

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 1. P. 21—23.
2. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A., Venteicher R.F.// Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26. P. 1224—1229.
3. Ferro R., Borsese A., Delfino S. et al.// J. Less-Common Met. 1974. V. 35. P. 39—44.
4. Ferro R., Delfino S.// J. Less-Common Met. 1979. V. 68. P. 23—29.
5. Starf I., Gebhardt E.// J. Less-Common Met. 1978. V. 58. P. 47—53.
6. Milokozi A.M., Starf I., Gebhardt E.// J. Less-Common Met. 1978. V. 57. P. 39—41.

Т.П. Лобода, А.Л. Татаркина

Ag—Ni. СЕРЕБРО—НИКЕЛЬ

Диаграмма состояния Ag—Ni является простой монотектической системой [X]. Фазовая диаграмма (рис. 35) представлена по данным работ [X, 1]. В области, богатой Ag, состав эвтектической точки при эвтектической температуре 960 °C [X] отнесен к 99,679 % (ат.),

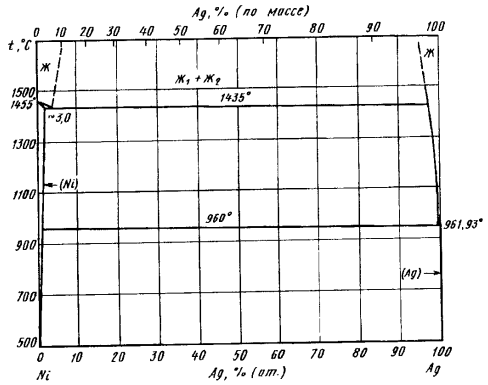


Рис. 35. Ag—Ni

состав жидкой фазы при монотектической температуре 1435 °С [X] — к 96,11 % (ат.) Ag. Положение монотектической точки соответствует 3 % (ат.) Ag [X]. Максимальная растворимость Ni в Ag согласно работе [X] соответствует 0,102 % (ат.), в более поздней работе [2] указано на 0,21 % (ат.) Ni. Максимальная растворимость Ag в Ni составляет ~1 % (ат.) и уменьшается с понижением температуры.

Литература

1. Singleton M., Nash P.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 2. P. 119—121.
2. Ladet J., Beradini J., Cabane-Brouty F.// Scr. Metall. 1976. V. 10. P. 195—199.

Г.П. Жмурко, Е.М. Соколовская

Ag—O. СЕРЕБРО—КИСЛОРОД

Взаимодействие Ag с O описано в справочниках [X, Э, Ш]. Часть диаграммы состояния этой системы при постоянном давлении $1{,}5\cdot 10^{-7}$ МПа (рис. 36) построена по данным работы [X]. Растворимость O в Ag при температуре 900 °С составляет 0,041 % (ат.), при 200 °С — 0,000022 % (ат.) [Ш]. При температуре 150 °С образуется оксид Ag_2O, который диссоциирует при 230 °С [Ш]. Соединение Ag_2O имеет кубическую решетку типа Cu_2O, $a = 0{,}4736$ нм [Ш]. При давлении $1{,}25\cdot 10^{-4}$ МПа и температуре 1100 °С (либо $1{,}15\cdot 10^{-4}$ МПа и ~1300 °С) кубическая решетка соединения переходит в гексагональную типа CdJ_2 с параметрами $a = 0{,}3072$ (3) нм, $c = 0{,}4941$ (4) нм [Э]. Соединение AgO существует в двух модификациях: тетрагональной ($a = 0{,}4816$ нм, $c = 0{,}4548$ нм) и моноклинной, взаимосвязь между которыми не найдена [Ш]. По другим данным [Э] этот оксид имеет три модификации: кубическую (тип ZnS, $a = 0{,}4816$ (3) нм, ГЦК (для металлических атомов) и орторомбическую. Оксид AgO_2 имеет кубическую структуру типа NaCl (возможно типа KCN), $a = 0{,}55$ нм [Э, Ш].

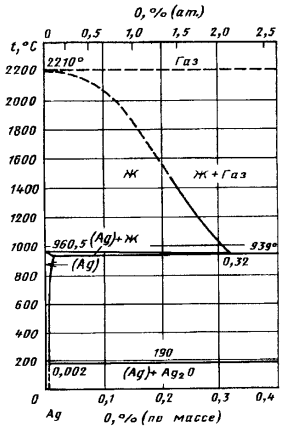


Рис. 36. Ag—O

С помощью термогравиметрического и микроструктурного анализов построена диаграмма системы Ag—AgO в интервале давлений 0,02—70 МПа. При давлении 70 МПа и температуре 548 °С кристаллизуется эвтектика, содержащая 40 % (мол.) Ag_2O. При давлении ~1 ГПа температура плавления Ag_2O предположительно равна 1000 °С [1].

Литература

1. Алисова С.П., Будберг П.Б.// Диаграммы состояния металлических систем 1968 г. М.: ВИНИТИ, 1970, Вып. 14. С. 69.

Т.П. Лобода, Е.М. Соколовская

Ag—Os. СЕРЕБРО—ОСМИЙ

На рис. 37 приведена диаграмма состояния Ag—Os, построенная по расчетным данным [1]. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии отсутствует, а паровая фаза ведет себя идеально. Расчет проведен при давлении 0,1 МПа.

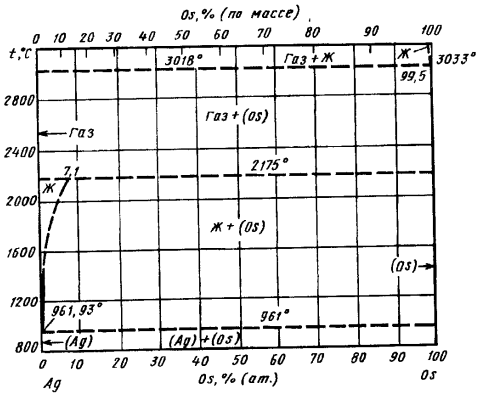


Рис. 37. Ag—Os

Литература

1. Karakaya J., Thompson W.T.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 4. P. 360—362.

Е.В. Лысова

Ag—P. СЕРЕБРО—ФОСФОР

Сведения о диаграмме состояния системы Ag—P приведены в работах [X, Э]. В этих работах сообщается об образовании двух соединений Ag_2P и AgP_3 [X] и эвтектики при температуре 877—879 °C и содержании P ~ 3,25 % (ат.).

В более поздней работе [Э] методами термического и микроструктурного анализа исследована область системы с содержанием P до 7 % (ат.) при давлении 0,1 МПа (рис. 38). Максимальная растворимость P в жидком Ag при температуре 885 °C, отвечающей реакции Ж ⇌ (Ag) + Г, равна 5,7 % (ат.). Температура этого превращения практически не зависит от давления [Э].

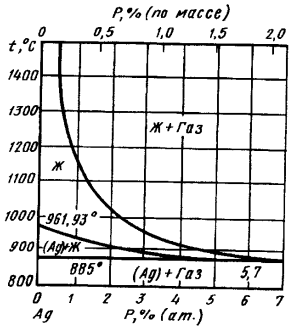


Рис. 38. Ag—P

Методом изобар построена *P—T—X* диаграмма трехфазного равновесия Ж + (Ag) + Г. При температуре 780 °C по перитектической реакции образуется соединение AgP_2. На основании термодинамического анализа отмечены области регулярных твердых растворов в интервалах 25—30 и 65—70 % (ат.) P. Высказано предположение о возможности реализации твердофазных превращений в богатой Ag области и об отсутствии соединений, более богатых P, чем AgP_2 [1].

Литература

1. Угай А.Я., Пшестанчик В.Р., Анохин В.З. и др.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1974. Т. 10. № 8. С. 1401—1405.

Т.П. Лобода, Е.М. Соколовская

Ag—Pb. СЕРЕБРО—СВИНЕЦ

Диаграмма состояния Ag—Pb относится к системам эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (рис. 39) [X]. Рассчитанная авторами работы [1] диаграмма состояния Ag—Pb близка к диаграммам, опубликованным ранее в работах [2, 3]. Между расчетными и экспериментальными данными имеется хорошее соответствие по растворимости Pb в Ag в твердом состоянии в интервале температур 300—600 °C. Растворимость Pb в Ag достигает 0,3 % (ат.) при температуре 200 °C. Максимальная растворимость Ag в Pb при эвтектической температуре равна 0,19 % (ат.) [1].

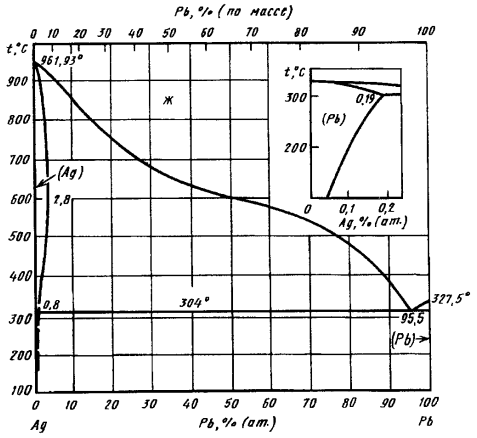


Рис. 39. Ag—Pb

По результатам термодинамического расчета установлены координаты эвтектики: 304 °C и 95,5 % (ат.) Pb, что коррелирует с данными работ [X, 2].

Литература

1. Karakaya I., Thompson W.T.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 4. P. 326—334.
2. Elliott R.P., Shunk F.A.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1980. V. 1. N 1. P. 56—59.
3. Ashakala S., Pelton A.D., Bale C.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1981. V. 2. P. 81—83.

Т.П. Лобода, Е.М. Соколовская

Ag—Pd. СЕРЕБРО—ПАЛЛАДИЙ

Ag при сплавлении с Pd образует систему с непрерывной взаимной растворимостью компонентов [X, Э, Ш, 1]. Диаграмма состояния Ag—Pd представлена на рис. 40.

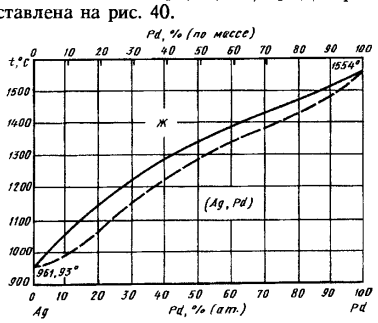


Рис. 40. Ag—Pd

Литература

1. Karakaya I., Thompson W.T.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 3. P. 237—243, 289—290.

Т.П. Лобода, Е.М. Соколовская

Ag—Pm. СЕРЕБРО—ПРОМЕТИЙ

Диаграмма состояния системы Ag—Pm (рис. 41) построена в работе [1]. При 775 °C кристаллизуется эвтектика (Ag) + $Ag_{51}Pm_{14}$, состав эвтектической точки отнесен к 10 % (ат.) Pm [2]. Растворимость Pm в Ag составляет 0,2 % (ат.) при эвтектической температуре. Соединения $Ag_{51}Pm_{14}$ и AgPm образуются с открытым максимумом при температурах 990 и 960 °C, соответственно. Фаза Ag_2Pm кристаллизуется по перитектической реакции при 810 °C и при 650 °C претерпевает полиморфное превращение. В табл. 26 приведены данные о кристаллической структуре соединений в системе Ag—Pm [1].

Таблица 26. **Кристаллическая структура соединений системы Ag—Pm**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$Ag_{51}Pm_{14}$	—	$hP65$, $\bar{3}$	1,271	—	0,939
αAg_2Pm^*	$CeCu_2$	$oI12$, $Imma$	0,470	0,693	0,816

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
AgPm	CsCl	$cP2$, $Pm,3m$	0,370	—	—

Кристаллическая структура βAg_2Pm не установлена

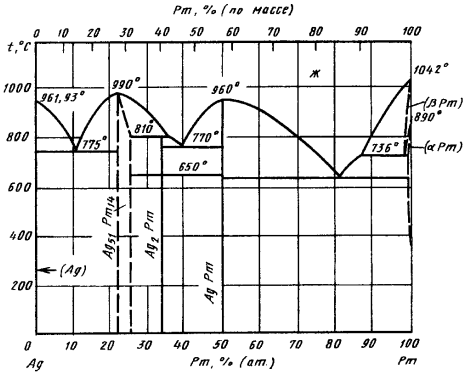


Рис. 41. Ag—Pm

Литература

1. Saccone S., Delfino S., Ferro R.// Calphad, 1990, V. 14. N 2. P. 161.
2. Гуляев Б.Б., Дворская Г.Ф.// Диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 267—273.

С.П. Алисова

Ag—Pr. СЕРЕБРО—ПРАЗЕОДИМ

На рис. 42 приведена диаграмма состояния системы Ag—Pr согласно работе [1]. В системе образуются соединения Ag_5Pr со структурой типа βAg_5La и $Ag_{51}Pr_{14}$ со структурой изотипной $Ag_{51}Gd_{14}$. Интервал гомогенности соединения $Ag_{51}Pr_{14}$ составляет 77,8—80 % (ат.) Ag. При термической обработке сплава Ag_5Pr установлено существование низкотемпературной модификации α этой фазы со структурой собственного типа [3].

По данным работы [4] соединения Ag_5Pr и Ag_2Pr образуются по перитектическим реакциям при температурах 830 и 847 °C (855 °C [5, 6]). Соединения $Ag_{51}Pr_{14}$ и AgPr плавятся конгруэнтно при 1033

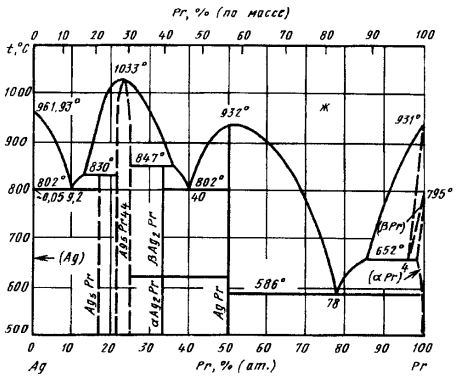


Рис. 42. Ag—Pr

и 932 °С. В сплавах системы Ag—Pr протекают три эвтектических превращения: Ж ⇄ (Ag) + Ag_5Pr (802 °С и 9,2 % (ат.) Pr), Ж ⇄ ⇄ Ag_2Pr + AgPr (802 °С и 40 % (ат.) Pr), Ж ⇄ AgPr + αPr (586 °С и 78 % (ат.) Pr [1] или 595 °С и 80 % (ат.) Pr [5, 6]). Температура α ⇄ β превращения Pr понижается от 795 до 652 °С с увеличением содержания Ag в сплавах до 4 % (ат.). Максимальная растворимость Ag в αPr установлена равной 1 ± 0,5 % (ат.) при 646 °С [4].

Согласно работе [1] соединение $Ag_{51}Pr_{14}$ обладает гексагональной структурой (символ Пирсона *hP*65) с параметрами решетки *a* = = 1,2745 нм, *c* = 0,9420 нм. Полиморфное превращение в соединении Ag_2Pr установлено при температуре 617 °С [7]. Низкотемпературная модификация αAg_2Pr имеет орторомбическую структуру типа $CeCu_2$ с параметрами *a* = 0,4781 нм, *b* = 0,7084 нм, *c* = 0,8196 нм; высокотемпературная модификация βAg_2Pr — структуру типа AlB_2 (символ Пирсона *hP*3, пр. гр. *P*6/*mmm*), *a* = 0,4777 нм, *c* = 0,6867 нм. Соединение AgPr имеет структуру типа CsCl (символ Пирсона *cP*2, пр. гр. *Pm*3*m*), а = 0,3736 нм.

Литература

1. Gschnedner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams, 1985. V. 6. N 1. P. 23—26.
2. McMasters O.D., Gscheneidner K.A., Venteicher R.F.// Acta Crystallogr. 1970. P. 1224—1229.
3. Bailey D.M., Kline G.R.// Acta Crystallogr. B. 1971. 27 P. 650—653.

4. Delfino S., Borsese A., Capelli R. et al.// J. Less-Common Met. 1974. V. 35. P. 31—37.
5. Stapf I., Gebhardt E.// J. Less-Common Met, 1978. P. 47—53.
6. Ferro F., Delfino S.// J. Less-Common Met. 1979. V. 68. P. 23—29.
7. Milokozi A.M., Stapf I., Gebhardt E.// J. Less-Common Met. 1978. V. 57. P. 39.

Т.П. Лобода, Е.М. Соколовская

Ag—Pt. СЕРЕБРО—ПЛАТИНА

Диаграмма состояния Ag—Pt (рис. 43), построенная в работе [1] на основании экспериментальных и расчетных данных, топологически близка диаграмме состояния, приведенной в справочнике [X]. Границы фаз β, β′, α′, α″, γ и γ′, проведенные штриховыми линиями, указывают на дискуссионный характер этой части диаграммы [2, 3]. В обзорной работе [1] приведены сводные данные о кристаллической структуре и параметрах решетки твердых растворов на основе Ag, Pt, а также α′-, α″- и γ-фаз. Фаза α′ имеет кубическую структу-

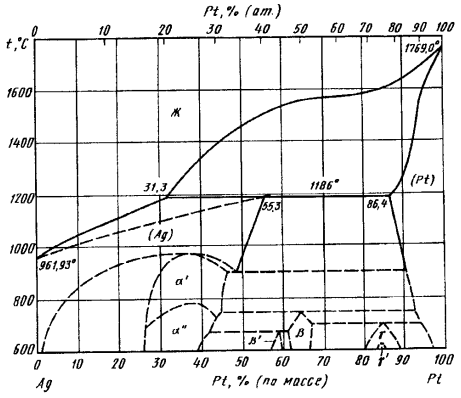


Рис. 43. Ag—Pt

ру (пр. гр. *Fm*3*m*) с параметром решетки при 820 °С *a* = 0,3910 нм; структура фаз α″ и γ изотопна Cu_3Au (символ Пирсона *cP*4, пр. гр. *Pm*3*m*) для α-фазы *a* = 0,3895 нм (при 800 °С), для γ-фазы *a* = = 0,3890 нм.

Литература

1. Karakaya I., Thompson W.T.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 4. P. 334—340.
2. Sohneider A., Esch U.// Z. Electrochemie. 1043. Bd. 49. S. 72—89.
3. Новикова О.А., Рудницкий А.А.// Журнал неорганической химии. 1957. Т. 2. С. 208—221.

Т.П. Лобода, А.Л. Татаркина

Ag—Pu. СЕРЕБРО—ПЛУТОНИЙ

Диаграмма состояния системы Ag—Pu характеризуется ограниченной растворимостью в жидком состоянии и существованием интерметаллического соединения $PuAg_3$ [Э, 1]. Диаграмма состояния Ag—Pu представлена по данным работы [1] (рис. 44). Область несмешиваемости при температуре 950 °С расположена в пределах 12—77 % (ат.) Ag. При этой температуре в результате взаимодействия двух

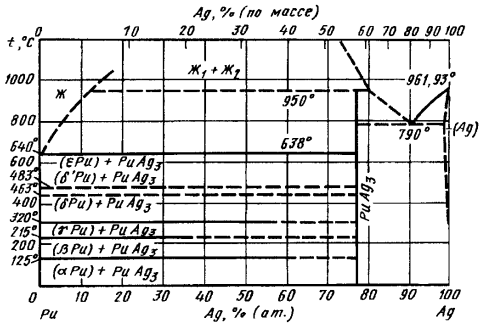


Рис. 44. Ag—Pu

жидких фаз образуется соединение $PuAg_3$. Фаза $PuAg_3$ имеет гексагональную структуру, a = 1,2730 нм, c = 0,9402 нм. При температуре 790 °С кристаллизуется эвтектика $PuAg_3$ + Ag. Эвтектическая точка расположена при 89,8 % (ат.) Ag.

Литература

1. Кутайцев В.И., Чеботарев Н.Т., Андрианов М.А. и др.// Атомная энергия. 1967. Т. 23. № 6. С. 511—519.

С.П. Алисова

Ag—Rb. СЕРЕБРО—РУБИДИЙ

Диаграмма состояния системы Ag—Rb не построена.

Согласно работе [1] взаимная растворимость Ag и Rb предельно мала в твердом и жидком состояниях.

Литература

1. Kienast G., Verma J.// Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 310. S. 143—169.

С.П. Алисова

Ag—Re. СЕРЕБРО—РЕНИЙ

Сплавы Ag с Re получены 15 различными методами с использованием как чистых металлов, так и химических соединений. Установлена несмешиваемость Ag с Re в жидком и твердом состояниях во всем интервале концентраций [1, 2].

Литература

1. Holland-Nell U., Sauerwald F.// Z. Anorg. All. Chem. 1954. Bd. 276. S. 155—158.
2. Благородные металлы: Справочник/ Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984. 592 с.

С.П. Алисова

Ag—Rh. СЕРЕБРО—РОДИЙ

Диаграмма состояния системы Ag—Rh характеризуется ограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях [X, Э]. Вариант диаграммы состояния, показанный на рис. 45, является ориентировочным [1]. При температуре ~960 °С и содержании менее

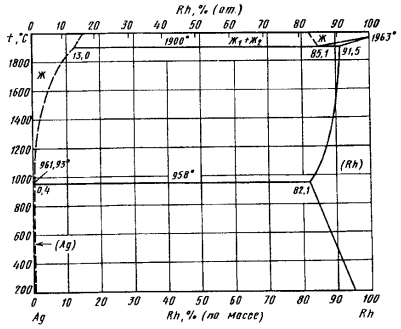


Рис. 45. Ag—Rh

1 % (ат.) Rh осуществляется эвтектическая кристаллизация [2]. Монотектическая реакция реализуется при температуре 1900 °С, монотектическая точка отвечает 20 % (ат.) Ag [2]. Растворимость Rh в Ag при температуре ниже 800 °С практически отсутствует; с увеличением температуры растворимость Rh в Ag возрастает до 0,4 % (ат.) при эвтектической температуре [2].

Литература

1. Karakaya I., Tompson W.T.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 4. P. 362—365.
2. Рудницкий А.А., Хотинская А.Н.// Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. С. 1053—1956.

С.П. Алисова

Ag—Ru. СЕРЕБРО—РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния Ag—Ru со стороны Ag (рис. 46) построена по данным работы [1] в работе [2].

При температуре 920 °С и содержании 3,1 % (ат.) Ru осуществляется эвтектическая кристаллизация. Растворимость Ru в Ag предельно мала. В работе [1] указано, что в сплавах с содержанием более 5 % (ат.) Ru происходит расслаивание, однако экспериментально температура монотектической реакции не определена. На основе оценочных термодинамических характеристик авторы работы [3]

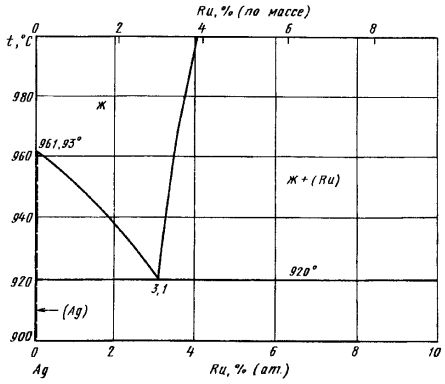


Рис. 46. Ag—Ru

провели приблизительный расчет возможной растворимости жидких фаз.

Отмечено, что содержание в сплавах Ru до 3 % (ат.) не изменяет величину термо ЭДС. Ag, но ухудшает его пластичность.

Литература

1. Рудницкий А.А., Новикова О.А.// Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. С. 719—722.
2. Moffat W.G. Handbook of Binary Phase Diagrams. New York: Business Growth Services. General Electric Co, Schenectady, 1976, 1977. V. 1, 2. 658 p.
3. Karakaya I., Thompson W.T.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 4. P. 365—468.

С.П. Алисова

Ag—S. СЕРЕБРО—СЕРА

Данные по изучению равновесной диаграммы состояния Ag—S представлены в справочниках [X, Э, Ш]. В справочнике [X] приведен первый вариант диаграммы состояния системы по данным работы [1]. В системе Ag—S образуется одно соединение Ag_2S, имеющее три стабильные формы. Низкотемпературная модификация αAg_2S существует при стехиометрическом составе фазы, в то время как β и γ модификации могут растворять избыток Ag и S. Модификация αAg_2S обладает моноклинной структурой (символ Пирсона $mP24$), a = = 0,9531 нм, b = 0,6925 нм, c = 0,8278 нм, β = 123,85°. Структура

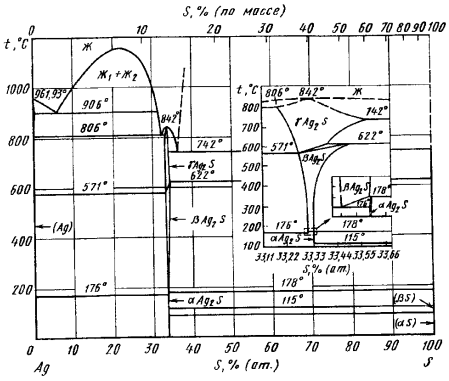


Рис. 47. Ag—S

βAg_2S при температуре 800 °C кубическая (*cI*6), a = 4890 нм. Модификация γAg_2S при температуре 600 °C имеет также кубическую структуру (символ Пирсона *cF*12), a = 0,634 нм.

В жидком состоянии имеют место два разрыва смешиваемости — в подсистемах Ag—Ag_2S и Ag_2S—S в результате монотектической и эвтектической реакций, соответственно. Экспериментальные данные, касающиеся границ области несмешиваемости в жидком состоянии в области Ag_2S—S, отсутствуют. На рис. 47 приведен обобщенный вариант диаграммы состояния Ag—S [2] в основном по данным работы [3]. Растворимость S в Ag указана по данным работ [4, 5].

Растворимость Ag в αS (стабильна до 95,5 °C) и в βS (стабильна в интервале температур 95,5—115,22 °C) экспериментально не определена, но вероятно незначительна. Области гомогенности полиморфных модификаций Ag_2S определены в работе [6].

Литература

1. Kracek F.G.// Trans Amer. Geophys. Union. 1946. V. 27. P. 364—374.
2. Sharma R.C., Chang Y.A.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 3. P. 263—269.
3. Fukatsu N., Kozuka Z.// J. Japan. Inst. Metals. 1981. V. 45. N 12. P. 1263—1270.
4. Raub E., Roscel E.// Metall. 1971. V. 25. N 1. P. 7—10.
5. Fieki K., Ota K., Kishio K.// Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. V. 51. N 10. P. 3067—3068.
6. Wagner C.// J. Chem. Phys. 1953. V. 21. N 10. P. 1819—1827.

Т.П. Лобода, А.Л. Татаркина

Ag—Sb. СЕРЕБРО—СУРЬМА

Диаграмма состояния Ag—Sb (рис. 48) приведена по данным работы [X]. Система характеризуется образованием твердого раствора Sb в Ag, ζ-, ε-, ε′-фаз и твердого раствора Ag в Sb. Фазы ζ и ε образуются по перитектическим реакциям при температурах 702,5 и 558 °C, соответственно. В интервале температур 440—449 °C происходит процесс упорядочения в фазе ε. При температуре 485 °C и содержании 41 % (ат.) Sb в системе проходит эвтектическая кристаллизация. Растворимость Sb в Ag составляет 7,2 % (ат.) при температуре 702,5 °C и 5,5 % (ат.) при температуре 300 °C, а растворимость Ag в Sb предельно мала. Параметры решетки α-фазы изменяются от a = 0,40923 нм до 0,41229 нм при содержании в сплавах Sb от 1,14 до 6,15 % (ат.) при использовании Sb чистотой 99,99 % (по массе). Фаза ζ является электронным соединением с электронной концентрацией 3:2. Параметры решетки ζ-фазы с гексагональной структурой (символ Пирсона *hP*4, пр. гр. $P6_3/mmc$) составляют a = 0,29276 нм, c = 0,47831 нм, c/a = 1,6338 при содержании 9,2 % (ат.) Sb и a =

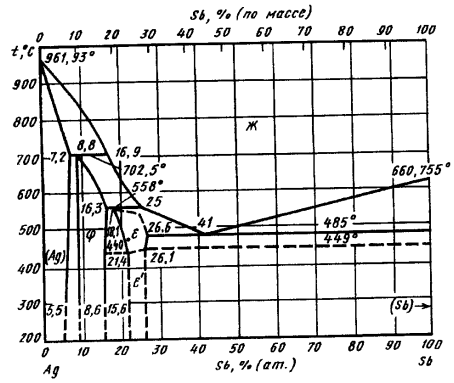


Рис. 48. Ag—Sb

= 0,29681 нм, c = 0,48003 нм, c/a = 1,6173 при содержании 16,0 % (ат.) Sb.

Фазы ε и ε′ являются электронными соединениями с электронной концентрацией 7:4. Фаза ε состава Ag_3Sb имеет орторомбическую структуру типа βCu_3Ti (символ Пирсона *tP*4, пр. гр. *Pmnm*) с параметрами a = 0,599 нм, b = 0,524 нм, c = 0,485 нм. Фаза ε′ имеет упорядоченную орторомбическую структуру (символ Пирсона *tP*4, пр. гр. $P4/mmm$) [M].

С.П. Алисова

Ag—Sc. СЕРЕБРО—СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Ag—Sc приведена на рис. 49 по данным работы [1], в которой проанализированы и обобщены результаты работ [2—5]. В системе образуются твердые растворы на основе (Ag) и (Sc) и три соединения Ag_4Sc, Ag_2Sc и AgSc.

Соединения Ag_2Sc и AgSc плавятся конгруэнтно при температурах 1155 и 1230 °C, соответственно. Соединение Ag_4Sc обрузется по перитектической реакции из расплава и Ag_2Sc при температуре ~936 °C. В системе образуются три эвтектики: Ж ⇄ (Ag) + Ag_4Sc при температуре 926 °C и содержании ~12 % (ат.) [5,4 % (по массе)] Sc; Ж ⇄ Ag_2Sc + AgSc при 1130 °C и 40,0 % (ат.) [22 % (по массе)] Sc; Ж ⇄ AgSc + (Sc) при 920 °C и 80 % (ат.) [63 % (по массе)] Sc.

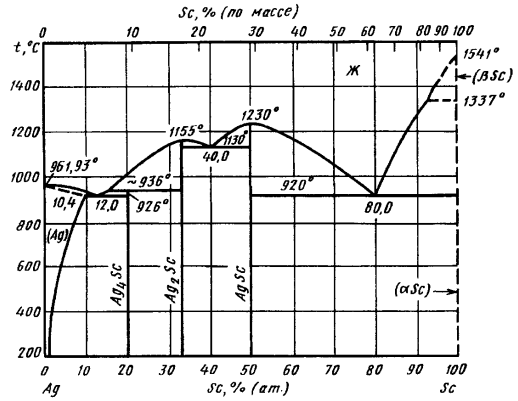


Рис. 49. Ag—Sc

Богатая Sc часть диаграммы состояния (более 95 % (ат.) Sc) в области ликвидуса представлена на рисунке штриховой линией.

Максимальная растворимость Sc в (Ag) 3,4—3,5 % (ат.) при температуре эвтектики 910 °C [4], тогда как по обобщенным данным [1] растворимость Sc в (Ag) достигает 10,4 % (ат.) при температуре эвтектики 926 °C. Информация о растворимости Ag в (Sc) и о влиянии добавок Ag на $\alpha \rightleftharpoons \beta$-превращение Sc отсутствует.

В работе [6] предсказана энтальпия растворения бесконечно разбавленного жидкого Ag в жидком Sc, равная 128 кДж/моль.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 27.

Таблица 27. Кристаллическая структура соединений системы Ag—Sc

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Ag_4Sc	$MoNi_4$	*tI*10, *I*4/*m*	0,6574	0,40686	[V-C]
Ag_2Sc	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,3524	0,8941	[V-C]
AgSc	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	0,3412	—	[7]

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.M.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. N 4. P. 375—377.
2. Gschneidner, Jr., K.A., McMasters O.D., Alexander D.G., Venteicher R.F.// Metall. Trans. 1970. V. 1. P. 1961—1971.
3. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A., Venteicher R.F.// Acta Crystallogr. 1970. Bd. 26. S. 1224—1227.
4. Reule H., Steeb S., Donolato C.// J. Less-Common Met. 1971. V. 24. P. 108—111.
5. Stapf J., Kiessler G., Gebhardt E.// J. Less-Common Met. 1975. V. 39. P. 219—225.
6. Miedema A.R., de Boer F.-R., Boom R.// Calphad. 1977. V. 1. P. 341—344.
7. Dwight A.E.// U.S. Atomic Energy Comm. ANL—6516. 1961. P. 259—260.

Т.П. Лобода, А.Л. Татаркина, К.Б. Поварова

Ag—Se. СЕРЕБРО—СЕЛЕН

Диаграмма состояния Ag—Se (рис. 50) в основных чертах была построена в работе [X] по данным, полученным еще в начале столетия. Впоследствии преимущественно уточнялась кристаллическая структура полиморфных модификаций единственного в системе соединения Ag_2Se [Э, Ш, 1, 2]. Соединение Ag_2Se плавится конгруэнтно при температуре 897±3 °C [X, З]. Полиморфное превращение $\alpha \rightleftharpoons \beta$ соединения Ag_2Se по данным работы [2] происходит с темпера-

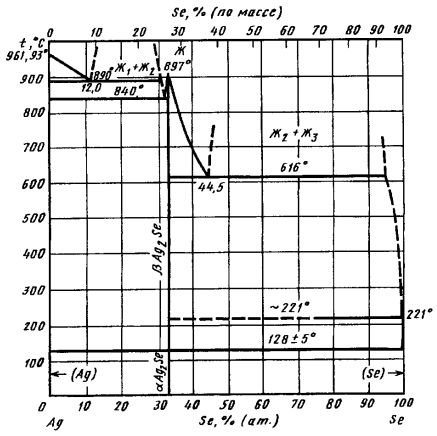


Рис. 50. Ag—Se

турным гистерезисом, переход α → β осуществляется при температуре 127—133 °С, а β → α при температуре 126—117 °С.

В системе существуют области расслоения в жидком состоянии при температурах 890 и 616 °С [X]. Для монотектических точек даны значения 12,0 % (ат.) [19 % (по массе)] Se и 44,5 % (ат.) [37,0 % (по массе)] Se. Эвтектическое превращение $Ж_2 \rightleftharpoons$ (Ag) + + βAg_2Se происходит при температуре 840 °С. Концентрация эвтектической точки принята вблизи ~32,0 % (ат.) Se, но точно не определена.

Растворимость Se в (Ag) при монотектической температуре 890 °С составляет 0,56 % (ат.), при температуре 400 °С — 0,04 % (ат.) [4].

Представленная в работе [5] обобщенная диаграмма состояния Ag—Se аналогична диаграмме состояния, приведенной в работе [X]. Отличие ее, в основном, состоит в том, что в части диаграммы Ag_2Se—Se при температуре выше 693 °С указана штриховой линией двухфазная область жидкость — газ.

Высокотемпературная (выше 133 °С) β-модификация Ag_2Se имеет ОЦК решетку [5, 6]. Относительно структуры низкотемпературной модификации αAg_2Se существуют различные мнения. Структура этой фазы указана как моноклинная [X], ромбическая [X, Э, Ш], тетрагональная [Э]. Параметры решетки, соответствующие различным сингониям соединения Ag_2Se и кристаллическая структура соединений приведена в табл. 28.

Таблица 28. Кристаллическая структура соединений системы Ag—Se

Соединение	Сингония	Параметры решетки, нм			Примечание
		a	*b*	*c*	
βAg_2Se (ВТ)	Кубическая	0,498	—	—	При температуре выше 133 °С [5, 6]
Ag_2Se (НТ)	Тетрагональная	0,498	—	0,467	При температуре ниже 133 °С [Э, 6]
	Более сложная тетрагональная	0,706	—	0,498	При температуре 65 °С [Э, 5, 6]
	Ромбическая	0,4344	0,7111	0,7790	При температуре ниже 133 °С [5, 7]
	"	0,432	0,705	0,782	[Ш, 5]

Соединение	Сингония	Параметры решетки, нм			Примечание
		a	*b*	*c*	
	"	0,550	0,435	0,357	[Ш]
$Ag_{16}Se_7^*$	"	0,8630	1,413	1,550	[Э, 7]

*Соединение выделено непосредственно из водных растворов при получении соединения Ag_2Se; на элементарную ячейку приходится четыре формульные единицы; соединение считается истинной низкотемпературной модификацией [7].

В работе [1] определены условия образования и устойчивости тетрагональной модификации фазы Ag_2Se. Данная фаза образуется при осаждении в вакууме и является промежуточной метастабильной формой; устойчивой модификацией Ag_2Se считается ромбическая [1].

Литература

1. De Ridder R., Amelinckx E.// Phys. Status. Solidi (a). 1973. V 18. N 1. P. 99—107.
2. Мамедов К.П., Гаджиев М.Ф., Нуриева З.Д., Сулейманов З.И.// Кристаллография. 1974. Т. 19, № 1. С. 174—175.
3. Masson D.R., O'Kane D.F.// International Conference on Semiconductor Physics, Prague. 1960. New York: Academic Press. Inc. 1961. P. 1026—1031.
4. Raub E., Röchel E.// Metallurgie. 1971. Bd. 25. N 1. S. 7—10.
5. Karakaya I., Thompson W.T.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 3. P. 266—271.
6. Boettcher A., Haase G., Treupel H.// Z. angew. Physik. 1955. Bd. 7. S. 478—487.
7. Conn J.B., Taylor R.C.// J. Electrochem. Soc. 1960. V. 107. P. 977—982.

К.Б. Поварова, Е.В. Лысова

Ag—Si. СЕРЕБРО—КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния Ag—Si исследована неоднократно [X, Э, Ш, M]. Это система простого эвтектического типа. На рис. 51 приведена обобщенная [2—7] в работе [1] диаграмма состояния. Эвтектика образуется при температуре 830 °С и содержании 11,3 % (ат.) Si [2]; 845 °С и ~11,15 % (ат.) [6]; 848 °С и 10,7 % (ат.) Si [8]. Максимальная растворимость Ag в (Si) ~ 4×10^{-4} % (ат.) при температуре 1350 °С [3]. В работе [9] методом измерения удельного электросопротивления было установлено, что растворимость Si в (Ag) при температурах менее 700 °С составляет ~0,002 % (по массе).

В работах [5, 7] сообщается об образовании в быстрозакаленных сплавах (скорость охлаждения 10^5 К/с) двух метастабильных фаз в богатой Ag части диаграммы состояния. Это фаза с ГПУ структурой

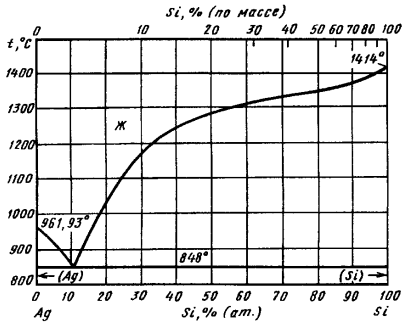


Рис. 51. Ag—Si

и параметрами решетки a = 0,2870 нм; c = 0,4528 нм в интервале концентраций 5—25 % (ат.) Si, которая разлагается при нагреве до 100 °C [5]; а также фаза Ag_2Si с ромбической структурой и параметрами решетки a = 0,556; b = 0,916; c = 0,849 нм при содержании ~30 % (ат.) Si, которая стабильна до более высоких температур [7].

В работах [10, 11] диаграмма состояния Ag—Si рассчитана с использованием различных термодинамических моделей.

Литература

1. Oleinsky R.W., Gokhali A.B., Abraschian G.A.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 6. P. 635—640.
2. Arrivant G.// Z. Anorg. All. Chem. 1908. V. 60. P. 436—440.
3. Boltaks B.I., Sye Shi-In H.// Sov. Solid State Phys. 1961. V. 2. P. 2383—2388.
4. Hager J.P.// Trans. AIME. 1963. V. 227. P. 1000—1002.
5. Luo H.L., Klement W., Antatharaman T.R.// Trans. Indian Inst. Met. 1965. V. 355. P. 214—218.
6. Mouron P., Vuillard G.// Comt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1969. V. 269. P. 595—598.
7. Zuryanarayana C.// Metall. Trans. 1974. V. 35. P. 347—352.
8. Predel B., Bankstahl H.// J. Less-Common Metals. 1975. V. 43. N 1/2. P. 191—203.
9. Борухин Л.М., Корягина М.В., Хаютин С.Г., Шпичинецкий Е.С.// Труды Государственного научно-исследовательского и проектного института сплавов и обработки цветных металлов. М.: Металлургия, 1974. № 41. С. 89—94.
10. Balakrishna S.S., Mallik A.K.// U.S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand., Spec. Publ. 1978. N 496/2. P. 1200—1219.
11. Saunders N.// Calphad. 1985. V. 4. N 4. P. 297—309.

Г.П. Жмурко, К.Б. Поварова

Ag—Sm. СЕРЕБРО—САМАРИЙ

Первый вариант диаграммы состояния системы Ag—Sm представлен в справочнике [Ш]. Результаты более позднего исследования [1] дают иной вариант диаграммы состояния. Подтверждено образование конгруэнтно плавящихся соединений Ag_3Sm и AgSm с температурами плавления 935 и 960 °C, соответственно. Найдено также соединение Ag_2Sm, образующееся по перитектической реакции между Ag_3Sm и расплавом при температуре 790 °C.

В системе обнаружено наличие трех эвтектических превращений: Ж ⇌ (Ag) + Ag_3Sm при 760 °C и 10 % (ат.) Sm; Ж ⇌ βAg_2Sm + AgSm при 775 °C и 37 % (ат.) Sm; Ж ⇌ AgSm + (αSm) при 675 °C и 82 % (ат.) Sm. Линия ликвидуса на участке между эвтектикой при 82 % (ат.) Sm и (Sm) показана штриховой линией. Данные о растворимости Ag в (Sm) отсутствуют.

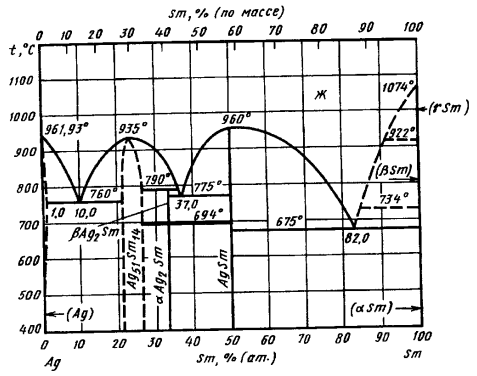


Рис. 52. Ag—Sm

В обзорной работе [2] представлен вариант диаграммы состояния Ag—Sm (рис. 52), построенной, в основном, по данным работы [1], а также по совокупности данных исследований [3—5]. При этом соединению, наиболее богатому Ag, приписан состав $Ag_{51}Sm_{14}$ [2] вместо Ag_3Sm согласно работе [1]. Область гомогенности соединения $Ag_{51}Sm_{14}$ расположена от 21,5 до 25,5 % (ат.) Sm [4]. Растворимость

Sm в (Ag) при эвтектической температуре составляет ~2 % (ат.) [1], 0,42 % (ат.) Sm [6], 0,72 % (ат.) [3]. В работе [2] предложено усредненное значение ~1 % (ат.) Sm. Растворимость Ag в (Sm) пренебрежимо мала.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 29.

В [7] измерена теплоемкость аморфного сплава состава $Ag_{79}Sm_{21}$.

Таблица 29. Кристаллическая структура соединений системы Ag—Sm

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*c*	
$Ag_{51}Sm_{14}$	$Ag_{51}Gd_{14}$	*hP*68, *P*6/*m*	1,2644	0,9229	В области богатых Sm сплавов около 25,5 % (ат.) Sm [4]
			1,2750 (3)	0,9381 (2)	В области богатых Ag сплавов около 21,5 % (ат.) Sm [1]
βAg_2Sm (BT)	Ag_3Pu*	—, $P6_3$	1,271	0,9430	[1]
αAg_2Sm (HT)**	—	—	1,59	2,97	[7]
AgSm	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	0,3676 (3)	—	[4]

*С дефицитом по Ag [1].
**Тетрагональная сингония [7].

Литература

1. Stapf I., Kiessler G., Jehn H., et al.// J. Less-Common Met. 1980. V. 71. P. 19—27.
2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 2. P. 142—143.
3. Gebhardt E., von Erdberg M., Luty V.// J. Nucl. Mater. 1964. V. 10. P. 303—305.
4. Steeb S., Godel D.// Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. S. 612—615.
5. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A., Venteicher R.F.// Acta Crystallogr. 1970. Bd. 26. S. 1224—1229.
6. Gschneidner, Jr., K.A., McMasters O.D., Alexander D.G., Venteicher R.F.// Metall. Trans. 1970. V. 1. P. 1961—1971.
7. Iandelli A., Palenzona A.// J. Less-Common Met. 1968. V. 15. P. 273—284.

Т.П. Лобода, А.Л. Татаркина

Ag—Sn. СЕРЕБРО—ОЛОВО

Данные о взаимодействии Ag и Sn приведены в работах [Х, Э, Ш]. Обобщенная диаграмма состояния (рис. 53) построена в обзорной работе [1] на основании данных о температурах ликвидуса и солидуса [2—7].

В системе существуют твердые растворы на основе компонентов (Ag) и (Sn) и два соединения ζ и ε.

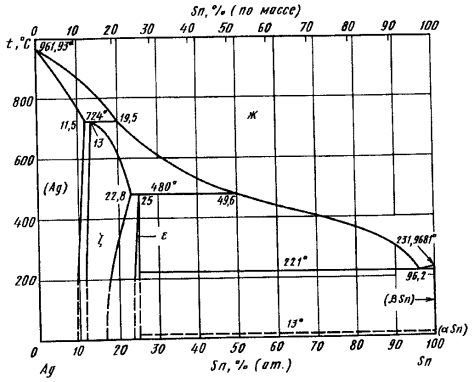


Рис. 53. Ag—Sn

Фаза ε образуется по перитектической реакции Ж + ζ ⇌ ε при температуре 724 °С и содержании 13 % (ат.), интервал гомогенности ~12,2—22,5 % (ат.) Sn при температуре 500 °С; максимальное содержание Sn в фазе ζ — 22,8 % (ат.) при температуре 480 °С.

Фаза ε образуется по перитектической реакции Ж + ζ ⇌ ε при температуре 480 °С и содержании ~25 % (ат.) Sn, область гомогенности соответствует 23,7—25 % (ат.) Sn [4].

Эвтектика ε + (Sn) образуется при температуре 221 °С и содержит 96,2 % (ат.) Sn [3, 4].

Растворимость Sn в (Ag) изменяется от 11,5 % (ат.) при температуре 724°С (температуре перитектики) до ~10,7; 10,3 и 9,9 % (ат.) при температурах 500, 400 и 300 °С, соответственно [4—8]. Быстрой закалкой может быть получен пересыщенный твердый раствор (Ag) с 13 % (ат.) Sn [8]. Растворимость Ag в (βSn) не превышает 0,09 % (ат.) [4, 9]. Температура полиморфного (аллотропического) превра-

щения αSn ⇌ βSn с увеличением содержания Ag в сплаве не меняется и остается равной 13 °C [10].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 30.

В работе [7] приведены термодинамические свойства сплава.

Таблица 30. Кристаллическая структура соединений системы Ag—Sn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
ζ	Mg	*hP*2, $P6_3/mmc$	0,29436	—	0,47845	[II, 1]
ε	βCu_3Ti	*oC*4, *Pmmn*	0,59682	0,47802	0,51843	[11]

Литература

1. Karakaya I., Thompson W.T.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 4. P. 340—347.
2. Heycock C.T., Neville F.H.// Philos. Trans. Roy. Soc. London A. 1897. V. 189. P. 25—69.
3. Petrenko G.J.// Z. Anorg. All Chem. 1907. V. 53. P. 200—211.
4. Murphy A.J.// J. Inst. Met. 1926. V. 35. P. 107—129.
5. Hume-Rothery W., Reynolds P.W.// Proc. Roy. Soc. (London) A. 1937. V. 160. P. 282—303.
6. Owen A.E., Roberts E.W.// Philos. Mag. 1939. V. 27. P. 294—327.
7. Уманский М.М.// Журнал физической химии. 1940. Т. 14. С. 846—849.
8. Zhou X., Jin J., Ning Y., Zhao Z.// Acta Metall. Sin. (China). 1982. V. 18. P. 534—539.
9. Vnuk F., Ainsley M.H., Smith R.W.// J. Mater. Sci. 1981. V. 16. P. 1171—1176.
10. McAlister., Kahau D.J.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. P. 410—414.
11. Fairhust C.W., Cohen J.B.// Acta Crystallogr. B. 1972. V. 28. P. 371—378.

К.Б. Поварова

Ag—Sr. СЕРЕБРО—СТРОНЦИЙ

Диаграмма состояния этой системы приведена на рис. 54 по данным исследований [X, 1—3] с учетом обобщения, сделанного в работе [4].

В системе Ag—Sr образуются твердые растворы на основе исходных компонентов (Ag) и (Sr) и пять соединений. Соединения Ag_5Sr, Ag_2Sr, AgSr и Ag_2Sr_3 плавятся конгруэнтно при температурах 783, 760, ~680 и 665 °C, соответственно, Ag_4Sr образуется по перитектической реакции при температуре 713 °C из расплава и Ag_5Sr. Согласно работе [2] ширина области гомогенности Ag_5Sr составляет 1,4 % (ат.). В этой системе имеется пять эвтектических превращений: между (Ag) и Ag_5Sr при содержании 10,8 % (ат.) Sr и температуре 747 °C; между Ag_4Sr и Ag_2Sr при 27 % (ат.) Sr и 686 °C; между

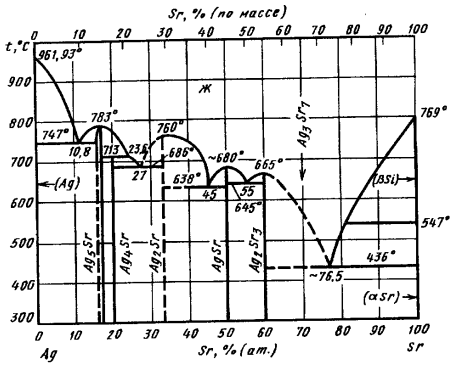


Рис. 54. Ag—Sr

Ag_2Sr и AgSr при 45 % (ат.) Sr и 638 °C; между AgSr и Ag_2Sr_3 при 55 % (ат.) Sr и 645 °C; между Ag_2Sr_3 и (Sr) при ~76,5 % (ат.) Sr и 436 °C.

Кристаллическая структура соединений системы Ag—Sr приведена в табл. 31.

Таблица 31. Кристаллическая структура соединений системы Ag—Sr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ag_5Sr	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5644	—	0,4631	[2]
Ag_2Sr	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,481	0,771	0,826	[5]
AgSr	FeB	*oP*8, *Pnma*	1,6558	0,4788	0,6385	[3, 6]
Ag_2Sr_3	Er_3Ni_2	*hR*15, $R\bar{3}$	0,9962	—	1,861	[7]
Ag_3Sr_7	Fe_3Th_7	*hP*20, $P6_3mc$	1,138	—	0,7277	[7]

Литература

1. Weibke F.// Z. Anorg. All. Chem. 1930. Bd. 193. N 2. S. 297—310.
2. Heumann T., Harmsen N.// Z. Metallkunde. 1970. Bd. 61. N 12. S. 906—908.
3. Bruzzone G., Merlo F.// J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.

4. Baren M.R.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 2. P. 117—120.
5. Koster V.W., Meixner J.// Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. S. 695—703.
6. Merlo F., Fornasini M.L.// Acta Crystallogr. B. 1981. V. 37. P. 500—503.
7. Merlo F., Fornasini M.L.// Rev. Chimie Mineraie. 1984. V. 21. P. 273—278.

Л.Л. Зусман, Л.Б. Поварова

Ag—Ta. СЕРЕБРО—ТАНТАЛ

В работе [1] сообщается, что компоненты незначительно взаимно растворимы в твердом состоянии и ограниченно растворимы в жидком состоянии. Предполагается, что нонвариантное превращение между Ж, (Ag) и (Ta) со стороны Ag носит перитектический характер [X, Ш].

Литература

1. Kieffer R., Nowotny H.// Metall. 1963. Bd. 17. S. 669—677.

К.Б. Поварова

Ag—Tb. СЕРЕБРО—ТЕРБИЙ

Сплавы системы Ag—Tb исследовали в работах [1—5], результаты которых были положены в основу обобщенного варианта диаграммы состояния (рис. 55), приведенного в работе [6] и наиболее близкого к варианту диаграммы, предложенного в работе [5]. В системе образуются твердые растворы на основе компонентов (Ag) и (Tb) и три интерметаллических соединения $Ag_{51}Tb_{14}$, Ag_2Tb и AgTb, плавящихся конгруэнтно при температурах 985, 915 и 1145 °С, соответственно. Соединение $Ag_{51}Tb_{14}$ имеет область гомогенности, которая лежит в

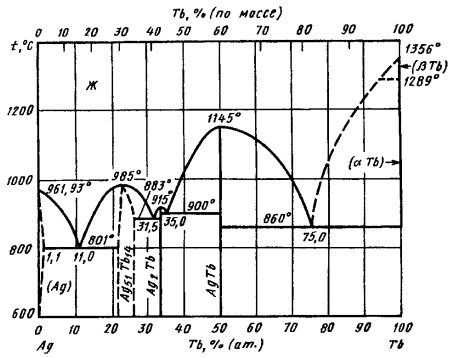


Рис. 55. Ag—Tb

пределах 21,5—25,5 % (ат.) Tb. В системе протекают четыре эвтектические реакции: Ж ⇄ (Ag) + $Ag_{51}Tb_{14}$ при температуре 801 °С [3] или 805 °С [5] и содержании 11,0 % (ат.) Tb; Ж ⇄ $Ag_{51}Tb_{14}$ + Ag_2Tb при 885 °С и 31,5 % (ат.) Tb; Ж ⇄ Ag_2Tb + Ag Tb при 900 °С и 35,0 % (ат.) Tb; Ж ⇄ AgTb + (αTb) при 860 °С и 75,0 % (ат.) Tb.

Максимальная растворимость Tb в (Ag) составляет 1,12 % (ат.); растворимость Ag в (Tb) пренебрежимо мала и, по-видимому, не влияет на температуру полиморфного превращения Tb [6].

Кристаллическая структура соединений системы приведена в табл 32.

Изучены магнитные свойства аморфного сплава $Ag_{48}Tb_{52}$ [9].

Таблица 32. Кристаллическая структура соединений системы Ag—Tb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*c*	
$Ag_{51}Tb_{14}$	$Ag_{51}Gd_{14}$	*hP*68, *P*6/*m*	1,2654	0,9291	В области богатых Tb сплавов около 25,5 % (ат.) Tb [1]
			1,2650 (5)	0,9280 (3)	В области богатых Ag сплавов около 21,5 % (ат.) Tb [4]
Ag_2Tb	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,3711 (2)	0,9253 (4)	[7, 8]
AgTb	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	0,3625 (1)	—	[7]

Литература

1. Donolato C., Steeb S.// J. Less-Common Met. 1969. V. 18. P. 442—443.
2. Steeb S., Godel D., Lonz C.// J. Less-Common Met. 1968. V. 15. P. 137—141.
3. Gschneidner, Jr., K.A., McMasters O.D., Alexander D.G., Venteicher R.F.// Metall Trans. 1970. V. 1. P. 1961—1971.
4. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A., Venteicher R.F.// Acta Crystallogr. 1970. V. 26. P. 1224—1229.
5. Delfino S., Saccone A., Borsese A., Ferro R.// Z. Metallkunde. 1976. Bd. 67. N 6. S. 392—394.
6. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 2. P. 144—145.
7. Dwight A.E., Downey J.W., Conner R.A.// Acta Crystallogr. 1967. V. 22. N 5. P. 745—747.
8. Iandelli A., Palensona A.// J. Less-Common Met. 1968. V. 15. P. 273—284.
9. Boucher B.// Phys. Status Solidi (a). 1977. V. 40. P. 197—199.

Т.П. Лобода, А.Л. Татаркина

Ag—Te. СЕРЕБРО—ТЕЛЛУР

В работе [1] приведен достаточно полный обзор исследований [X, 2, 3] диаграммы состояния Ag—Te. Построенная в работе [1] диаграмма с небольшими дополнениями представлена на рис. 56. Она характеризуется образованием нескольких соединений.

Соединение Ag_2Te образуется непосредственно из расплава при температуре 959 °C. Соединения $Ag_{1,88}Te$ и Ag_5Te_3 образуются перитектически при температурах 465 и 460 °C. Соединение AgTe образуется по перитектоидной реакции при 210 °C. Соединение Ag_2Te в интервале температур между комнатной температурой и температурой плавления претерпевает два полиморфных превращения. По данным работы [4] низкотемпературная модификация

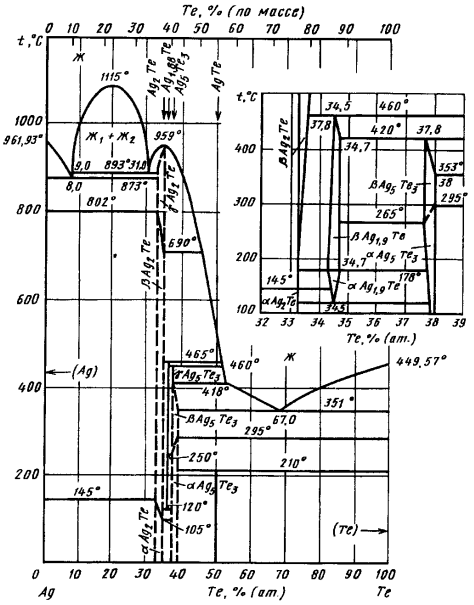


Рис. 56. Ag—Te

αAg_2Te имеет моноклинную решетку и устойчива при комнатной температуре. Однако в ранних работах приводятся данные и об ромбической элементарной ячейке низкотемпературной модификации αAg_2Te [X]. Отклонение от стехиометрического состава снижает температуру перехода $\alpha Ag_2Te \rightarrow \beta Ag_2Te$ от 145 °C в части системы со стороны Ag до 105 °C в части системы со стороны Te. В этом интервале температур происходит перестройка атомов элементарной ячейки из моноклинной в гранецентрированную кубическую. Температура фазового перехода βAg_2Te в γAg_2Te также зависит от стехиометрического состава соединения и изменяется от 802 °C для сплавов, содержащих избыток атомов Ag, до 690 °C для сплавов с избытком Te.

Изменение температур фазовых переходов в зависимости от отклонения от стехиометрического состава указывает на существование некоторой области гомогенности на основе Ag_2Te.

Соединение $Ag_{1,88}Te$ существует в интервале концентраций 34,4—34,8 % (ат.) Te между температурами 120 и 465 °C. При температуре 465 °C происходит инконгруэнтное плавление соединения $Ag_{1,88}Te$ с образованием βAg_2Te и жидкости, при температуре 120 °C — разложение $Ag_{1,88}Te$ на βAg_2Te и αAg_5Te_3.

Соединение Ag_5Te_3 образуется по перитектической реакции между $Ag_{1,88}Te$ и жидкостью при температуре около 460 °C. Этой фазе, кроме формулы Ag_5Te_3, приписывают еще формулы Ag_3Te_2, $Ag_{12}Te_7$ и Ag_7Te_4 [X]. Однако в работе [5] указывается, что только состав Ag_5Te_3 был получен однофазным и поэтому принимается эта формула.

Было предположено существование некоторой области гомогенности, описываемой общей формулой $Ag_{5-x}Te_3$, где x изменяется от 0 до 0,2 или равно 0,5 [1].

Соединение Ag_5Te_3 существует в трех модификациях. Переход αAg_5Te_3 в βAg_5Te_3 происходит при температуре 250 °C при избытке атомов Ag по сравнению со стехиометрическим составом и при температуре 295 °C при избытке атомов Te [3, 6]. Переход βAg_5Te_3 в γAg_5Te_3 осуществляется при температуре 417—419 °C.

Монотеллурид Ag AgTe не был синтезирован из элементов. Однако он встречается в природе в виде минерала эмприссита, который устойчив при температуре ниже 210 °C [6]. Для соединения AgTe указывается также температура разложения 215 °C [Ш].

Соединение γAg_2Te с Ag образует эвтектику, содержащую 8,0 % (ат.) Te и плавящуюся при 873 °C. Эвтектика, богатая Te, имеет состав 67,0 % (ат.) Te, 33,0 % (ат.) Ag и температуру плавления 351 °C [X]. Со стороны, богатой Ag, обнаружена область несмешиваемости в жидком состоянии в пределах 9,0—31,0 % (ат.) Te при

температуре монотектики 893 °С. Критическая температура смеси двух жидкостей 1115 °С [7].

В системе имеет место некоторая растворимость Te в твердом состоянии, которая, согласно результатам измерения удельного электросопротивления [8] при некоторых температурах составляет:

Температура, °С	400	500	600	700	820
Растворимость Te, % (ат.)	0,07	0,19	0,41	0,65	0,87

В работе [9] приведена обобщенная диаграмма состояния Ag—Te. Она отличается от рассматриваемой обобщенной диаграммы [1] в области, прилегающей к стороне богатой Te, где при температуре выше 940 °С указана фазовая область (Ж + Г). Кроме того, имеются различия в количестве и температурах полиморфных превращений соединений $Ag_{1,88}Te$ [1] либо $Ag_{1,9}Te$ [9] и Ag_5Te_3 (вставка к рис. 56). Если по данным работы [1] для соединения Ag_5Te_3 существуют полиморфные превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в интервале температур 250—295 °С и $\beta \rightleftharpoons \gamma$ в интервале температур 417—419 °С, то в работе [9] упоминается только о превращении $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в интервале температур 265—295 °С. Приведенные в работе [1] температуры превращения $\beta \rightleftharpoons \gamma$ — 417—419 °С авторы работы [9] склонны отнести к температуре 420 °С перитектической реакции Ж + $\beta Ag_{1,9}Te \rightleftharpoons \beta Ag_5Te_3$, хотя в работе [1] для перитектической реакции образования соединения Ag_5Te_3 дается температура 460 °С.

Кристаллическая структура соединений приведена а табл. 33.

Таблица 33. Кристаллическая структура соединений системы Ag—Te

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
αAg_2Te	Ag_2Te	*mP*12, $P2_1/c$	0,809	0,448	0,896	[П]
βAg_2Te	—	*cF*12	0,6585	—	—	При температуре 250 °С [П]
γAg_2Te*	—	—	0,529	—	—	При температуре ~825 °С [П]
αAg_5Te_3	—	*hP*55, *P*6/*mmm*	1,338	—	0,845	[П]
AgTe	—	*oP*32, *Pmnm*	0,890	2,007	0,462	[П]

*Кубическая сингония (ОЦК) [П, Ш].

Литература

1. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе/ Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая и др. М.: Наука, 1975. 220 с.
2. Frueh A.J.// Am. Mineral. 1961. V. 46. N 5. P. 655—658.
3. Veale C.R.// J. Less-Common Met. 1966. V 11. N 1. P. 50—63.
4. Frueh A.J.// Z. Krist. 1959. Bd. 112. S. 44—52.
5. Thompson R.M., Peacock M.A., Rowland J.F., Berry L.G.// Am. Mineral. 1951. V. 36. P. 458—470.
6. Honea R.M.// Am. Mineral. 1964. V. 49. P. 325—338.
7. Wobst M.// Scr. Metall. 1971. V. 5. N 7. P. 583—585.
8. Raub E., Röschel E.// Metall. 1971. Bd. 25. N 1. S. 7—10.
9. Karakaya I., Thompson W.T.// J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 1. P. 56—63.

Л.Л. Рохлин, Е.В. Лысова

Ag—Th. СЕРЕБРО—ТОРИЙ

Часть диаграммы состояния Ag—Th построена в работе [1] и представлена в справочнике [X]. Однако при исследовании использовали недостаточно чистые металлы, а при содержании Th более 40,0 % (ат.) сплавы также загрязнялись материалом тигля и оксидом Th. Исследования были проведены, главным образом, методом термического анализа. В области составов от 0 до 40,0 % (ат.) Th установлено [1] существование двух интерметаллических соединений Ag_3Th, Ag_5Th_3 с температурами плавления 1120 и 1035 °С, соответственно, и двух эвтектических реакций: Ж ⇌ (Ag) + Ag_3Th при температуре 894 °С и содержании ~7,5 % (ат.) Th и Ж ⇌ Ag_3Th + Ag_5Th_3 при температуре 1023 °С и содержании Th ~ 35,0 % (ат.). Позднее в

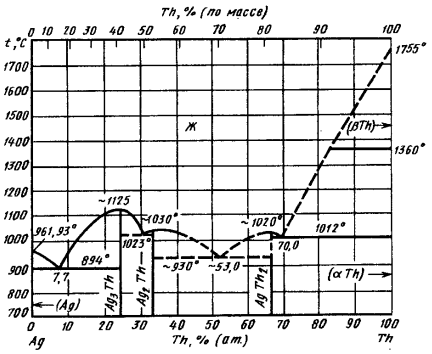


Рис. 57. Ag—Th

работе [2] методом рентгеновского анализа и измерения плотности было показано, что соединение Ag_5Th_3 в действительности представляет собой соединение Ag_2Th.

Строение системы Ag—Th в области, богатой Th, определено в работе [3], в которой использовали более чистый йодистый Th. Богатое Th соединение имеет состав $AgTh_2$ и вступает в эвтектическое взаимодействие с твердым раствором на основе Th при температуре 1012 °С и содержании Th ~ 70,0 % (ат.). Температура плавления соединения $AgTh_2$ не могла быть точно определена из-за его высокой реактивности.

Обобщенная авторами работы [4] диаграмма состояния, приведенная на рис. 57, основана на данных упомянутых работ [1—3]. Температура плавления конгруэнтно плавящихся соединений Ag_3Th, Ag_2Th и $AgTh_2$ составляет около 1125, 1030 и 1020 °С, соответственно, а состав эвтектической точки между Ag и Ag_3Th отвечает 7,7 % (ат.) Th. Максимальная растворимость Th в (Ag) при эвтектической температуре 894 °С составляет 0,09 % (ат.) [1, 4], а Ag в (Th) значительно меньше, чем 2,0 % (ат.) при 1000 °С [3].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 34.

Таблица 34. Кристаллическая структура соединений системы Ag—Th

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Ag_2Th	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmn*	0,4837 (2)	0,3353 (2)	[2, 4]
$AgTh_2$	Al_2Cu	*tI*12, *I*4*mcm*	0,751 (10)	0,584 (1)	[4, 5]

Литература

1. Raub E., Engel M.// Z. Electrochemie. 1943. Bd. 49. S. 487—489.
2. Brown A.// Acta Crystallogr. 1961. V. 14. P. 860—865.
3. Thompson J.P.// J. Nucl. Mater. 1965. V. 15. N 2. P. 88—91.
4. Baren M.R.// J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 3. P. 321—323.
5. Murray J.R.// J. Inst. Met. 1955. V. 48. P. 91—95.

Г.П. Жмурко, К.Б. Поварова

Ag—Ti. СЕРЕБРО—ТИТАН

Диаграмма состояния Ag—Ti исследовалась рядом авторов [X, Э, Ш]. В работе [M] приведен обобщенный вариант фазовой диаграммы (рис. 58), построенный по работам [1—5].

В системе надежно идентифицировано образование твердых растворов на основе исходных компонентов (Ag), (αTi), (βTi) и двух соединений AgTi и Ag_2Ti, образующихся по перитектическим реак-

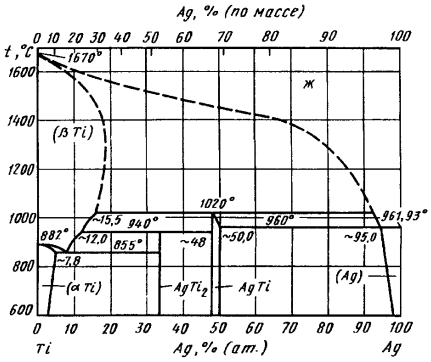


Рис. 58. Ag—Ti

циям. Соединение AgTi образуется при температуре 1020±5 °С и содержанием Ag ~ 48 % (ат.) из расплава с ≤94,0 % (ат.) Ag [1, 4] и (βTi) с ~15,5 % (ат.) Ag. Соединение AgTi имеет область гомогенности ~48,0—~50 % (ат.) или ~65,0—~67 (по массе) Ag при 940—960 °С. Соединение $AgTi_2$ образуется по перитектоидной реакции из (βTi), содержащего ~12,0 % (ат.) Ag и AgTi с ~48,0 % (ат.) Ag при температуре 940 °С.

Эвтектоидное превращение (βTi) ⇄ (αTi) + $AgTi_2$ имеет место при температуре 855 °С и содержании Ag ~ 7,7 % (ат.) [5].

Со стороны Ag имеет место эвтектическое превращение при температуре 960 °С. Эвтектика содержит ~95,0 % (ат.) Ag.

Растворимость Ag в (βTi) составляет 16,3 % (ат.) Ag [1] или 15,0 % (ат.) [3] при температуре 1020 °С, ~12,0 % (ат.) при температуре 940 °С. Растворимость Ti в (Ag) оценена как ~5,0 % (ат.).

Кристаллическая структура $AgTi_2$ тетрагональная типа $MoSi_2$ (символ Пирсона *tI*6, пр. гр. *I*4/*mmm*) с параметрами решетки *a* = = 0,295, *c* = 1,185 нм [6]; AgTi имеет тетрагональную структуру типа γTiCu (символ Пирсона *tP*4, пр. гр. *P*4/*nmm*) с параметрами решетки *a* = 0,290, *c* = 0,814 нм [6].

В ранних работах [X] предполагалось образование соединения $AgTi_3$ с упорядоченной ГЦ тетрагональной структурой типа $AuCu_3$ (символ Пирсона *cP*4, пр. гр. $Pm\bar{3}m$) и параметрами решетки *a* = = 0,4187, *c* = 0,3950 нм [2], существование которой не было подтверждено более поздними исследованиями.

Литература

1. Adenstadt H.K., Freeman W.// WADC Tech. Rept. 1953. Part 1. P. 53—109.
2. Worner H.W.// J. Inst. Met. 1953. V. 82. P. 222—226.
3. McQuillan M.K.// J. Inst. Met. 1960. V. 88. P. 235—239.
4. Еременко В.Н., Буянов Ю.И., Панашенко Н.М.// Порошковая металлургия. 1969. № 7. С. 55—59.
5. Plichta M.R., Aaronson H.I.// Acta Metall. 1978. V. 26. P. 1293—1305.
6. Schubert K., Meissner H.G., Rossteutscher W.// Naturwissenschaften. 1964. Bd. 51. S. 507.

К.Б. Поварова

Ag—Tl. СЕРЕБРО—ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Ag—Tl простого эвтектического типа [X]. Результаты различных исследований проанализированы в работе [1].

Эвтектика Ж ⇄ (Ag) + (βTl) образуется при температуре 291 °С и содержании 97,4 % (ат.) Tl [2] либо при 291 °С и 97,2 % (ат.) Tl [3], либо при 287 °С и 94,75 % (ат.) Tl [4].

Для обобщенной диаграммы состояния принята эвтектическая температура 291 °С [1], а концентрация эвтектической точки — 97,4 % (ат.) Tl (рис. 59).

Растворимость Ag в (Tl) незначительна; растворимость Tl в (Ag) ~5,1 % (ат.) при эвтектической температуре [5] и ~7,5 % (ат.) (максимальная величина) при температуре 500—600 °С [3]. В работе

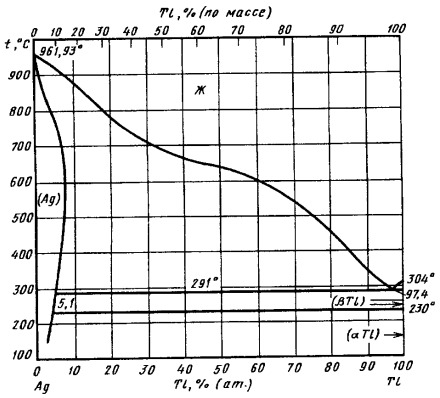


Рис. 59. Ag—Tl

[5] сообщается, что максимальная растворимость Tl составляет 7,8 % (ат.) при температуре 550 °С.

В работе [4] исследовали сплавы системы Ag—Tl, охлажденные со скоростью 10^5—10^6 °С/с. Максимальная растворимость Tl в (Ag) для быстрозакаленных сплавов составляет 9,5 % (ат.) [4].

Термодинамические свойства сплавов системы Ag—Tl изучены в работах [2, 6, 7].

Литература

1. Baren M.P.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 6. P. 641—643.
2. Kleppa O.J.// J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 446—452.
3. Raub E.// Z. Metallkunde. 1949. Bd. 40. S. 432.
4. Zanicchi G., Contardi V., Marazza R., Ferro R.// J. Less-Common Met. 1983. V. 95. N 2. P. L1—L2.
5. Глазов В.М., Павлова Л.М.// Изв. АН СССР. Металлы. 1982. № 5. С. 175—177.
6. Kameda K., Yoshida Y., Sakairi S.// Nippon Kinzoku Gakkai Shi. 1983. V. 47. N 5. P. 406—412.
7. Castanet R., Clair Y., Golbert M., Lafitte M.// Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 1970. V. 7. P. 51—60.

К.Б. Поварова

Ag—Tm. СЕРЕБРО—ТУЛИЙ

В литературе отсутствует полное описание фазовой диаграммы системы Ag—Tm. В обзорной работе [1] систематизированы сведения о характере взаимодействия этих металлов и представлена диаграмма состояния в области, богатой Ag (рис. 60). В системе образуется твердый раствор Tm в (Ag) и соединения: $Ag_{51}Tm_{14}$ либо Ag_3Tm, а

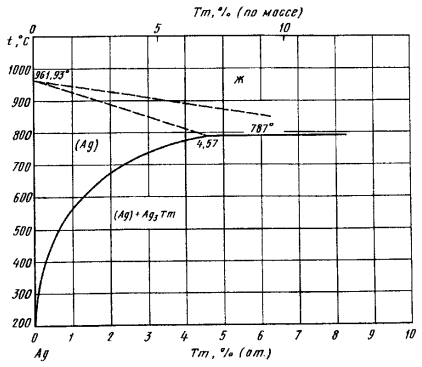


Рис. 60. Ag—Tm

также Ag_2Tm и AgTm. В работе [2] считается, что фаза, богатая Ag, имеет формулу $Ag_{51}Tm_{14}$ [21,5 % (ат.) Tm].

В работе [3] показано, что богатая Ag фаза в системе Ag—Tm имеет состав Ag_3Tm и может существовать в двух модификациях. Соединение Ag_3Tm с кубической структурой типа $AuCu_3$, по-видимому, может являться высокотемпературной модификацией, поскольку имеет более высокую симметрию, чем вторая, ромбическая модификация соединения Ag_3Tm с решеткой типа $TiCu_3$. Такое расхождение может быть объяснено различной чистотой металлов, использованных в работах [2, 3].

Температуры плавления соединений и эвтектик между ними находятся в интервале температур 800—1000 °C [4].

Растворимость Tm в (Ag) в интервале температур 300—787 °C определена в работе [5] (см. рис. 60). Максимальная растворимость при эвтектической температуре 787 °C составляет 4,57 % (ат.) Tm.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 35.

Таблица 35. **Кристаллическая структура соединений системы Ag—Tm**

Сведения	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$Ag_{51}Tm_{14}$	$Ag_{51}Gd_{14}$	*hP*68, *P*6/*m*	1,2578	—	0,922	[2]
Ag_3Tm (BT)	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,42117	—	—	[3]
Ag_3Tm (HT)	$TiCu_3$	*oP*8, *Pmmn*	0,6075	0,4948	0,5163	[3]
Ag_2Tm	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,3651 (1)	—	0,9139	[6]
AgTm	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3563	—	—	[7]

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 2. P. 146—147.
2. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A., Venteicher R.F.// Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26. P. 1224—1227.
3. Donolato C., Steeb S.// J. Less-Common Met. 1969. V. 18. P. 422—425.
4. Chao C.C., Luo H.L., Duwer P.// J. Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 1971—1973.
5. Gschneidner, Jr., K.A., McMasters O.D., Alexander D.G., Venteicher R.F.// Metall. Trans. 1970. V. 1. P. 1961—1971.
6. Iandelli A., Palenzona A.// J. Less-Common Met. 1968. V. 15. P. 273—284.
7. Dwight A.E., Downey J.W., Conner R.A.// Acta Crystallogr. 1967. V. 22. P. 745—748.

Т.П. Лобода, А.Л. Татаркина, К.Б. Поварова

Ag—U. СЕРЕБРО—УРАН

Сведения о системе Ag—U имеются в справочниках [X, Э, M] и обзорной работе [1], в которой приведены данные исследований [2, 3]. Согласно работе [2] в системе Ag—U наблюдается ограниченная растворимость компонентов друг в друге как в жидком, так и в твердом состоянии, интерметаллиды отсутствуют. Расслоение расплава отмечено при температуре выше температуры монотектики ~1132 °C в интервале концентраций 2,6—99,5 % (ат.) [5,3—99,77 % (по массе)] U [2]. Положение монотектической точки указывается в работе [Э]. Оно соответствует 99,89 % (ат.) [99,95 % (по массе)] U или ~99,38 % (ат.) [99,72 % (по массе)] U, что хорошо согласуется с данными работы [2] — 99,5 % (ат.) U.

Эвтектическое превращение $Ж_1 \rightleftharpoons$ (Ag) + (γU) имеет место при температуре 950 °C и содержании 2,3 % (ат.) U [2] или 0,23 % (ат.) U [4]. Последнее ее значение, по-видимому, является заниженным.

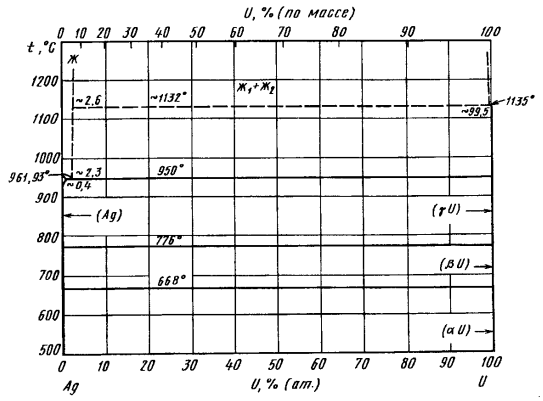


Рис. 61. Ag—U

Растворимость U в жидком Ag по данным работы [3] при температуре 1133 °C равна 2 % (ат.) [4 % (по массе)] U, а по данным работы [4] при температуре монотектики 1150 °C, которая превышает температуру плавления U, равную 1135 °C, составляет 0,46 % (ат.) [1,0 % (по массе)] U.

Растворимость U в (Ag) низка, выше 0,045, но ниже 0,182 % (ат.) U при комнатной температуре и мало меняется в интервале температур 25—950 °С [2].

Растворимость Ag в (U) составляет 0,07 % (ат.) [0,03 (по массе)] Ag при температуре 1133 °С [3].

Обобщенная диаграмма состояния (рис. 61) построена в работе [1] с учетом указанных данных. Однако значение предельной растворимости U в (Ag) при эвтектической температуре, равное 0,4 % (ат.) U, отличается от данных работы [2], соответствующих значению растворимости ~0,2 % (ат.) U.

В связи с тем, что растворимость Ag в (U) незначительна, температуры полиморфных превращений в твердых растворах (γU) ⇄ (βU) и (βU) ⇄ (αU) определены равными температурам полиморфного превращения для нелегированного U соответственно 762 и 653 °С [2] или, с поправкой на уточненные температуры плавления компонентов, 776 и 668 °С соответственно [1].

Литература

1. Baren M.R.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 6. P. 644—645.
2. Buzzard R.W., Fickle D.P., Park J.J.// J. Res. Natl. Bur. Standards. 1954. V. 52. N 3. P. 149—152.
3. Voight A.F.// Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy. 1955. V. 9. P. 591—595.
4. Ferro R.// Gazz. chim. ital. 1955. V. 85. P. 888—889.

К.Б. Поварова

Ag—V. СЕРЕБРО—ВАНАДИЙ

На основании исследований сделано предположение, что Ag и V не растворяются друг в друге и не образуют соединений [X, 1].

Литература

1. Giebelhausen H.// Z. Anorg. All. Chem. 1915. Bd. 91. S. 256—257.

Г.П. Жмурко, Е.М. Соколовская

Ag—W. СЕРЕБРО—ВОЛЬФРАМ

Металлы нерастворимы друг в друге как в жидком, так и твердом состоянии [X, Ш, 1].

Литература

1. Kieffer R., Nowotny H.// Metall. 1963. Bd. 17. S. 668—677.

К.Б. Поварова

Ag—Y. СЕРЕБРО—ИТТРИЙ

На рис. 62 приведена обобщенная авторами работы [1] фазовая диаграмма системы Ag—Y, где основополагающими являются данные работ [2—4]. В системе Ag—Y образуются три интерметаллических соединения, плавящихся конгруэнтно. Богатая Ag фаза, содержащая 22,6 % (ат.) Y, плавится при 940 °С; она была обозначена авторами работы [2] как Ag_xY. В работах [3, 4] соединению Ag_xY приписана формула $Ag_{51}Y_{14}$. Два других соединения идентифицированы как Ag_2Y (температура плавления 960 °С) и AgY (температура плавления 1160 °С) [2].

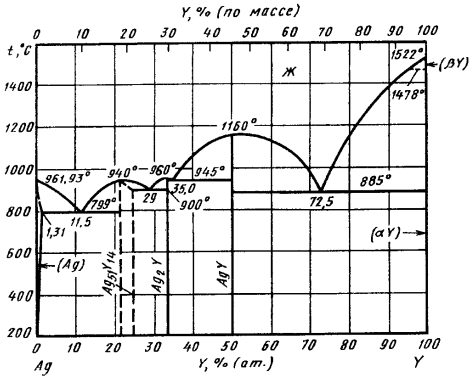


Рис. 62. Ag—Y

В работе [5] на основании рентгеновских исследований сплавов Ag с РЗМ имеется указание на образование соединения Ag_3Y, которое не учтено авторами работы [1]. В системе протекают четыре эвтектических превращения: Ж ⇄ (Ag) + $Ag_{51}Y_{14}$ при температуре 775 °С [2] или 799 °С [1] и содержании 11,5 % (ат.) Y, Ж ⇄ $Ag_{51}Y_{14}$ + Ag_2Y при 900 °С и 29,0 % (ат.) Y, Ж ⇄ Ag_2Y + AgY при 945 °С и 35,0 % (ат.) Y и Ж ⇄ AgY + (αY) при 885 °С и 72,5 % (ат.) Y [1].

Растворимость Y в (Ag) менее 1 % (ат.) Y при эвтектической температуре [2] или 1,31 % (ат.) Y [3], растворимость Ag в (Y) отсутствует.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 36.

Таблица 36. **Кристаллическая структура соединений системы Ag—Y**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$Ag_{51}Y_{14}$	$Ag_{51}Gd_{14}$	*hP*68, *P*6/*m*	1,2637	0,9300	[4]
Ag_2Y	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,3658	0,9136	[1]
AgY	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,39196	—	[5]
Ag_3Y	Ag_3Pu	*hP*64, $P6_3$	1,2526	0,9190	[5]

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy. Phase Diagrams. 1983. V. 4. N 4. P. 337—339.
2. Gebhardt E., von Erdberg M., Luty U.// J. Nucl. Mater. 1964. V. 10. P. 303—307.
3. Gschneidner, Jr., K.A., McMasters O.D., Alexander D.E., Venteicher R.F.// Metall. Trans. 1970. V. 1. P. 1961—1971.
4. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A., Venteicher R.E.// Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26. P. 1224—1227.
5. Steeb S., Godel D., Löhr C.// J. Less-Common Met. 1968. V. 15. P. 137—141.
6. Moriarty J.L., Humphreys J.E., Gordon R.O., Baenziger N.S.// Acta Crystallogr. 1966. V. 21. P. 840.

Т.П. Лобода, А.Л. Татаркина, К.Б. Поварова

Ag—Yb. СЕРЕБРО—ИТТЕРБИЙ

Результаты исследования взаимодействия Ag с Yb, проведенного в работах [1—3], легли в основу обобщенной диаграммы состояния (рис. 63), представленной в работе [4]. В системе существуют твердые растворы на основе исходных компонентов (Ag) и (Yb) и шесть промежуточных фаз: Ag_9Yb_2, Ag_7Yb_2, Ag_2Yb, AgYb, Ag_2Yb_3 и Ag_3Yb_5. Формула Ag_9Yb_2 была приписана наиболее богатому Ag соединению на основании данных дифференциального термического и металлографического анализов и по аналогии с соединением в системе Ag—Ca [3]. Одно из этих соединений AgYb существует в двух модификациях. При температуре 456 °C низкотемпературная ромбическая модификация αAgYb переходит в высокотемпературную кубическую модификацию βAgYb [3, 5]. Соединения Ag_7Yb_2, Ag_2Yb и AgYb плавятся конгруэнтно при температурах 749, 661 и 724 °C, соответственно. Соединения Ag_9Yb_2, Ag_2Yb_3 и Ag_3Yb_5 образуются по перитектическим реакциям: Ж + Ag_7Yb_2 ⇄ Ag_9Yb_2, Ж + βAgYb ⇄ ⇄ Ag_2Yb_3 и Ж + Ag_2Yb_3 ⇄ Ag_3Yb_5 при температурах 727, 632 и 552 °C, соответственно.

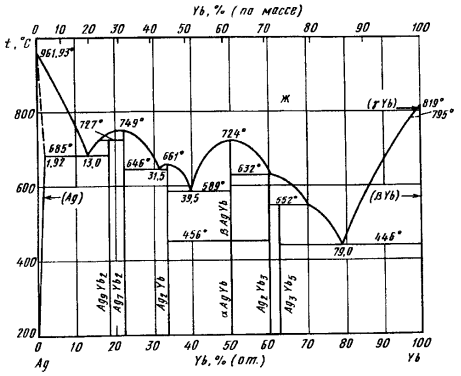


Рис. 63. Ag—Yb

В системе определены четыре эвтектические реакции: Ж ⇄ (Ag) + + Ag_9Yb_2 при температуре 685 °C и содержании 13,0 (ат.) Yb,
Ж ⇄ Ag_7Yb_2 + Ag_2Yb при 646 °C и 31,5 % (ат.) Yb,
Ж ⇄ Ag_2Yb + βAgYb при 589 °C и 39,5 % (ат.) Yb,
Ж ⇄ (Yb) + Ag_3Yb_5 при 446 °C и 79,0 % (ат.) Yb.

В работе [3] сообщается, что заметной растворимости Ag в (Yb) в твердом состоянии не наблюдается, и присутствие Ag не влияет на температуру аллотропического превращения Yb. Растворимость Yb в (Ag) составляет около 2,0 % (ат.) [3] или 1,92 % (ат.) [1]. Отмечается, что Yb во всей области концентраций в системе Ag—Yb сохраняет валентность, равную двум, показывая большую близость к Ca в системе Ag—Ca.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 37.

Таблица 37. **Кристаллическая структура соединений системы Ag—Yb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$Ag_9Yb_2^*$	—	—	—	—	—	[3]
Ag_7Yb_2	Ag_7Ca_2	*hP*18, $P6_322$	0,5481 (18)	—	1,4072	[2, 3]
Ag_2Yb	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,4667 (4)	0,7208 (3)	0,8281 (3)	[3, 6]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
βAgYb (BT)	CsCl	cP2, $Pm\bar{3}m$	0,3679	—	—	[3, 5]
αAgYb (HT)	FeB	oP8, Pnma	0,7590	0,4670	0,6013	[3]
Ag_2Yb_3	Si_2U_3	tP10, P4/mbm	—	—	—	[M]
Ag_3Yb_5	B_3Cr_5	tI32, I4/mcm	—	—	—	[M]

*Структура не идентифицирована [3].

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., McMasters O.D., Alexander D.E., Venteicher R.F.// Metall. Trans. 1970. V. 1. P. 1961—1971.
2. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A., Venteicher R.F.// Acta Crystallogr. 1970. V. 26. P. 1224—1229.
3. Palenzona A.// J. Less-Common Met. 1970. V. 21. P. 443—446.
4. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 2. P. 147—149.
5. Moriarty I.L., Humpreys I.E., Gordon R.O., et al.// Acta Crystallogr. 1966. V. 21. P. 840—844.
6. Iandelli A., Palenzona A.// J. Less-Common Met. 1968. V. 15. P. 273—276.

Т.П. Лобода, А.Л. Татаркина, К.Б. Поварова

Ag—Zn. СЕРЕБРО—ЦИНК

Взаимодействие Ag с Zn изучено в ряде исследований, результаты которых положены в основу диаграммы состояния (рис. 64), предложенной в работе [X]. В более поздних исследованиях, обобщенных в работах [Э, Ш, 1], уточнены структуры фаз и границы фазовых превращений.

Металлы неограниченно растворяются друг в друге в жидком состоянии, образуют ограниченные области твердых растворов друг в друге (Ag) и (Zn) и три промежуточные фазы β, γ, ε. Фаза β образуется по перитектической реакции Ж + (Ag) ⇄ β при температуре 710 °С и содержании 36,7 % (ат.) [26,0 % (по массе)] Zn и обладает большой областью гомогенности, которая расположена в интервале концентраций 36,7—58,6 % (ат.) Zn при температурах 710—661 °С и 45,6—50,4 % (ат.) Zn при температурах 258—274 °С, соответственно [2]. При температурах 258—274 °С в β-фазе протекает превращение β ⇄ ζ [X]. При закалке из β-области в сплавах

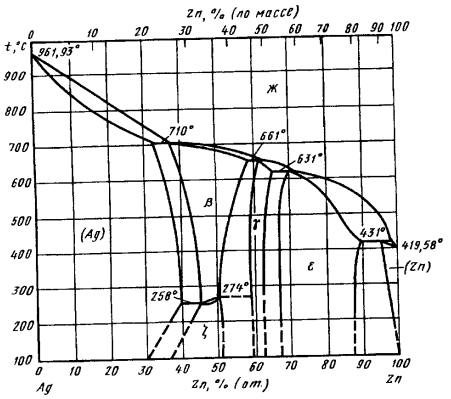


Рис. 64. Ag—Zn

образуется метастабильная β′-фаза с упорядоченной ОЦК структурой [X]. После холодной деформации β′-фаза превращается в ζ-фазу с гексагональной структурой, а после холодной деформации и старения при 20 °С ζ-фаза превращается в β′-фазу [3].

Фаза γ (Ag_5Zn_8) образуется по перитектической реакции Ж + β ⇄ γ при температуре 661 °С и содержании 61,0 (ат.) [48,7 % (по массе)] Zn, имеет интервал гомогенности 61,0—64,0 % (ат.) Zn при температурах 661—631 °С и 58,5—62,7 % (ат.) Zn при температуре 274 °С [2].

Фаза ε образуется по перитектической реакции Ж + γ ⇄ ε при температуре 631 °С и содержании 69,4 % (ат.) [58,0 % (по массе)] Zn, имеет интервал гомогенности ~67,0—89,0 % (ат.) Zn при температуре 200 °С [2].

В работе [4] сообщалось об образовании в области твердого раствора на основе Ag соединения Ag_3Zn, имеющего две модификации.

В системе имеет также место перитектическое превращение Ж + + ε ⇄ (Zn) при температуре 431 °С и содержании 95,0 % (ат.) [92 % (по массе)] Zn [2]. При температуре 710 °С в Ag растворяется 32,1 % (ат.) Zn, при температуре 258 °С — 40,2 % (ат.) Zn [2]. Растворимость Ag в (Zn) уменьшается от 5,0 % (ат.) Ag при 431 °С до 10 % (ат.) Ag при 150 °С [2, 5].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 38.

Таблица 38. Кристаллическая структура соединений системы Ag—Zn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
β	W	cI2, Im3m	—	—	[X]
β'*	CsCl	cP2, Pm3m	0,3110—0,31558	— —	[6] [7]
ζ**	AgZn	hP6, P3	0,76355	0,28200	[3, 7]
γ	Cu_5Zn_3	cI52, $I\bar{4}3m$	0,93407	—	[X]
ε	Mg	hP2, $P6_3/mmc$	0,28227	0,44274	[X, П]

*Метастабильная фаза [X].
**Параметры решетки указаны для сплава с содержанием 50,03 % (ат.) Zn.

Литература

1. Малышев В.М., Румянцев Д.В. Серебро. М.: Металлургия, 1987. 320 с.
2. Anders K.W., Davies H.E., Hume-Rothery W., Oswin C.R.// Proc. Roy. Soc. (London) A. 1940—1941. V. 177. P. 149—167.
3. King H.W., Massalski T.B.// Trans. AIME. 1961. V. 221. P. 1063—1064.
4. Пятницкий В.Н., Григорьев А.Т., Соколовская Е.М.// Научные доклады высшей школы. Химия и химическая технология. 1959. № 3. С. 280—283.
5. Wuedebach-Nostiz A.V.// Z. Metallkunde. 1946. Bd. 37. S. 56—60.
6. Petzow G., Wagner E.// Z. Metallkunde. 1961. Bd. 52. S. 732—742.
7. Orr R.L., Rovel J.// Acta Metall. 1962. V. 10. P. 935—939.

К.Б. Поварова

Ag—Zr. СЕРЕБРО—ЦИРКОНИЙ

Диаграмму состояния системы Ag—Zr исследовали в области концентраций 0—50 % (ат.) Zr [1], 64—100 % (ат.) Zr [2], 30—70 % (ат.) Zr [3] и 20—80 % (ат.) Zr [4]. На рис. 65 приведена диаграмма состояния, построенная с использованием данных работ [1, 2, 4].

В системе Ag—Zr установлено существование двух промежуточных фаз AgZr [1—5] и $AgZr_2$ [2—4, 6, 7]. Соединение $AgZr_2$ плавится конгруэнтно при температуре 1166 °C, а соединение AgZr образуется по перитектической реакции Ж + $AgZr_2$ ⇄ AgZr при температуре 1153 °C [4]. Согласно данным работы [3] оба соединения $AgZr_2$ и AgZr образуются по перитектическим реакциям при температурах 1170 и 1135 °C, соответственно, однако предпочтение следует отдать данным работы [4], как более надежным.

Соединения AgZr и $AgZr_2$ имеют области гомогенности согласно данным рентгеновского исследования [4].

Область гомогенности соединения AgZr простирается от 49 до 52,5 % (ат.) Zr при температуре 900 °C и от 49—53,3 % (ат.) Zr при температуре 600 °C, а для соединения $AgZr_2$ — от 66 до 68,7 % (ат.) Zr при температуре 900 °C и от 66 до 69,2 % (ат.) Zr при температуре 600 °C.

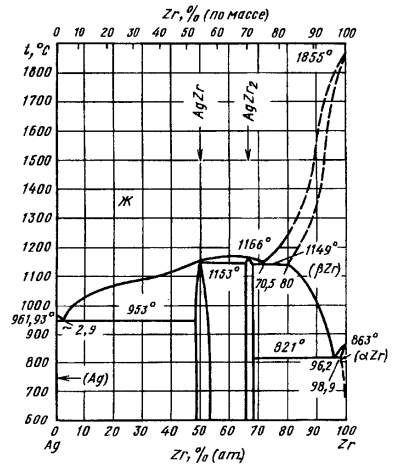


Рис. 65. Ag—Zr

Соединение AgZr образует эвтектику с (Ag) при температуре 953 °C [4], что согласуется с данными работы [1], указывающими для температуры эвтектики значение 955 °C. Согласно работе [3] эвтектическая температура равна 935 °C.

Соединение $AgZr_2$ образует эвтектику с (βZr) при содержании 70,5 % (ат.) Zr и температуре 1149 °C [4].

В системе при температуре 821 °C имеет место эвтектоидный распад фазы на основе βZr : (βZr) ⇄ (αZr) + $AgZr_2$, эвтектоидная точка соответствует ~3,8 % (ат.) Ag [2].

Предельная растворимость Ag в (βZr) составляет 20 % (ат.).

Растворимость Zr в (Ag) по данным работы [8] приведена ниже:

Температура, °C	900	800	600	Комнатная
Растворимость Zr:				
% (ат.)	0,118—0,154	0,106—0,118	0,047—0,059	0,047
% (по массе)	0,1—0,13	0,09—0,1	0,04—0,05	0,04

Кристаллическая структура соединений указана в табл. 39.

Таблица 39. **Кристаллическая структура соединений системы Ag—Zr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
AgZr	γCuTi	*tP*4, *P*4/*nmm*	0,3348—0,3476 0,3471	0,6603—0,6629 0,6603	[5] При концентрации 50 % (ат.) Zr [4,7]
$AgZr_2$	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,32464 (3) 0,3253	1,20037 (24) 0,3976	[6, 7] При концентрации 66,7 % (ат.) Zr [4]

Литература

1. Raub E., Engel M.// Z. Metallkunde. 1948. V. 39. N 6. P. 172—177.
2. Betterton J.O., Easton D.S.// Trans. AIME. 1958. V. 212. N 4. P. 470—475.
3. Лобода Т.П., Пятницкий В.Н., Раевская М.В., Соколовская Е.М.// Вестник Московского государственного университета. Химия. 1978. Т. 19. № 3. С. 298—301.
4. Kanghou Z., Huaizni Z., Juenua Z.// J. Less-Common Met. 1988. V. 138. N 2. P. 173—177.
5. Karlson N.// Acta Chem. Scand. 1952. V. 6. N 9—10. P. 1424—1430.
6. Nevitt M.V., Downey J.M.// Trans/ AIME. 1962. V. 224. N 1. P. 195—196.
7. Raman A., Schubert K.// Z. Metallkunde. 1964. V. 55. N 12. S. 798—804.
8. Правоверов Н.А., Колонин Ю.Г.// Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 2. С. 188—190.

Л.А. Третьяченко

Al—Am. АЛЮМИНИЙ—АМЕРИЦИЙ

Диаграмма состояния Al—Am не построена. В работе [1] проведен обзор исследований по системе Al—Am. Сообщается о существовании соединений Al_2Am и Al_4Am. Соединение Al_2Am имеет кристаллическую структуру типа Cu_2Mg (символ Пирсона *cF*24, пр. гр. $Fd\bar{3}m$) с параметром решетки a = 0,7861 нм (при температуре 21 °С) [1]. Соединение Al_4Am обладает ромбической сингонией с параметрами решетки a = 0,442, b = 0,626 и c = 1,366 нм [1].

Литература

1. Kassner M.E., Peterson D.E.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 3. P. 277.

Е.В. Лысова

Al—As. АЛЮМИНИЙ—МЫШЬЯК

В системе Al—As образуется одно устойчивое соединение AlAs [X, 1]. Обзор работ по этой системе позволяет представить диаграмму состояния Al—As, как состоящую из конгруэнтно плавящегося соединения AlAs с эвтектическими превращениями со стороны Al и As [1]. Приведенная диаграмма состояния (рис. 66) дана согласно работе [1]. Температуры эвтектических превращений указаны по экспериментальным данным и равны 658 и 815 °С со стороны Al и As, соответственно. Эвтектические точки расположены близко к чистым элементам. Линии ликвидус проведены на диаграмме предположительно. Температура плавления соединения AlAs по данным работы [1] составляет около 1760 °С.

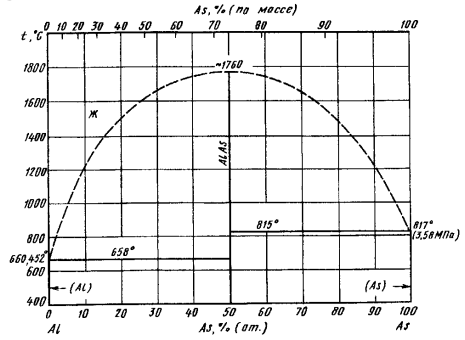


Рис. 66. Al—As

Кристаллическая решетка AlAs кубическая типа ZnS (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. *F*3*m*) с параметром решетки a = 0,5660 нм [2], a = 0,5656 нм [Э], a = 0,563 нм [X].

Литература

1. McAlister A.J.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 6. P. 577—579.
2. Kischio W.// Z. Anorg. All. Chem. 1964. Bd. 328. S. 187—193.

Л.Л. Рохлин

Al—Au. АЛЮМИНИЙ—ЗОЛОТО

Результаты исследования диаграммы состояния Al—Au обобщены в работе [X]. В последующих исследованиях [Ш, 1—4] эта диаграмма состояния была уточнена и несколько дополнена. В работе [5] приведена обобщенная диаграмма состояния Al—Au, в которой использованы, в основном, данные работ [X, Ш, 1, 6]. На рис. 67 приведена диаграмма состояния, построенная преимущественно по данным работы [X] с дополнениями [5].

Система Al—Au характеризуется наличием пяти соединений: $AuAl_2$, AuAl, Au_2Al, Au_5Al_2 и Au_4Al, образование которых было подтверждено в работе [2]. Два из них конгруэнтно плавящиеся:

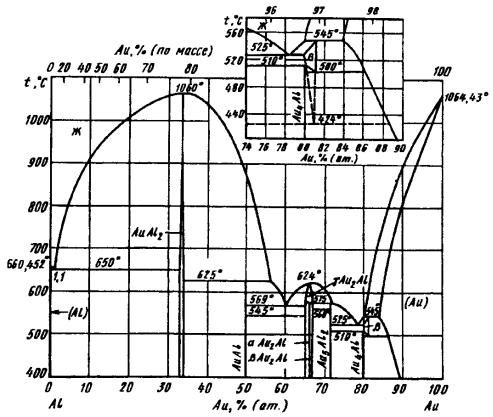


Рис. 67. Al—Au

$AuAl_2$ (1060 °C) и Au_2Al (624 °C). Область гомогенности соединения $AuAl_2$ согласно данным работ [Ш, 7] при температурах 300—400 °C составляет 32,92—33,92 % (ат.) [79,9—80,6 % (по массе)] Au, т.е. несколько превышает по концентрации Au состав, приводимый в работе [X] — 33,3 % (ат.) [78,5 % (по массе)] Au. Соединение Au_2Al согласно работе [1] имеет высокотемпературную фазу γAu_2Al, которая при температуре около 550 °C распадается на две низкотемпературные аллотропические близкие по составу фазы βAu_2Al и αAu_2Al. Область гомогенности для соединения Au_2Al лежит в интервале концентраций 64,0—66,4 % (ат.) Au при температуре 500 °C и 65,4—66,4 % (ат.) Au при температуре 400 °C [5]. Согласно работам [1, 5] область гомогенности для γAu_2Al составляет 65,0—66,8 % (ат.) Au, для βAu_2Al — 65,1—66,1 % (ат.) Au и для αAu_2Al — 66,3—66,7 % (ат.) Au.

Остальные соединения AuAl, Au_5Al_2 и Au_4Al плавятся инконгруэнтно при температурах 625, 575 и 545 °C, соответственно. В работе [X] указывается, что есть сомнение в образовании соединения AuAl. Для соединения с формулой Au_5Al_2 указывается также другая формула Au_8Al_3, соответствующая несколько большему (на 1,3 % (ат.)) содержанию Au. В области соединения Au_4Al вначале предполагалось образование соединения Au_3Al со структурой βMn. Формула Au_4Al

принята по более поздним исследованиям, в которых установлено, что решетка этого соединения подобна, но не идентична βMn. Ширина области гомогенности соединений Au_5Al_2 и Au_4Al составляет 0,5—1,0 % (ат.) [X]. Превращения в области соединения Au_4Al сложные.

Согласно работам [8, 9] неупорядоченная β-фаза, являющаяся высокотемпературной модификацией Au_4Al [X], превращается при охлаждении в низкотемпературную α-фазу Au_4Al при температуре около 400 °C, а при нагреве идет обратное превращение при температуре около 500 °C. Диаграмма в этой области, построенная в работе [X], основывается на данных работы [8], где наблюдается превращение $\beta \rightleftharpoons Au_4Al$ при ~400 °C. В работе [5] подробно описаны реакции в области соединения Au_4Al (см. вставку на рис. 67). По перитектической реакции Ж + (Au) ⇄ β при температуре 545 °C образуется фаза β, которая ~ при температуре 500 °C распадается по эвтектоидной реакции $\beta \rightleftharpoons Au_4Al$ + (Au). Соединение Au_4Al стабильно при температуре до ~510 °C, при этой температуре наступает равновесие $Au_4Al \rightleftharpoons Au_5Al_2 + \beta$. Границы фазы β могут быть экстраполированы до 424 °C — температуры метастабильной эвтектической реакции $\beta \rightleftharpoons$ (Au) + Au_5Al_2. Со стороны Al в системе имеет место эвтектическое превращение Ж ⇄ (Al) + $AuAl_2$ при температуре 650±3 °C и содержании 1,1±0,4 % (ат.) Au [5] либо при 648 °C и 1,1 % (ат.) Au [X], либо при 642 °C и 0,7 % (ат.) Au [X, 3].

Растворимость Au в (Al) незначительна и ее значения, указанные в работе [4], приведены ниже:

Температура, °C	640	630	615	600	590	560	530	500	470
Растворимость Au:									
% (ат.)	0,048	0,041	0,034	0,027	0,024	0,015	0,010	0,0058	0,0034
% (по массе)	0,35	0,30	0,25	0,20	0,18	0,11	0,075	0,043	0,025

Растворимость Al в (Au), указанная в обзоре [X], составляет:

Температура, °C	570	530	500	450	400	350	300
Растворимость Al:							
% (ат.)	14,7	15,5	14,2	12,0	10,0	8,0	6,0
% (по массе)	2,30	2,45	2,20	1,85	1,15	1,15	0,85

Максимальная растворимость Al в (Au) при перитектической температуре 545 °C составляет около 16 % (ат.) [2,54 % (по массе)] [X]. По данным работы [3] область твердого раствора на основе Au несколько меньше и максимальная растворимость Al составляет около 10 % (ат.) [1,5 % (по массе)], при температуре 600 °C — около 9 % (ат.) [1,2 % (по массе)] и при температуре 800 °C — около 5 % (ат.) [0,7 % (по массе)].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 40.

Таблица 40. Кристаллическая структура соединений системы Al—Au

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$AuAl_2$	CaF_2	*cF*12, $Pm\bar{3}m$	0,601 0,5999	— —	— —	[X] [X]
AuAl	MnP	*mP*8 $P2_2/m$	0,605	—	—	[5]
γAu_2Al (BT)	$MoSi_2$	*t*16 $I4/mmm$	0,3349	—	0,8893	[4, 5]
αAu_2Al (HT)	~$MoSi_2$	*oP*12, *Pnma*	0,6715	0,3219	0,8815	[4, 5]
βAu_2Al (HT)	~$MoSi_2$	*oP*30, *Pnmn*	1,6772	0,3219	0,8801	[4, 5]
Au_5Al_2*	—	—	—	—	—	[X, 5]
Au_3Al_8	—	*hP*132, $R\bar{3}c$	0,7724	—	4,2083	[10]
βAu_4Al (BT)	W	*cI*2, $Im3m$	0,324	—	—	[X, 8, 9]
αAu_4Al (HT)	~βMn	*cP*20, $P4_132$	0,6919— —0,6923	—	—	[X, 5]

*Решетка предположительно аналогична решетке γ-латуни, но гексагонально деформирована [X].

В табл. 40, кроме имеющихся на диаграмме (см. рис. 67) соединений, внесены данные для соединения Au_3Al_8. В работе [5] состав соединения, существующего при концентрации около 72 % (ат.) Au, был указан как Au_5Al_2 или Au_8Al_3, а для построения диаграммы и в обзоре [X] и в обзоре [5] было выбрано соединение Au_5Al_2. Основываясь на изучении кристаллической структуры, авторы работы [10] установили, что соединение Au_3Al_8 строго соответствует стехиометрическому составу. Диаграмма состояния Al—Au, приведенная в работе [11], построена с учетом соединения Au_8Al_3 вместо соединения Au_5Al_2.

Литература
1. Pušelj M., Schubert K.// J. Less-Common Met. 1974. V. 35. N 2. P. 259—266.
2. Majni G., Ottaviani G., Galli E.// J. Cryst. Growth. 1979. V. 47. N 4. P. 583—588.
3. Charquet D., Desre P., Bonnier E.// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1967. V. 264. N 20. P. 1637—1640.
4. Shinichiro F., Kenichi H.// J. Japan Inst. Metals. 1974. V. 38. N 10. P. 929—936.
5. Murray J.L., Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 1. P. 20—29.
6. Predel B., Shallner U.// Mater. Sci. Eng. 1970. V. 5. N 4. P. 210—219.
7. Straumanis M.E., Chopra K.S.// Z. physik. Chemie. 1964. Bd. 42. N 5—6. S. 344—350.

8. Кузнецов В.Г., Равезова В.И.// Доклады АН СССР. 1951. Т. 81. С. 51—54.
9. Francombe M.H., Noreika A.J., Takei W.J.// Thin Solid Films. 1968. V. 1. N 5. P. 353—366.
10. Range K.J., Bucher H.// J. Less-Common Met. 1989. V. 154. P. 251—260.
11. Okamoto H.// Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 1. P. 114—116.

Л.Л. Рохлин, Е.В. Лысова

Al—B. АЛЮМИНИЙ—БОР

Имеющиеся диаграммы состояния системы Al—B неполные [X] или содержат неточности [Э, 1], на которые указано в работе [2]. Обзор данных о системе Al—B приведен также в работе [3]. Наиболее достоверный вариант диаграммы состояния системы Al—B, построенный по совокупности литературных данных (рис. 68), приведен в работе [4]. В соответствии с этой диаграммой в системе образуются два соединения. Соединение AlB_2 образуется по перитектической реакции Ж + AlB_{12} ⇄ AlB_2. Для соединения AlB_{12} указывались три модификации: α, β и γ, наличие которых, однако, не соответствует приведенной диаграмме.

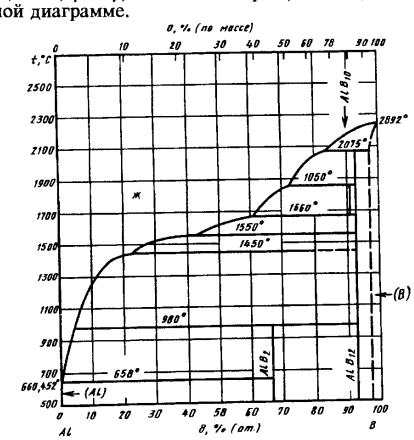


Рис. 68. Al—B

Некоторые из ранее найденных модификаций боридов Al оказались тройными фазами, образование которых вызвано загрязнениями. Образование соединения AlB_{10} (ромбическая структура собственного типа) [Э, 5] вызвано примесями углерода [Ш]. Модификация AlB_{12} с моноклинной структурой образуется вследствие загрязнения азотом [Э]. Так называемый βAlB_{12} с ромбической структурой [Э] в дей-

ствительности оказался карбидом $Al_{13}B_{48}C_2$ [6]. Влияние третьих компонентов (C, Si) на образование βAlB_{12} отмечено в работах [7, 8].

Со стороны Al имеет место эвтектическое превращение при температуре 659 °C. Положение эвтектической точки смещено в сторону, богатую Al, и соответствует [0,055 % (ат.) B] [Э].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 41.

Таблица 41. **Кристаллическая структура соединений системы Al—B**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
AlB_2	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,3009	—	0,3262	[X, Э]
AlB_{12}	AlB_{12}	*tP*216, $P4_32_12$	1,0158	—	1,4270	[9, 10]
		*oP*384, $P2_12_12_1$	1,6573	1,7510	1,0144	[11]

Литература

1. **Серебрянский В.Т., Эпелбаум В.А., Жданов Г.С.**// Журнал неорганической химии. 1967. Т. 12. № 9. С. 2486—2493.
2. **Неронов В.А.**// Журнал неорганической химии. 1969. Т. 14. № 6. С. 1704—1705.
3. **Samsonov G.V., Neronov V.A., Lemichov L.K.**// J. Less-Common Met. 1979. V. 67. N 2. P. 291—296.
4. **Sirtl E., Woerner L.M.**// J. Cryst. Growth. 1972. V. 16. N. 3. P. 215—218.
5. **Will G.**// Acta Crystallogr. 1967. V. 23. N 7. P. 1071—1079.
6. **Matkovich V.I., Giese R.F., Economy J.**// Z. Krist. 1965. Bd. 122. N 1—2. S. 108—115.
7. **Лемихов Л.К., Неронов В.А., Речкин В.Н.** и др.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. № 7. С. 1214—1218.
8. **Becher J.H., Neidhard H.**// Acta Crystallogr. B. 1988. V. 24. N 2. P. 280—281.
9. **Higashi I., Sakurai T., Atoda T.**// J. Solid State Chem. 1977. V. 20. N 1. P. 66—67.
10. **Kasper J.S., Vlasse M., Naslain R.**// J. Solid State Chem. 1977. V. 20. N 2. P. 281—285.
11. **Higashi I.**// J. Solid State Chem. 1983. V. 47. N 3. P. 333—349.

Ю.Б. Кузьма

Al—Ba. АЛЮМИНИЙ—БАРИЙ

Диаграмма состояния Al—Ba (рис. 69) построена по совокупности результатов наиболее полно и тщательно проведенных исследований [1, 2] методами металлографического, рентгеновского и термического анализов.

В системе Al—Ba установлено существование трех интерметаллических соединений, из которых лишь одно $BaAl_4$ плавится конгруэнтно при температуре 1104 °C, а два других Ba_7Al_{13} и Ba_4Al_5 образуются по перитектическим реакциям при температурах 914 и 730 °C соответственно. Формулы Ba_7Al_{13} и Ba_4Al_5 приняты по результатам кристаллохимического исследования [2]. В работах [1, 3] для них приняты, соответственно, формулы $BaAl_2$ и BaAl. В системе имеется

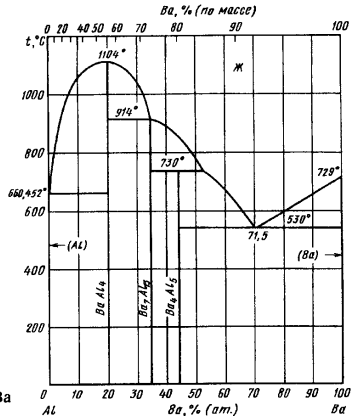


Рис. 69. Al—Ba

две эвтектики: одна вырожденная на основе Al, другая при температуре 538 °C содержит 71,5 % (ат.) Ba.

О растворимости Ba в (Al) сведений не имеется. Растворимость Al в (Ba) составляет 5,4 % (ат.) при эвтектической температуре 528 °C согласно работе [4].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 42.

Таблица 42. **Кристаллическая структура соединений системы Al—Ba**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$BaAl_4$	$BaAl_4$	*tI*10, *I*4/*mmm*	0,4566	1,1278	[1, 3]
Ba_7Al_{13}*	—	—, $P\bar{3}m1$	0,6100	1,1725	[1, 2]
Ba_4Al_5**	—	—, $P6_3/mmc$	0,6103	1,780	[1, 2]

* Тригональная сингония.
** Гексагональная сингония.

Определенные для соединений $BaAl_4$, Ba_7Al_{13} и Ba_4Al_5 значения параметров кристаллических решеток в других работах оказались близкими к приведенным выше [X, 1].

Литература

1. Bruzzone G., Merlo F.// J. Less-Common Met. 1975. V. 39. N 1. P. 1—6.
2. Bruzzone G., Merlo F.// J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.
3. Elliot R.P., Shunk F.A.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1981. V. 2. N 3. P. 351—353.
4. Iida M.// J. Nippon Kinzoku Gakkai Shi. 1953. V. 17. P. 632—634.

Л.Л. Зусман

Al—Be. АЛЮМИНИЙ—БЕРИЛЛИЙ

Сплавы системы изучали многие исследователи [X, Э, Ш, 1]. Установлена полная смешиваемость в жидком состоянии и отсутствие соединений. На рис. 70 приведена диаграмма состояния, построенная во всем интервале составов по данным термического и микроскопического анализов [X]. Она характеризуется наличием эвтектики из двух предельных твердых растворов на основе Al и Be. Координаты эвтектики и значения растворимости компонентов друг в друге неоднозначны. Для температуры эвтектики указаны значения 644—647°C, а для содержания Be в эвтектике 1,5 % (ат.) [0,5 % (по массе)] — 4,1 % (ат.) [1,4 % (по массе)] Be [X, 1]. Растворимость Be в (Al) составляет 0,02—0,03 % (ат.) Be при температуре 600 °C, 0,005—0,1 % (ат.) Be при температуре 500 °C и практически равна нулю при более низких температурах [X, Э, 1]. Растворимость Al в (Be) по данным локального рентгеноспектрального анализа принята равной 0,02 % (ат.) [0,05 % (по массе)] [Ш]. В работе [2] утверждается, что растворимость Al, определенная из соотношения удельных активностей твердого раствора и слоя источника диффузии

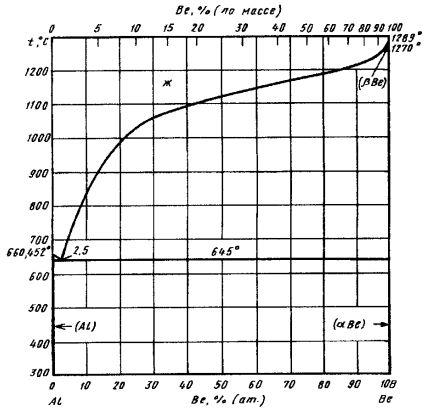


Рис. 70. Al—Be

(^{26}Al), изменяется от 0,034±0,015 % (ат.) при температуре 795 °C до 0,10±0,06 % (ат.) при температуре 1040 °C.

В работах [3, 4], опубликованных после обзора [X], приведен другой вариант части диаграммы состояния со стороны Al. В сплавах с содержанием Be до 3,6 % (по массе) исследование было выполнено методами дифференциального термического и микроскопического анализов. Установлено, что в сплавах, богатых Al, протекает не эвтектическая, а перитектическая реакция Ж + (Be) ⇄ (Al). При этом линия ликвидуса в области твердого раствора на основе Al имеет минимум при 0,6 % (по массе) Be. Растворимость Be в твердом (Al) составляет 0,25; 0,15; 0,007 % (по массе), соответственно, при температурах 630, 600 и 560 °C.

Приведенная в работе [5] диаграмма состояния Al—Be, в основном, совпадает с диаграммой, приведенной в обзоре [X]. В работе [5] отмечается, что из-за чрезвычайно низкой растворимости Al в (αBe) при температуре вплоть до 800 °C Al не влияет на температуру полиморфного превращения (αBe) ⇄ (βBe), равную 1270 °C.

Литература

1. Папиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 367 с.
2. Гладков В.П., Светлов А.В., Скоров Д.М. и др.// Атомная энергия. 1976. Т. 40. С. 257—258.
3. Nishi S., Shinoda T.// Light Metals Tokyo. 1966. V. 16. N 4(78). P. 5—8.
4. Nishi S., Shinoda T., Wade N.// Keikinzoku. 1972. V. 22. P. 716—722.
5. Murray J.L., Kahau D.J.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. N 1. P. 50—55.

Л.В. Молчанова

Al—Bi. АЛЮМИНИЙ—ВИСМУТ

Проведенные исследования диаграммы состояния Al—Bi свидетельствуют о том, что диаграмма состояния Al—Bi характеризуется широкой областью несмешиваемости в жидком состоянии и отсутствием промежуточных фаз [X, Ш, 1]. Расхождения между данными различных авторов, в основном, касаются границ области расслаивания на две жидкие фазы. Представленная диаграмма (рис. 71) построена по данным работы [2], в которой использовались материалы высокой чистоты. Результаты работы [2] хорошо согласуются с результатами трех предыдущих работ [3—5]. Температуры нонвариантных превращений в системе не намного, но ниже температур плавления Al и Bi. Это температуры монотектического (657 °C) и эвтектического (270 °C) превращений в системе, а именно $Ж_1$ ⇄ (Al) + $Ж_2$ при содержании 0,55 % (ат.) Bi и Ж ⇄ (Al) + (Bi) при содержании 84 % (ат.) Bi, соответственно. Положение максимума на кривой, ограничивающей область расслаивания, соответствует температуре 1050 °C и содержанию 18,0 % (ат.) [63,0 % (по массе)] Bi [2]. Концентрации жидких фаз, находящихся в равновесии при монотектической температуре, и концентрация эвтектической точки со стороны Bi, приве-

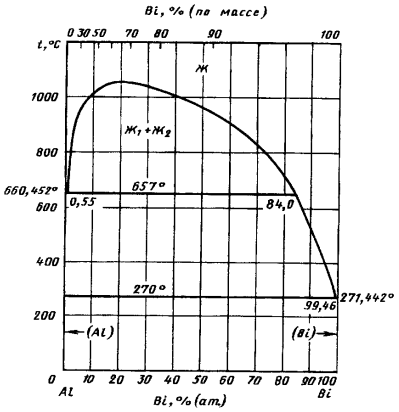


Рис. 71. Al—Bi

денные на диаграмме по данным работы [2], хорошо согласуются с результатами работ [X, 2, 4]. Предельная концентрация жидкого Bi при монотектической температуре составляет согласно работе [5] около 87,0 % (по массе) [98,0 % (по массе)] Bi, по данным работы [4] — около 83,0 % (ат.) [97,4 % (ат.)] Bi по сравнению с 84,0 % (ат.) [97,6 % (по массе)] Bi по данным работы [2]. Для границ области несмешиваемости в работе [3] получены значения, согласующиеся со значениями, указанными в работе [5], но отличающиеся от значений, приведенных в работе [2]. Согласно работе [3] область несмешиваемости более широкая и максимум имеет место при температуре 1300 °C и содержании 22 % (ат.) [68 % (по массе)] Bi.

Содержание Bi в жидких фазах, находящихся в равновесии, при различных температурах по данным работы [5] приведено ниже:

Температура, °C	678	720	796	903
Растворимость Bi:				
% (по массе)	41—98,3	5,8—97,9	10,2—97,8	16,8—97,2
% (ат.)	0,55—88,2	0,79—85,8	1,4—85,2	2,5—81,8

Температура, °C	1018	1098	1183
Растворимость Bi:			
% (по массе)	25,1—96,1	32—94,6	41,3—89,7
% (ат.)	4,1—76,1	5,7—69,3	8,3—52,9

Растворимость Bi в (Al) при температуре 657 °C составляет менее 0,026 (ат.) [0,2 % (по массе)] [X].

Представленная диаграмма состояния Al—Bi в общем хорошо согласуется с теоретически рассчитанной в работе [6] и представленной в обзоре [7] диаграммой.

Литература

1. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1959. Т. 1. 756 с.
2. Predel B., Sandig H.// Mater. Sci. Eng. 1969. V. 4. N 1. P. 49—57.
3. Campbell A.N., Winkler J.// Canad. J. Chem. 1963. V. 41. N 3. P. 743—749.
4. Witting F.E., Keil G.// Z. Metallkunde. 1963. Bd. 54. N 10. S. 576—590.
5. Martin-Garin R., Massrt G., Desre P., Bonnier E.// Comt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1966. V. 262. N 4. P. 335—338.
6. Girard C., Bross J.P., Argen J., et al.// Calphad. 1985. V. 9. N 2. P. 129—141.
7. McAlister A.J.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 247—250.

Л.Л. Рохлин

Al—C. АЛЮМИНИЙ—УГЛЕРОД

Растворимость C в жидком Al чрезвычайно мала [X, Ш, 1]. Согласно работе [2] она имеет при различных температурах следующие значения:

Температура, °C	1200	1100	1000	800
Растворимость C:				
% (ат.)	0,71	0,35	0,31	0,22
% (по массе)	0,32	0,16	0,14	0,1

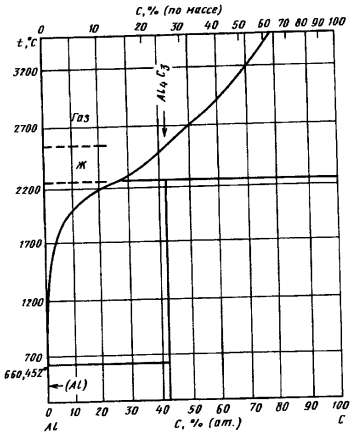


Рис. 72. Al—C

Растворимость C в (Al) равна 0,03 % (ат.) [~0,015 % (по массе)] [2] и 0,04—0,08 % (ат.) [0,02—0,04 % (по массе)] [1].

В системе Al—C образуется карбид Al_4C_3, имеющий ромбоэдрическую сингонию [X, Ш], с параметрами кристаллической решетки $a = 0{,}855$ нм, $\alpha = 22°28'$ [X].

Представленная на рис. 72 диаграмма состояния Al—C построена в работе [3] путем теоретического расчета.

Литература

1. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1959. Т. 1. 756 с.
2. Cox J.H., Pidgeon L.M.// Canad. J. Chem. 1963. V. 41. N 6. P. 1414—1416.
3. Kaufman L., Nesor H.// Calphad. 1970. V. 2. N 4. P. 295—318.

Л.Л. Рохлин

Al—Ca. АЛЮМИНИЙ—КАЛЬЦИЙ

Диаграмма состояния Al—Ca приведена на рис. 73 по данным работы [X]. Диаграмма состояния построена по результатам термического, микроскопического исследований и измерения электросопротивления в зависимости от температуры [1]. Для исследования использовали Al с содержанием 0,3 % (по массе) Fe, 0,3 % (по массе) Si и Ca с содержанием 0,14 % (по массе) Fe, 0,11 % (по массе) Si, 0,15 % (по массе) Al и 1,17 % (по массе) Mg.

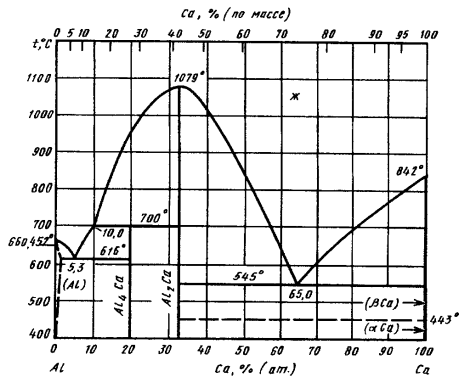


Рис. 73. Al—Ca

В системе существуют два соединения Al_4Ca и Al_2Ca. Соединение Al_2Ca плавится конгруэнтно при температуре 1079 °C. Соединение $CaAl_4$ образуется по перитектической реакции Ж + Al_2Ca ⇄ Al_4Ca при температуре 700 °C. Эвтектика, богатая Al, определена при температуре 616 °C и содержании 5,3 % (ат.) Ca, а эвтектика, богатая Ca, существует при температуре 545 °C и содержании 65,0 % (ат.) Ca. Растворимость Ca в Al составляет ~0,4 % (ат.) Ca при температуре 616 °C и 0,2 % (ат.) Ca при комнатной температуре.

Соединение Al_4Ca имеет объемно центрированную тетрагональную решетку типа $BaAl_4$ (символ Пирсона *tI*10, пр. гр. *I*4*mmm*) с параметрами решетки $a = 0{,}436$ нм, $c = 1{,}109$ нм, $c/a = 2{,}54$ [2]. Соединение Al_2Ca имеет структуру типа $MgCu_2$ (символ Пирсона *cF*24, пр. гр. *Fddd*) с параметром решетки $a = 0{,}8038$ нм [3].

Литература

1. Matsuyama K.// Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 1928. V. 17. P. 783—789.
2. Nowothy H., Wormnes E., Mohrnheim A.// Z. Metallkunde. 1940. Bd. 32. S. 39—42.
3. Nowotny H., Mohrnheim A.// Z. Krist. A. 1939. Bd. 100. S. 540—542.

Г.К. Алексеенко

Al—Cd. АЛЮМИНИЙ—КАДМИЙ

На рис. 74 представлена диаграмма состояния Al—Cd, построенная согласно работам [X, 1—3]. В сплавах системы Al—Cd имеет место несмешиваемость в жидком состоянии. Границы купола несмешиваемости на рис. 74 приведены согласно теоретическому расчету [3].

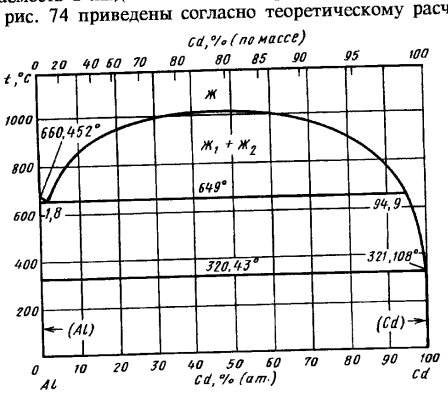


Рис. 74. Al—Cd

Установлено два нонвариантных превращения: монотектическое при температуре 649 °С [1, 4] и эвтектическое при температуре 320,43 °С [2]. Содержание Cd в жидкости монотектического состава составляет 1,8 % (ат.) [1], что несколько выше значения 1,2 % (ат.) [4], но хорошо согласуется со значением 1,9 % (ат.) [5]. Состав жидкости эвтектического состава близок к составу чистого Cd. Данные работ [5—7] по взаимной растворимости Al и Cd в жидком состоянии хорошо согласуются между собой.

Растворимость Cd в (Al) при различных температурах определена методом микроструктурного анализа в работах [1, 8—10]. Полученные данные хорошо согласуются между собой:

Температура, °С	649	649	649	640	620	600
Растворимость Cd:						
% (ат.)	0,089	0,108	0,113	0,101	0,077	0,065
% (по массе)	0,37	0,45	0,47	0,42	0,32	0,27
Источник	[11]	[9]	[10]	[9, 10]	[11]	[9, 10]

Температура, °С	550	530	530	500	400
Растворимость Cd:					
% (ат.)	0,026	0,031	0,029	0,038	0,019
% (по массе)	0,11	0,13	0,12	0,16	0,08
Источник	[8]	[9, 10]	[8]	[11]	[8]

Растворимость Cd в (Al) при температуре 165 °С, полученная путем экстраполяции кривой растворимости, составляет 0,0002 % (по массе) [9].

Литература

1. Дриц М.Е., Каданер Э.С., Падежнова Е.М.// Журнал неорганической химии. 1963. Т. 8. № 7. С. 1661—1667.
2. Martin-Garin R., Desre P.// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1967. V. 267. N 1. P. 49—52.
3. McAlister A.J.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 3. N 2. P. 172—177.
4. Hansen M., Blumenthal B.// Metallwirtschaft. 1931. Bd. 10. N 48. S. 925—927.
5. Cafasso F.A., Feder H.M., Johnson I.// J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 1028—1030.
6. Predel B.// Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. S. 791—798.
7. Witting F.E., Keil G.// Z. Metallkunde. 1963. Bd. 54. N 10. S. 576—590.
8. Бочвар О.С., Походаев К.С.// Металловедение легких сплавов: Сб. статей. М.: Наука, 1965. С. 88—92.
9. Hardy H.K.// J. Inst. Met. 1951—1952. V. 80. P. 431—434.
10. Samuels L.E.// J. Inst. Met. 1955—1956. V. 84. P. 333—336.
11. Дриц М.Е., Каданер Э.С., Падежнова Е.М., Бочвар Н.Р.// Журнал неорганической химии. 1964. Т. 9. № 6. С. 1397—1402.

Т.В. Добаткина

Al—Ce. АЛЮМИНИЙ—ЦЕРИЙ

Приведенная на рис. 75 диаграмма состояния системы Al—Ce построена авторами работ [1, 2] на основании данных работ [3—5]. Для исследования системы в работе [3] использовали методы термического, металлографического и рентгенофазового анализов. Сплавы выплавляли из компонентов: Al чистотой 99,99 % (по массе) Al и Ce чистотой 99,9 % (по массе) Ce, содержащего в основном примеси La, Pr и Nd.

В системе обнаружено пять соединений, из которых Ce_3Al и $CeAl_2$ плавятся конгруэнтно при температурах 655 и 1480 °С, соответственно. Соединения CeAl и Ce_3Al_{11} образуются по перитектическим реакциям Ж + $CeAl_2$ ⇄ CeAl при температуре 845 °С и Ж + $CeAl_2$ ⇄ ⇄ βCe_3Al_{11} при температуре 1235 °С. Соединение $CeAl_3$ образуется по перитектоидной реакции $CeAl_2$ + βCe_3Al_{11} ⇄ $CeAl_3$ при температуре 1135 °С.

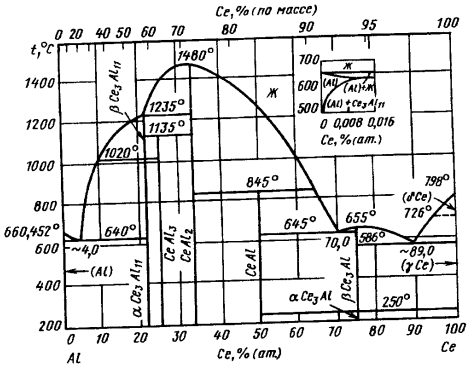


Рис. 75. Al—Ce

Соединения Ce_3Al_{11} и Ce_3Al претерпевают полиморфные превращения при температурах 1020 и 250 °С, соответственно.

В сплавах кристаллизуются три эвтектики: Ж ⇄ (Al) + αCe_3Al_{11} при содержании ~4,0 % (ат.) Ce и температуре 640 °С, Ж ⇄ βCe_3Al + + CeAl при ~70,0 % (ат.) Ce и 645 °С и Ж ⇄ (γCe) + βCe_3Al при ~89,0 % (ат.) Ce и 580 °С.

Растворимость Ce в Al составляет ~0,01 % (ат.) Ce при температуре 640 °С [2, 4].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 43.

Таблица 43. Кристаллическая структура соединений системы Al—Ce

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
αCe_3Al_{11}	$\alpha Al_{11}La_3$	$oI28$, $Immm$	0,4392 (3)	1,3018 (7)	1,0082 (10)	[1—3, 5]
βCe_3Al_{11}	Al_4Ba	$tI10$, $I4/mmm$	0,4998 (16)	—	—	[1—3, 5]
$CeAl_3$	Ni_3Sn	$hP8$, $P6_3/mmc$	0,6543 (2)	—	0,4610 (1)	[1—3, 7]
$CeAl_2$	Cu_2Mg	$cF24$, $Fd\bar{3}m$	0,8054	—	—	[1—3, 8]
CeAl	AlCe	$oC16$, $Cmc2$ или $Cmcm$	0,9270	0,7680	0,5760	[1, 2, 9]
αCe_3Al	Ni_3Sn	$hP8$, $P6_3/mmc$	0,7042 (2)	—	0,5450 (1)	[1, 2, 6]
βCe_3Al	$AuCu_3$	$cP4$, $Pm\bar{3}m$	0,4998 (16)	—	—	[1, 2, 6]

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A. Calderwood F.W.// Bull. Alloys Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 6. P. 669—672.
2. Gscheidner, Jr., K.A.// Bull. Alloys Phase Diagrams. 1981. N 2. P. 224—225.
3. Buschow K.H.J., van Vucht J.H.N.// Z. Metallkunde. 1966. Bd. 57. S. 162—166.
4. Дриц М.Е., Каданер Э.С., Шоа Нгуен-Динь// Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 1. С. 219—223.
5. Buschow K.H.J., van Vucht J.H.N.// Philips Res. Rep. 1967. V. 22. P. 233—245.
6. Крипякевич П.И., Залуцкий И.И.// ДАН УССР. 1965. № 1. С. 54—56.
7. Залуцкий И.И., Крипякевич П.И.// ДАН УССР. 1967. № 4. С. 362—366.
8. Mansey R.S., Raynor G.V., Harris J.R.// J. Less-Common Met. 1968. V. 14. P. 337—347.
9. Becle C., Zemaire R.// Acta Crystallogr. 1967. V. 23. P. 840—845.

Е.В. Лысова

Al—Co. АЛЮМИНИЙ—КОБАЛЬТ

Система Al—Co характеризуется образованием нескольких соединений. Представленная в работе [X] диаграмма состояния Al—Co, базирующаяся на обзоре значительного числа исследований, в отдельных частях была построена предположительно в связи с отсутствием или противоречивостью имеющихся данных. Последующие работы [1—5] позволили уточнить и дополнить представленную в работе [X] диаграмму. В первую очередь это касается соединений,

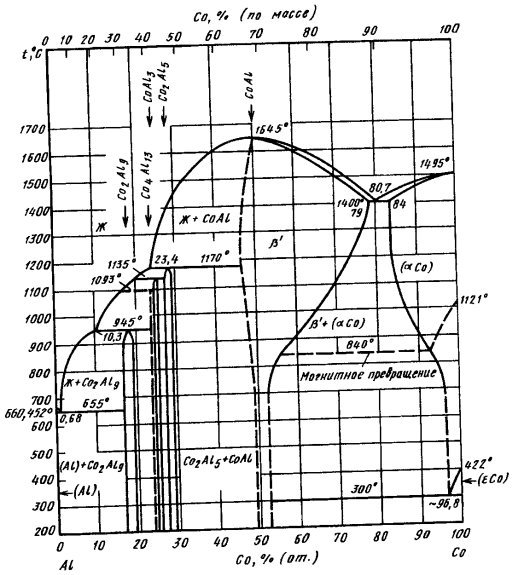


Рис. 76. Al—Co

образующихся в области концентраций до 50 % (ат.). В работе [6] установлено образование в системе четырех соединений: Co_2Al_9, Co_4Al_{13}, $CoAl_3$ и Co_2Al_5. Эти соединения были установлены и ранее, но в отношении трех последних имелись сомнения. В работе [1] подтверждено образование соединений Co_4Al_{13} и $CoAl_{13}$, а в работе [3] — соединений Co_2Al_9, $CoAl_3$, Co_2Al_5 и, кроме того, определены их области гомогенности после медленного охлаждения с высоких температур. В то же время образование соединения Co_4Al_{13} в работе [3] не подтвердилось. Подтверждено отсутствие соединения Co_3Al, существование которого можно было предполагать по аналогии с системой Al—Ni [Ш].

Представленная на рис. 76 диаграмма состояния построена с учетом образования четырех соединений: Co_2Al_9, $CoAl_3$, Co_2Al_5 и

CoAl. Соединение Co_4Al_{13} с учетом данных работы [3] указано предположительно по данным работы [2].

Соединение CoAl(β′) плавится конгруэнтно при температуре 1645 °C [X, 4]. Остальные соединения Co_2Al_9, Co_4Al_{13}, $CoAl_3$ и Co_2Al_5 образуются по перитектическим реакциям Ж + Co_4Al_{13} ⇄ ⇄ Co_2Al_9 при температуре 945 °C, Ж + $CoAl_3$ ⇄ Co_4Al_{13} при 1093 °C, Ж + Co_2Al_5 ⇄ $CoAl_3$ при 1135 °C, Ж + CoAl ⇄ Co_2Al_5 при 1170 °C, соответственно. Концентрации жидкой фазы при образовании соединений Co_2Al_9 и Co_2Al_5 равны 10,3 и 23,4 % (ат.) Co, соответственно.

Области гомогенности фаз, определенные в работе [3] на медленно охлажденных от высоких температур сплавах, расположены для соединений Co_2Al_9 — от 17,3 до 19,2 % (ат.) Co, $CoAl_3$ — от 24,3 до 25,2 % (ат.) Co, Co_2Al_5 — от 27,5 до 28,8 % (ат.) Co и CoAl — от 49,3 до 53,8 % (ат.) Co.

В системе проходят также реакции эвтектического типа Ж ⇄ ⇄ (Al) + Co_2Al_9 при температуре 655 °C и содержании 0,68 % (ат.) Co и Ж ⇄CoAl(β′) + (αCo) при 1400 °C и 80,7 % (ат.) Co и эвтектоидного типа (αCo) ⇄ CoAl(β′) + (εCo) при 300 °C и около 96,8 % (ат.) Co. Температуры нонвариантных превращений в системе указаны по работе [3]. Они хорошо согласуются с данными работы [X]. Концентрации жидкой фазы, участвующей в различных нонвариантных превращениях, указаны согласно обзору [X]. Границы области β′ + (αCo), где β′ — твердый раствор на основе соединения CoAl, приведены по работе [4], где эта часть диаграммы состояния специально изучалась. Границы области β′ + (αCo) определены в работе [4] в интервале температур 700—1200 °C. Указанные на диаграмме предельные концентрации твердых растворов β′ и (αCo) при температуре 1400 °C, равные 79 и 84 % (ат.) Co, соответственно, получены экстраполяцией границ области β′ + αCo до температуры 1400 °C. Граница области β′ со стороны Al указана предположительно, поскольку в работе [3], где она приведена на диаграмме в виде сплошной линии, отсутствуют сведения, позволяющие судить о том, каким образом и с какой точностью она определялась. Строение диаграммы состояния в области концентраций от CoAl до Co согласуется с теоретическими расчетами работы [5]. Расхождение имеется только в температуре плавления CoAl, которая согласно работе [5] составляет 1627 °C.

Растворимость Co в (Al) при эвтектической температуре не превышает 0,009 % (ат.). Растворимость Al в (εCo) также практически равна нулю.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 44.

Таблица 44. Кристаллическая структура соединений системы Al—Co

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
Co_2Al_9*	—	—	0,85565	0,6290	0,62130	β = 94,76° [X]
Co_4Al_{13}**	—	—	1,5183	0,8122	1,2340	β = 107,90° [1]
Co_2Al_5	Co_2Al_5	*hP*28, $P6_3/mmc$	0,7671 0,7656	— —	0,7608 0,7593	[X] [6]
CoAl	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,28608 0,28619	— —	— —	[7] При 49,05±0,1 % (ат.) Co [7]

*Моноклинная сингония с 22 атомами в элементарной ячейке.
** Базоцентрированная моноклинная сингония. Структура похожа на структуру соединения $FeAl_3$.

На основании измерений теплоемкости в работе [8] высказывается предположение, что в соединении CoAl (β′) может происходить упорядочение с точкой Курнакова при 800 °C.

Литература

1. Hudd R.C., Taylor W.H.// Acta Crystallogr. 1962. V. 15. N 5. P. 441—442.
2. Gödecke T.// Z. Metallkunde. 1971. Bd. 62. N 11. S. 842—843.
3. Пантелеймонов Л.А., Бадтиев Э.Б., Алешина Л.В.// Вестник Московского университета. Сер. Химия. 1974. Т. 15. № 1. С. 117—118.
4. Takayama Takemori, Wey Myeong Yong, Nishizawa Taiji// J. Japan Inst. Metals. 1981. V. 45. N 4. P. 341—346.
5. Kaufman L., Nesor H.// Metall. Trans. A. 1975. V. 6. N 11. P. 2115—2122.
6. Newkirk J.B., Black P.J., Damjanovic A.// Acta Crystallogr. 1961. V. 14. N 5. P. 532—533.
7. Cooper M.J.// Philos. Mag. 1963. V. 8. N 89. P. 805—810.
8. Третьяков Ю.Д., Хомяков К.Г.// Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. № 1. С. 13—16.

Л.Л. Рохлин

Al—Cr. АЛЮМИНИЙ—ХРОМ

Диаграмма состояния Al—Cr (рис. 77) построена по обзорам [Ш, М] с использованием данных работ [X, Э, 1, 2]. В системе образуются твердые растворы на основе (Al) и (Cr) и шесть промежуточных фаз: β($CrAl_7$), γ(Cr_2Al_{11}), δ($CrAl_4$), ε(ε$_1$, ε$_2$, ε$_3$)(Cr_4Al_9), ζ(ζ$_1$, ζ$_2$)(Cr_5Al_8) и η(Cr_2Al). В работе [1] для соединения Cr_5Al_8 приводится обозначение γ$_1$, γ$_2$. Фаза η(Cr_2Al) образуется конгруэнтно при температуре 910 °C из твердого состояния. Остальные фазы образуются по перитектическим реакциям, которые наряду с другими имеющимися в системе нонвариантными равновесиями приведены в табл. 45.

Таблица 45. **Нонвариантные реакции в системе Al—Cr**

Реакция	Содержание Cr в фазах, % (ат.)	Температура, °C	Источник
Ж + γ ⇄ β	1,2; 16,0; 12,5	790 725	[2] [1]
Ж + δ ⇄ γ	6,5; 18,5; 18,38	940	[1, 2]
Ж + ε_2 ⇄ δ	14,52; 30,2; 20,0	1010—1030	[1, 2]
Ж + ζ_1 ⇄ ε_1	~22,4; 35,5; 33,0	1170	[2]
Ж + (Cr) ⇄ ζ_1	~35,0; 54,0; 38,6	~1350	[1, 2]
Ж + β ⇄ (Al)	0,4; —; ~100	661,4±0,1	[3, 4]
(Cr) ⇄ ζ_2 + η	61,0; 42,0; 65,5	870	[2]

Фаза β($CrAl_7$) имеет узкий интервал гомогенности [2]. Фаза γ(Cr_2Al_{11}) находится в области концентраций 14,07—15,75 % (ат.) Cr [1, 2]. Фаза ε(Cr_4Al_9) согласно данным работы [2] расположена при концентрациях 30,8—33,5 % (ат.) Cr в интервале температур 1060—1075 °C, соответственно. Фаза ζ(Cr_5Al_8) имеет интервал гомогенности 36,0—42,0 % (ат.) Cr при температуре 1125 °C. В фазе ε(Cr_4Al_9) протекает высокотемпературное полиморфное превращение ε_1 ⇄ ε_2 при температуре ~1070 °C [2]. Полиморфное превращение в этой фазе ε_2 ⇄ ε_3 [2], обозначаемое как γ_4 ⇄ γ_3 в работе [1], при температурах ≤700 °C является процессом типа упорядочения. Фаза

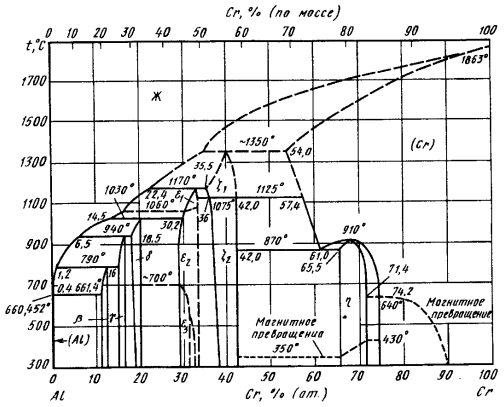


Рис. 77. Al—Cr

ζ(Cr_5Al_8) претерпевает полиморфное превращение ζ_1 ⇄ ζ_2 при температуре ~1125 °C [2]. Наличие этого полиморфного превращения [2] более вероятно, чем предполагавшийся в работе [1] распад высокотемпературной модификации Cr_5Al_8 на (Cr) и Cr_4Al_9 при температуре ~980 °C с последующим образованием низкотемпературной модификации Cr_5Al_8 по перитектоидной реакции из (Cr) и Cr_4Al_9 при температуре 890 °C.

Указанные в работе [1] перитектоидная реакция образования фазы ε_1(Cr_4Al_9) при температуре 870 °C из высокотемпературной фазы $CrAl_3$ и низкотемпературной модификации Cr_5Al_8, а также распад фазы $CrAl_3$ на $CrAl_4$ и Cr_4Al_9 при температуре ~860 °C [1] в более поздней работе [2] не были подтверждены. Приведенные выше результаты работы [1] не приняты во внимание при построении диаграммы Al—Cr (рис. 74).

Растворимость Cr в (Al) приведена ниже:

Температура, °C	661,4	661,4	661,4	600	600	400	400	400
Растворимость Cr:								
% (ат.)	0,375	0,443	0,417	0,234	0,268	0,031	0,156	0,057
% (по массе)	0,72	0,85	0,80	0,45	0,515	0,06	0,3	~0,11
Источник	[X]	[5]	[6]	[X]	[6]	[X]	[5]	[6]

Растворимость Al в (Cr) по данным работ [1, 2] при температурах ~1350, 1125, 870—850 и <800 °C составляет 46,0; 42,6; 39,0; 25,8 % (ат.) Al, соответственно. В сплавах, близких к границе растворимости Al в (Cr), происходит образование фазы η(Cr_2Al) при содержании 79,4 % (по массе) Cr при температурах 850 °C [1], 910 °C [2].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 46.

Таблица 46. **Кристаллическая структура соединений системы Al—Cr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
β($CrAl_7$)	$Al_{45}V_7$	*m*C104, *C*2/*m*	2,5196 (17)	0,7574 (3)	1,0948 (9)	β = 128,71° [M, 7]
γ(Cr_2Al_{11})*1	—	—, *C*2/*c*	1,76	3,05	1,76	β = 90° [8]
δ($CrAl_4$)*2	—	—, $P6_3/mmc$	2,01	—	2,48	[8]
ζ_2(Cr_5Al_8) (HT)*3	—	—	0,7805	—	—	α = 109,12°, для 26 атомов в элементарной ячейке [1]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
			0,9051	—	—	α = 89,27°, для 52 атомов в элементарной ячейке [1]
η (Cr_2Al)*4	$MoSi_2$	*tI*16, *I*4/*mmm*	0,3004	—	0,8647	При концентрации 65,5 % (ат.) Cr [1]
			0,3001	—	0,8637	При концентрации 66,0 % (ат.) Cr [2]
			0,2990	—	0,8659	При концентрации 70,7 % (ат.) Cr [2]

*1 Моноклинная сингония.
*2 Гексагональная сингония.
*3 Ромбоэдрическая сингония. Расположение атомов в решетке почти такое, как в γ-латуни.
*4 Данную структуру можно рассматривать как деформированную ОЦК решетку со сверхструктурой, образующейся в результате упорядочения. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы [X, 2].

Твердый раствор на основе Cr и фаза η антиферромагнитны при температурах ниже температуры Нееля, которая повышается от ~37 °C для Cr до ~640 °C для фазы η [2].

Литература

1. Bradley A.J., Lu S.S.// J. Inst. Met. 1937. V. 60. P. 319—337. Z. Krist. 1937. Bd. 96. S. 20—37.
2. Köster W., Wachtel E., Grube K.// Z. Metallkunde. 1963. Bd. 54. S. 393—401.
3. Raynor C.K., Little K.// J. Inst. Met. 1945. V. 71. P. 481—489. P. 493—524.
4. Zoller H.// Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 1960. Bd. 26. S. 437—448.
5. Вигдорович В.Н., Глазов В.М., Глаголева Н.Н.// Цветная металлургия. 1960. Т. 3. № 2. С. 143—146.
6. Кузнецов Г.М., Барсуков А.Д., Абас М.И.// Изв. вузов. Цветная металлургия. 1983. № 1. С. 96—100.
7. Cooper M.J.// Acta Crystallogr. 1960. V. 13. P. 257—263.
8. Bendersky L.A., Roth R.S., Ramon J.T., Shechtman D.// Metall. Trans. A. 1991. V. 22. N 1. P. 5—10.
9. Knappwost A., Nowotny H.// Z. Metallkunde. 1941. Bd. 33. S. 153—157.

К.Б. Поварова

Al—Cs. АЛЮМИНИЙ—ЦЕЗИЙ

Al и Cs почти полностью не смешиваются в жидком и твердом состояниях [X]. Имеющиеся сведения о небольшой растворимости Cs, равной 0,05 % (по массе), в жидком Al вызывают сомнения.

Г.К. Алексеенко

Al—Cu. АЛЮМИНИЙ—МЕДЬ

Исследования по диаграмме состояния системы Al—Cu довольно полно обобщены в работах [X, 1, 2]. Приведенная на рис. 78 равновесная диаграмма Al—Cu основана на данных термического, металлографического и рентгеновского анализов по результатам работ [3—8].

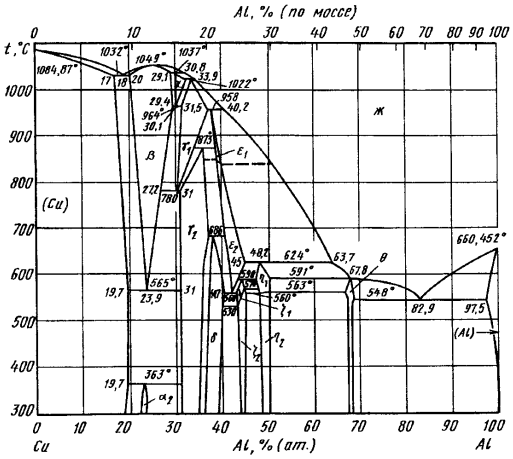


Рис. 78. Al—Cu

В системе установлено наличие пятнадцати фаз. Две фазы (Cu) и (Al) являются твердыми растворами на основе Cu и Al, шесть фаз β (твердый раствор на основе соединения Cu_3Al), χ, γ_1, ε_1, η_1 и θ (твердый раствор на основе соединения $CuAl_2$) образуются с участием жидкой фазы, остальные — γ_2 (твердый раствор на основе соединения Cu_9Al_4), α_2, ε_2, δ_1, ζ_1, ζ_2, η_2 образуются в результате превращений в твердом состоянии.

Фаза β кристаллизуется из расплава по кривой с максимумом. Температура конгруэнтного плавления β-фазы соответствует 1049±1 °С [2, 3], а концентрация Al в β-фазе при этом составляет 26,3 % (ат.) [3]. При температуре 1032 °С имеет место эвтектическое равновесие Ж [18 % (ат.) Al] ⇄ (Cu) [17 % (ат.) Al] + β [20 % (ат.) Al] [3, 9]. В работе [2] содержание Al в фазе β приводится равным 25,0±1,0 % (ат.), в эвтектике — 17±0,5 % (ат.) Al, а в фазах (Cu) и β, соответственно, 15,8±0,5 и 18±0,1 % (ат.). Фаза β стабильна до температуры 565 °С, при которой она распадается по эвтектоидной реакции β ⇄ (Cu) + γ_2 [8, 10—12]. По данным авторов этих работ содержание Al в эвтектоидной точке соответствует 23,97—24,2 % (ат.) Al.

Фазы χ, γ_1, ε_1, η_1 и θ образуются по перитектическим реакциям, приведенным в табл. 47.

Таблица 47. Нонвариантные реакции образования фаз χ, γ_1, ε_1, η_1 и θ в системе Al—Cu

Реакция	Содержание Al в фазах, % (ат.)	Температура, °С	Источник
Ж + β ⇄ χ	30,8; 29,1; 29,8	1037	[2, 5]
Ж + χ ⇄ γ_1	33,9; 32,4; 32,6	1022	[2, 6, 7]
Ж + γ_1 ⇄ ε_1	40,2; 37,1; 37,9;	958	[2, 4, 6, 7]
Ж + ε_2 ⇄ η_1	63,7; 45,0; 48,2	624	[2, 4, 6, 7]
Ж + η_1 ⇄ θ	67,8; 50,2; 67,2	591	[2, 4, 6, 7]

Фаза χ (в работе [2] она обозначена β_0) существует в области высоких температур и при температуре 964 °С распадается по эвтектоидной реакции χ [30,1 % (ат.)Al] ⇄ β [29,4 % (ат.) Al] + + γ_1 [31,5 % (ат.) Al] [2, 5]. Фаза γ_1 стабильна также только при высоких температурах, а при температуре 780 °С распадается по эвтектоидной реакции γ_1 [~31 % (ат.) Al] ⇄ β [27,2 % (ат.) Al] + + γ_2 [~31 % (ат.) Al] [2, 3]. При температуре 560 °С протекает эвтектоидная реакция: η_1 [~47,7 % (ат.) Al] ⇄ η_2 [~47,7 % (ат.) Al] + ζ_2 [45 % (ат.) Al] [2].

Фазы α_2, γ_2, δ, ζ_1, ζ_2, ε_2 и η_2 образуются по перитектоидным реакциям, указанным в табл. 48.

Фазы α_2, γ_2, δ, ζ_2 и η_2 существуют до комнатной температуры. При температурах 530 и 560 °С имеют место эвтектоидные реакции: ζ_1 [~43,7 % (ат.) Al] ⇄ ζ_2 [~43,7 (ат.) Al] + δ [~40,2 % (ат.) Al] [2]; ε_2 [42,1 % (ат.) Al ⇄ ζ_1 [43,1 % (ат.) Al] + δ [40,7 % (ат.) Al] [2, 4].

Таблица 48. Нонвариантные реакции образования фаз α_2, γ_2, δ, ζ_1 и ζ_2 в системе Al—Cu

Реакция	Содержание Al в фазах, % (ат.)	Температура, °С	Источник
γ_2 + (Cu) ⇄ α_2	31,0; 19,7; 23,0	363	[2, 13, 14]
ε_1 + γ_1 ⇄ γ_2	38,6; 34,0; 36,1	873	[2, 4]
ε_2 + γ_2 ⇄ δ	40,8; 37,2; 38,1	686	[2, 4]
η_1 + ε_2 ⇄ ζ_1	47,6; 43,5; 43,8	590	[2, 4]
ζ_1 + η_1 ⇄ ζ_2	44,8; 47,7; 44,8	570	[2, 4]
ε_1 + γ_2 ⇄ ε_2	38,9; 37,5; 38,9	850	[2]
η_1 + θ ⇄ η_2	50,2; 67,0; 50,2	563	[2]

В области сплавов, богатых Al, проходит эвтектическая реакция при температуре 548 °С: Ж [82,9 % (ат.) Al] ⇄ (Al) [97,5 % (ат.) Al] + θ [68,1 % (ат.) Al] [2, 3, 15, 16]. Области гомогенности фаз приведены ниже:

Фаза	γ_2	δ	ε_2
Al, % (ат.)	31,0—37,5	38,1—40,7	38,9—45,0
Фаза	ζ_2	η_2	θ
Al, % (ат.)	43,7—44,8	47,7—50,2	67,0—68,1

Твердый раствор на основе Cu охватывает широкую область составов, причем с понижением температуры растворимость Al в (Cu) повышается. По данным измерения микротвердости при температурах 900, 800, 700 и 500 °С она составляет 16,61; 17,38; 18,54 и 19,7 % (ат.) Al или 7,8; 8,2; 8,8 и 9,4 % Al (по массе) [17]. Максимальная растворимость Al соответствует 19,7 % (ат.) Al при эвтектоидной температуре 565 °С.

Растворимость Cu в твердом растворе (Al) при эвтектической температуре 548 °С составляет 2,48±0,05 % (ат.) [5,7 % (по массе)] Cu и уменьшается с понижением температуры [2, 16, 18, 20].

Кристаллическая структура фаз приведена в табл. 49.

Таблица 49. Кристаллическая структура фаз системы Al—Cu

Фаза	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
β	W	*cI*2, $Im\bar{3}m$	0,29564	—	—	При температуре 672 °С [3, 12, 21]
γ_2	Al_4Cu_9	*cP*52, $P\bar{4}3m$	0,87052	—	—	[22—24]

Фаза	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
δ^*	—	—, *R*3*m*	0,86899	—	—	α = 89,78° [25]
ε_2	AsNi	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,4146	—	0,5063	[26]
ζ_1	—	*hP*42, *P*6/*mmm*	0,810	—	0,999	При концентрации 45,5 % (ат.) Al [27]
ζ_2^{**}	—	—	0,707	0,408	1,002	β = 90°38′ [28]
η_1	—	*oP*16, *Pban*	0,410	1,2024	0,865	При концентрации 49,8 % (ат.) Al [27]
η_2	$Al_{10}Cu_{10}$	*mC*20, *C*2/*m*	1,2066	0,4105	0,6913	β = 55,04 [2, 26]
θ	Al_2Cu	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,6066	—	0,487	[29]
α_2	Al_3Ti	*tI*8, *I*4/*mmm*	0,3668	—	0,3677	При концентрации 22,8 % (ат.) Al [30]

*Ромбоэдрическая сингония.
**Моноклинная сингония с 21 атомами в элементарной ячейке.

Твердый раствор на основе Cu имеет гранецентрированную кубическую решетку, параметр которой увеличивается с повышением содержания Al и при 10,5 % (по массе) Al составляет 0,3657 нм [31].

Литература

1. Massalski T.B., King H.W.// Prog. Mat. Sci. 1963. V. 10. P. 1—78.
2. Murray J.L.// Int. Met. Rev. 1985. V. 30. N 5. P. 211—233.
3. Stockdale D.// J. Inst. Met. 1922. V. 28. P. 273—286.
4. Stockdale D.// J. Inst. Met. 1924. V. 31. P. 275—295.
5. Dowson A.G.// J. Inst. Met. 1937. V. 61. P. 197—204.
6. Hisatsune C.// Mem. Coll. Eng. Kyoto Imp. Univ. 1934. V. 8. N 2. P. 74—91.
7. Tazaki M.// Kinzoku no Kenkyu. 1925. V. 2. P. 490—495.
8. Hume-Rothery W., Raynor G.Y., Reynolds P.W., et el.// J. Inst. Met. 1940. V. 66. P. 209—239.
9. Linden G.// Prakt. Metallogr. 1972. V. 9. N. 1. P. 3—14.
10. Haynes R.// Trans. AIME. 1958. V. 212. P. 5—6.
11. Haynes R.// Inst. Met. 1954—1955. V. 83. P. 105—114.
12. Smith C.S., Lindlief W.E.// Trans. AIME. 1933. V. 104. P. 69—105.
13. West D.K.H., Thomas D.// J. Inst. Met. 1954—1955. V. 83. P. 505—507.
14. Jewett R.P., Mack D.J.// J. Inst. Met. 1963—1964. V. 92. P. 59—61.
15. Schürmann J.E., Loblich H.// Metall. 1977. Bd. 31. N 6. S. 610—613.
16. Dix E.H., Richerdson H.H.// Trans. AIME. 1926. V. 73. P. 560—580.

17. Вигдорович В.Н., Крестовников А.Н., Мальцев М.В.// Изв. АН СССР. ОТН. 1958. № 3. С. 110—113.
18. Stockdale D.// J. Inst. Met. 1933. V. 52. P. 111—118.
19. Auer H.// Z. Metallkunde. 1936. Bd. 28. S. 164—175.
20. Ellwood E.C., Silcock J.M.// J. Inst. Met. 1948. V. 74. P. 457—467.
21. Andrews K.W., Hume-Rothery W.// Proc. Roy. Soc. (London) A. 1941. V. 178. P. 464—473.
22. Cope R.G.// J. Inst. Met. 1958—1959. V. 57. P. 330—336.
23. Masumoto H., Saito H., Takahashi M.// J. Japan Inst. Metals. 1954. V. 18. P. 98—100.
24. Heidenstam O.V., Johansson A., Westman S.// Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. N 2. P. 653—661.
25. Westman S.// Acta Chem. Scand. 1965. V. 19. P. 1411—1419.
26. El-Boragy M., Szepan R., Schubert K.// J. Less-Common Met. 1972. V. 29. P. 133—140.
27. Preston G.D.// Philos. Mag. 1931. V. 12. P. 980—993.
28. Bradley A.J., Goldschmidt H.J., Lipson H.// J. Inst. Met. 1938. V. 63. P. 149—161.
29. Bradley A.J., Jones P.// J. Inst. Met. 1933. V. 51. P. 131—157.
30. Kuwano N., Doi T., Equchi T.// Trans. Japan Inst. Met. 1977. V. 18. N 11. P. 807—815.
31. Гуляев А.П., Трусова Е.Ф.// Журнал технической физики. 1950. № 20. С. 66—78.

Н.Р. Бочвар

Al—Dy. АЛЮМИНИЙ—ДИСПРОЗИЙ

Сведения о фазовых равновесиях в сплавах системы Al—Dy приведены в работах [1—3]. Согласно работе [1] в сплавах, богатых Dy, имеет место эвтектическое превращение Ж ⇄ (αDy) + Dy_3Al при температуре 960 °С и содержании 79,9 % (ат.) Dy. В сплаве, содержащем 84,3 % (ат.) Dy, протекает превращение при температуре 965 °С, природа которого не установлена.

Диаграмма состояния в области, богатой Al, построена авторами работы [2] с помощью методов микроструктурного, рентгеновского, термического анализов. В качестве исходных материалов использованы Al чистотой 99,999 % (по массе), Dy чистотой 99,8 % (по массе). В изученной области концентраций установлено существование двух соединений $DyAl_3$ и $DyAl_2$, о которых ранее сообщалось в работах [4, 5 и 6—8], соответственно. Соединение $DyAl_2$ плавится конгруэнтно при ~1500 °С. Соединение $DyAl_3$ образуется по перитектической реакции Ж + $DyAl_2$ ⇄ $\beta DyAl_3$ при температуре 1090 °С, а при температуре ~1000 °С оно претерпевает полиморфное превращение. В сплавах, богатых Al, имеет место эвтектическое нонвариантное превращение Ж ⇄ (Al) + $\alpha DyAl_3$ при температуре 636 °С. В сплавах системы образуются также соединения Dy_2Al [9, 10], Dy_3Al_2 [9, 11] и DyAl [5, 6, 11, 12]. В работе [13] указано на существование соединения $DyAl_4$, однако это не подтверждено в других исследованиях.

Растворимость Dy в (Al) практически отсутствует [1, 9]. Растворимость Al в (Dy) составляет 0,6 % (ат.) [1].

В работе [3] диаграмма состояния Al—Dy построена с использованием менее чистых материалов — Al чистотой 99,9 % (по массе) и Dy чистотой 99,0 % (по массе), подтверждено наличие соединений Dy_2Al, Dy_3Al_2, $DyAl_2$ и $DyAl_3$. Промежуточные соединения Dy_2Al и $DyAl_2$ плавятся конгруэнтно при температурах 1140 и 1480 °С. Температура плавления соединения $DyAl_2$ почти совпадает с температурой плавления $DyAl_2$ по данным работы [2]. Соединения Dy_3Al_2 и $\beta DyAl_3$ плавятся инконгруэнтно при 1013 и 1107 °С. Температура плавления $\beta DyAl_3$ по данным работы [3] несколько выше, чем по данным работы [2]. В системе протекают три эвтектические реакции Ж ⇄ (Dy) + Dy_2Al при температуре 1005 °С и содержании 81 % (ат.) Dy, Ж ⇄ Dy_2Al + Dy_3Al_2 при 1006 °С и 61 % (ат.) Dy и Ж ⇄ ⇄ $\alpha DyAl_3$ + (Al) при 645 °С и 2,5 % (ат.) Dy [3]. По данным работы [2] для последней реакции указана температура 636 °С и содержание Dy в эвтектике ~2,5 % (ат.).

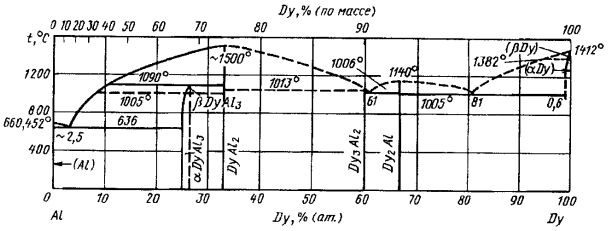


Рис. 79. Al—Dy

Часть диаграммы состояния Al—$DyAl_2$, представленной на рис. 79, построена авторами работы [2], а часть диаграммы $DyAl_2$—Dy — авторами работы [3].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 50.

Таблица 50. Кристаллическая структура соединений системы Al—Dy

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$\alpha DyAl_3$ (HT)	Ni_3Ti	*hP*16, $P6_3/mmc$	0,6097 0,6082 0,6091	— —	0,9534 0,9531 0,9533	[5] [14] [15]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$\beta DyAl_3$ (BT)*	Al_3Ho	*hR*20, $R\bar{3}m$	1,2483 0,6080 0,6065 0,6074	— — — —	— 3,5940 3,586 3,587	[4, 16] [4] [14] [15]
$DyAl_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7835 0,7840 0,78212	— — —	— — —	[6] [7] [8]
DyAl	ErAl	*oP*16, *Pmma*	0,5822 0,580	1,1369 1,140	0,5604 0,562	[11] [12]
Dy_3Al_2	Al_2Zr_3	*tP*20, $P4_2mnm$	0,8164 0,8170	— —	0,7560 0,7523	[5] [11]
Dy_2Al	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,6543	0,5075	0,9397	[10]

* α = 28,18°.

По данным работы [1] $DyAl_3$ имеет тетрагональную решетку с параметрами *a* = 0,99 нм, *c* = 1,266 нм, что менее вероятно. В системе существует еще одна модификация $DyAl_3$, полученная в условиях быстрого охлаждения [14] либо в условиях применения высоких давлений [15], которая имеет кубическую структуру типа Au_3Cu с *a* = 0,4249 нм [14] или *a* = 0,4236 нм [15].

Литература

1. Copeland M., Kato H.// Physics and Material Problems of Reactor Control Rods: Proc. of the Symp. on Vienna 11—15 Nov. 1963. Vienna. 1964. P. 295—317.
2. Casteels F.// J. Less-Common Met. 1967. V. 12. N 3. P. 210—220.
3. Chai Liang, Ye Yupu// Proc. 6th Nat. Symp. Phase Diagr., Shenyang. Nov. 20—24, 1990. Shenyang. 1990. P. 153—155.
4. Van Vucht J.H.N., Buschow K.H.J.// Philips. Res. Rep. 1964. V. 19. N 4. P. 319—322.
5. Baenziger N.C., Hegenbarth J.J.// Acta Crystallogr. 1964. V. 17. N 5. P. 620—621.
6. Baenziger N.C., Moriarty J.L.// Acta Crystallogr. 1961. V. 14. N 9. P. 948—950.
7. Wernick J.H., Geller S.// Trans. AIME. 1960. V. 218. N 5. P. 866—868.
8. Harris I.R., Mansey R.C., Raynor G.V.// J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 4. P. 270—280.
9. Buschow K.H.J., van Vucht J.H.N.// Philips Res. Rep. 1967. V. 22. N 3. P. 233—245.
10. Buschow K.H.J., Goot A.S.// J. Less-Common Met. 1971. V. 24. N 1. P. 117—120.
11. Buschow K.H.J.// J. Less-Common Met. 1965. V. 8. N 3. P. 209—212.
12. Becle C., Lemaire R.// Acta Crystallogr. 1967. V. 23. N 5. 840—845.
13. Спеддинг Ф.Х., Даан А.Х. Редкоземельные металлы: Пер. с англ./ Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1965. 610 с.
14. Havinga E.E. van Vucht J.H.N., Buschow K.H.J.// Philips Res. Rep. 1969. V. 24. N 5. P. 407—423.
15. Cannon J.F., Hall H.T.// J. Less-Common Met. 1975. V. 40. N 3. P. 313—328.
16. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 6. P. 673—675.

Т.В. Добаткина, Е.В. Лысова

Al—Er. АЛЮМИНИЙ—ЭРБИЙ

Диаграмма состояния Al—Er, представленная на рис. 80, исследована методами микроструктурного, термического, рентгеновского анализов [1]. В системе установлено существование пяти соединений $ErAl_3$, $ErAl_2$, ErAl, Er_3Al_2, Er_2Al. Соединения $ErAl_2$ и Er_3Al_2 плавятся конгруэнтно при 1455, 1060 °С, соответственно. Соединения $ErAl_3$, ErAl, Er_2Al образуются по перитектическим реакциям при температурах 1070, 1065 и 1030 °С, соответственно. Соединение Er_3Al, которое по данным работы [2] участвует в эвтектической реакции Ж ⇄ (Er) + Er_3Al при температуре 975 °С, в данном исследовании не обнаружено. В сплавах системы кристаллизуется три эвтектики (Er) + Er_2Al, Er_3Al_2 + ErAl, $ErAl_3$ + (Al) при температурах 1005, 1045, 655 °С и содержании 22 % (ат.) Al, 42 % (ат.) Al и 99 % (ат.) Al, соответственно. Растворимость Er в (Al) практически отсутствует.

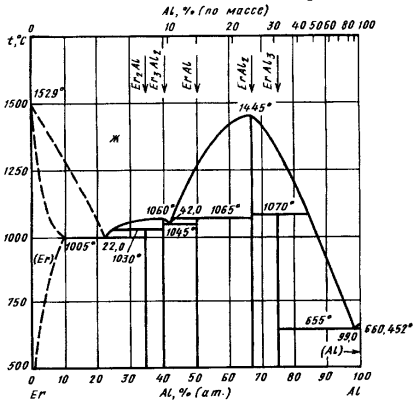


Рис. 80. Al—Er

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 51.

Согласно данным работы [5] соединение $ErAl_3$, не содержащее примесей, кристаллизуется в структурном типе $AuCu_3$. Содержание Si в количестве 10^{-2} % (по массе) стабилизирует структуру типа Al_3Ho (символ Пирсона $hR20$, пр. гр. $R\bar{3}m$) с параметрами решетки a = 0,6026 нм, c = 3,562 нм [5] либо a = 0,6025 нм, c = 3,5675 нм [11].

Таблица 51. Кристаллическая структура соединений системы Al—Er

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$ErAl_3$	$AuCu_3$	$cP4$, $Pm\bar{3}m$	0,4215	—	—	[1]
			0,4212	—	—	[3]
			0,4216	—	—	[4]
			0,4211	—	—	[5]
			0,4214	—	—	[6]
$ErAl_2$	Cu_2Mg	$cF24$, $Fd\bar{3}m$	0,7793	—	—	[1]
			0,7780	—	—	[4]
			0,7795	—	—	[7]
			0,77800—0,77809	—	—	[8]
ErAl	ErAl	$oP16$, $Pmma$	0,5801	1,1272	0,5570	[9]
Er_3Al_2	Al_2Zr_3	$tP20$, $P4_2/mnm$ $tP20$, $P4_2nm$ $tP20$, $P4n2$	0,8123	—	0,7484	[9, 10]
Er_2Al	Co_2Si	$oP12$, $Pnma$	0,6516	0,5015	0,9279	[10]

Диаграмма состояния Al—Er, приведенная в работе [12], аналогична диаграмме, построенной по данным работы [1].

Литература

1. Buschow K.H.J., van Vucht J.H.N.// Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 1. S. 9—13.
2. Copeland M., Kato H.// Physics and material problems of Reactor Control Rods. of Symp. in Vienna. 11—15 Nov. 1963. Vienna, 1964. P. 295—317.
3. Moriarty J.L., Gordon R.O., Humphreys J.E.// Acta Crystallogr. 1965. V. 19. N 2. P. 285—286.
4. Крип'якевич П.І., Зылуцький І.І.// Доповіді АН УРСР. 1963. № 1. С. 61—94.
5. Meyer A.// J. Less-Common Met. 1970. V. 20. N 4. P. 353—358.
6. Cannon J.F., Hall H.T.// J. Less-Common Met. 1975. V. 40. N 3. P. 313—328.
7. Wernick J.H., Geller S.// Trans. AIME. 1960. V. 218. N 5. P. 866—868.
8. Harris I.R., Mansey R.C., Raynor G.V.// J. Less- Common Met. 1965. V. 9. N 4. P. 270—280.
9. Buschow K.H.J.// J. Less-Common Met. 1965. V. 8. N 3. P. 209—212.
10. Buschow K.H.J., Goot A.S.// J. Less-Common Met. 1971. V. 24. N 1. P. 117—120.
11. Buschow K.H.J., van Vucht J.H.N.// Philips Res. Rep. 1967. V. 22. N 3. P. 233—245.
12. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 6. P. 676—678.

Т.В. Добаткина

Al—Eu. АЛЮМИНИЙ—ЕВРОПИЙ

В сплавах системы Al—Eu образуется три соединения $EuAl_4$ [1, 3], $EuAl_2$ [2, 4, 5], EuAl [6]. В работе [7] по результатам измерения декремента затухания колебания тигля с расплавом построен участок диаграммы состояния Al—Eu при содержании до 3,42 % (ат.) Eu. Существование эвтектического равновесия установлено при температуре 628 °C и содержании в эвтектике 2,25 % (ат.) Eu. Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 52.

Таблица 52. Кристаллическая структура соединений системы Al—Eu

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$EuAl_4$	Al_4Ba	*tI*10, *I*4/*mmm*	0,4398	—	1,117	[1]
			0,4396	—	1,117	[2]
			0,4425(21)	—	1,112(3)	[8]
$EuAl_2$	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,8121	—	—	[2]
			0,8125	—	—	[4]
			0,81098	—	—	[5]
EuAl*	—	—, *Pmmn*	0,5806	0,9652	1,0088	[6]

*Структура нового типа, близка структурам CeAl и DyAl [7].

Литература

1. Van Vucht J.H.N., Buschow K.H.J.// Philips Res. Rep. 1964. V. 19. N 4. P. 319—322.
2. Залуцький І.І., Крип'якевич П.І.// Доповіді АН УРСР. 1965. № 5. С. 597—598.
3. Крипякевич П.И., Залуцкий И.И.// Вопросы теории и применения редкоземельных металлов: Сб. статей. М.: Наука, 1964. С. 144—145.
4. Haszko S.E.// Trans. AIME. 1960. V. 218. N 5. P. 958.
5. Harris I.R., Mansey R.C., Raynor G.V.// J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 4. P. 270—280.
6. Маняко Н.Б., Рождественский И.В., Заречнюк О.С., Янсон Т.И.// Кристаллография. 1985. Т. 30. № 3. С. 484—487.
7. Кононенко В.И., Голубев С.И.// Изв. АН СССР. Металлы. 1990. № 2. С. 197—199.
8. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 6. P. 679.

Т.В. Добаткина

Al—Fe. АЛЮМИНИЙ—ЖЕЛЕЗО

Диаграмме состояния Al—Fe посвящено большое число исследований, обстоятельные обзоры которых даны в работах [X, Э, 1, 2]. В общем, представленные обзоры согласуются между собой, хотя в отдельных деталях не совпадают. Диаграмма состояния характеризуется наличием нескольких металлических соединений Fe_3Al, ε, $FeAl_2$, Fe_2Al_5, $FeAl_3$ и ограниченных твердых растворов как со стороны Fe, так и Al. Она представлена на рис. 81 по данным работ [1, 2]. Со стороны Fe имеет место значительная по протяженности область твердых растворов Al в αFe с ОЦК решеткой — (αFe). Область твердых растворов на основе γFe с ГЦК решеткой — (γFe) является замкнутой и небольшой по протяженности. Согласно последним исследованиям [1] максимальная растворимость Al в (γFe) при температуре 1150 °C составляет 1,285 % (ат.) [0,623 % (по массе)]. В точке, соответствующей максимальному содержанию Al на границе двухфазной области (γFe) + (αFe) со стороны (αFe) при той же температуре, концентрация Al равна 1,95 % (ат.) [0,95 % (по массе)]. Ранее для максимальной растворимости Al в (γFe) приводилось также значение 2,4 % (ат.) [1,2 % (по массе)] и ~2 % (ат.) [1 % (по массе)] [X].

В пределах области твердых растворов на основе (αFe) с ОЦК решеткой наблюдаются различные типы упорядочения. Упорядочение по типу CsCl происходит в твердых растворах, богатых Al, и рассматривается как образование фазы α_2 или соединения FeAl. Считается, что упорядочение твердого раствора на основе (αFe) с образованием α_2(FeAl) происходит как реакция упорядочения второго порядка [1] и поэтому области существования (αFe) и α_2 разделяются одной линией. Имеется также точка зрения, что фаза α_2 образуется непосредственно из расплава по перитектической реакции Ж + (αFe) ⇌ ⇌ α_2(FeAl), протекающей при 1310 °C [1]. В свою очередь упорядоченная фаза α_2 может существовать в двух модификациях α_2 (BT) — высокотемпературной и α_2 (HT) — низкотемпературной. Превращение α_2 (BT) ⇌ α_2 (HT) связано с упорядочением вакансий в решетке типа CsCl [2]. Высокотемпературная модификация α_2 (BT) при понижении температуры претерпевает вторичное упорядочение α_2 (BT) → α_2' по типу CsCl → CsCl′, которое предположительно связывается с изменением типа дальнего порядка [2]. Границы областей существования фаз α_2 (BT), α_2 (HT) и α_2' показаны на диаграмме (рис. 81).

При температуре 552 °C и более низких температурах в области, соответствующей образованию твердых растворов на основе Fe с ОЦК решеткой, образуется фаза Fe_3Al. Она имеет кристаллическую решетку, производную от ОЦК решетки Fe, и достаточно широкую область гомогенности, расширяющуюся с понижением температуры. Согласно работе [2] образование фазы Fe_3Al при температуре 552 °C происходит по вырожденному перитектоидному превращению (αFe) + + α_2' ⇌ Fe_3Al с концентрацией фазы α_2' — 26,8 % (ат.) Al. Для мак-

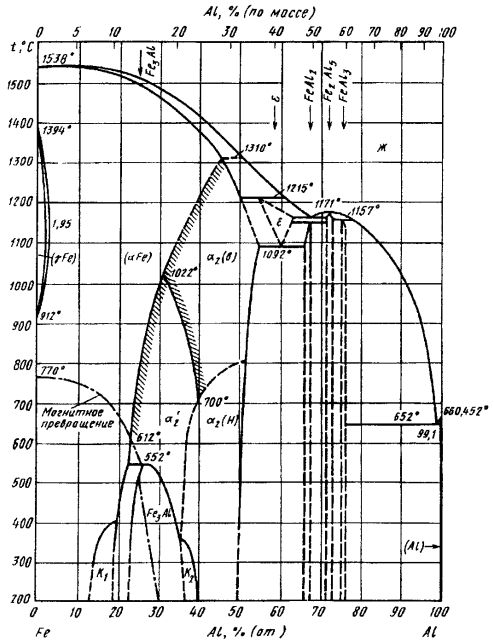


Рис. 81. Al—Fe

симальной точки области существования фазы Fe_3Al указываются также следующие координаты: ~520 °C и 25 % (ат.) Al; 520 °C и 26 % (ат.) Al; 530 °C и 25 % (ат.) Al; 560 °C и ~27 % (ат.) Al; 565 °C и ~28 % (ат.) Al [Э].

Согласно работе [1] переход (αFe)/Fe_3Al является реакцией упорядочения первого порядка, а переход Fe_3Al/FeAl гомогенным.

К области существования соединения Fe_3Al примыкают две области K_1 и K_2. Это области своеобразного расслаивания твердого раствора, так называемое *K*-состояние, которое наблюдается при температуре ниже 400 °C [1, 2].

Ранее в области, близкой к Fe_3Al, предполагалось образование соединений $Fe_{13}Al_3$, Fe_7Al, однако их образование вызывает сомнение [Э, Ш] и в последующих построениях диаграммы состояния Al—Fe [1, 2] они не указываются.

Из фаз, существующих в области 50—100 % (ат.) Al, лишь фаза Fe_2Al_5 плавится конгруэнтно. Температура плавления 1171 °C принята по данным работ [1, 2], в то время как в работе [X] приводится значение 1173 °C.

Фаза ε образуется по перитектической реакции Ж + α_2 (ВТ) ⇌ ε при температуре 1215 °C и распадается эвтектоидно ε ⇌ α_2 (ВТ) + + $FeAl_2$ при температуре 1092 °C [1, 2]. Для температуры перитектического превращения были определены также значения 1230, 1207, 1232, 1210 °C [X], а для температуры эвтектоидного превращения значения ~1100, 1080 и 1103 °C [X].

Температура эвтектики между фазами ε и Fe_2Al_5, равная 1164 °C, принята по данным работы [1], в то время как в работе [X] приведена температура 1165 °C. Температура перитектоидной реакции образования $FeAl_2$ (ε + Fe_2Al_5 ⇌ $FeAl_2$) принята равной 1158 °C по данным работы [X]. Согласно работам [1, 2, X] соединение $FeAl_3$ образуется по перитектической реакции, температура протекания которой составляет 1157 °C по [1]. В работе [X] она принималась равной 1160 °C. Области гомогенности фаз $FeAl_2$, Fe_2Al_5 и $FeAl_3$ приведены ориентировочно согласно данным последних обзоров [1, 2]. В обзоре [X] на диаграмме эти области указаны за исключением одной границы сплошными линиями.

Со стороны Al система Al—Fe характеризуется наличием эвтектического равновесия Ж ⇌ (Al) + $FeAl_3$ с температурой, близкой к температуре плавления Al, и незначительной растворимостью Fe в твердом (Al), уменьшающейся с понижением температуры. Температура эвтектики по данным различных авторов находится в пределах 646—655 °C с концентрациями эвтектической точки в пределах 1,7—2,5 % (по массе) Fe [X]. Согласно работе [X] наиболее надежными значениями температуры эвтектического превращения являются 654—655 °C и концентрации эвтектической точки (0,9 % (ат.) [1,8 % (по массе)] Fe.

Максимальная растворимость Fe в (Al) по данным различных авторов составляет около 0,03 % (ат.) [0,062 % (по массе)] [X, 1]. В работе [1] принято, что она составляет 0,03 % (ат.) [0,062 % (по массе)] Fe при температуре 652 °C.

В работе [1] построен также график зависимости растворимости Fe в твердом (Al) от температуры. Значения растворимости, определенные из графика, приведены ниже:

Температура, °С	625	600	500	450
Растворимость Fe:				
% (ат.)	0,021	0,0165	0,01	0,0025
% (по массе)	0,043	0,034	0,021	0,0052

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 53.

Таблица 53. **Кристаллическая структура соединений системы Al—Fe**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
Fe_3Al	BiF_3	*cF*16, $Fm\bar{3}m$	0,57923	—	—	При концентрации 22,2—36,5 % (ат.) Al [M]
FeAl	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,2909	—	—	При концентрации 22,0—54,5 % (ат.) Al [M]
ε, Fe_2Al_3	—	*cI*16, —	—	—	—	Предположительно кубическая сингония с 16 атомами в ячейке либо близкая к гексагональной [X, 1]
$FeAl_2$	$FeAl_2$	*aP*18, *P*1	0,4787	0,6461	0,880	α = 91,75°, β = 73,29°, γ = 96,89°, при концентрации 65,5—67 % (ат.) Al [V-C]
Fe_2Al_5*	—	—	0,7675	0,6403	0,4203	При концентрации 71,0—72,5 % (ат.) Al [M, V-C]
$FeAl_3$	—	*mC*100, —	1,549	0,808	1,248	β = 107,72°, при концентрации 76,5 % (ат.) Al [X, M]

*Ромбическая сингония.

Литература

1. **Кубашевски О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ./ Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. **Диаграммы** состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочник/ Под ред. О.А. Банных, М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 1986. 440 с.

Л.Л. Рохлин, Н.П. Абрукина

Al—Ga. АЛЮМИНИЙ—ГАЛЛИЙ

В одном из первых исследований диаграммы состояния Al—Ga в системе установлено образование нескольких соединений: Al_2Ga, AlGa, $AlGa_2$ [X]. Однако в ряде последующих работ убедительно показано, что в системе Al—Ga соединения не образуются и система относится к эвтектическому типу [Э, Ш, 1—4]. Положение линии

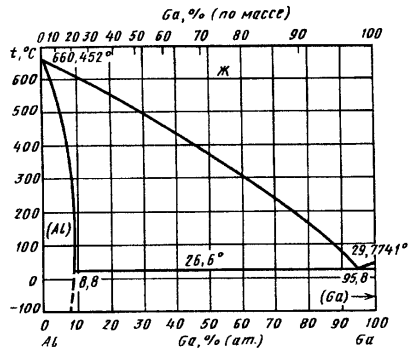


Рис. 82. Al—Ga

ликвидуса на диаграмме состояния показано на рис. 82 по данным работ [Ш, 1—3], хорошо согласующимися между собой. Температура эвтектики 26,6 °С приведена согласно данным работы [2]. Она является приблизительно средней из температур эвтектики, определенных в других работах, расхождение между которыми находится в общем в пределах ±0,5 °С. Концентрация эвтектической точки 95,8 (ат.) [98,33 % (по массе)] Ga указана по результатам работы [3], в которой она уточнялась на основании термодинамических данных. Линии солидуса и растворимости Ga в (Al) на диаграмме приведены по данным работы [Ш]. Для отдельных температур растворимость Ga в твердом (Al) приведена ниже [Ш]:

Температура, °С	600	550	400	300	266
Растворимость Ga:					
% (по массе)	6,0	10,0	16,0	18,0	20,0
% (ат.)	2,4	4,1	6,9	7,8	8,8

Литература

1. **Zoller H.**// Metall. 1957. Bd. 11. N 5. S. 378—381.
2. **Clare J.W.H.**// J. Inst. Met. 1957—1958. V. 86. N 9. P. 431—432.
3. **Данилин В.Н., Яценко С.Н.**// Журнал прикладной химии. 1968. Т. 41. № 7. С. 1463—1468.
4. **Girard C., Pros J.P., Argen J.** et al.// Calphad. 1985. V. 9. N 2. P. 129—141.

Л.Л. Рохлин

Al—Gd. АЛЮМИНИЙ—ГАДОЛИНИЙ

Сведения о диаграмме состояния Al—Gd имеются в работах [1—4]. В работах [2, 3] при исследовании сплавов, богатых Al, методами микроструктурного, термического, рентгеновского анализов установлено эвтектическое превращение Ж ⇄ (Al) + Al_3Gd при температуре 645 °C и содержании Gd в эвтектике 2 % (ат.) Сообщается о наличии перитектоидного превращения (Al) + Al_3Gd ⇄ Al_4Gd при температуре 400 °C и о возможном превращении в соединении Al_3Gd, обусловленном упорядочением, температура которого на 2 °C ниже температуры эвтектического превращения [1, 2]. Однако авторы обзорной работы [5] считают, что соединение Al_4Gd стабилизируется примесями. Температура кристаллизации эвтектики (αGd) + $AlGd_2$ по данным работы [1] составляет 850 °C, а содержание Gd в эвтектике — 80,5 % (ат.) Gd.

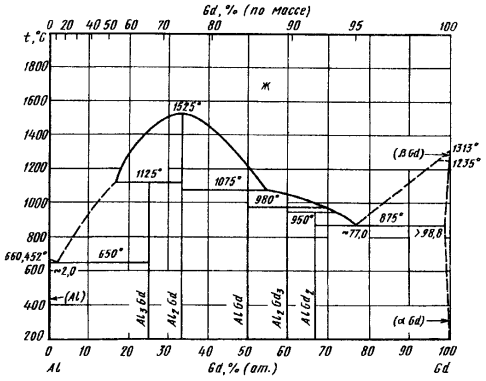


Рис. 83. Al—Gd

В работе [4] диаграмма состояния построена во всей области концентраций по результатам микроструктурного, термического и рентгеновского анализов и, в основном, согласуется с данными работ [1—3]. Сплавы плавили в дуговой печи с использованием Al чистотой 99,99 % (по массе) и Gd чистотой 99,9 % (по массе). В результате исследования было подтверждено существование ранее известных соединений Al_3Gd [6, 7], Al_2Gd [6, 8], AlGd [6], Al_2Gd_3 [9] и установлен состав наиболее богатого Gd соединения $AlGd_2$ в отличие от соединения $AlGd_3$, указанного в работе [1]. Не обнаружено также

соединение Al_4Gd, на существование которого указывается в работах [2, 3], и соединение $Al_{17}Gd_2$, о котором сообщается в работе [10]. Согласно работе [4] соединение Al_2Gd плавится конгруэнтно при температуре 1525 °C. Соединения Al_3Gd, AlGd, Al_2Gd_3, $AlGd_2$ образуются по перитектическим реакциям: Ж +Al_2Gd ⇄ Al_3Gd, Ж + + Al_2Gd ⇄ AlGd, Ж + AlGd ⇄ Al_2Gd_3 и Ж + Al_2Gd_3 ⇄ $AlGd_2$ при температурах 1125°, 1075°, 980°, 950 °C, соответственно. В системе имеет место два эвтектических превращения: Ж ⇄ (Al) + Al_3Gd при температуре 650 °C и содержании ~2,0 % (ат.) Gd и Ж ⇄ (αGd) + + $AlGd_2$ при 875 °C и ~77,0 % (ат.) Gd. Растворимость Gd в (Al) практически отсутствует [11].

На рис. 83 приведена диаграмма состояния системы Al—Gd из обзорной работы [5], которая построена по результатам наиболее подробного исследования [4] с учетом данных по растворимости Al в (Gd), полученных авторами работы [1]. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 54.

Таблица 54. **Кристаллическая структура соединений системы Al—Gd**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Al_4Gd	Al_4U	*oI*20, *Imma*	0,4442	0,6316	1,3739	[3]
Al_3Gd	Ni_3Sn*	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,6331	—	0,4600	[3]
			0,6308	—	0,4589	[6]
			0,6320	—	0,4592	[7]
			0,6333	—	0,4599	[12]
Al_2Gd	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7902	—	—	[6]
			0,7900	—	—	[8]
			0,7897	—	—	[14]
AlGd	AlEr	*oP*16, *Pnma*	0,5888	1,1527	0,5656	[13]
Al_2Gd_3	Al_2Zr_3	*tP*20, $P4_2/mnm$	0,8344	—	0,7656	[9]
			0,8329	—	0,7578	[13]
			0,8343	—	0,7625	[14]
$AlGd_2$	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,6606	0,5146	0,9531	[15]
$Al_{17}Gd_2$	$Ni_{17}Th_2$	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8869	—	0,9711	[10]

*При воздействии высоких давлений 0,45 Па и температуры 970 °C сингония соединения Al_3Gd изменяется и становится ромбоэдрической типа $BaPb_3$ (символ Пирсона *hP*12, пр. гр. $R\bar{3}m$) с эквивалентными гексагональными параметрами решетки *a* = 0,6231 нм, *c* = 2,1173 нм [12].

Литература

1. Copeland M., Kato H.// Physics and material problems of Reactor Control Rods. Proc. of Symp. on Vienna. 11—15 Nov. 1963. Vienna: 1964. P. 295—317.
2. Runnals O.J.C., Boucher R.R.// J. Metals, AIME. 1963. V. 15. N 9. P. 687.
3. Runnals O.J.C., Boucher R.R.// J. Less-Common Met. 1967. V. 13. N 4. P. 431—442.
4. Buschow K.H.J.// J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 6. P. 452—456.
5. Elliot R.P., Shunk F.A.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1981. V. 2. N 2. P. 215—217.
6. Baenziger N.C., Moriarty J.L.// Acta crystallogr. 1961. V. 4. N 9. P. 948—950.
7. Van Vucht J.H.N., Buschow K.H.J.// Philips Res. Rep. 1964. V. 19. N 4. P. 319—322.
8. Wernick J.H., Geller S.// Trans. AIME. 1960. V. 218. P. 866—868.
9. Baenziger N.C., Hagenbarth J.J.// Acta crystallogr. 1964. V. 17. N 5. P. 620—621.
10. Pop I., Dihoiu N., Coldea M., Hagan C.// J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 1. P. 63—67.
11. Buschow K.H.J., van Vucht J.H.N.// Philips Res. Rep. 1967. V. 22. N 3. P. 233—245.
12. Cannon J.F., Hall H.T.// J. Less-Common Met. 1975. V. 40. N 3. P. 313—328.
13. Buschow K.H.J.// J. Less-Common Met. 1965. V. 8. N 3. P. 209—212.
14. Stalinski B., Pokrzywnicki S.// Phys. Status Solidi (a). 1966. V. 14, N 2. P. K157—K160.
15. Buschow K.H.J., Goot A.S.// J. Less-Common Met. 1971. V. 24. N 1. P. 117—120.

Т.В. Добаткина

Al—Ge. АЛЮМИНИЙ—ГЕРМАНИЙ

Диаграмма состояния Al—Ge является диаграммой эвтектического типа. Промежуточные фазы не образуются. Приведенная в справочниках [X, Э] диаграмма состояния построена по данным работ [1, 2]. Она характеризуется эвтектическим превращением при температуре 424 °С с эвтектической точкой при содержании 30,3 % (ат.) Ge. Дальнейшие исследования не внесли каких-либо существенных изменений в изображении фазовых равновесий. Используя высокочистые материалы, содержащие 99,999 % (по массе) Al, 99,999 % (по массе) Ge, в работе [3] температура эвтектики была определена равной 415,5 °С. В работе [4] проведен расчет термодинамических свойств сплавов во всех трех фазах: Ж, (Al), (Ge). На основании полученных данных по коэффициентам активностей рассчитана диаграмма состояния Al—Ge, которая приведена на рис. 84. Эвтектика кристаллизуется при содержании 28,4 % (ат.) Ge и температуре 420 °С.

Согласно термодинамическому расчету [5] при давлении 2 ГПа образование эвтектики происходит при концентрации 43,4 % (ат.) Ge и температуре 440 °С.

По результатам рентгеновского анализа максимальная растворимость Ge в (Al) равна ~2,8 % (ат.) [2]. С понижением температуры растворимость Ge в (Al) уменьшается. При температурах 395, 294 и

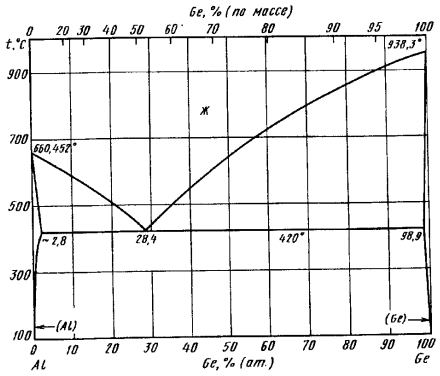


Рис. 84. Al—Ge

177 °С она составляет 1,97, 0,55 и 0,2 % (ат.) Ge, соответственно. Методом обратного рассеивания ионов определена растворимость Ge в тонком слое (Al) толщиной 100—600 нм, которая составляет 0,034; 0,034; 0,056; 0,176; 0,77; 0,78; 1,45 % (ат.) Ge при температурах 120, 160, 205, 250, 310, 350 и 395 °С, соответственно [6].

По данным рентгеновского, микроструктурного анализов, измерения микротвердости и удельного электросопротивления [5] максимальная растворимость Ge в (Al) под действием высокого давления 2 ГПа увеличивается от 2,8 до 7,3 % (ат.) Ge. При давлении ~7 ГПа и температуре 400 °С она может достигать ~18 % (ат.) Ge [7].

По данным работы [8] солидус системы Al—Ge в области, богатой Ge, имеет ретроградный характер. Растворимость Al в (Ge) при температуре 925, 900, 675, 500, 300 °С составляет 0,17; 0,43; 0,97; 0,92; 0,63 % (ат.). Согласно результатам микроструктурного анализа и измерения микротвердости [9] максимальная растворимость Al в (Ge) при эвтектической температуре составляет 1,2 % (ат.); ретроградный характер измерения растворимости не обнаружен.

Литература

1. Kroll W.// Metall und Erz. 1926. Bd. 23. S. 682—684.
2. Stöhr F., Klemm W.// Z. Anorg. All. Chem. 1939. Bd. 241. N 4. S. 305—329.
3. Clark J.B., Pistorius C.W.F.T.// J. Less-Common Metals. 1974. V. 34. N 2. P. 233—236.
4. McAlister A.J., Murray J.L.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V.5. N 4. P.341—347.

5. Банова С.М., Корсунская И.А., Кузнецов Г.М., Сергеев В.А.// Физика металлов и металловедение. 1978. Т. 46. № 3. С. 521—527.
6. Caywood J.M.// Metall. Trans. 1973. V. 4. N 3. P. 735—743.
7. Degtyareva V.F., Chipenko G.V., Belash I.I., et al// Phys. Status Solidi (a). 1985. V. 89. N 2. P. K127—K131.
8. Trumbore F.A., Porbansky E.M., Tartaglia A.A.// J. Phys. Chem. Solids. 1959. V 11. N 3/4. P. 239—245.
9. Глазов В.М., Цзянь Цо-Жень, Лю Чжень-Юань// Журнал неорганической химии. 1962. Т. 7. № 3. С. 576—581.

Т.В. Добаткина

Al—H. АЛЮМИНИЙ—ВОДОРОД

Информация о растворимости H в Al в интервале температур 300—1100 °С дана в справочнике [X]. В работе [1] приведены уравнения для расчета растворимости H в Al. В интервале температур 400—630 °С зависимость растворимости H в (Al) от давления и температуры описывается уравнением

$$\lg x = 0{,}5\lg p_H - 3{,}01 - 3300/T,$$

где x — H, % (ат.); p — давление, Па; T — температура, К.

В жидком Al при температуре 660—1050 °С растворимость H гораздо больше:

$$\lg x = 0{,}5\lg p_H - 2{,}14 - 3086/T.$$

При очень высоких температурах (1400—2300 °С) растворимость H заметно снижается из-за увеличения давления паров Al:

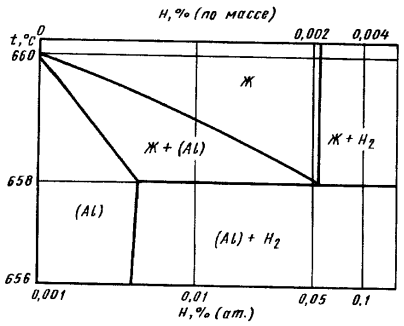


Рис. 85. Al—H

$$\lg x = 05\lg p_H - 3{,}32 - 2190/T + 0{,}5(10^5 - p_{Al}).$$

На основании собственных экспериментальных данных и данных других работ авторами работ [2, 3] построен высокотемпературный участок диаграммы состояния Al—H в области, богатой Al (рис. 85).

H очень незначительно понижает температуру плавления Al, а при кристаллизации в системе наблюдается газоэвтектическое превращение Ж → (Al) + H_2,

Литература

1. Фромм Е., Гебхардт Е.// Газы и углерод в металлах: Пер. с нем./ Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
2. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П.// Изв. вузов. Цветная металлургия. 1982. № 1. С. 69—73.
3. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П., Семик А.П.// Доклады АН УССР. 1981. № 6. С. 102—105.

В.И. Шаповалов

Al—Hf. АЛЮМИНИЙ—ГАФНИЙ

Диаграмма состояния Al—Hf наиболее полно построена в работе [1] по результатам микроструктурного, рентгеновского и термического анализов (рис. 86).

Сплавы выплавляли из Al чистотой 99,99 % (по массе) и иодидного Hf чистотой 99,8 % (по массе) в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного гелия. При понижении температуры в сплавах кристаллизуются пять интерметаллических соединений Al_2Hf_3, AlHf, Al_3Hf_2, Al_2Hf и Al_3Hf, из которых только Al_3Hf_2 образуется по перитектической реакции при температуре 1640±20 °С, остальные четыре соединения плавятся конгруэнтно при 1590±25 °С (Al_2Hf_3), ~1800 °С (AlHf), 1650±25 °С (Al_2Hf) и ~1590 °С (Al_3Hf). Кроме того, предполагается образование еще одного соединения Al_xHf_y неизвестного состава по перитектической реакции. В системе образуется четыре эвтектики: βHf + Al_2Hf_3 (1530 °С), Al_2Hf_3 + AlHf (1550°С), Al_3Hf_2 + Al_2Hf (1495 °С) и Al_2Hf + + Al_3Hf (1540 °С).

В фазе (βHf) при температуре 1530 °С растворяется до 33—35 % (ат.) Al, а в (αHf) при температуре ~1450 С — до 30 % (ат.) Al. Максимальная растворимость Hf в (Al) по данным работы [2] составляет 1,17 % (по массе) при температуре 665 °С. С понижением температуры растворимость падает и при комнатной температуре она составляет 0,1 % (по массе) Hf.

Данные о кристаллической структуре фаз, образующихся в системе Al—Hf, приведены в табл. 55. Кроме перечисленных выше фаз, в

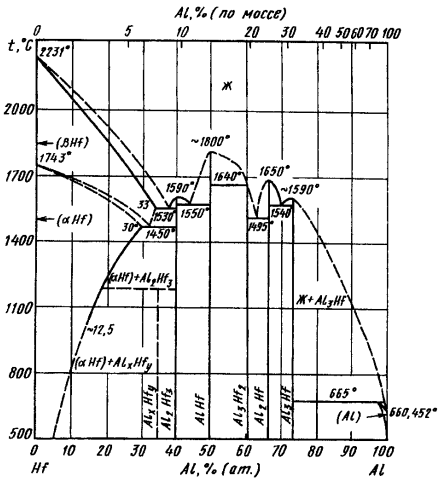


Рис. 86. Al—Hf

таблице приведены сведения еще о трех соединениях $AlHf_2$, Al_3Hf_5, Al_3Hf_4, одно из которых $AlHf_2$ близко по составу к предположительно указанному на рисунке соединению Al_xHf_y.

Таблица 55. **Кристаллическая структура соединений системы Al—Hf (II)**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Al_2Hf_3	Al_2Zr_3	*tP*20, $P4_2/mmm$	0,7535	—	0,6906
AlHf	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,325 (3)	1,083 (1)	0,4282
Al_3Hf_2	—	—, *Fdd*2	0,952 (3)	1,376 (3)	0,552 (2)
Al_3Hf	Al_3Ti	*tI*8, *I*4/*mmm*	0,3893	—	0,8925
	Al_3Zr	*tI*16, *I*6/*mmm*	0,3989	—	1,7155

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$AlHf_2$	Al_2Cu	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,677 (6)	—	0,5372
Al_3Hf_5	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,805 (2)	—	0,569 (0)
Al_3Hf_4	Al_3Zr_4	*hP*7, $P\bar{6}$	0,533 (1)	—	0,541 (4)
Al_2Hf	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,5241	—	0,8673

Литература

1. Цыганова И.А., Тылкина М.А., Савицкий Е.М.// Изв. АН СССР. Металлы, 1970. № 1. С. 160—163.
2. Замоторин М.И., Замоторина Т.М.// Труды Ленинградского политехнического института. 1966. № 268. С. 76—77.

Г.К. Алексеенко

Al—Hg. АЛЮМИНИЙ—РТУТЬ

На рис. 87 представлена диаграмма состояния системы Al—Hg, где линия ликвидус построена в интервале концентрации 0—95,45 % (ат.) Hg с помощью термического анализа [1] и в интервале концентраций 17,3—92,5 % (ат.) Hg с помощью химического анализа [2],

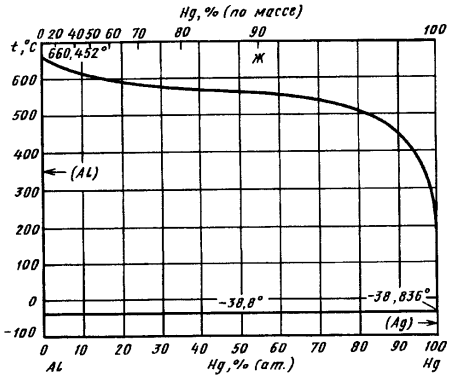


Рис. 87. Al—Hg

результаты которых хорошо согласуются. Эвтектическая температура почти совпадает с точкой плавления Hg, что говорит о чрезвычайно малой растворимости Al в (Hg) при комнатной температуре. Представленная на рисунке диаграмма приведена согласно работе [X] с корректировкой температур плавления чистых металлов в соответствии с существующими стандартами. Экспериментальные результаты по растворимости Hg в (Al) очень различны из-за трудности получения равновесных сплавов [X].

В работе [3] обобщены литературные данные по диаграмме состояния Al—Hg.

Литература

1. Gruyter C.J.// Rec. Trav. Chim. 1925. V. 44. P. 937—969.
2. Klemm W., Weiss P.// Z. Anorg. All. Chem. 1940. Bd. 245. S. 285—287.
3. McAlister A.J.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 3. P. 219—221.

Г.К. Алексеенко

Al—Ho. АЛЮМИНИЙ—ГОЛЬМИЙ

Диаграмма состояния в области концентраций до 85 % (ат.) Ho построена в работе [1] по результатам микроструктурного, дифференциального термического и рентгеновского анализов. Сплавы готовили в высокочастотной печи в тиглях, состоящих из смеси окиси Al и окиси Ho, используя Al высокой чистоты и Ho, содержащий 99 % (по массе) Ho.

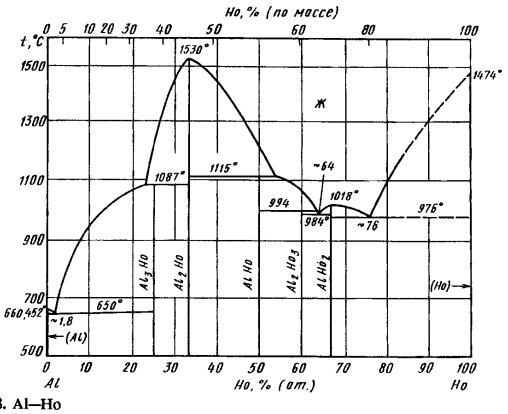


Рис. 88. Al—Ho

На рис. 88 приведена диаграмма состояния системы Al—Ho, построенная в обзорной работе [2] по данным работы [1]. В сплавах системы образуются пять соединений: Al_3Ho, Al_2Ho, AlHo, Al_2Ho_3, $AlHo_2$. Соединения Al_2Ho и $AlHo_2$ плавятся конгруэнтно при температурах 1530 и 1018 °C, соответственно. Соединения Al_3Ho, AlHo, Al_2Ho_3 образуются по перитектическим реакциям при температурах 1087, 1115 и 994 °C, соответственно. В системе кристаллизуется три эвтектики: Al + Al_3Ho при температуре 650 °C и содержании ~1,8 % (ат.) Ho, Al_2Ho_3 + Al_2Ho при 984 °C и 64 % (ат.) Ho и $AlHo_2$ + Ho при 976 °C и 76 % (ат.) Ho. Растворимость Ho в (Al) очень незначительная и согласно данным работы [1] составляет <0,008 % (ат.).

В табл. 56 приведены кристаллографические данные соединений системы Al—Ho.

Таблица 56. **Кристаллическая структура соединений системы Al—Ho**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Al_3Ho	Al_3Ho	*hR*20, $R\bar{3}m$	0,6052 0,6040 0,6049	— — —	3,5930 3,579 3,573	[3] [4] [5]
Al_2Ho	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,782 0,7813 0,78024	— — —	— — —	[9] [10] [11]
AlHo	AlEr	*oP*16, *Pmma*	0,5801	1,1339	0,5621	[2, 12]
Al_2Ho_3	Al_2Zr_3	*tP*20, $P4_2/mnm$	0,8182	—	0,7525	[12]
$AlHo_2$	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,6528	0,5053	0,9347	[13]

В работе [5] указывается, что соединение Al_3Ho может иметь структуру типа Ni_3Ti с параметрами a = 0,606 нм; c = 0,953 нм после отжига при 650 °C в течение девяти недель. Под воздействием давления (6,4 ГПа) и температуры (970 °C) в течение 5 мин соединение Al_3Ho со структурой Al_3Ho переходит в структуру $CuAu_3$ с параметром a = 0,4230 (1) нм [6]. Такая же структура для соединения Al_3Ho определена в работах [5, 7, 8] при обычных условиях.

Литература

1. Meyer A.// J. Less-Common Met. 1966. V 10. N 2. P. 121—129.
2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 6. P. 684—686.
3. Van Vucht J.H.N., Buschow K.H.J.// Philips Res. Rep. 1964. V. 19. N 4. P. 319—322.

4. Залуцкий И.И., Крипякевич П.И.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2. № 2. С. 264—268.
5. Havinga E.E., van Vucht J.H.N., Buschow K.H.J.// Philips Res. Rep. 1969. V. 24. N 5. P. 407—426.
6. Cannon J.F., Hall H.T.// J. Less-Common Met. 1975. V. 40. N 3. P. 313—328.
7. Moriarty J.L., Gordon R.O., Humphreys J.E.// Acta Crystallogr. 1965. V. 19. N 2. P. 285—286.
8. Buschow K.H.J., van Vucht J.H.N.// Philips Res. Rep. 1967. V. 22. N 3. P. 233—245.
9. Meyer A.// Naturwissenschaften. 1964. Bd. 51. N 8. S. 189—190.
10. Wernick J.H., Geller S.// Trans. AIME. 1960. V. 218. N 5. P. 866—868.
11. Harris I.R., Mansey R.C., Raynor G.V.// J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 4. P. 270—280.
12. Buschow K.H.J.// J. Less-Common Met. 1965. V. 8. N 3. P. 209—212.
13. Buschow K.H.J., Goot A.S.// J. Less-Common Met. 1971. V. 24. N 1. P. 117—120.

Т.В. Добаткина

Al—I. АЛЮМИНИЙ—ЙОД

Al и I образуют соединение AlI_3. Температура плавления этого соединения по данным различных исследователей находится в пределах 186,5—188,9 °C [1].

Литература

1. Плавкость систем из безводных неорганических солей: Справочник/ Под ред. Н.К. Воскресенской. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 646 с.

Л.Л. Рохлин

Al—In. АЛЮМИНИЙ—ИНДИЙ

Диаграмма состояния Al—In характеризуется расслоением в жидком состоянии и отсутствием соединений [X, M, 1, 2]. На рис. 89 приведена диаграмма состояния согласно работе [M], которая основывается на термодинамической оптимизации путем расчетов с использованием энтальпии смешения и данных о фазовых границах. Согласно экспериментальным данным работы [1] диаграмма состояния характеризуется наличием монотектической реакции при содержании 5 % (ат.) In и температуре 637 °C. Критическая точка бинодальной кривой расслоения жидкости определена по этой работе при температуре 830 °C и содержании 40 % (ат.) In.

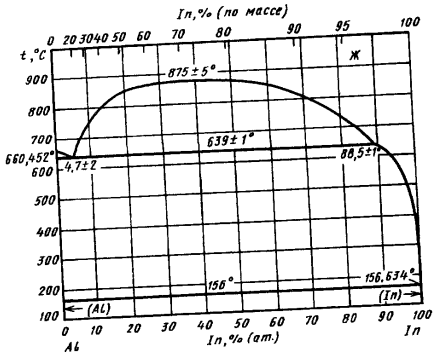


Рис. 89. Al—In

Растворимость In в (Al) приведена в работе [2], она составляет 0,085 % (по массе) In при температуре 560 °C и 0,17 % (по массе) In при монотектической температуре.

Литература

1. Predel B.// Z. Metallkunde. 1965. Bd. 11. S. 791—798.
2. Samuels L.E.// J. Inst. Met. 1955—1956. V. 84. P. 333—336.

Г.К. Алексеенко

Al—Ir. АЛЮМИНИЙ—ИРИДИЙ

В работе [1] сообщается об образовании в системе Al—Ir соединения AlIr, имеющего ОЦК структуру типа CsCl (символ Пирсона *cP*2, пр. гр. $Pm\bar{3}m$), a = 0,2983 нм. Исследование проводили рентгеновским методом на образцах, полученных закалкой из жидкого состояния. В справочнике [Ш] указывается, что порошковые рентгенограммы литых сплавов в интервале концентраций Al_2Ir—Al_4Ir обнаруживают большое сродство с соответствующими рентгенограммами сплавов Al—Os.

Литература

1. Esslinger P., Schubert K.// Z. Metallkunde. 1957. Bd. 48. N 3. S. 126—134.

Л.Л. Рохлин

Al—K. АЛЮМИНИЙ—КАЛИЙ

Система Al—K (рис. 90) характеризуется практически полной несмешиваемостью компонентов в жидком состоянии и отсутствием взаимной растворимости в твердом состоянии. Добавка Al к K и K к Al практически не изменяет их температур плавления [X]. На представленной диаграмме температуры плавления чис-

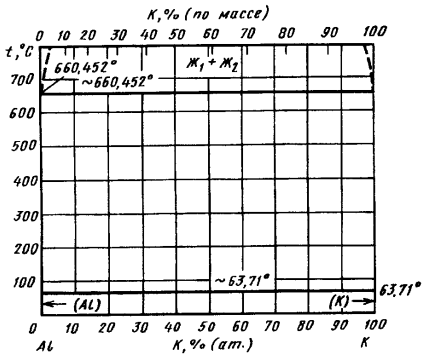


Рис. 90. Al—K

тых металлов приведены согласно существующим стандартам. В соответствии с этим скорректированы температуры нонвариантных равновесий.

Л.Л. Рохлин

Al—La. АЛЮМИНИЙ—ЛАНТАН

Диаграмма состояния Al—La впервые была построена по результатам микроструктурного и термического анализов в работе [1], авторами которой установлено существование трех соединений: Al_4La, Al_2La, AlLa. Результаты дальнейших исследований сплавов данной системы обобщены в справочнике [X].

Диаграмма состояния Al—La была вновь подробно изучена с помощью методов микроструктурного и рентгеновского анализов в работе [2]. При исследовании использовали Al чистотой 99,99 % (по массе) и La чистотой 99,9 % (по массе). Данные этой работы положены в основу построения диаграммы состояния Al—La (рис. 91) авторами работы [3], которые сделали критический анализ всех имеющихся экспериментальных данных. В системе образуются соединения $Al_{11}La_3$, Al_3La, Al_xLa, Al_2La, AlLa, $AlLa_3$. Формула соединения $Al_{11}La_3$ принята по работе [4] в отличие от формулы Al_4La, указанной в работе [2]. Соединения $Al_{11}La_3$, Al_2La плавятся конгруэнтно при температуре 1240 и 1405 °C, соответственно. Соединения Al_3La, Al_xLa, Al_2La, $AlLa_3$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 1170, 1240, 873, 550 °C, соответственно.

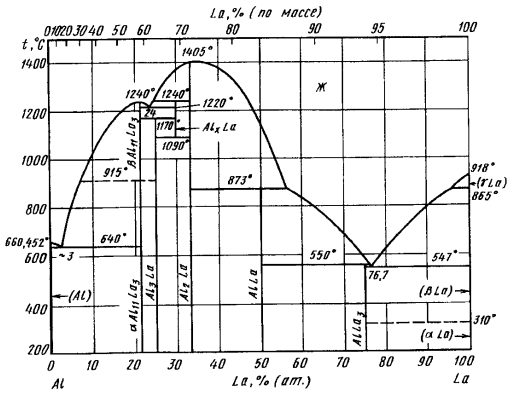


Рис. 91. Al—La

В сплавах системы кристаллизуются эвтектики Al + $Al_{11}La_3$ при температуре 640 °C, $Al_{11}La_3$ + Al_xLa при температуре 1220 °C и La + + $AlLa_3$ при температуре 547 °C. Предположительно при температуре 915 °C соединение $Al_{11}La_3$ претерпевает полиморфное превращение. В работе [5] температура этого превращения указывается равной 816 °C. Кроме того, по данным работы [5] ближайшая к Al эвтектика кристаллизуется при температуре 639 °C, соединение Al_2La плавится при 1424 °C, соединение AlLa образуется при температуре 859 °C. Следует отметить, что существенное различие в значениях температур ликвидуса, приведенных в работах [2] и [5], наблюдается для сплавов, содержащих 33—100 % (ат.) La.

Al не растворяется в (La) [2]. Растворимость La в (Al), определенная методами микроструктурного анализа, измерения электросопротивления и микротвердости при температурах 620, 600 и 500 °C составляет 0,006 % (ат.) [0,03 % (по массе)], 0,002 % (ат.) [0,01 % (по массе)] <0,002 % (ат.) [<0,01 % (по массе)], соответственно. Максимальная растворимость при температуре 640 °C равна 0,01 % (ат.) [0,05 % (по массе)] La [6].

Данные о кристаллической структуре соединений, образующихся в системе Al—La, приведены в табл. 57.

Таблица 57. **Кристаллическая структура соединений системы Al—La**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$\alpha Al_{11}La_3$	$Al_{11}La_3$	*oI*28, *Immm*	0,4431 0,4434	1,3142 1,3148	1,0132 1,0125	[4] [7]
$\beta Al_{11}La_3$	Al_4Ba	*tI*10, *I*4/*mmm*	0,4405 0,448 0,442	— — —	1,0140 1,042 1,02	[2] [3] [8]
Al_3La	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,6662 0,6667	— —	0,4609 0,4619	[2] [9]
Al_xLa	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,4478	—	0,4347	[2]
Al_2La	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,8153 0,816 0,8145	— — —	— — —	[2] [10] [11]
AlLa	AlCe	*oC*16, *Cmcm* или *Cmc*2	0,9531 (6)	0,7734 (6)	0,5809 (5)	[2, 3]
$AlLa_3$	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,7228 (33)	—	0,5517 (13)	[2, 3]

Литература

1. Canneri G.// Metallurgia italiana. 1932. V. 24. P. 3—7.
2. Buschow K.H.J.// Philips Res. Rep. 1965. V. 20. N 3. P. 337—348.
3. Gschneidner, Jr., K.A., Galderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 6. P. 686—689.
4. Gomes de Mesquita A.H., Buschow K.H.J.// Acta Crystallogr. 1967. V. 22. N 4. P. 497—501.
5. Iandelli A.// The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds. London: H.M. Station. Office, 1959. V 1. P. 3 Fp1—3Fp11.
6. Дриц М.Е., Каданер Э.С., Нгуен Динь Шоа// Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 1. С. 219—223.
7. Залуцький І.І., Крип'якевич П.І.// Доповіді АН УРСР. 1967. № 4. С. 362—366.
8. Nowotny H.// Z. Metallkunde. 1942. Bd. 35. N 1. S. 22—24.
9. Залуцкий И.И., Крипякевич П.И.// Кристаллография. 1967. Т. 12. № 3. С. 394—397.
10. Nowotny H.// Naturwissen schaften. 1941. Bd. 29. N 42/43. S. 654.
11. Wernick J.H., Geller S.// Trans. AIME. 1960. V. 218. N 5. P. 866—868.

Т.В. Добаткина

Al—Li. АЛЮМИНИЙ—ЛИТИЙ

Построенная по совокупности работ диаграмма состояния Al—Li представлена в справочнике [X]. Проведенные позднее исследования были посвящены определению растворимости Li в (Al) [1—6], уточнению фазового состава, фазовых равновесий и теоретическим расчетам строения диаграммы состояния [7—10].

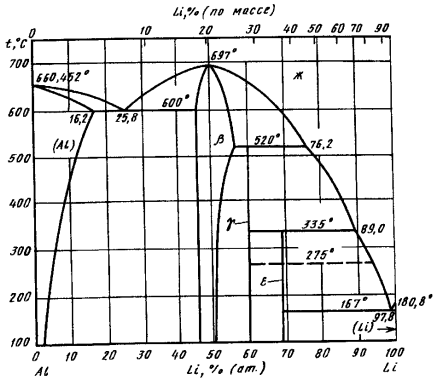


Рис. 92. Al—Li

На рис. 92 приведена диаграмма состояния согласно работе [7] (превращение при температуре 275 °С указано по данным работы [M]). Авторами работы [7] была тщательно экспериментально исследована область диаграммы состояния Al—AlLi (β-фаза), а также сделана термодинамическая оценка результатов предыдущих исследований и проведен расчет всей диаграммы.

Диаграмма состояния Al—Li характеризуется образованием трех соединений. Соединение AlLi (β-фаза) плавится конгруэнтно при 697 °С. Соединения Al_2Li_3 (γ-фаза) и Al_4Li_9 (ε-фаза) образуются по перитектическим реакциям при температурах 520 и 335 °С, соответственно. Для соединения Al_2Li_3 ранее была принята формула $AlLi_2$. Соединение Al_4Li_9 (ε-фаза) претерпевает полиморфное превращение при температуре ~275 °С [M]. Со стороны Al и со стороны Li в системе имеют место эвтектические превращения при температурах 600 и 167 °С, соответственно.

Для эвтектического превращения со стороны Al определялись также значения температуры в пределах 590—602 °С [X] и концентрации эвтектической точки в пределах 22,5—30 % (ат.) Li [X]. Температура кристаллизации соединения AlLi составляет 718 °С [X] или 660,4 °С [M]. Температура перитектического превращения с образованием соединения $AlLi_2$ равна 521 °С, концентрация Li в жидкой фазе 78 % (ат.) [X]. Для температуры эвтектического превращения со стороны Li в работе [X] принимается значение 179 °С,

в работе [M] — 177 °C. В отличие от приведенной на рис. 92 диаграммы состояния в работе [10] твердый раствор (Li) образуется по перитектической реакции Ж + Al_2Li_3 ⇄ (Li) при температуре 329 °C, а соединение, богатое Li, $AlLi_5$ (вместо Al_4Li_9) образуется по перитектоидной реакции (Li) + Al_2Li_3 ⇄ $AlLi_5$ при температуре 242 °C.

Растворимость Li в (Al) по результатам различных исследований колеблется в довольно широких пределах. Для максимальной растворимости при эвтектической температуре приводятся значения от 10,7 % [4] до 22 % (ат.) Li [11]. На диаграмме приведена растворимость Li в (Al) согласно работе [7], авторы которой обобщили результаты работ [2, 3, 5, 6]. Максимальная растворимость Li в (Al) составляет 14,6 % (ат.) [2], 15,8 % (ат.) [6]. Растворимость Li в (Al) по данным ряда исследователей при разных температурах приведена ниже:

Температура, °C	500	499	429	400	400	300	225	200	200
Растворимость Li, % (ат.)	11,6	11,2	9,06	6,3	8,2	4,9	6,4	1,5	2,4
Источник	[6]	[3]	[3]	[2]	[6]	[6]	[3]	[2]	[6]

Соединение AlLi имеет кубическую структуру типа NaTl (символ Пирсона $cF16$, пр. гр. $Fd\bar{3}m$) с $a = 0{,}637 \div 0{,}638$ нм [X]. Соединение Al_2Li_3 имеет ромбоэдрическую структуру (пр. гр. $R\bar{3}m$) [M], соединение Al_4Li_9 (ε) — моноклинную структуру (пр. гр. $C2/m$) [M].

Литература

1. Nowak S.K.// J. Metals AIME. 1956. V. 8. N 5. P. 553—556.
2. Jones W.R.D., Das P.P// J. Inst. Met. 1958—1959. V. 87. N 10. P. 338—340.
3. Costas L.P., Marshall R.P.// Trans. AIME. 1962. V. 224. N 5. P. 970—974.
4. Свидерская З.А., Каданер Э.С., Туркина Н.И., Кузьмина В.И.// Металловедение и термическая обработка металлов. 1963. № 12. С. 2—6.
5. Wen C.J., Weppner W., Boukamp B.A., Huggins R.A.// Metall Trans. B. 1980. V. 11. N 1. P. 131—137.
6. Schürmann T., Geissler I.K.// Giessereiforschung. 1980. Bd. 32. N 4. S. 163—174.
7. Sinn-Wen Chen, Chia-Hong Jan. Jen-Chwen Lin, Y. Austin Chang// Metall. Trans. A. 1989. V. 20. N 11. P. 2247—2258.
8. Saboungi M.-L., Hsu-Chen C.// Calphad. 1977. V. 1. N 3. P. 237—251.
9. Saboungi M.-L., Hsu-Chen C.// U.S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. 1978. N 496/2. P. 1109—1138.
10. Schürmann T., Voss H.J.// Giessereiforschung. 1981. Bd. 33. N 2. S. 33—53.
11. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1959. Т. 1. 756 с.

Л.Л. Рохлин

Al—Lu. АЛЮМИНИЙ—ЛЮТЕЦИЙ

Диаграмма состояния Al—Lu не построена. В сплавах системы образуются соединения Al_3Lu [1, 2] и Al_2Lu [3].

Соединение Al_3Lu имеет кубическую структуру типа $AuCu_3$ (символ Пирсона $cP4$, пр. гр. $Pm\bar{3}m$) с параметром решетки a = = 0,4187 нм [1], a = 0,4186 (1) нм [2], a = 0,4189 (1) [4].

В работе [1] соединение Al_3Lu получено при обычных условиях, а в работе [2] синтезировано при воздействии высоких давлений (6,2 ГПа) и температуры (970 °C) в течение 60 мин.

Соединение Al_2Lu имеет кубическую структуру типа $MgCu_2$ (символ Пирсона $cF24$, пр. гр. $Fd\bar{3}m$) с параметром решетки a = = 0,7742 нм [3].

Литература

1. Залуцкий И.И., Крипякевич П.И.// Кристаллография. 1967. Т. 12. № 3. С. 394—397.
2. Cannon J.F., Hall H.T.// J. Less-Common Met. 1975. V. 40. N 3. P. 313—328.
3. Haszko S.E.// Trans. AIME. 1960. V. 218. N 5. P. 958.
4. Gschneidner, Jr., K.A., Galderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 6. P. 690—691.

Т.В. Добаткина

Al—Mg. АЛЮМИНИЙ—МАГНИЙ

Диаграмма состояния, приведенная в справочнике [X], уточнена на основании экспериментальных исследований [1—4] и путем термодинамического расчета [5—7,17].

На рис. 93 приведена диаграмма состояния Al—Mg по данным работы [1], области твердых растворов (Al) и (Mg) построены согласно данным, принятым в справочнике [X]. На рис. 94 средняя часть диаграммы показана в увеличенном масштабе.

В работе [1] исследование проведено методами дифференциального термического, микрорентгеноспектрального и микроструктурного анализов. В системе образуются фазы β(Al_3Mg_2), γ($Al_{12}Mg_{17}$), ζ($Al_{52}Mg_{48}$), ε($Al_{30}Mg_{23}$). Фазы β и γ плавятся конгруэнтно при температурах 453 и 460 °C, соответственно. Фазы ε и ζ образуются по перитектическим реакциям при температурах 450 и 452 °C, соответственно. В отличие от работ [1—3] в работах [4, 6, 7] в области 40—55 % (ат.) Mg указано на образование фазы ζ [6] или ε [4, 7], которая обозначена в этих работах как R. Согласно обзору [7] и экспериментальным данным [4] фаза ε образуется только в твердом состоянии по перитектоидной реакции при температуре 370 °C [7] или 405 °C [4] и существует в узком

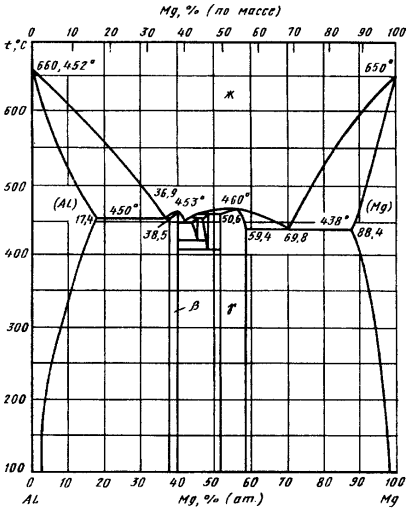


Рис. 93. Al—Mg

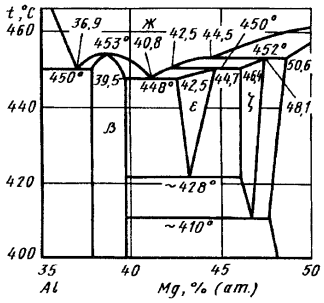


Рис. 94. Al—Mg (участок диаграммы 35—50 % Mg)

температурном интервале. Таким образом, несмотря на достаточно подробное исследование диаграммы состояния в работе [1], появление данных работы [4] требует дальнейшего исследования сплавов этой области.

В системе существуют три эвтектических равновесия: Ж ⇄ Mg + + γ при температуре 438 °C, Ж ⇄ (Al) + β при 450 °C, Ж ⇄ ε + β при 448 °C, а также два эвтектоидных равновесия ε ⇄ β + ζ при ~428 °C и ζ ⇄ β + γ при 410 °C.

Растворимость Mg в (Al) исследована во многих работах. В справочнике [X] отдается предпочтение работе [8], результаты которой приведены ниже:

Температура, °C	450	400	350	300	250	200	150	100
Растворимость Mg:								
% (ат.)	18,9	14,7	10,9	7,4	4,9	3,4	2,6	2,1
% (по массе)	17,4	13,5	9,9	6,7	4,4	3,1	2,3	1,9

В исследовании [2] максимальная растворимость Mg в (Al) определена равной 16,5 % (ат.), так же как и в ряде других работ, где не был использован метод рентгеновского анализа. Данные по растворимости Al в (Mg), полученные в разных исследованиях, также различаются. Наиболее вероятны значения, указанные в справочнике [X] и приведенные ниже:

Температура, °C	437	400	350	300	250	200	150	100
Растворимость Al:								
% (ат.)	11,6	9,7	7,4	5,6	3,8	2,6	1,8	1,3
% (по массе)	12,7	10,7	8,2	6,2	4,2	2,9	2,0	~1,5

Результаты позднего исследования [9] хорошо согласуются с этими данными.

Сведения о кристаллической структуре фаз, образующихся в системе Al—Mg, приведены в табл. 58.

Таблица 58. **Кристаллическая структура соединений системы Al—Mg**

Фаза (соединение)	Прототип	Символ Пирсона пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
β (Al_3Mg_2)	~Cd_2Na	*cF*1192, $Fd\bar{3}m$	2,8239	—	[10]
			2,816	—	[11]
ε ($Al_{30}Mg_{23}$)	—	*hR*53, *R*3	1,28254	2,17478	[13]
γ ($Al_{12}Mg_{17}$)	(αMn)	*cI*58, *I*43*m*	1,048	—	[11]
			1,04691—1,05916	—	[14]
			1,0437	—	[15]
			1,05438	—	[16]

Сведения о кристаллической структуре фазы ζ в литературе отсутствуют. По данным работы [7, 12] фаза β претерпевает превращения мартенситного типа при температуре ~240 °С. Высокотемпературная фаза β с кубической решеткой превращается в фазу с низкой симметрией.

Литература

1. Schürmann E., Voss H.J.// Giessereiforschung. 1981. Bd. 33. N 2. S. 43—46.
2. Schürmann E., Fischer A.// Giessereiforschung. 1977. Bd. 29. N 3. S. 107—111.
3. Schürmann E., Geissler I.K.// Giessereiforschung. 1980. Bd. 32. N 4. S. 163—174.
4. Goel N.C., Cahoon J.R., Mikkelsen B.// Metall. Trans. A. 1989. V. 20. N 2. P. 197—203.
5. Saboungi M.L., Hsu C.C.// Calphad. 1977. V. 1. N 3. P. 237—251.
6. Lüdecke D., Hack K.// Z. Metallkunde. 1986. Bd. 77. N 3. S. 145—151.
7. Murray J.L.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 3. P. 60—74.
8. Siebel G., Vosskühler H.// Z. Metallkunde. 1939. Bd. 31. S. 359—362.
9. Schürmann E., Engel R.// Giessereiforschung. 1986. Bd. 38. N 2. S. 67—72.
10. Samson S.// Acta Crystallogr. 1965. V. 19. P. 401—413.
11. Bandyopadhyay J., Gupta K.P.// Trans. Indian Inst. Met. 1970. V. 23. N 4. P. 65—70.
12. Timm J., Warlimont H.// Z. Metallkunde. 1980. Bd. 71. N 7. S. 434—437.
13. Samson S., Gordon E.K.// Acta Crystallogr. B. 1968. V. 24. N 8. P. 1004—1013.
14. Макаров Е.С.// Доклады АН СССР. 1950. Т. 74. № 5. С. 935—938.
15. Taketoshi K.// Japan. J. Appl. Phys. 1971. V. 10. P. 1311—1328.
16. Schobinger-Papamantellos P., Fischer P.// Naturwissenschaften. 1970. Bd. 57. N 3. S. 128—129.
17. Saundears N.// Calphad. 1990. V 14. N 1. P. 61—70.

Т.В. Добаткина

Al—Mn. АЛЮМИНИЙ—МАРГАНЕЦ

На рис. 95 приведена диаграмма состояния системы Al—Mn, построенная в работе [1] на основании исследований, проведенных в работах [2—7] методами дифференциального термического, металлографического, рентгенографического, дилатометрического, электронно-микроскопического анализов, измерения магнитной восприимчивости и микротвердости.

В сплавах данной системы существуют следующие промежуточные фазы: Al_6Mn, λ и μ на основе соединения Al_4Mn, низкотемпературная и высокотемпературная модификации фазы $Al_{11}Mn_4$, фазы γ, γ_1 и γ_2 в интервале концентраций 30—51 % (ат.) Mn и ε-фаза, стабильная в интервале концентраций 53—60 % (ат.) Mn. Указанные фазы участвуют в ряде нонвариантных равновесий, сведения о которых приведены в табл 59.

Таблица 59. **Нонвариантные реакции в системе Al—Mn [1]**

Реакция	Содержание Mn в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж ⇌ (Al) + Al_6Mn	1;	0,62;	14,2	658
Ж + μ ⇌ Al_6Mn	2,4;	19;	14,2	705

Реакция	Содержание Mn в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж + $Al_{11}Mn_4$ (HT) ⇌ μ	15,2;	25;	20,8	923
Ж + γ_1 ⇌ $Al_{11}Mn_4$(BT)	23,2;	30;	28,3	1002
Ж + γ ⇌ γ_1	28,3;	34,5;	33,6	1048
Ж + ε ⇌ γ	43;	53,2;	50,6	1191
Ж + (δMn) ⇌ ε	59;	63;	60	1260
$Al_{11}Mn_4$ (BT) ⇌ μ + $Al_{11}Mn_4$ (HT)	25,75;	20,8;	27	910
$Al_{11}Mn_4$ (BT) ⇌ $Al_{11}Mn_4$ (HT) + γ_2	28,2;	27;	31,8	895
γ_1 ⇌ $Al_{11}Mn_4$ (BT) + γ_2	31,0;	28,7;	31,4	957
γ ⇌ γ_2 + (βMn)	49,5;	47;	59,5	840
ε ⇌ γ + (βMn)	54;	51,3;	60	870
(δMn) ⇌ ε + (βMn)	61,5;	58;	65	970
Al_6Mn + μ ⇌ λ	14,2;	19;	18,0	693
γ_1 + γ ⇌ γ_2	38,2;	40;	38,8	—
(δMn) + (γMn) ⇌ (βMn)	87,9;	90,9;	90	1071

Растворимость Mn в (Al), определенная в работе [8] методом оптической микроскопии, составляет 0,168 % (ат.) при температуре 500 °С, 0,385 % (ат.) при 591 °С, 0,524 % (ат.) при 630 °С, 0,560 %

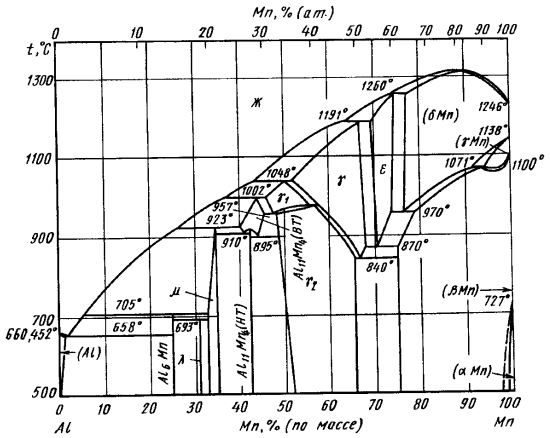


Рис. 95. Al—Mn

(ат.) при 640 °С, 0,605 % (ат.) при 649 °С и 0,621 % (ат.) при 654 °С. В работе [9] растворимость Mn в (Al) определена методом измерения параметра решетки. Она составляет 0,06 % (ат.) при температуре 447 °С, 0,150 % (ат.) при 500 °С, 0,309 % (ат.) при 550 °С, 0,512 % (ат.) при 600 °С и 0,710 % (ат.) при 633 °С. Согласно работе [10] растворимость Mg в твердом (Al) при температуре 620 °С составляет 0,302 % (ат.), при 600 °С — 0,222 % (ат.), при 500 °С — 0,090 % (ат.) и при 350 °С — 0,078 % (ат.).

Имеющиеся сведения о кристаллической структуре фаз системы Al—Mn приведены в табл. 60.

Таблица 60. **Кристаллическая структура соединений системы Al—Mn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Al_6Mn	Al_6Mn	*oC*28, $\bar{C}mcm$	0,75551 0,755	0,64994 0,650	0,88724 0,882	[1, 11] [4, 8]
λ(Al_4Mn)*	—	—	2,84	—	1,24	[4]
μ(Al_4Mn)*	—	—	1,995	—	2,452	[4]
$Al_{11}Mn_4$ (HT)**	—	*aP*30, $P\bar{1}$	0,51 0,5092	1,71 0,8862	0,50 0,5042	[1, 4] [12]
$Al_{11}Mn_4$ (BT)	—	*oP*160, *Pnma*	1,259	1,480	1,242	[1, 4]
γ_2	Cr_5Al_8	*hR*26, $R\bar{3}m$	1,2739 1,2630	— —	1,5861 1,5866	[1, 13] [14]
ε	Mg	*hP*2, $P6_3/mmc$	0,269 0,2697	— —	0,439 0,4358	[1, 2] [3]

*Гексагональная сингония.
** α = 93°, β = 100°, γ = 89° [1, 4]; α = 85,31°, β = 100,4°, γ = 105,33° [12].

Литература

1. McAlister A.J., Murray J.L.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 5. P. 438—447.
2. Kono H.// J. Phys. Soc. Japan. 1958. V. 13. N 12. P. 1444—1451.
3. Koster W., Wachtel E.// Z. Metallkunde. 1960. Bd. 51. S. 271—280.
4. Taylor M.A.// Acta Metall. 1960. V. 8. P. 256—262.
5. Koch A.J., Hokkeling P., Steeg M.G., Devos K.J.// J. Appl. Phys. 1960. V. 31. N 5. P. 75S—77S.
6. Godeske T., Koster W.// Z. Metallkunde. 1971. Bd. 62. N 10. S. 727—732.
7. Murray J.L., McAlister A.J., Schaefer R.J. et al.// Metall. Trans. A. 1987. V. 18. P. 385—392.
8. Bucher E., Hume-Rothery W.// J. Inst. Met. 1945. V. 71. P. 87—91.
9. Obinata J., Hata E., Jamaji K.// J. Inst. Met. 1953. V. 17. P. 496—501.
10. Дриц М.Е., Каданер Э.С., Падежнова Е.М., Бочвар Н.Р.// Журнал неорганической химии. 1964. Т. 9. № 6. С. 1397—1402.
11. Kotio A., Stevens E.D., Coppens P.// Acta Crystallogr. 1980. V. 36. P. 435—436.

12. Bland J.A.// Acta Crystallogr. 1958. V. 11. P. 236—244.
13. Shubert K., Blan S., Burkhardt W. et al.// Naturwissenschaften. 1960. Bd. 47. S. 303.
14. Shonover R.W., Mohanty G.P.// Mater. Sci. Eng. 1969. V. 4. P. 243—245.

Н.И. Никитина

Al—Mo. АЛЮМИНИЙ—МОЛИБДЕН

Диаграмма состояния Al—Mo (рис. 96) построена в работе [1] на основании обобщения опубликованных ранее исследований отдельных участков системы и различных вариантов диаграммы состояния [X, Э, Ш, 2—5]. Данные различных исследований разноречивы. В системе обнаружены твердые растворы на основе молибдена (Mo) и алюминия (Al) и промежуточные фазы $Al_{12}Mo$, Al_6Mo, Al_5Mo, $Al_{22}Mo_5$, $Al_{17}Mo_4$, Al_4Mo, Al_8Mo_3 (Al_3Mo), $Al_{63}Mo_{37}$, (Al_2Mo), AlMo, $AlMo_3$. Соединения AlMo, Al_8Mo_3 (Al_3Mo) плавятся конгруэнтно при температурах 1757±10 и 1577±30 °С, соответственно. Остальные соединения образуются по перитектическим реакциям. Ряд соединений имеют широкие области гомогенности. Область гомогенности соединений $AlMo_3$ находится в пределах 22—27 % (ат.) Al; соединения AlMo — 46—51,5 % (ат.) Al; соединения Al_8Mo_3 — 72—75 % (ат.) Al. Небольшие области гомогенности имеют соединения: $Al_{63}Mo_{37}$ —

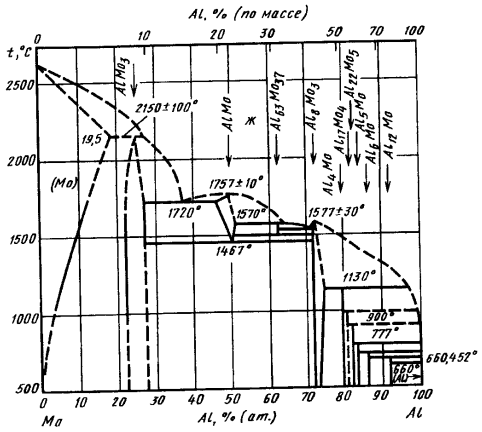


Рис. 96. Al—Mo

63±0,5 % (ат.) Al; Al_6Mo — 86±0,5 % (ат.) Al, Al_5Mo — 83,3±0,1 % (ат.) Al, $Al_{17}Mo_4$ — 80,9±0,2 % (ат.) Al, Al_4Mo — 80,2±0,2 % (ат.) Al, $Al_{22}Mo_5$ — 81,7±0,1 % (ат.) Al, $Al_{12}Mo$ — 92,42±0,05 % (ат.) Al.

В табл. 61 приведены сведения о нонвариантных равновесиях, в которых принимают участие вышеперечисленные фазы по данным ряда исследователей. Следует отметить, что в работах [2, 4, 5] соединению Al_8Mo_3 приписана формула Al_3Mo, в работах [2, 4] соединению $Al_{63}Mo_{37}$ приписана формула Al_2Mo. В работе [5] сообщается о соединении Al_3Mo_2. Нонвариантная реакция с участием соединения Al_3Mo_2 приведена в табл. 62. В табл. 62 даны нонвариантные реакции, которые установлены в ряде исследований, но не учтены при построении диаграммы состояния Al—Mo (см. рис. 96).

Таблица 61. **Нонвариантные реакции в системе Al—Mo**

Реакция	Температура, °C	Источник
Ж + (Mo) ⇌ $AlMo_3$	2150±100	[1]
Ж[37 % (ат.) Al] ⇌ $AlMo_3$ + AlMo	1720	[1, 3]
Ж + AlMo ⇌ $Al_{63}Mo_{37}$	1570±10	[1, 3]
Ж[72 % (ат.) Al] ⇌ $Al_{63}Mo_{37}$ + Al_8Mo_3	1535±10	[1, 3]
$Al_{63}Mo_{37}$ ⇌ AlMo + Al_8Mo_3	1490±10	[1, 3]
AlMo ⇌ $AlMo_3$ + Al_8Mo_3	1467±10	[1]
Ж + Al_8Mo_3 ⇌ Al_4Mo	1130±20	[1, 6]
Ж + Al_4Mo ⇌ $Al_{17}Mo_4$	980±80	[1, 6]
Ж + $Al_{17}Mo_4$ ⇌ $Al_{22}Mo_5$	900±80	[1, 6]
Ж + $Al_{17}Mo_4$ ⇌ Al_5Mo	777±20	[1, 6]
Ж + Al_5Mo ⇌ Al_6Mo	717±10 717—735	[1, 6] [5]
Ж + Al_6Mo ⇌ $Al_{12}Mo$	690±10	[1, 4, 5]
Ж[99,97 % (ат.) Al] ⇌ (Al) + $Al_{12}Mo$	660	[1, 4]

Таблица 62. **Нонвариантные реакции в системе Al—Mo, неучтенные на диаграмме состояния (см. рис. 96)**

Реакция	Температура, °C	Источник
Al_3Mo_2 ⇌ (Mo) + Al_2Mo	1475±25	[5]
Ж ⇌ $AlMo_3$ + Al_2Mo	~1760	[2, 4]
Al_4Mo ⇌ Al_5Mo + Al_8Mo_3	<750	[4]
Al_5Mo ⇌ Al_6Mo + Al_8Mo_3	>700	[4]

Растворимость Al в (MO) установлена в работе [1] на основании определений, выполненных независимыми группами исследователей [2—4], данные которых хорошо согласуются между собой и могут быть описаны уравнением $\ln X_{Al} = 0{,}618—5040\ T^{-1}—5{,}2\times10^{-5}T$, где точность определения X_{Al} (атомной доли) ±0,004; максимальная растворимость не превышает 19,5 % (ат.) Al при температуре перитектики. Растворимость Mo в (Al) при разных температурах определена в работе [7] и имеет следующие значения:

Температура, °C	660	640	550	500	450	400
Растворимость Mo:						
% (ат.)	0,07	0,06	0,05	0,045	0,04	0,02
% (по массе)	0,25	0,22	0,19	0,16	0,14	0,10

Данные о кристаллической структуре соединений системы Al—Mo приведены в табл. 63.

Таблица 63. **Кристаллическая структура соединений системы Al—Mo**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
$AlMo_3$	Cr_3Si	*cP*8, *Pm*3*n*	0,495	—	—	[8]
AlMo	—	—, *cI*2	0,3098—0,3099	—	—	[3]
Al_8MO_3*	—	— *C*2/*m*	0,9164—0,9208	0,3638—0,3639	1,0040—1,0065	β = 100,78°÷100,83°, при концентрации 77 % (ат.) Al [8, 9]
Al_4Mo	WAl_4	*mC*30, *Cm*	0,5255	1,7768	0,5225	β = 100,88°, при концентрации 80 % (ат.) Al [10]
Al_5Mo	WAl_5	*hP*12, $P6_3$	0,489	—	0,880	[4]
Al_6Mo* (Al_7Mo)	—	—	0,512	1,30	1,35	β = 95° [10]
$Al_{12}Mo$	WAl_{12}	*cI*26, *Im*3	0,75815	—	—	При концентрации 92,4 % (ат.) Al [6]

*Моноклинная сингония.

Структура $Al_{63}Mo_{37}$ не идентифицирована [3, 4].

Литература

1. Brewer L., Lamoreaux R.H.// Atomic Energy Review. Special Issue N 7. "Molibdenum: Physicochemical Properties of its Compounds and Alloys." Vienna: International Atomic Energy Agency, 1980. P. 195—356.
2. Ham J.L.// Trans. ASM. 1951. V. 73. P. 727—728.
3. Rexer J.// Z. Metallkunde. 1971. Bd. 62. S. 844—848.
4. Sperner F.// Z. Metallkunde. 1959. Bd. 50. S. 588—591.
5. Kamei K., Ninomiya T., Terauchi Sh.// Technol. Rep. Kansai Univ. 1972. N 13. P. 93—106.
6. Walford L.K.// Philos. Mag. 1964. V. 9. P. 513—516; Acta Crystallogr. 1964. V. 17. P. 57—59.
7. Вигдорович В.Н., Глазов В.М., Глаголева Н.Н.// Изв. вузов. Цветная металлургия. 1960. № 2. С. 143—146.
8. Pötschke M., Schubert K.// Z. Metallkunde. 1962. Bd. 53. S. 548—561.
9. Foryth J.B., Gran G.// Acta Crystallogr. 1962. V. 15. P. 100.
10. Leake J.A.// Acta Crystallogr. 1964. V. 17. P. 918—924.

К.Б. Поварова

Al—N. АЛЮМИНИЙ—АЗОТ

N практически нерастворим ни в жидком, ни в твердом [X]. В системе образуется соединение AlN, растворимость которого в (Al) составляет менее 0,004 % (по массе) при температурах 1200—1500 °С [X]. Соединение AlN имеет гексагональную решетку типа ZnS (символ Пирсона *hP*4, пр. гр. $P6_3mc$) с параметрами a = = 0,310÷0,312 нм, c = 0,4965÷0,499 нм по данным различных исследователей [X, Э]. Соединение AlN переходит в газовую фазу при температуре 2450 °С без плавления [Э]. Имеются также сведения, что оно плавится в жидком состоянии [M]. При этом температура монотектического превращения практически совпадает с температурой плавления AlN (2800±50 °С), а температура эвтектического превращения — с температурой плавления чистого Al.

Л.Л. Рохлин

Al—Na. АЛЮМИНИЙ—НАТРИЙ

На рис. 97 приведена диаграмма состояния Al—Na, которая характеризуется очень незначительной растворимостью элементов друг в друге как в жидком, так и в твердом состоянии [X]. На представленной диаграмме температуры плавления чистых компонентов указаны согласно существующим стандартам. В соответствии с этим скорректированы температуры нонвариантных равновесий. Монотектическая температура определена на 1,2 °С ниже температуры плавления Al при содержании 0,18 % (по массе) Na в точке монотектики. Температура другого нонвариантного превращения практически

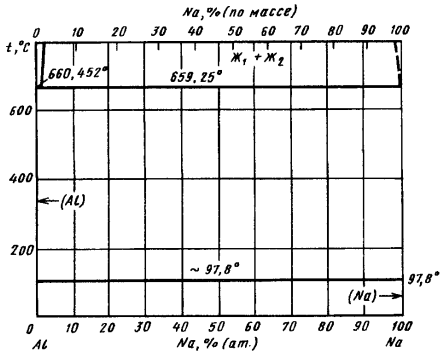


Рис. 97. Al—Na

совпадает с температурой плавления Na. Согласно термодинамическому расчету содержание Na в монотектической точке составляет 0,18 % (ат.) [1]. Растворимость Na в жидком Al увеличивается от 0,10 % (по массе) при 700 °С до 0,13 % (по массе) при температуре 800 °С [2] (в этой работе использовали Al чистотой 99,7 % (по массе)). Al в (Na) в твердом состоянии или почти не растворяется [2], или растворяется очень незначительно: 0,003 % (по массе) Al при температуре 659 °С [3] или около 0,002 % (по массе) Al при температурах 550—650 °С [4].

Литература

1. Murray J.L.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. N 4. P. 407—410.
2. Scheuer E.// Z. Metallkunde. 1935. Bd. 27. S. 83—85.
3. Fink W.L., Willey L.A., Stumpf H.C.// Trans. AIME. 1948. V. 175. P. 364—371.
4. Ransley C.E., Neufeld H.// J. Inst. Met. 1950—1951. V. 75. P. 25—46.

Г.К. Алексеенко

Al—Nb. АЛЮМИНИЙ—НИОБИЙ

Диаграмма состояния Al—Nb наиболее подробно изучена в работах [1, 2].

В работе [1] диаграмма состояния построена во всей области концентраций на основании результатов дифференциального термического, рентгеновского, микроструктурного анализов и измерения микротвердости. Чистота используемых материалов: Al и Nb составляет 99,99 % (по массе). В системе установлено существование

соединений Al_3Nb, $AlNb_2$ и $AlNb_3$. Соединение Al_3Nb плавится конгруэнтно при температуре 1605 °С. Соединения $AlNb_2$ и $AlNb_3$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 1870±10 и 1960±10 °С, соответственно. Соединения $AlNb_2$ и Al_3Nb имеют широкие области гомогенности и участвуют в эвтектическом равновесии при температуре 1500 °С. Содержание Al в эвтектике составляет 57,8 % (ат.) [28,5 % (по массе)]. В области, богатой Al, имеет место перитектическое равновесие при температуре 661,4 °С.

В более поздней работе [2] проведено исследование диаграммы состояния в области концентраций до 75 % (ат.) Al методами дифференциального термического, рентгеноструктурного, микрорентгеноспектрального, микроструктурного анализов. Состав соединений, характер их образования и взаимодействия соответствуют данным, полученным в работе [1]. Однако значения температур образования соединений $AlNb_3$, $AlNb_2$, Al_3Nb и кристаллизации эвтектики $AlNb_2 + Al_3Nb$ несколько выше значений, определенных в работе [1], и составляют 2060, 1940, 1680, 1590 °С, соответственно. Несколько отличаются границы фазовых областей на основе соединений $AlNb_3$, Al_3Nb и особенно $AlNb_2$. Состав жидкости, участвующей в перитектическом равновесии Ж + (βNb) ⇌ $AlNb_3$, соответствует содержанию 25 % (ат.) Al по сравнению с 32 % (ат.) Al по данным работы [1].

В отличие от работы [1] в работе [2] указывается на возможность существования узкой области гомогенности твердых растворов на основе соединения Al_3Nb. Результаты работы [2] более предпочтительны, так как использованный метод дифференциального термического анализа во взвешенном состоянии позволяет исключить ликвацию по удельной плотности, а достаточно большое число исследованных сплавов в области концентраций 10—40 % (ат.) Al позволило достаточно надежно установить границы областей гомогенности фаз $AlNb_3$, $AlNb_2$. Наиболее поздние результаты исследования диаграммы состояния Al—Nb в области концентраций до 33 % (ат.) Al методами высокотемпературного дифференциального термического, рентгеновского, микроструктурного анализов, измерения микротвердости [3] хорошо согласуются с данными работы [2]. На рис. 98 приведена диаграмма состояния Al—Nb согласно данным работы [2] в области составов от Nb до соединения Al_3Nb, а при высоких концентрациях Al согласно данным работы [1].

В работах [1, 2, 4] установлен инконгруэнтный характер образования соединения $AlNb_3$. Не подтвержден конгруэнтный характер образования соединения $AlNb_3$ [5,6] и его образование по перитектоидной реакции [7]. В области, богатой Al, согласно приведенной диаграмме состояния имеет место перитектический характер взаимодействия элементов, что согласуется с данными работы [8, Э], а не

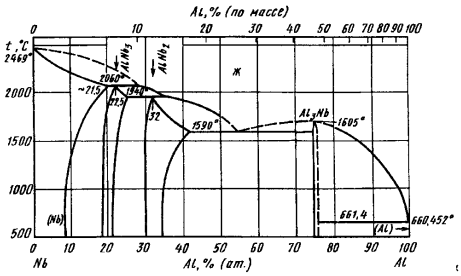


Рис. 98. Al—Nb

эвтектический [4, 6]. Существование соединений $AlNb_5$, Al_3Nb_5, образующихся в твердом состоянии [5], не было подтверждено.

Максимальная растворимость Al в (Nb) при температуре перитектики составляет 23 % (ат.) [1], 21,5 % (ат.) [2]. Максимальная растворимость Nb в (Al) менее 1 % (по массе) [0,3 % (ат.)] [1], что несколько выше значения 0,2 % (по массе), полученного на основании измерения микротвердости твердого раствора на основе Al [4]. Согласно данным работы [4] растворимость Nb в (Al) при температурах 500, 450, 300 и 20 °С составляет 0,16 % (по массе), 0,14 % (по массе), 0,1 % (по массе), 0,08 % (по массе), соответственно.

Сведения о кристаллической структуре соединений, образующихся в системе Al—Nb, приведены в табл. 64.

Таблица 64. **Кристаллическая структура соединений системы Al—Nb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона пр. гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*c*	
$AlNb_3$	Cr_3Si	*cP*8, $Pm\bar{3}n$	0,5183	—	При концентрации 25 % (ат.) Al [1]
			0,5187	—	[9]
			0,5184	—	[10]
$AlNb_2$	FeCr	*tP*30, $P4_2/mnm$	0,9935	0,5169	При концентрации 33,8 % (ат.) Al [1]
			0,9943	0,5186	При концентрации 34 % (ат.) Al [11]
			0,9957	0,5167	[12]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона пр. гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	c	
Al_3Nb	Al_3Ti	tI8, I4/mmm	0,3844 0,3841 0,5421	0,8605 0,8609 0,8567	[1] [2] [4]

Литература

1. Lundin C.E., Yamamoto A.S.// Trans. AIME. 1966. V.236. N 6. P. 863—872.
2. Jorda J.L., Flükiger R., Müller J.// J. Less-Common Met. 1980. V. 75. N 2. P. 227—239.
3. Бурханов Г.С., Глазов М.В., Иванченко В.Г., Шишкин Е.А.// Металлофизика. 1989. Т. 11. № 5. С. 32—35.
4. Барон В.В., Савицкий Е.М.// Журнал неорганической химии. 1961. Т. 6. № 1. С. 182—185.
5. Недумов Н.А., Рабезова В.И.// Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. 1961. № 4. С. 68—70.
6. Richards M.J.// Mem Sci. Rev. Met. 1964. V. 4. N 4. P. 265—270.
7. Свечников В.Н., Пан В.М., Латышева В.И.// Металлофизика. 1968. № 22. С. 54—61.
8. Глазов В.М., Вигдорович В.Н., Корольков Г.А.// Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. № 7. С. 1620—1624.
9. Wood T.A., Compton V.B., Matthias B.T., Corenzwit E.// Acta Crystallogr. 1958. V. 11. N 9. P. 604—606.
10. Гладышевский Е.И.// Кристаллография. 1961. Т. 2. С. 158—161.
11. McKinsey C.R., Faulring G.M.// Acta Crystallogr. 1959. V. 12. P. 701.
12. Гладышевский Е.И.// Кристаллография. 1961. Т. 6. С. 267—268.

Т.В. Добаткина

Al—Nd. АЛЮМИНИЙ—НЕОДИМ

Диаграмма состояния системы Al—Nd впервые была построена в работе [1] в области концентрации от 0 до 80 % (по массе) Nd. В изученной концентрационной области установлено существование соединений AlNd, Al_2Nd и Al_4Nd и нонвариантное эвтектическое равновесие со стороны Al при температуре 640 °С и содержании Nd в эвтектике, равном 12 % (по массе) [2,49 % (ат.)].

В дальнейшем был проведен ряд исследований системы, среди которых следует отметить работу [2], в которой построена диаграмма состояния во всей области концентраций на основании результатов термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. На рис. 99 приведена диаграмма состояния согласно обзорной работе [3], которая построена, в основном, по данным работы [2].

В сплавах системы образуется шесть соединений: $Al_{11}Nd_3$, Al_3Nd, Al_2Nd, AlNd, $AlNd_2$, $AlNd_3$. Соединение Al_2Nd плавится конгруэнтно

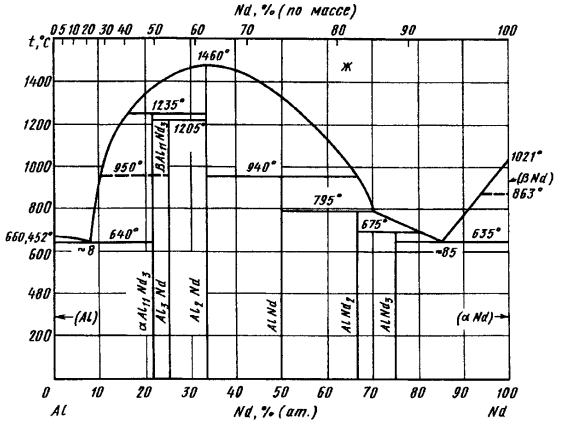


Рис. 99. Al—Nd

при 1460 °С. Соединения $Al_{11}Nd_3$, AlNd, $AlNd_2$, $AlNd_3$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 1235, 940, 795, 675 °С, соответственно. Соединение Al_3Nd образуется по перитектоидной реакции при температуре 1205 °С. В сплавах системы кристаллизуются эвтектики со стороны Nd и Al при температурах 635 и 640 °С, соответственно. В работе [4] содержание Nd в эвтектике со стороны Al составляет 2,5 % (ат.), что ближе к значению, приведенному в работе [1], чем к значению, указанному в работе [2]. Соединение $Al_{11}Nd_3$ претерпевает превращение при температуре 950 °С, характер которого не установлен. Для высокотемпературной модификации этого соединения в работе [2] принята формула Al_4Nd.

Растворимость Nd в (Al) по данным микроструктурного анализа, измерения микротвердости и электросопротивления составляет 0,006 % (ат.) [0,03 % (по массе)], 0,004 % (ат.) [0,02 % (по массе)], 0,001 % (ат.) [0,005 % (по массе)] при 620, 600 и 500 °С, соответственно [5]. Максимальная растворимость Nd в (Al) при эвтектической температуре 640 °С составляет <0,037 % (ат.) [<0,2 % (по массе)] [2], 0,04 % (по массе) [0,007 % (ат.)] [5], <0,04 % (ат.) [1].

Сведения о кристаллической структуре соединений системы Al—Nd приведены в табл. 65.

Таблица 65. Кристаллическая структура соединений системы Al—Nd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$\alpha Al_{11}Nd_3$	$Al_{11}La_3$	*oI*28, *Immm*	0,4359	1,2924	1,0017	[6]
$\beta Al_{11}Nd_3$	Al_4Ba	*tI*10, *I*4/*mmm*	0,433 0,4388	— —	1,003 0,9996	[7] [8]
Al_3Nd	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,6472 0,6470	— —	0,4606 0,4603	[9] [10]
Al_2Nd	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,800 0,79867	— —	— —	[7, 11] [12]
AlNd	AlEr	*oP*16, *Pmma*	0,5940	1,1728	0,5729	[3, 13]
$AlNd_2$	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,6716	0,5235	0,9650	[14]
$AlNd_3$	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,6968	—	0,5407	[15]

Литература

1. Савицкий Е.М., Степанов Е.С., Терехова В.Ф.// Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. 1960. № 3. С. 73—78.
2. Buschow K.H.J.// J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 6. P. 452—456.
3. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 1. P. 28—30.
4. Кононенко В.И., Голубев С.В.// Изв. АН СССР. Металлы, 1990. № 2. С. 197—199.
5. Дриц М.Е., Каданер Э.С., Нгуен Динь Шоа// Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 1. С. 219—223.
6. Buschow K.H.J., van Vucht J.H.N.// Philips Res. Rep. 1967. V. 22. N 3. P. 233—245.
7. Крипякевич П.И., Гладышевский Е.И.// Кристаллография. 1961. Т. 6. № 1. С. 118.
8. Iandelly A.// The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds. London. H.M.S. Office. 1959. V. 1. P. 3Fp1—3Fp11.
9. Van Vucht J.H.N., Buschow K.H.J.// J. Less-Common Met. 1965. V. 10. N 1. P. 98—107.
10. Залуцкий И.И., Крипякевич П.И.// Кристаллография. 1967. Т. 12. № 3. С. 394—399.
11. Wernick J.H., Geller S.// Trans. AIME. 1960. V. 218. N 5. T. 866—868.
12. Harris I.R., Mansey R.C., Raynor G.V.// J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 4. P. 270—280.
13. Buschow K.H.J.// J. Less-Common Met. 1965. V. 8. N 3. P. 209—212.
14. Buschow K.H.J., Goot A.S.// J. Less-Common Met. 1971. V. 24. N 1. P. 117—120.
15. Buschow K.H.J.// Philips Res. Rep. 1965. V. 20. N 3. P. 337—348.

Т.В. Добаткина

Al—Ni. АЛЮМИНИЙ—НИКЕЛЬ

Особенности фазового строения сплавов системы Al—Ni подробно освещены в работе [X]. В последующих исследованиях [Э, Ш, 1, 2] подтвержден этот вариант диаграммы. Однако позднее в работе [3] установлено образование еще одного соединения Al_3Ni_5. На рис. 100 воспроизводится диаграмма состояния согласно [X], на которой соединение Al_3Ni_5 не указано.

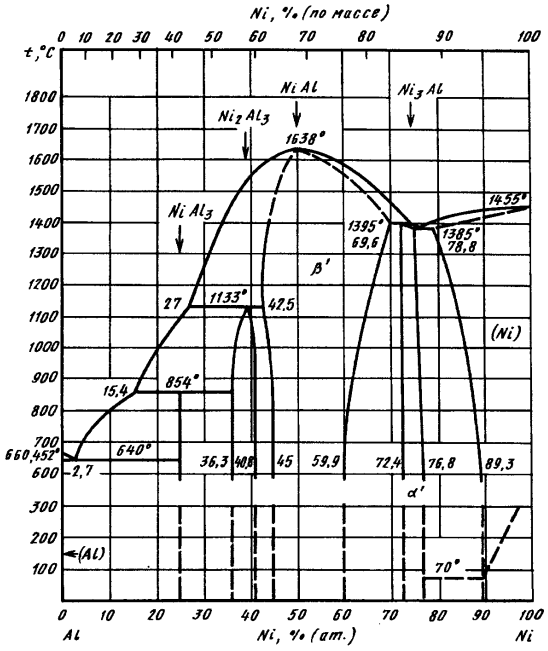


Рис. 100. Al—Ni

В сплавах системы образуется пять соединений, имеющих формулы: Al_3Ni, Al_3Ni_2, AlNi(β′), $AlNi_3$(α′), Al_3Ni_5. Соединение Al_3Ni имеет постоянный состав, остальные соединения — существенные области гомогенности. Соединение AlNi плавится конгруэнтно, Al_3Ni_2, AlNi, $AlNi_3$ — по перитектическим реакциям. Соединение Al_3Ni_5 образуется при температуре ~700 °С и имеет область гомогенности ~32—36 % (ат.) Al. Соединение $AlNi_3$ в ряде случаев обозначается так же, как γ′-фаза. Соединение Al_3Ni_2 ранее неточно обозначалось как Al_2Ni. Со стороны Al в системе имеет место эвтектическое превращение, температура которого по данным различных авторов колеблется в пределах 630—640 °С, а концентрация эвтектической точки — в пределах 2,5—3,06 % (ат.) [5,3—6,4 % (по массе)]. Температура перитектического превращения, при котором образуется соединение Al_3Ni, определена равной 854 °С, а концентрация жидкой фазы, участвующей в этом превращении, 15,1 и 15,3 % (ат.) [~28 или 28,4 % (по массе)] Ni. Соединение Al_2Ni_3 образуется при температуре 1133 °С. Температура перитектической реакции образования фазы Al_3Ni_2 по другим источникам составляет 1132 °С, а фазы Al_3Ni — 842 °С.

Со стороны Ni нонвариантное превращение при 1385 °С является эвтектическим, а при температуре 1395 °С — перитектическим. При последнем превращении образуется соединение $AlNi_3$.

Добавка Al к Ni снижает температуру магнитного превращения до 70 °С.

Сведения о кристаллической структуре соединений, образующихся в системе Al—Ni, приведены в табл. 66.

Таблица 66. Кристаллическая структура соединений системы Al—Ni

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
Al_3Ni	Al_3Ni	*oP*16, *Pnma*	0,6611	0,7366	0,4812	[X]
Al_3Ni_2	Al_3Ni_2	*hP*5, $P\bar{3}m1$	0,4036	—	0,4900	При концентрации 40 % (ат.) Ni [X]
AlNi	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,2887	—	—	При концентрации 49,8 % (ат.) Ni [X]
Al_3Ni_5	Ga_3Pt_5	—, *Cmmm*	—	—	—	При концентрации ~32—36 % (ат.) Al [M]
$AlNi_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,3589	—	—	При концентрации 75 % (ат.) Ni [X]

Литература

1. Taylor A., Doyle N.J.// J. Appl. Crystallogr. 1972. V. 5. N 3. P. 201—215.
2. Nash P., West D.R.F.// Met. Sci. 1983. V. 17. N 2. P. 99—100.
3. Robertson I.M., Wayman C.M.// Metallography. 1984. V. 17. P. 43—55.

Л.Л. Рохлин

Al—Np. АЛЮМИНИЙ—НЕПТУНИЙ

Данные по системе Al—Np обобщены в работе [1]. Диаграмма состояния Al—Np не построена. Предположительно диаграмма состояния Al—Np может быть подобна диаграмме соединения Al—U, так как соединения, образующиеся в этих системах, изоструктурны [2]. В системе Al—Np установлено существование соединений Al_4Np, Al_3Np, Al_2Np [2].

Соединение Al_3Np синтезировали по реакции $NpF_4 + 7Al \rightleftarrows Al_3Np + 4AlF$. Реагенты помещали в тигель из BeO и нагревали в вакууме в течение 2 ч при 900 °С. Соединение Al_4Np и Al_2Np получали термическим разложением в вакууме более богатых Al сплавов. При исследовании использовали Np чистотой 99,25 % (по массе) и Al чистотой 99,99 % (по массе) [2].

Сведения о кристаллической структуре соединений, образующихся в системе Al—Np, приведены в табл. 67.

Таблица 67. Кристаллическая структура соединений системы Al—Np

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Al_4Np	Al_4U	*oI*20, *Imma*	0,442	0,626	1,371	[2]
Al_3Np	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4262	—	—	[2]
			0,4260	—	—	[3]
Al_2Np	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7785	—	—	[2]

В работе [4] измерены параметры решетки соединения Al_2Np при температуре 20 °С и давлении 12 ГПа. При повышении давления до 50 ГПа изменений в структуре соединения Al_2Np не обнаружено [5].

Литература

1. Kassner M.E., Peterson D.E.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 2. P. 111—112.
2. Runnalls O.J.C.// J. Metals AIME. 1953. V. 5. N 11. P. 1460—1462.
3. Mitchell A.W., Lam D.J.// J. Nuct. Mater. 1974. V. 52. P. 125—127.

4. Zenkert J.P., Potzel U., Moser J., et al.// J. Less-Common Met. 1986. V. 121. P. 647—648.
5. Benedict U., Dabos S., Dufour C., Spilret J.C.// J. Less-Common Met. 1986. V. 121. P. 461—468.

Т.В. Добаткина

Al—O. АЛЮМИНИЙ—КИСЛОРОД

Al образует с O устойчивое соединение Al_2O_3, которое обладает большим числом модификаций [1, 2]. Наиболее изученной и, по-видимому, стабильной является αAl_2O_3 (корунд)-модификация, отличающаяся высокой огнеупорной стойкостью. Кристаллическая решетка αAl_2O_3 ромбоэдрическая (символ Пирсона $hR10$, пр. гр. $R\bar{3}c$); a = 0,5129 нм, α = 55°17′ [1]. Обзор проведенных исследований, в которых изучены различные модификации Al_2O_3, показал, что их образование зависит от чистоты исходных материалов и способа получения Al_2O_3 и может быть обусловлено стабилизирующим действием примесей. Для температуры плавления Al_2O_3 указываются значения: 2043, 2044 и 2072 °C [Э, Ш].

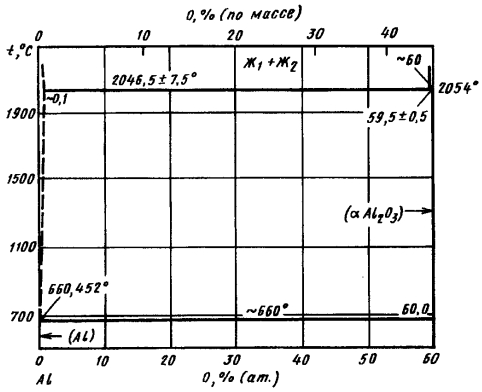


Рис. 101. Al—O

В работе [3] при совместном нагреве Al и Al_2O_3 методом высокотемпературной рентгенографии установлено образование двух соединений: Al_2O и AlO. Соединение Al_2O образуется в интервале температур 1100—1500 °C. Оно имеет кубическую структуру с параметром

a = 0,498 нм при температуре 1100 °C. Соединение AlO наблюдается при температурах выше 1500 и ниже 1900 °C. Оно имеет кубическую структуру с параметром a = 0,567 нм при температуре 1700 °C.

Растворимость O в (Al) ничтожно мала и не превышает 0,067 % (ат.) O [X].

В работе [4] приводится диаграмма состояния Al—Al_2O_3 (рис. 101), построенная в результате обобщения экспериментальных данных. Между Al и Al_2O_3 имеется расслоение в жидком состоянии. При этом температура монотектического превращения близка к температуре плавления Al_2O_3 (2046,5 °C), а температура эвтектического превращения практически совпадает с температурой плавления чистого Al.

Литература

1. Калинина А.М.// Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. № 6. С. 1260—1269.
2. Torkar K.// Monatsh. Chem. 1963. Bd. 94. N 1. S. 110—123.
3. Hoch M., Johnston H.L.// J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. N 9. P. 2560—2561.
4. Wriedt H.A.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 6. P. 548—553.

Л.Л. Рохлин

Al—Os. АЛЮМИНИЙ—ОСМИЙ

В работах [1, 2] сообщается об образовании в системе Al—Os соединения AlOs, имеющего ОЦК кристаллическую решетку типа CsCl (символ Пирсона $cP2$, пр. гр. $Pm\bar{3}m$), a = 0,3005 нм. Согласно данным работы [Ш] в системе Al—Os, помимо AlOs, установлено еще три соединения: Al_3Os_2 — с ОЦ тетрагональной структурой типа Au_2Nb_3 с параметрами решетки a = 0,311 нм, c = 1,416 нм; Al_2Os — с искаженной тетрагональной структурой производной от $MoSi_2$ с a = 0,316 нм, c = 0,838 нм; $Al_{13}Os_4$ — с моноклинной структурой, аналогичной Fe_4Al_{13} (символ Пирсона $mC102$, пр. гр. $C2/m$) с параметрами решетки a = 1,764 нм, b = 0,4228 нм, c = 0,7773 нм, β = 115,15°. В работе [Э] упоминается о возможном образовании соединения Al_3Os, которое близко по составу к соединению $Al_{13}Os_4$.

Литература

1. Esslinger P., Schubert K.// Z. Metallkunde. 1957. Bd. 48. N 3. S. 126—134.
2. Obrowski W.// Naturwissenchaften. 1960. Bd. 47. N 1. 7 S. 14.

Л.Л. Рохлин

Al—P. АЛЮМИНИЙ—ФОСФОР

Al образует с P соединение AlP, обладающее кубической структурой типа ZnS (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $F\bar{4}3m$), с a = 0,546 нм [X]; a = 0,5451 нм [1, 2]; a = 0,5467 нм [3]. Температура плавления AlP — 2530±50 °C [4].

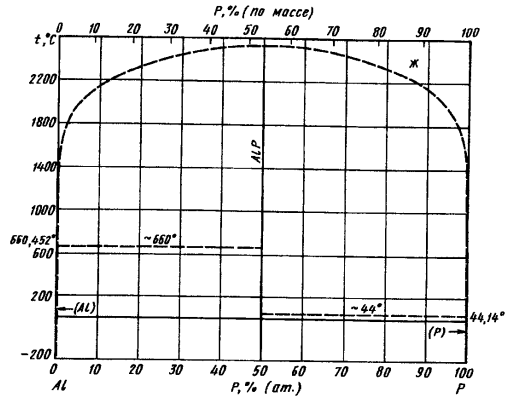


Рис. 102. Al—P

В работе [5] теоретически рассчитана кривая ликвидуса для части диаграммы Al—AlP, а в работе [6] построена предполагаемая диаграмма состояния Al—P также на основании расчета с использованием имеющихся термодинамических данных для AlP и ликвидуса (рис. 102). Как со стороны Al, так и со стороны P кристаллизуются вырожденные эвтектики, температура которых близка к температуре плавления Al и P.

Литература

1. Addamiano A.// Acta Crystallogr. 1960. V. 13. N 6. P. 505.
2. Addamiano A.// J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. N 7. P. 1537—1540.
3. Wang C.C., Zahleruddin M., Spinar L.H.// J. Inorg. Nuclear Chem. 1963. V. 25. N 3. P. 326—327.
4. Kischio W.// J. Inorg. Nuclear Chem. 1965. V. 27. N 3. P. 750—751.
5. Кузнецов Г.М., Ротенберг В.А.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. № 6. С. 943—946.
6. McAlister A.J.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V 6. N 3. P. 222—224.

Л.Л. Рохлин

Al—Pb. АЛЮМИНИЙ—СВИНЕЦ

Система Al—Pb (рис. 103) характеризуется широкой областью несмешиваемости в жидком состоянии и отсутствием соединений между Al и Pb [X, Ш, 1—4]. В системе имеют место монотектическое и эвтектическое превращения. Температура монотектического превращения близка к температуре плавления Al (она ниже ее всего лишь на 1,5 °C). Температура эвтектического превращения близка к температуре плавления Pb (ниже на 0,5 °C). Большая часть исследований посвящена определению положения кривой несмешиваемости двух жидкостей $Ж_1$ и $Ж_2$ при различных температурах. Экстраполяция этой кривой на монотектическую горизонталь позволила определить положение монотектической точки: 0,18 % (ат.) Pb. В этой точке жидкость $Ж_1$ распадается на жидкость $Ж_2$ и твердый раствор Pb в (Al). Состав равновесной жидкости $Ж_2$ — 98,78 % (ат.) Pb [1,16 % (по массе)].

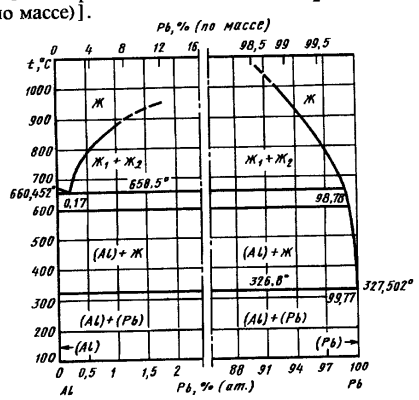


Рис. 103. Al—Pb

Растворимость Pb в (Al) при монотектической температуре не превышает 0,025 % (ат.). Al практически нерастворим в твердом (Pb).

Литература

1. Wilder T.C., Elliot J.F.// J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. N 3. P. 352—362.
2. Martin-Garin R., Desré P.// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1967. V. 264. P. 49—52.
3. Obenchain C.F., Balzhiser R.E.// Electrochem. Technol. 1965. V. 3. P. 221—227.
4. McAlister A.J.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 1. P. 69—73.

Л.Л. Рохлин

Al—Pd. АЛЮМИНИЙ—ПАЛЛАДИЙ

На рис. 104 приведена обобщенная диаграмма состояния системы Al—Pd, предложенная в работе [1]. В сплавах системы образуются фазы λ, γ, δ, β, ϑ, ρ, τ, отвечающие приблизительно составам соединений Al_4Pd, $Al_{21}Pd_8$, Al_3Pd_2, AlPd, Al_3Pd_5, $AlPd_2$, Al_2Pd_5, соответственно. По данным работы [2] соединение $Al_{21}Pd_8$ является фазой высокого давления и метастабильно при нормальных условиях. Твердый раствор на основе соединения AlPd претерпевает два превращения в твердом состоянии с образованием фаз β′ и μ.

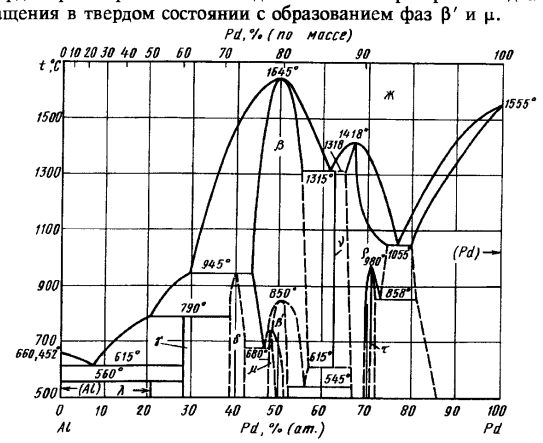


Рис. 104. Au—Pу

Сведения о составах равновесных фаз и температурах нонвариантных превращений суммированы в табл. 68 по данным работы [1].

Таблица 68. Моновариантные и нонвариантные реакции в системе Al—Pd

Реакция	Содержание Pd в фазах, % (ат.)	Температура, °C
Ж + ρ ⇌ ϑ	61,7; 65; 62,5	1318
Ж ⇌ β + ϑ	61,3; 55; 62,5	1315
Ж ⇌ ρ + (Pd)	76,7; 74,5; 79,7	1055
Ж + β ⇌ δ	29,5; 44; 40	945

Реакция	Содержание Pd в фазах, % (ат.)	Температура, °C
ρ ⇌ τ + (Pd)	73; 71,7; 81,2	858
Ж + δ ⇌ γ	20; 38,5; 28	790
β + β′ ⇌ μ*	47,5; 48,5; 48	740
β ⇌ δ + μ*	46,6; 42,2; 47,7	680
Ж ⇌ (Al) + γ	7,7; 0; 28	615
ϑ ⇌ β + ρ*	62,5; 56,9; 66,4	615
(Al) + γ ⇌ λ	0; 28; 20,4	560
β ⇌ β′ + ρ*	56; 52,2; 66,7	545
Ж ⇌ β	—; 50; —	1645
Ж ⇌ ρ	—; 66,7; —	1418
ρ ⇌ τ	—; 71; —	980
β ⇌ β′*	—; 51; —	850

*Реакции установлены ориентировочно.

Для фаз δ, β, β′, ρ установлены области гомогенности в пределах содержания 38,0—41,5; 44,0—56,0; 48,5—52,8; 65,0—73,0 % (ат.) Pd, соответственно. Ширина области гомогенности фазы τ составляет 1 % (ат.). Фазы λ и γ имеют узкие области гомогенности. Область гомогенности у фазы ϑ отсутствует. При обычных условиях Pd в (Al) практически не растворяется. Используя высокие скорости кристаллизации, можно повысить растворимость Pd в (Al) до 10—20 % (ат.) [1] или до 5 % (ат.) Pd по данным работы [3]. Максимальная растворимость Al в (Pd) при эвтектической температуре 1055 °C составляет 20 % (ат.).

Сведения о кристаллической структуре соединений системы Al—Pd приведены в табл. 69.

Таблица 69. Кристаллическая структура соединений системы Al—Pd

Фаза (соединение)	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
λ(Al_4Pd)*	Al_4Pt	—	1,3086	—	0,9633	[3]
γ($Al_{21}Pd_8$)**	—	—	1,29	1,68	2,35	Тонкие пленки [4]
		—	1,18	1,77	2,25	Быстроохлажденные сплавы [5]
δ(Al_3Pd_2)	Al_3Ni_2	*hP5*, *P3m1*	0,4219	—	0,5154	При концентрации 39 % (ат.) Pd

Фаза (соединение)	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	b	c	
			0,4224	—	0,5166	При концентрации 41 % (ат.) Pd [1, 3]
β(AlPd)	CsCl	cP2, $Pm\bar{3}m$	0,3036	—	—	[6]
β'(AlPd)	—	hR78, R3	1,5659	—	0,5251	[1, 7]
			0,970	1,517	0,525	β = 78°90' [8]
μ($Al_{1+}Pd_{1-}$)	FeSi	cP8, $P2_13$	0,4862	—	—	При концентрации 49,3 % (ат.) Pd [9]
ϑ(Al_3Pd_5)	Ge_3Rh_5	oP16, Pbam	1,0471	0,5373	0,4035	[3]
			1,041	0,535	0,403	[10]
ρ($AlPd_2$)	Co_2Si	oP12, Pnma	0,7776	0,5410	0,4057	[10]
τ(Al_2Pd_5)	Ga_2Pd_5	oP28, Pbmn	—	—	—	[1]

*Кубическая сингония.
**Гексагональная сингония.

Литература

1. McAlister A.J.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 4. P. 368—374.
2. Range K.-J., Christl E.G.// J. Less-Common Met. 1988. V. 136. N 2. P. 277—285.
3. Ellner M., Kattner U., Predel B.// J. Less-Common Met. 1982. V. 87. N 1. P. 117—133.
4. Koster U., Ho P.S., Ron M.// Thin Solid Films. 1980. V. 67. P. 35—44.
5. Sastry G.V.S., Syryanarayana C.// Phys. Status Solidi(a). 1982. V. 73. N 1. P. 267—278.
6. Pfister H., Schubert K.// Naturwissenschaften. 1950. Bd. 37. N 5. S. 112—113.
7. Matcovič T., Schubert K.// J. Less-Common Met. 1977. V. 55. N 1. P. 45—52.
8. Esslinger P., Schubert K.// Z. Metallkunde. 1957. Bd. 48. S. 126—134.
9. Ferro R., Mattace-Raso M., Rambaldi G.// Atti Accad. Naz. Linc. Rend. C. Sci. Fis. Mat. Nat. 1964. V. 36. N 4. P. 498—503.
10. Schubert K., Lukas H.L., Meissner H.-G., Bhan S.// Z. Metallkunde. 1959. Bd. 50. N 9. S. 534—540.

Т.В. Добаткина

Al—Pr. АЛЮМИНИЙ—ПРАЗЕОДИМ

Диаграмма состояния Al—Pr исследована во всем интервале концентраций методами микроструктурного, термического, рентгеновского и терморезистометрического анализов [1, 2]. Сплавы выплавляли в дуговой печи в атмосфере Ar, используя Al чистотой 99,99 % (по массе) и Pr с суммой примесей <0,01 % (Si, Ca, Cu, Ni).

На основании результатов указанных работ и физико-химических закономерностей взаимодействия Al с РЗМ в работе [3] построена обобщенная диаграмма состояния Al—Pr (рис. 105).

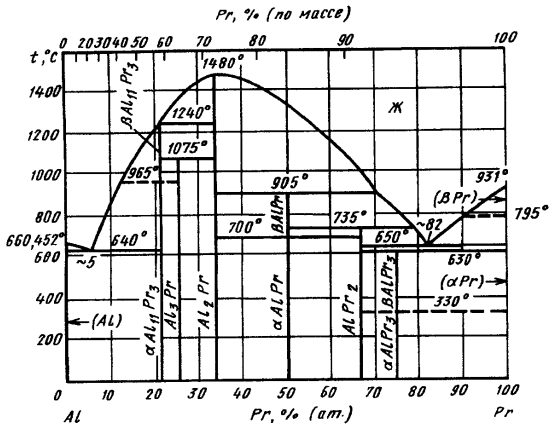


Рис. 105. Al—Pr

В сплавах системы образуется шесть интерметаллических соединений $Al_{11}Pr_3$, Al_3Pr, Al_2Pr, AlPr, $AlPr_2$, $AlPr_3$. Из этих соединений только одно Al_2Pr плавится конгруэнтно при 1480 °С. Соединения $Al_{11}Pr_3$, AlPr, $AlPr_2$ кристаллизуются по перитектическим реакциям при температурах 1240, 905 и 735 °С, соответственно. Соединения Al_3Pr и $AlPr_3$ образуются по перитектоидным реакциям при 1075 и 630 °С, соответственно. В сплавах системы кристаллизуются две эвтектики: (Al) + $\alpha Al_{11}Pr_3$ и $AlPr_2$ + αPr при температурах 640 и 650 °С при содержании ~5 и ~82 % (ат.) Pr, соответственно. Согласно работе [4] эвтектика (Al) + $\alpha Al_{11}Pr_3$ кристаллизуется при температуре 651 °С и содержании 2,60 % (ат.) Pr. Поэтому эта область диаграммы состояния требует уточнения. Соединения $Al_{11}Pr_3$, AlPr, $AlPr_3$ претерпевают полиморфные α ⇌ β превращения при температурах 965, 700 и 330 °С, соответственно. Взаимная растворимость компонентов друг в друге очень мала. В работе [5] методами микроструктурного анализа, измерения микротвердости и электросопротивления исследована растворимость Pr в (Al) при температурах 620, 600, 500 °С, которая составила 0,008; 0,004; <0,002 % (ат.), соответ-

ственно. Растворимость Pr в (Al) при эвтектической температуре равна 0,01 % (ат.).

Данные о кристаллической структуре соединений, образующихся в системе Al—Pr, приведены в табл. 70.

Таблица 70. Кристаллическая структура соединений системы Al—Pr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$\alpha Al_{11}Pr_3$	$Al_{11}La_3$	*oI*28, *Immm*	0,4446 0,4411	1,2949 1,296	1,0005 1,002	[1] [3]
$\beta Al_{11}Pr_3$	Al_4Ba	*tI*10, *I*4/*mmm*	0,436 0,437	— —	1,0010 1,014	[6] [7]
Al_3Pr	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,6511 0,6504	— —	0,4605 0,4604	[8] [9]
Al_2Pr	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7994 0,8025 0,80126— —0,80150	— — —	— — —	[1] [10] [11]
αAlPr	AlEr	*oP*16, *Pmma*	0,5697 0,5964	1,177 1,1777	0,5738 0,5745	[3] [12]
βAlPr	AlCe	*oC*16, *Cmcm*	0,922 0,922	0,764 0,763	0,570 0,571	[1, 2] [13]
$AlPr_2$	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,6729	0,5248	0,9759	[14]
$\alpha AlPr_3$	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,6991 0,702	— —	0,5426 0,547	[1, 2] [7]
$\beta AlPr_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4962 0,4973 0,4950	— — —	— — —	[1] [3] [7]

Литература

1. Buschow K.H.J., van Vucht J.H.// Z. Metallkunde 1966. Bd. 57. N 2. S. 162—166.
2. Buschow K.H.J., van Vucht J.H.N.// Philips Res. Rep. 1967. V. 22. N 3. P. 233—245.
3. Gschneidner Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 1. P. 31—33.
4. Кононенко В.И., Голубев С.В.// Изв. АН СССР. Металлы. 1990. № 2. С.197—199.
5. Дриц М.Е., Каданер Э.С., Нгуен Динь Шоа// Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 1. С. 219—223.
6. Van Vucht J.H.N., Buschow K.H.J.// Philips Res. Rep. 1964. V. 19. N 4. P. 519—522.
7. Крипякевич П.И., Залуцкий И.И.// Вопросы теории и применения редкоземельных металлов: Сб. статей. М.: Наука, 1964. С. 144—145.
8. Залуцкий И.И., Крипякевич П.И.// Кристаллография. 1967. Т. 12. № 3. С. 394—397.

9. Van Vucht J.H.N., Buschow K.H.J.// J. Less-Common Met. 1965. V. 10. N 2. P. 98—107.
10. Wernick J.H., Geller S.// Trans. AIME. 1960. V. 218. N 5. P. 866—868.
11. Harris I.R., Mansey R.C., Raynor G.V.// J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 4. P. 270—280.
12. Buschow K.H.J.// J. Less-Common Met. 1965. V. 8. N 3. P. 209—212.
13. Bécle C., Lemaire R.// Acta Crystallogr. 1967. V. 23. N 5. P. 840—845.
14. Buschow K.H.J., Goot A.S.// J. Less-Common Met. 1971. V. 24. N 1. P. 117—120.

Т.В. Добаткина

Al—Pt. АЛЮМИНИЙ—ПЛАТИНА

На рис. 106 представлен обобщенный вариант диаграммы состояния Al—Pt, приведенный в работе [1]. В системе Al—Pt образуются соединения $Al_{21}Pt_5$, $Al_{21}Pt_8$, Al_2Pt, Al_3Pt_2, AlPt, Al_3Pt_5, $AlPt_2$ и $AlPt_3$. При построении диаграммы состояния Al—Pt в работе [1] состав и условия образования соединений $Al_{21}Pt_5$ и $Al_{21}Pt_8$ были приняты согласно работам [2, 3], соответственно. Участок диаграммы состояния в области 100—50 % (ат.) Pt изображен с учетом данных работ [4—6], авторы которых определили существование в этой области концентраций высокотемпературной фазы β и соединения $AlPt_2$,

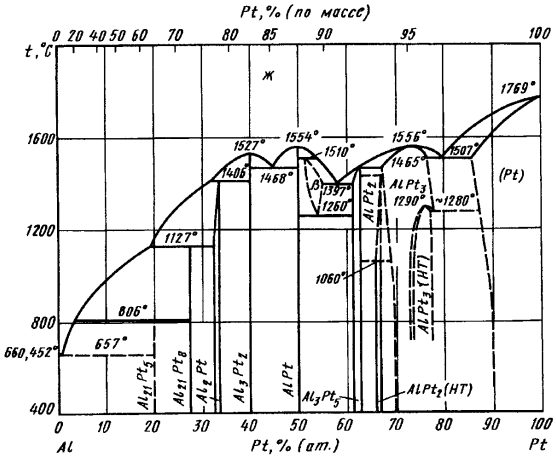


Рис. 106. Al—Pt

имеющего полиморфное превращение. Низкотемпературная модификация $AlPt_2$ (HT) существует при температуре ниже ~1060 °C. Соединение $AlPt_3$ также претерпевает полиморфное превращение $AlPt_3 \rightleftharpoons AlPt_3$ (HT) при 1290 °C. Однако по количеству его полиморфных модификаций имеются разногласия. В работе [7] сообщается только об одной модификации $AlPt_3$. В работе [8] методами рентгеновского, дифференциального термического и дилатометрического анализов установлены три полиморфные модификации соединения $AlPt_3$ — γ', γ_1', γ_2' и температуры перехода $\gamma' \rightarrow \gamma_1'$ и $\gamma' \rightarrow \gamma_2'$, равные, соответственно, 340 и 127 °C. Среднетемпературная модификация $AlPt_3$ (γ_1') изоструктурна Si_3V. На рис. 106 эти результаты пока не нашли отражения. В табл. 71 приведены температуры образования соединений системы Al—Pt и нонвариантные реакции, в которых они принимают участие.

Таблица 71. Моновариантные и нонвариантные реакции в системе Al—Pt

Реакция	Содержание Pt в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж ⇌ $AlPt_3$ + (Pt)	79,5;	76,4;	85,7	1507
AlPt + Ж ⇌ β*	50;	53,7;	51,5	1510
Ж ⇌ Al_3Pt_2 + AlPt	44,7;	40;	50	1468
Ж + $AlPt_3$ ⇌ Al_3Pt_5	62,3;	67,3;	62,5	1465
Al_3Pt_5 + $AlPt_3$ ⇌ $AlPt_2$*	62,7;	67;	67,5	1430
Ж + Al_3Pt_2 ⇌ Al_2Pt*	31,8;	40;	33,3	1406
Ж ⇌ β + Al_3Pt_5	55,7;	57,9;	66,5	1397
$AlPt_3$ ⇌ $AlPt_3$ (HT) + (Pt)*	77,7;	77;	87	1280
β ⇌ AlPt + $Al_{21}PT_5$*	54,2;	50;	61,5	1260
Ж + Al_2Pt ⇌ $Al_{21}Pt_8$	18,8;	32,6;	27,5	1127
$AlPt_2$ ⇌ $AlPt_2$ (HT)*	—;	67;	—	1060
Ж + $Al_{21}Pt_8$ ⇌ $Al_{21}Pt_5$	3,1;	27,5;	19,2	806
Ж ⇌ (Al) + $Al_{21}Pt_5$	0,4;	0;	19,2	657
Ж ⇌ $AlPt_3$	—;	73,2;	—	1556
Ж ⇌ AlPt	—;	50;	—	1554
Ж ⇌ Al_3Pt_2	—;	40;	—	1527
$AlPt_3$ ⇌ $AlPt_3$ (HT)*	—;	76,5;	—	1290

*Реакции установлены ориентировочно.

Растворимость Pt в (Al) не обнаружена [7]. Однако при высоких скоростях кристаллизации растворимость Pt может достигать ~2 % (ат.) [9]. Максимальная растворимость Al в (Pt) при температуре 1507 °C составляет 16,2 % (ат.). С понижением температуры растворимость Al в (Pt) уменьшается и достигает ~10 % (ат.) при температуре 500 °C.

В табл. 72 приведены сведения о кристаллической структуре соединений системы Al—Pt.

Таблица 72. Кристаллическая структура соединений системы Al—Pt

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$Al_{21}Pt_5$*	—	—	1,932	—	—	[2]
$Al_{21}Pt_8$	—	*tI*116, $I4_1a$	1,2964 1,297 1,2949	— — —	1,0684 1,066 1,0659	[1, 3] [10] [11]
Al_2Pt**	CaF_2	*cF*12, $Fm\bar{3}m$	0,5992 0,5920— —0,5910	— —	— —	[1] [3]
Al_3Pt_2	—	*hP*5, *P*3*m*1	0,4208 0,420 0,422	— — —	0,5172 0,517 0,517	[1] [1, 3] [12]
AlPt	FeSi	*cP*8, $P2_13$	0,4864	—	—	[1]
β***	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3125	—	—	[5]
Al_3Pt_5	Ge_3Rh_5	*oP*16, *Pbam*	0,541	1,070	0,395	[13]
$AlPt_2$	Cl_2Pb	*oP*12, *Pnma*	0,7898	0,5401	0,4055	[1, 4]
$AlPt_2$ (HT)	$GaPt_2$	*oP*24, *Pmma*	1,630	0,392	0,544	[6]
$AlPt_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,3876 0,3871	— —	— —	[13] [14]
$AlPt_3$ (HT)	$GaPt_3$	*tP*16, *P*4/*mbm*	0,546	—	0,781	[4]

*Кубическая сингония.
**Параметры решетки указаны при концентрации 32—33 % (ат.) Pt [1].
***Параметр решетки указан при температурах 1510—1260 °C.

Литература

1. McAlister A.J., Kahan D.J.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V 7. N 1. P. 47—51.
2. Piatti G., Pellegrini G.// J. Mater. Sci/ 1980. V. 15. N 9. P. 2403—2408.
3. Ellner M., Kattner U., Predel B.// J. Less-Common Met. 1982. V. 87. N 2. P. 305—325.
4. Chattopadhyay T., Schubert K.// J. Less-Common Met. 1975. V. 41. N 1. P. 19—32.
5. Bhan S., Kudielka H.// Z. Metallkunde. 1978. Bd. 69. N 5. S. 333—334.
6. Chattopadhyay T., Schubert K.// J. Less-Common Met. 1976. V. 45. N 1. P. 79—83.
7. Guex P., Feschotte P.// J. Less-Common Met. 1976. V. 46. N 1. P. 101—106.
8. Oya Y., Mishima Y., Suzuki T.// Z. Metallkunde. 1987. Bd. 78. N 7. S. 485—490.
9. Tonejč A.M., Tonejč A., Bonefacič A.// J. Mater. Sci. 1974. V. 9. N 4. P. 523—526.
10. Edshammar L.E.// Acta Crystallogr. 1968. V. 20. P. 2683—2688.
11. Range K.-J., Christl E.G.// J. Less-Common Met. 1988. V. 136. N 2. P. 277—285.
12. Comer J.J.// Acta Crystallogr. 1964. V. 17. N 4. P. 444—445.
13. Huch R., Klemm W.// Z. Anorg. All. Chem. 1964. Bd. 329. N 1—6. S. 123—135.
14. Bronger W., Klemm W.// Z. Anorg. All. Chem. 1962. Bd. 319. N 1, 2. S. 58—81.
15. Chattopadhyay T., Ramachandrarao P.// Mater. Sci. End. 1979. V. 38. P. 7—17.

Т.В. Добаткина

Al—Pu. АЛЮМИНИЙ—ПЛУТОНИЙ

Диаграмма состояния Al—Pu, построенная в работе [Э] на основании имевшихся данных различных исследований, почти полностью подтверждена в более поздней работе [1]. Авторы работы [1] использовали методы термического, рентгеновского, высокотемпературного рентгеновского анализов. Сплавы получали индукционной и дуговой плавкой, используя Al чистотой 99,97 % (по массе) и Pu чистотой 99,9 % (по массе). На рис. 107 приведена диаграмма состояния Al—Pu по данным работ [1—3]. В сплавах системы образуются пять интерметаллических соединений Al_4Pu, Al_3Pu, Al_2Pu, AlPu, $AlPu_3$. Из указанных соединений только одно Al_2Pu плавится конгруэнтно при температуре 1540±50 °С. Соединения Al_4Pu и Al_3Pu плавятся инконгруэнтно при температурах 925 и ~1400 °С, соответственно. Соединения AlPu и $AlPu_3$ образуются по перитектоидным реакциям при температурах 590 и 560 °С, соответственно. Соединение AlPu при температуре 193 °С распадается на смесь двух фаз Al_2Pu и $AlPu_3$.

Соединение Al_3Pu имеет три полиморфных превращения [2]. Высокотемпературная модификация Al_3Pu (ВТ) существует при температуре выше 1210 °С. Первая среднетемпературная модификация Al_3Pu (СТ1) имеет место в интервале температур 915—1027 °С. Вторая среднетемпературная модификация Al_3Pu (СТ2) стабильна при температурах 1027—1210 °С. Низкотемпературная модификация Al_3Pu (НТ) существует при температуре ниже 915 °С. Последняя из этих температур практически совпадает с температурой образования

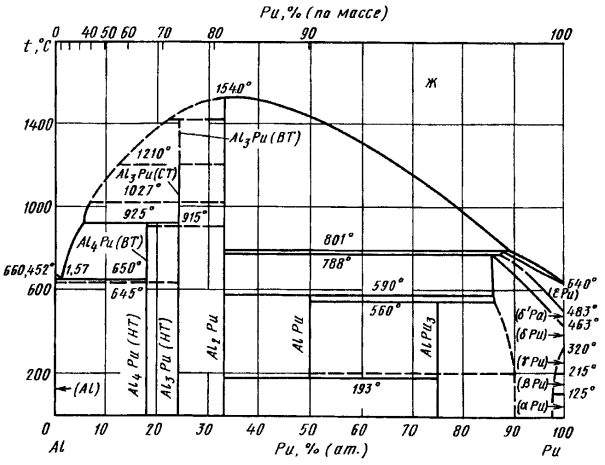


Рис. 107. Al—Pu

соединения Al_4Pu. При температуре 645 °С [2] предполагается полиморфное превращение у соединения Al_4Pu. Формулы соединений Al_3Pu и Al_4Pu в работе [4] уточнены как $Al_3Pu_{0,95}$ и $Al_4Pu_{0,9}$, что не влияет на общее представление о диаграмме состояния.

Помимо указанных превращений в системе при температуре 652 °С и содержании 1,57 % (ат.) Pu кристаллизуется эвтектика (Al) + Al_4Pu (ВТ), а при температуре 801 °С протекает кататектическая реакция образования εPu из Ж и соединения Al_2Pu. Температура эвтектики, равная 650 °С, установлена в работе [5] при исследовании диаграммы состояния Al—Pu в области концентраций до 0,22 % (по массе) Pu.

Растворимость Pu в (Al) при температуре 650 °С составляет 0,006 % (ат.), при температуре 350 °С эта величина <0,003 % (ат.). Растворимость Pu в (Al) при температуре 600 °С определена равной 0,03 % (ат.) [Э]. Максимальная растворимость Al в (δPu) составляет 14,5 % (ат.). С понижением температуры растворимость уменьшается до 13,6 % (ат.) Al при температуре 560 °С и до 11,3 % (ат.) Al при температуре 350 °С [1]. Данные по влиянию добавок Al на температуры полиморфных превращений Pu отражены на рис. 107.

Сведения о кристаллической структуре соединений, образующихся в системе Al—Pu, приведены в табл. 73.

Таблица 73. **Кристаллическая структура соединений системы Al—Pu**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
Al_4Pu	Al_4U	*oI*20, *Imma*	0,442 0,4387	0,626 0,6262	1,366 1,3714	[6] [8]
Al_4Pu (BT)	Al_4U		0,4396	0,6266	1,3708	При концентрации 19,4 % (ат.) Pu [7]
Al_4Pu (HT)	Al_4U		0,4396	0,6266	1,3708	При концентрации 19,4 (ат.) Pu [7]
Al_3Pu (HT)	—	—, $R\bar{3}m$	0,7901	—	—	β = 45,81° При концентрации 24 % (ат.) Pu [2—4]
Al_3Pu (CT1)	—	—, $R\bar{3}m$	0,7879	—	—	α = 45,94° При концентрации 24 % (ат.) Pu [2—4]
Al_3Pu (CT2)	Al_3Pu	—, $P6_3/mmc$	0,6083	—	1,4410	При концентрации 24 % (ат.) Pu [2—4]
			0,6084	—	1,4427	[8]
Al_3Pu (BT)	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4262	—	—	При концентрации 24 % (ат.) Pu [2—4]
Al_2Pu	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7831— —0,7848	—	—	[3, 8]
AlPu*	—	—	1,0769 1,076	— —	— —	[1] [8]
AlPu** 3	Pb_3Sr	*tP*4, *P*4/*mmm*	0,4499 0,4499	— —	0,4538 0,4536	[1, 3] [8]

*Сложная ОЦК структура.
**Тетрагональная сингония.

Структура соединения $AlPu_3$ из тетрагональной может превращаться в гранецентрированную кубическую с параметром решетки $a = 0{,}450$ нм после выдержки при комнатной температуре в течение 10 лет. Обратный переход происходит при нагреве выше 195 °С [1].

Литература

1. Ellinger F.H., Land C.C., Miner W.N.// J. Nucl. Mater. 1962. V. 5. P. 165—172.
2. Runnalls O.J.C., Boucher R.R.// J. Nucl. Mater. 1965. V. 15. N 1. P. 57—64.
3. Kassner M.E., Peterson D.E.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 4a. P. 459—469.
4. Runnals O.J.C.// Plutonium 1965. London: Chapman and Hall Publ., 1967. P. 341—357.
5. Roy P.R.// J. Nucl. Mater. 1964. V. 11. N 1. P. 59—66.
6. Runnalls O.J.C.// Canad. J. Chem. 1956. V. 34. P. 133—145.
7. Runnalls O.J.C., Boucher R.R.// Trans. AIME. 1965. V. 233. N 9. P. 1726—1732.
8. Бочвар А.А., Конобеевский С.Т., Кутайцев В.И. и др.// Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Доклады советских ученых. 1959. № 3. С. 376—395.

Т.В. Добаткина

Al—Rb. АЛЮМИНИЙ—РУБИДИЙ

Диаграмма состояния Al—Rb не построена. Имеются только сведения [X], что Rb если и взаимодействует с Al в жидком состоянии, то очень незначительно, а в твердом состоянии Rb нерастворим в (Al).

Г.К. Алексеенко

Al—Re. АЛЮМИНИЙ—РЕНИЙ

Диаграмма состояния Al—Re впервые построена в работе [1] на основании результатов дифференциального термического, микроструктурного, рентгеноструктурного анализов, определения температуры плавления, измерения твердости и микротвердости фаз. Чистота исходных материалов 99,9 % (по массе).

В системе установлено существование четырех соединений: Al_2Re_3, AlRe, Al_2Re, $Al_{12}Re$. В поздних работах [2—6] методами рентгеноструктурного анализа в области, богатой Al, установлены еще два соединения Al_4Re и Al_6Re. На рис. 108 приведена диаграмма состояния Al—Re, построенная по данным работы [1] при концентрации Re более 20 % (ат.) и по данным работы [2] в области, богатой Al.

Соединение Al_2Re_3 образуется по перитектической реакции Ж + + (Re) ⇄ Al_2Re_3 при температуре 2000 °С.

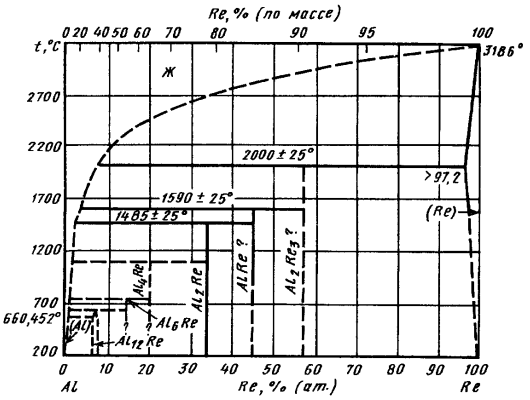


Рис. 108. Al—Re

Соединение AlRe образуется по перитектической реакции Ж + + Al_2Re_3 ⇄ AlRe при температуре 1590 °C и содержании ~45—50 % (ат.) Re [2].

Соединение Al_2Re образуется по перитектической реакции Ж + + AlRe ⇄ Al_2Re при температуре 1485 °C и содержании 33,3 % (ат.) [77,5 % (по массе)] Re.

Соединение $Al_{12}Re$ образуется по перитектоидной реакции (Al) + + Al_2Re ⇄ $Al_{12}Re$ при температуре, близкой к 600 °C, и содержании 7,7 % (ат.) [36,7 % (по массе)] Re.

В работе [7] детально исследованы методом рентгеноструктурного анализа сплавы с содержанием от 20 до 80 % (ат.) Re после отжига при 1000 °C 300 ч, при 1100 °C 30 ч, при 1500 °C 30 ч. В системе установлено наличие четырех соединений: $AlRe_2$, AlRe, Al_3Re, Al_4Re. Резюмируя собственные экспериментальные данные и сопоставляя их с предшествующими литературными, автор работы [7] предлагает собственный вариант диаграммы с наличием шести соединений. Кроме полученных четырех соединений в исследованном интервале концентраций, автор работы [7] считает наиболее вероятным существование в системе двух богатых Al соединений — $Al_{12}Re$ и Al_6Re. Тип диаграммы состояния, характер образования соединений, значения температур перитектических реакций их образования соответствуют данным работы [1].

Растворимость Re в (Al) составляет 1,75 % (по массе) [0,26 % (ат.)] при температуре 600 °C и уменьшается до 1,25 % (по массе) [0,2 % (ат.)] при температуре 500 °C. Растворимость Al в (Re) мала — 0,4 % (по массе) [2,8 % (ат.)] при температуре 1900 °C и уменьшается с понижением температуры [1].

Кристаллическая структура соединений системы Al—Re приведена в табл. 74.

Таблица 74. **Кристаллическая структура соединений системы Al—Re**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Al_2Re_3	αMn	*cI*58, $I\bar{4}3m$	0,958	—	—	[1]
AlRe	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,288	—	—	[8]
Al_4Re*	—	—	0,91 (3)	1,38	0,51 (6)	[2]
Al_6Re	Al_6Mn	*oC*28, *Cmcm*	0,659	0,761	0,902	[3]
$Al_{12}Re$	$Al_{12}W$	*cI*26, $Im\bar{3}$	0,7528	—	—	[1, 9]

*Триклинная сингония; α = 95,5°, β = 94°, γ = 103,5°.

Для соединения AlRe в работе [7] определена тетрагональная структура с параметрами решетки *a* = 0,30785 нм, *c* = 0,59515 нм. В работе [7] приведены также сведения для двух соединений $AlRe_2$ и Al_3Re, которые не нашли отражения на приведенной диаграмме состояния (см. рис. 108). Соединение $AlRe_2$ имеет тетрагональную структуру типа $MoSi_2$ с параметрами решетки *a* = 0,29802 нм, *c* = = 0,97596 нм. Соединение Al_3Re изотипно соединению Al_3Tc.

Литература

1. **Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Поварова К.Б.**// Журнал неорганической химии. 1961. Т. 6. № 8. С. 1962—1965.
2. **D'Alte de Veiga L.M.**// Philos. Mag. 1963. V. 8. P. 1241—1245.
3. **D'Alte de Veiga L.M.**// Philos. Mag. 1962. V. 7. P. 1247—1248.
4. **Чабан Н.Ф., Кузьма Ю.Б.**// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1972. Т. 8. № 6. С. 1065—1068.
5. **Преварский А.П., Кузьма Ю.Б., Зрада М.С.**// Изв. АН СССР. Металлы. 1979. № 4. С. 199—201.
6. **Бурнашова В.В., Стародуб П.К., Строганов Г.Б., Доронин В.И.**// Изв. АН СССР. Металлы. 1977. № 4. С. 211—214.
7. **Schuster J.C.**// J. Less-Common Met. 1984. V. 98. N 2. P. 215—220.
8. **Obrowski W.**// Naturwissenschaften: 1960. Bd. 47. S. 14.
9. **Крипякевич П.И., Кузьма Ю.Б.**// Кристаллография. 1961. Т. 6. № 6. С. 240.

М.А. Тылкина

Al—Rh. АЛЮМИНИЙ—РОДИЙ

Диаграмма состояния Al—Rh не построена. В системе обнаружено существование трех промежуточных фаз: AlRh, Al_5Rh_2, Al_9Rh_2 [Э, Ш]. Область гомогенности на основе соединения AlRh находится в интервале концентраций 45,2 и 52,2 % (ат.) Rh. Соединение Al_5Rh_2 имеет гексагональную решетку типа Al_5Co_2 (символ Пирсона *hP*28; пр. гр. $P6_3/mmc$), a = 0,7889 нм, c = 0,7853 нм. Параметр решетки a соединения AlRh — тип CsCl (символ Пирсона *cP*2; пр. гр. $Pm\bar{3}m$) изменяется от 0,2968 (со стороны Al) до 0,2980 нм (при содержании 50 % (ат.) Al). Соединение Al_9Rh_2 изоморфно соединению Al_9Co_2 (символ Пирсона *mP*22; пр. гр. $P2_1/c$), a = 0,6352 нм, b = 0,6428 нм, c = 0,8721 нм, β = 94°81′. Имеются сведения о наличии соединения $AlRh_3$, существующего при температурах ниже 550 °С, а также о соединениях $Al_{3+x}Rh$ и $Al_{2,6}Rh$ [1]. В системе наблюдаются эвтектические взаимодействия со стороны исходных компонентов при 25 и 99,3 % (ат.) Al. Температура эвтектики со стороны Al равна 657,5 °С.

Литература

1. Металловедение платиновых металлов/ Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина Н.Б. и др. М.: Металлургия, 1975. 423 с.

А.Л. Татаркина, Т.П. Лобода

Al—Ru. АЛЮМИНИЙ—РУТЕНИЙ

В литературе существует два варианта диаграммы состояния системы Al—Ru [Ш, 1]. Согласно варианту диаграммы, приведенному в справочнике [Ш], в системе образуется шесть интерметаллических соединений AlRu, Al_3Ru_2, Al_2Ru, Al_3Ru, Al_6Ru и $Al_{12}Ru$, два из которых AlRu и Al_6Ru образуются из расплава при температурах 2100 и 1360 °С, соответственно.

Сведения о кристаллической структуре соединений системы Al—Ru по данным работ [1, 2] приведены в табл. 75.

Таблица 75. **Кристаллическая структура соединений системы Al—Ru**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
AlRu	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,303	—	—
Al_3Ru_2	Al_3Ni_2	*hP*5, $P\bar{3}m1$	0,405—0,407	—	0,494—0,573
Al_2Ru	CaC_2	*tI*16, $I4/mmm$	0,440—0,446	—	0,638—0,656

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Al_3Ru	Ni_3Ti	*hP*16, $P6_3/mmc$	0,481	—	0,784
$Al_{13}Ru_4$*	$Al_{13}Fe_4$	*mC*102, $C2/m$	1,586	0,8188	1,274
Al_6Ru	Al_6Mn	*oC*28, $Cmcm$	0,7489	0,6556	0,8961
$Al_{12}Ru$	$Al_{12}W$	*cI*26, $Im\bar{3}$	0,812	—	—

*β = 107,8°

В работе [Ш] указывается, что промежуточное соединение $Al_{13}Ru_4$, возможно, соответствует соединению Al_3Ru.

Более позднее исследование, выполненное методами микроструктурного, рентгенофазового, высокотемпературного термического

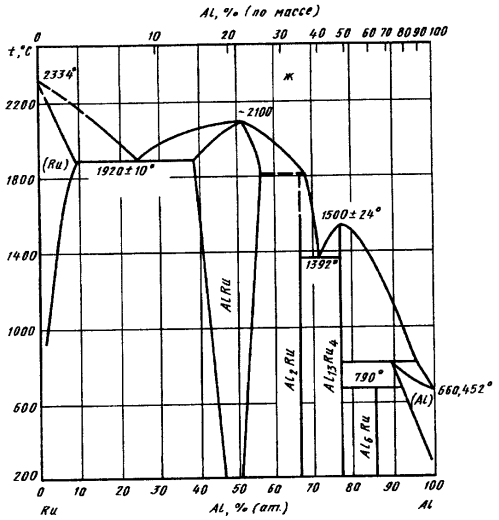


Рис. 109. Al—Ru

анализов внесло некоторые изменения в характер взаимодействия Al с Ru (рис. 109) [1]. Подтверждено существование четырех соединений: AlRu, Al_2Ru, $Al_{13}Ru_4$ и Al_6Ru. Соединение Al_2Ru образуется по перитектической реакции: Ж + AlRu ⇄ Al_2Ru при температуре >1800 °С. Соединения AlRu и $Al_{13}Ru_4$ образуются из расплава при температурах ~2100 и 1500±24 °С, соответственно. Соединение Al_6Ru образуется при температуре 790 °С по реакции (Al) + $Al_{13}Ru_4$ ⇄ ⇄ Al_6Ru. При температуре 1392±20 °С кристаллизуется эвтектика Al_2Ru + $Al_{13}Ru_4$.

Ни одним из примененных методов анализа не удалось установить наличие соединений $Al_{12}Ru$ и Al_3Ru_2 [1].

Литература

1. Раевская М.В., Соколовская Е.М. Физикохимия рутения и его сплавов. М.: Изд-во Московского университета, 1979. 230 с.
2. Chaudhury Z.A., Sastry G.V.S., Suryanarayana C.// Z/ Metallk unde. 1982. Bd. 73. N 4. S. 201—206.

Л.Л. Татаркина, Т.П. Лобода

Al—S. АЛЮМИНИЙ—СЕРА

Диаграмма состояния Al—S рассмотрена в работах [X, Э]. На рис. 110 представлена диаграмма состояния по данным работы [1], построенная на основе обобщения литературных данных для области концентраций 0—60 % (ат.) S и общих закономерностей строения

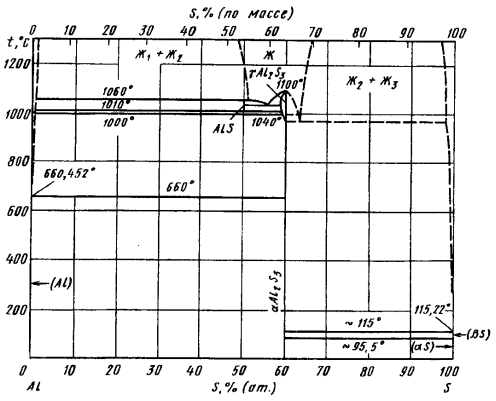


Рис. 110. Al—S

диаграмм состояния Me—S в интервале концентраций 60—100 % (ат.) S. Соединение AlS образуется по синтетической реакции $Ж_1$ + $Ж_2$ ⇄ ⇄ AlS при температуре 1060 °С и распадается по кататектической реакции AlS ⇄ $Ж_1$ + γAl_2S_3 при температуре 1010 °С. Монотектическое равновесие наблюдается при температуре ~970 °С. В системе существуют два эвтектических равновесия при температуре 660 °С ($Ж_1$ ⇄ (Al) + αAl_2S_3) и при температуре 115 °С ($Ж_3$ ⇄ αAl_2S_3 + βS). Соединение Al_2S_3 находится в двух аллотропических формах: αAl_2S_3 стабильно вплоть до температуры 1000 °С и γAl_2S_3 стабильно в интервале температур от 1000°С до температуры плавления 1100 °С.

Соединение αAl_2S_3 имеет гексагональную структуру (символ Пирсона *hP*30), a = 0,6423 нм, c = 1,783 нм. Соединение γAl_2S_3 обладает ромбоэдрической структурой типа αAl_2O_3 (символ Пирсона *hR*10, пр. гр. $R\bar{3}c$), a = 0,686 нм и α = 56°16′.

Литература

1. Sharma R.C., Chang Y.A.//Bull. Alloy Phase Diagrams.1987. V.8. N 2.P.128—131.

Г.К. Алексеенко

Al—Sb. АЛЮМИНИЙ—СУРЬМА

Диаграмма состояния, приведенная в работе [X], характеризуется наличием соединения AlSb, которое плавится конгруэнтно при температуре ~1065 °С и участвует в двух нонвариантных эвтектических превращениях при температуре 657 °С и содержании 0,25 % (ат.)

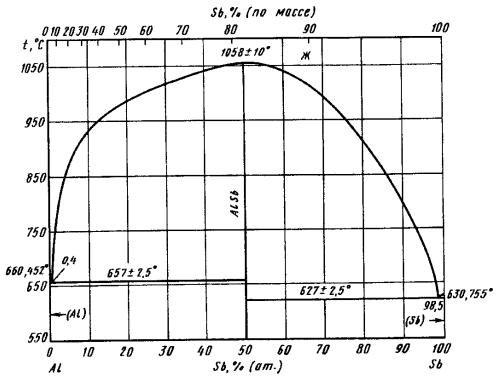


Рис. 111. Al—Sb

[1,1 % (по массе)] Sb и при температуре 630,5 °С и содержании ~100 % (ат.) Sb. Согласно работе [1] кристаллизация эвтектики AlSb + (Sb) протекает при содержании Sb в сплаве 95,6 % (ат.). Дальнейшие исследования были связаны, в основном, с изучением свойств фазы AlSb, температура плавления которой была определена равной 1069 °С [2], 1057 °С [3], 1052 °С [4]. В обзорной работе [5], учитывающей все имеющиеся экспериментальные данные, приведена обобщенная диаграмма состояния Al—Sb (рис. 111). Для соединения AlSb выбрана температура плавления 1058 °С. Эвтектики кристаллизуются при температуре 657 °С и содержании 0,4 % (ат.) Sb и при температуре 627 °С и содержании 98,5 % (ат.) Sb.

Растворимость Sb в (Al) в интервале температур 200—645 °С составляет менее 0,002 % (ат.).

Соединение AlSb имеет кубическую структуру типа ZnS (символ Пирсона $cF8$; пр. гр. $F\bar{4}3m$) с параметром a = 0,61361 нм [6], a = = 0,61355 нм [7]. При давлении 12—12,5 ГПа кубическая структура трансформируется в тетрагональную типа βZn [8] с параметрами решетки a = 0,5375 нм, c = 0,2892 нм [9].

Литература

1. Guertler W., Bergmann A.// Z. Metallkunde. 1933. Bd. 25. N 4. S. 81—84.
2. Глазов В.М., Чижевская С.Н.// Физика твердого тела. 1961. Т. 3. № 9. С. 2694—2698.
3. Lichter B.D., Sommelet P.// Trans. AIME. 1969. V. 245. P. 99—105.
4. Gerdes F., Predel B.// J. Less-Common Met. 1981. V. 79. N 2. P. 281—288.
5. McAlister A.J.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 5. P. 462—465.
6. Willardson R.K., Beer A.C., Middleton A.E.// J. Electrochem. Soc. 1954. V. 101. N 7. P. 354.
7. Giesecke G., Pfister H.// Acta Crystallogr. 1958. V. 11. P. 369—371.
8. Minomura S., Drickamer H.G.// J. Phys. Chem. Solids. 1962. V. 23. P. 451—456.
9. Jamieson J.C.// Science. 1963. V. 139. N 3557. P. 845—847.

Т.В. Добаткина

Al—Sc. АЛЮМИНИЙ—СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Al—Sc во всей области концентраций впервые была построена в работе [1] по результатам дифференциального термического, микроструктурного, рентгеновского анализов, а также измерения микротвердости и электросопротивления. В качестве исходных материалов использовали Al чистотой 99,99 % (по массе) и Sc чистотой 99,5 % (по массе). В результате исследования установлено существование четырех соединений Al_3Sc, Al_2Sc, AlSc, $AlSc_2$, которые имеют узкие интервалы гомогенности. Соединения Al_3Sc и $AlSc_2$ плавятся инкогруэнтно при температурах 1320 и 1195 °С, соответственно, а соединения Al_2Sc и AlSc плавятся конгруэнтно при

температурах 1420 и 1300 °С, соответственно. В системе реализуются два эвтектических превращения Ж ⇄ $AlSc_2$ + (αSc) при температуре 945 °С и содержании 87 % (ат.) Sc и Ж ⇄ Al_2Sc + AlSc при температуре 1150 °С и содержании ~43 % (ат.) Sc. В области, богатой Al, имеет место эвтектическое взаимодействие Ж ⇄ (Al) + Al_3Sc при температуре 655 °С и содержании 0,36 % (ат.) Sc [2], а не перитектическое при температуре 665 °С, как установлено в работе [1]. Результаты работы [2] были подтверждены в исследованиях [3—5].

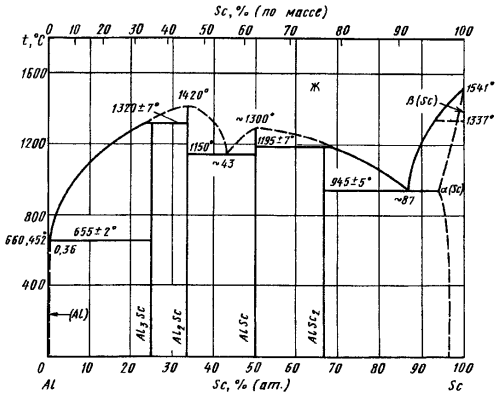


Рис. 112. Al—Sc

С увеличением скорости охлаждения сплавов на основе Al до 10^2 С/с температура эвтектического взаимодействия снижается по сравнению с равновесной и составляет ~651 °С, а концентрация Sc в эвтектике увеличивается до 0,48 % (ат.) [0,8 % (по массе)] [6].

Растворимость Sc в (Al) приведена ниже:

Температура, °С	655		640		600		500	
Растворимость Sc, % (ат.)	0,24	0,21	0,13	0,186	0,09	0,134	0,03	0,045
Источник	[2]	[3]	[2]	[3]	[2]	[3]	[2]	[3]

Значение предельной растворимости Sc в (Al), рассчитанное с помощью уравнения, описывающего кривую растворимости [7], составило 0,15 % (ат.), а для температур 640, 620, 580 и 560 °С — 0,13; 0,11; 0,07; 0,06 % (ат.) Sc, соответственно, что также согласуется с данными работ [2, 3]. При высоких скоростях кристаллизации

растворимость Sc в (Al) может достигать 3,28 % (ат.) Sc [8]. Растворимость Al в (Sc) составляет ~4 % (ат.) [1].

На рис. 112 представлена диаграмма состояния Al—Sc, построенная в работе [9] по данным работ [1, 2].

Сведения о кристаллической структуре соединений, образующихся в системе Al—Sc, приведены в табл. 76.

Таблица 76. Кристаллическая структура соединений системы Al—Sc

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
Al_3Sc	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4105	—	—	[4, 11]
			0,410	—	—	[10]
			0,4101	—	—	[12]
			0,4103 (1)	—	—	[13]
Al_2Sc	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,758	—	—	[10]
			0,759	—	—	[11]
AlSc*	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,50299	0,98945	0,31263	[12]
$AlSc_2$	$InNi_2$	*hP*6, $P6_3/mmc$	0,4888	—	0,6166	[15]
			0,4885**	—	0,6173**	[15]

*В работе [14] для AlSc определена структура типа CsCl.
**Значения указаны для состава $AlSc_{1,5}$.

Литература

1. Наумкин О.П., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М.// Изв. АН СССР. Металлы. 1965. № 4. С. 176—182
2. Дриц М.Е., Каданер Э.С., Добаткина Т.В., Туркина Н.И.// Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 4. С. 213—217.
3. Fujikawa S.J., Sugaya M., Takei H., Hirano K.J.// J. Less-Coomon Met. 1979. V. 63. N 1. P. 87—97.
4. Blake N., Hopkins M.A.// J. Mater. Sci. 1985. V. 20. N 8. P. 2861—2867.
5. Кононенко В.И., Голубев С.В.// Изв. АН СССР. Металлы. 1990. № 2. С. 197—199.
6. Дриц М.Е., Торопова Л.С., Быков Ю.Г. и др.// Изв. АН СССР. Металлы. 1983. № 1. С. 179—182.
7. Березина А.Л., Волков В.А., Домашников Б.П., Чуистов К.В.// Металлофизика. 1987. № 5. С. 43—47.
8. Očko M., Babič E., Zlatič V.// Solid State Commun. 1976. V. 18. N 6. P. 705—708.
9. Gschneidner Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 1. P. 34—36.
10. Речкин В.Н., Ламихов Л.К., Самсонова Т.И.// Кристаллография. 1964. Т. 9. № 3. С. 405—408.
11. Залуцкий И.И., Крипякевич П.И.// Кристаллография. 1967. Т. 12. № 3. С. 394—397.
12. Schuster J.C., Bauer J.// J. Less-Common Met. 1985. V. 109. N 2. P. 345—350.
13. Cannon J.F., Hall H.T.// J. Less-Common Met. 1975. V. 40. N 3. P. 313—328.
14. Schob O., Parthé E.// Acta Crystallogr. 1965. V. 19. P. 214—224.
15. Eymond S., Parthé E.// J. Less-Common Met. 1969. V. 19. N 4. P. 441—443.

Т.В. Добаткина

Al—Se. АЛЮМИНИЙ—СЕЛЕН

На рис. 113 представлена диаграмма состояния Al—Se, построенная в работе [1] по данным справочника [X], при этом температуры чистых компонентов приведены согласно существующим стандартам и в соответствии с этим скорректированы температуры нонвариантных равновесий. Система характеризуется образованием одного конгруэнтно плавящегося соединения Al_2Se_3. Со стороны Al и Se в системе имеют место нонвариантные превращения, температуры

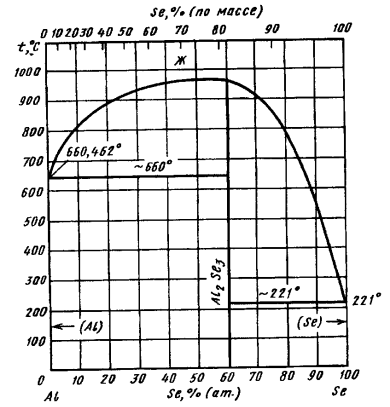


Рис. 113. Al—Se

которых практически совпадают с температурами плавления чистых компонентов. В работе [2] сообщается, что соединение Al_2Se_3 имеет две полиморфные модификации. Стабильная при комнатной температуре модификация имеет гексагональную структуру типа ZnS (символ Пирсона *hP*4, пр. гр. $P6_3/mc$) с параметрами a = 0,389 нм, c = = 0,630 нм [2]. Однако в дальнейшем структура Al_2Se_3 определена как ромбоэдрическая (символ Пирсона *mC*20, пр. гр. *Cc*) с параметрами a = 1,1680 нм, b = 0,6733 нм, c = 0,7239 нм, β = 121,12° [1, 3].

Литература

1. Howe J.M.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 6. P. 650—652.
2. Schneider A., Gattow G.// Z. Anorg. All. Chem. 1954. Bd. 277. N 1/2. S. 49—59.
3. Steigmann G.A., Goodyear J.// Acta Crystallogr. 1966. V. 20. P. 617—619.

Л.Л. Рохлин

Al—Si. АЛЮМИНИЙ—КРЕМНИЙ

Диаграмме состояния Al—Si посвящено большое число исследований, обстоятельный обзор которых сделан в работе [1]. Эта система относится к простому эвтектическому типу с небольшой растворимостью компонентов друг в друге в твердом состоянии. Многочисленные результаты различных исследований хорошо согласуются между собой. Представленная на рис. 114 диаграмма состояния является обобщением результатов ряда работ. На вставках (см. рис. 114)

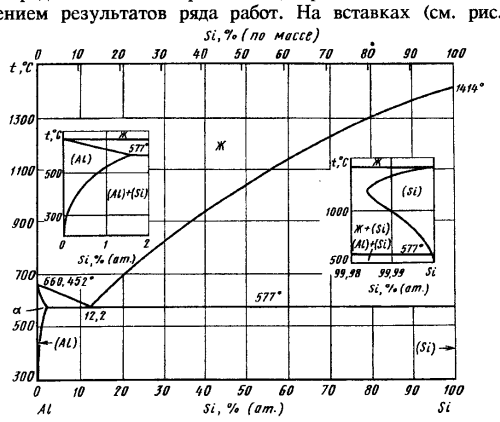


Рис. 114. Al—Si

показана растворимость компонентов в твердом состоянии на основе Al и на основе Si. Максимальная растворимость Si в твердом (Al) составляет 1,5±0,1 % (ат.) при эвтектической температуре 577 °С. Растворимость Al в (Si) носит ретроградный характер, максимальное ее значение равно 0,016±0,003 % (ат.) при температуре 1190 °С. Эвтектическая точка расположена при содержании 12,2±0,1 % (ат.) Si. Это значение несколько больше, чем проводимое в работе [X], — 11,3 % (ат.) Si.

Литература

1. Murray J.L., McAlister A.J.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 1. P. 74—84, 89, 90.

Л.Л. Рохлин

Al—Sm. АЛЮМИНИЙ—САМАРИЙ

Диаграмма состояния системы Al—Sm исследована частично [1—4]. Результаты исследования сплавов, богатых Al, приведенные в работах [1—3], хорошо согласуются между собой. В изученной области концентраций образуются соединения Al_4Sm, Al_3Sm, Al_2Sm. Соединения Al_4Sm и Al_2Sm плавятся конгруэнтно при 1450 и 1500 °С, соответственно [2]. Соединение Al_3Sm образуется по перитектоидной реакции при температуре 1105 °С [1] или 1134 °С [2]. При исследовании фазовых равновесий в сплавах, богатых Sm, установлено существование соединений AlSm и $AlSm_2$ [4]. Температура и характер образования соединений AlSm и $AlSm_2$ не определены.

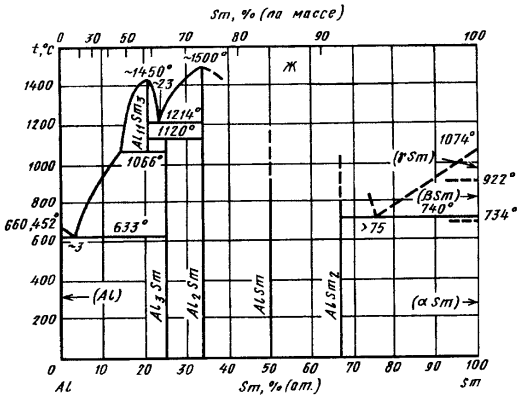


Рис. 115. Al—Sm

На рис. 115 приведена обобщенная диаграмма состояния Al—Sm, при построении которой использованы не только данные указанных выше работ, но и приняты во внимание общие закономерности взаимодействия Al с РЗМ [5]. В частности, формула соединения Al_4Sm заменена на более вероятную для этого случая $Al_{11}Sm_3$, кроме того, несколько скорректированы температуры перитектоидной реакции образования соединения Al_3Sm и кататектической реакции распада $Al_{11}Sm_3$ на смесь Ж + Al_3Sm [5].

Сведения о кристаллической структуре соединений системы Al—Sm приведены в табл. 77.

Таблица 77. **Кристаллическая структура соединений системы Al—Sm**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$Al_{11}Sm_3$	Al_4Ba	*tI*10, *I*4/*mmm*	0,428 0,4287	— —	0,990 0,9905	[2] [6]
Al_3Sm	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,6380 0,6383 (2)	— —	0,4597 0,4598 (1)	[6, 7] [8]
Al_2Sm	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7945 0,79258 0,7940	— — —	— — —	[1] [9] [10]
AlSm	AlEr	*oP*16, *Pmma*	0,5899	1,1622	0,5678	[5, 11]
$AlSm_2$	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,6654	0,5193	0,9631	[12]

В сплавах, охлажденных со скоростью 10^5 К/с, идентифицированы стабильная фаза Al_3Sm и метастабильная фаза Al_4Sm [13].

Литература

1. Buschow K.H.J., van Vucht J.H.N.// Philips Res. Rep. 1965. V. 20. N 1. P. 15—22.
2. Casteels F.// J. Less-Common Met. 1967. V. 12. N 3. P. 210—220.
3. Кононенко В.И., Голубев С.В.// Изв. АН СССР. Металлы. 1990. № 2. С. 197—199.
4. Buschow K.H.J., van Vucht J.H.N.// Philips Res. Rep. 1967. V. 22. N 3. P. 233—245.
5. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 1. P. 37—39.
6. Van Vucht J.H.N., Buschow K.H.J.// Philips Res. Rep. 1964. V 19. N 4. P. 319—322.
7. Van Vucht J.H.N., Buschow K.H.J.// L. Less-Common Met. 1965. V. 10. N 1. P. 98—107.
8. Cannon J.F., Hall H.T.// J. Less-Common Met. 1975. V. 40. P. 313—328.
9. Harris I.R., Mansey R.C., Raynor G.V.// J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 4. P. 270—280.
10. Wernick J.H., Geller S.// Trans. AIME. 1960. V. 218. N 5. P. 866—868.
11. Buschow K.H.J.// J. Less-Common Met. 1965. V. 8. N 3. P. 209—212.
12. Buschow K.H.J., Goot A.S.// J. Less-Common Met. 1971 V. 24. N 1. P. 117—120.
13. Savage S.J., Faves F.H., Ellezer D.// Rapidly Solidified. Mater. Proc. Int. Conf. San Diego. Calif. 1985. Ohio: Metals Park., 1985. P. 351—356.

Т.В. Добаткина

Al—Sn. АЛЮМИНИЙ—ОЛОВО

Диаграмма состояния Al—Sn исследована в ряде работ [X], обзор которых, дополненный новыми данными [1, 2], позволил представить наиболее достоверный ее вариант [3] (рис. 116). Диаграмма состояния Al—Sn является диаграммой эвтектического типа. Эвтектика кристаллизуется при температуре 228,3 °С и содержании 97,8 %

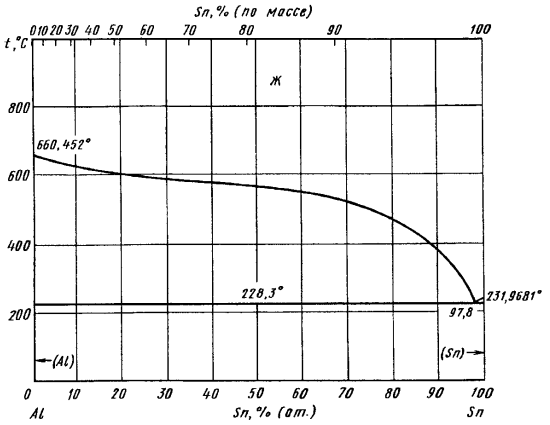


Рис. 116. Al—Sn

(ат.) Sn. Авторами работы [3] проведен расчет кривой ликвидуса системы Al—Sn. При этом авторы работы [3] предполагают существование некоторой растворимости Al в (βSn). В работе [4] температура эвтектики принята равной 228 °С.

Растворимость Sn в (Al) незначительна и имеет ретроградный характер. Максимум растворимости установлен при температуре 500 °С и составляет 0,011—0,014 % (ат.) [0,05—0,06 % (по массе)] Sn [X]. По другим данным максимальная растворимость Sn в (Al) составляет 0,02 % (ат.) и соответствует температуре на 20—30 °С ниже температуры плавления Al [Э]. В работе [2] растворимость Sn в (Al) исследована весьма подробно с использованием различных методов и подтвержден ретроградный характер растворимости, максимальное значение которой ~0,027 % (ат.) Sn наблюдается при температуре ~625 °С. При температуре 450 °С она уменьшается до ~0,007 % (ат.) Sn.

В быстроохлажденных сплавах на основе Al растворимость Sn может достигать 0,26 % (ат.) [5]. В работе [6] указывается на существование метастабильной фазы γ в области содержания ~50 % (ат.) Sn, которая имеет гексагональную структуру с параметрами решетки a = 0,3181 нм, c = 0,2980 нм.

Литература

1. Bonnier E., Durand F., Massart G.// Comt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1964. V. 259. N 2. P. 380—383.
2. Dorward R.C.// Metall. Trans. A. 1976. V. 7. N 2. P. 308—310.
3. Elliott R.P., Shunk F.A.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1980. V. 1. N 1. P. 85—87.
4. McAlister A.J., Kahan D.J.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. N 4. P. 410—414.
5. Kirin A., Bonefacic A.// Scr. Metall. 1970. V. 4. N 7. P. 525—527.
6. Kane R.H., Giessen B.S., Grant N.J.// Acta Metall. 1966. V. 14. N 5. P. 605—609.

Т.В. Добаткина

Al—Sr. АЛЮМИНИЙ—СТРОНЦИЙ

На рис. 117 приведена диаграмма состояния Al—Sr, построенная в работе [1] по данным исследований [2—4] (в области, богатой Al). В системе образуются соединения Al_4Sr, Al_7Sr_8, Al_2Sr. Существование соединения Al_2Sr_3 [2, 5] подтверждено не было. Истинный стехиометрический состав соединения в области эквиатомного состава Al_7Sr_8 [6] или AlSr [X, 4] точно не установлен, хотя авторы работы [1] отдают предпочтение данным работы [6]. Соединение Al_4Sr плавится конгруэнтно при температуре 1040 °С, а соединения Al_2Sr и Al_7Cr_8 образуются по перитектическим реакциям при температурах 936 и 666 °С, соответственно. В системе имеют место два эвтектических превращения: Ж ⇄ (Al) + Al_4Sr при температуре 654 °С и содержании ~1,0 % (ат.) Sr и Ж ⇄ (βSr) + Al_7Sr_8 при температуре 590 °С

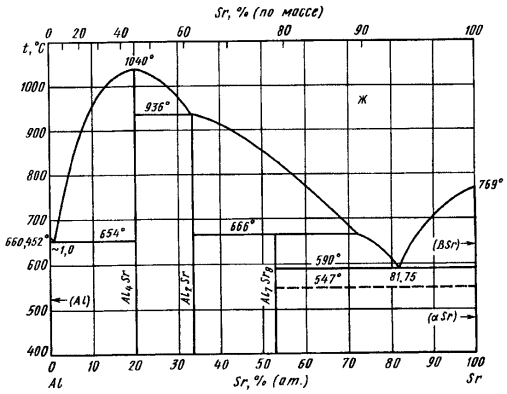


Рис. 117. Al—Sr

и содержании 81,75 % (ат.) Sr. По данным работы [5] эвтектика (Al) + Al_4Sr кристаллизуется при температуре 635 °С и содержании Sr 3,2 % (ат.). В работе [7] температура эвтектики определена равной 639 °С при концентрации 4,3 % (ат.) Sr. Согласно работе [2] эвтектика (Al) + Al_4Sr вырожденная. Концентрация Sr в эвтектике, равная 1 % (ат.), определена в работе [1] путем расчета границ фазовых областей между Ж и Ж +(Al). Полученное значение не противоречит экспериментальным данным работ [3, 4], в которых содержание Sr в эвтектике определено равным 0,85 % (ат.) и 0,75 % (ат.), соответственно, а даже предпочтительнее их.

Растворимость Sr в (Al) очень незначительная и составляет ~7,7× ×10^{-3} % (ат.) при температуре 600 °С [1]. Растворимость Al в (βSr) и (αSr) также, по-видимому, мала [1]. Данные, полученные в работе [5] по растворимости Sr в (Al) и Al в (βSr), являются завышенными.

Сведения о кристаллической структуре соединений системы Al—Sr приведены в табл. 78.

Таблица 78. Кристаллическая структура соединений системы Al—Sr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Al_4Sr	Al_4Ba	*tI*10, $I\bar{4}/mmm$	0,4463 0,4461	— —	1,1203 1,1201	[2] [5]
Al_2Sr	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,4793 0,4793	0,7922 0,7922	0,7937 0,7940	[2] [5]
Al_7Sr_8	Al_7Sr_8	*cP*60, $P2_13$	1,2753	—	—	[6]

В работе [8] сообщается о соединении Al_3Sr_5 (пр. гр. $R\bar{3}m$), которое не указано на рис. 117, так как неизвестны условия его образования и стабильность при различных температурах.

Согласно работе [9] при давлении свыше 6,0 ГПа и температуре 1050 °С образуется новая модификация фазы Al_2Sr со структурой типа Cu_2Mg (символ Пирсона *cF*24, пр. гр. $Fd\bar{3}m$).

Литература

1. Alcook C.B., Itkin V.P.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 6. P. 624—630.
2. Bruzzone G., Merlo F.// J. Less-Common Met. 1975. V. 39. N 1. P. 1—6.
3. Sato E., Kono N., Sato I., Watanabe H.// J. Japan. Inst. Light Metals. 1985. V. 35. P. 71—78.
4. Closset B., Dugas H., Pekguleryuz M., Gruzleski J.E.// Metall. Trans. A. 1986. V. 17. P. 1250—1253.

5. Вахобов А.В., Эшонов К.К., Джураев Т.Д.// Изв. АН СССР. Металлы. 1979. № 4. С. 188—192.
6. Fornasini M.L.// Acta Crystallogr. C. 1983. V. 39. N 8. P. 943—946.
7. Hanna M.D., Hellawell A.// Alloy Phase Diagrams. Symp. Boston. Nov. 1982. New-York: North-Holland, 1983. P. 411—416.
8. Маняко Н.Б., Заречнюк О.С., Янсон Т.И.// Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 196—199.
9. Coldier G., Czech E., Schafer H.// Z. Naturforsch. B. 1982. Bd. 37. N 11. S. 1442—1445.

Т.В. Добаткина

Al—Ta. АЛЮМИНИЙ—ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Al—Ta рассмотрена в работах [1—3]. На рис. 118 представлена диаграмма состояния по данным работы [3].

В сплавах системы образуются три интерметаллических соединения: Al_3Ta плавится с открытым максимумом при температуре 1627 °С, Al_3Ta_2 и $AlTa_2$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 1547 и ~2000 °С, соответственно. Установлено, что при температуре 667 °С имеет место перитектическая реакция Ж + + Al_3Ta ⇄ (Al). Максимальная растворимость Al в (Ta) достигает 12 % (ат.) при температуре ~2000 °С, а в (Al) в твердом состоянии по данным работы [1] растворяется до 0,25 % (ат.) Ta, причем растворимость незначительно понижается с уменьшением температуры.

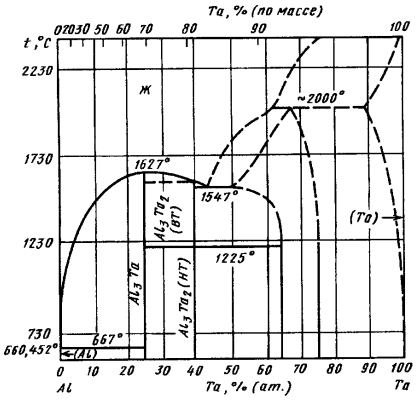


Рис. 118. Al—Ta

Соединение Al_2Ta имеет тетрагональную структуру типа Al_3Ti (символ Пирсона *ti*8, пр. гр. *I*4/*mmm*) с параметрами a = 0,54465 нм, c = 0,85583 нм [3]. Высокотемпературная модификация соединения Al_3Ta_2 (BT) имеет ромбическую решетку с параметрами a = = 1,10765 нм, b = 0,67817 нм, c = 0,47954 нм, на элементарную ячейку приходится 23,2 атома [3]. После длительного отжига при температуре 1000 °С соединение $AlTa_2$ (δ-фаза) имеет ромбическую решетку с параметрами a = 1,55614 нм, b = 1,3947 нм, c = = 1,26628 нм, а в литом состоянии — тетрагональную решетку с параметрами a = 0,98219 нм, c = 0,52409 нм [3].

Литература
1. Глазов В.М., Мальцев М.В., Чистяков Ю.Д.// Изв. АН СССР. ОТН. 1956. № 4. С. 131—136.
2. Kimura H., Nakano O., Ohkoshi T.// J. Japan Inst. Light Metals. 1973. V. 23. N 3. P. 106—112.
3. Schuster J.C.// Z. Metallkunde. 1985. Bd. 76. N 11. S. 724—727.

Г.К. Алексеенко

Al—Tb. АЛЮМИНИЙ—ТЕРБИЙ

В системе Al—Tb установлено существование следующих соединений: Al_4Tb [1], Al_3Tb [1—5], Al_2Tb [6, 7], AlTb [8], Al_2Tb_3 [3, 8], $AlTb_2$ [3, 9].

В сплавах, богатых Al, соединения Al_4Tb и Al_3Tb участвуют в нонвариантных равновесиях: эвтектическом Ж ⇄ (Al) + Al_3Tb при температуре 644 °С и содержании 10 % (ат.) Tb и перитектоидном Al_3Tb + (Al) ⇄ Al_4Tb при температуре 420±20 °С [1]. Дальнейшие исследования [10] подтвердили, что эвтектика (Al) + Al_3Tb кристаллизуются при температуре 638±2 °С и содержании 10 % (ат.) Tb. Данных о существовании перитектоидного превращения при температуре 420 °С в работе [10] не имеется. Авторы обзорной работы [11] считают образование стабильной фазы Al_4Tb в двойной системе Al—Tb сомнительным, обусловленным присутствием примесей в исследованных в работе [1] сплавах, которые стабилизируют эту фазу так же, как фазу Al_4Gd.

На рис. 119 представлена диаграмма состояния Al—Tb в области, богатой Al, по данным

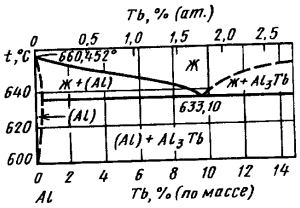


Рис. 119. Al—Tb

работы [10]. Растворимость Tb в (Al) очень мала [3, 10]; при температуре 600 °С она составляет 0,005 % (ат.) Tb [10].

Сведения о кристаллической структуре соединений системы Al—Tb приведены в табл. 79.

Таблица 79. **Кристаллическая структура соединений системы Al—Tb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Al_3Tb	$BaPb_3$	*hP*12, $R\bar{3}m$	0,6176 0,6175 0,6181 0,6175	— — — —	2,1165 2,1180 2,115 2,1170	[1] [2] [4] [5]
Al_2Tb	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7867	—	—	[6]
AlTb	AlEr	*oP*16, *Pmma*	0,5834	1,1370	0,5621	[7, 11]
Al_2Tb_3	Al_2Zr_3	*tP*20, $P4_2/mnm$	0,8255	—	0,7568	[8]
$AlTb_2$	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,6592	0,5113	0,9440	[9]

Использование высокого давления (>3,1 ГПа) позволяет получить соединение Al_3Tb со структурой типа Al_3Ho и параметрами решетки a = 0,6095 нм, c = 3,596 нм [5]. Магнитные свойства соединения Al_3Tb исследованы и приведены в работе [12]. Измерено давление насыщенного пара Al над его расплавом с Tb и рассчитаны термодинамические характеристики процессов растворения [13].

Литература

1. Runnals O.J.C., Boucher R.R.// J. Less-Common Met. 1967. V. 13. N 4. P. 431—432.
2. Van Vucht J.H.N., Buschow K.H.J.// Philips Res. Rep. 1964. V. 19. N 4. P. 319—322.
3. Buschow K.H.J., van Vucht J.H.N.// Philips Res. Rep. 1967. V. 22. N 3. P. 233—245.
4. Krypiakewycz P.I., Zalučkyj I.I.// Ann. Univ. Maria Curie-Sclodowska. Lublin-Pol. Sect. A.A. 1964. V. 19. P. 97—103.
5. Cannon J.F., Hall H.T.// J. Less-Common Met. 1975. V. 40. N 3. P. 313—328.
6. Wernick J.H., Geller S.// Trans. AIME. 1960. V. 218. N 5. P. 866—868.
7. Harris I.R., Mansey R.C., Raynor G.V.// J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 4. P. 270—280.
8. Buschow K.H.J.// J. Less-Coomon Met. 1965. V. 8. N 3. P. 209—212.
9. Buschow K.H.J., Goot A.S.// J. Less-Common Met. 1971. V. 24. N 1. P. 117—120.
10. Дриц М.Е., Каданер Э.С., Туркина Н.И., Кузьмина В.И.// Изв. вузов. Цветная металлургия. 1978. № 3. С. 157—158.

11. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 1. P. 40—42.
12. Buschow K.H.J., Fast J.F.// Z. Physic. Chemie. N.F. 1966. Bd. 50. N 1/2. S. 1—10.
13. Звиададзе Г.Н., Емекеев С.В., Петров А.А.// Изв. вузов. Цветная металлургия. 1985. № 5. С. 107—109.

Т.В. Добаткина

Al—Te. АЛЮМИНИЙ—ТЕЛЛУР

Согласно ранним исследованиям, которые обобщены в справочнике [X], диаграмма состояния характеризуется наличием двух соединений Al_2Te_3 и Al_5Te (состав предположительный). Соединение Al_2Te_3 плавится конгруэнтно при ~895 °С, имеет превращение, характер которого не установлен, и участвует в двух эвтектических превращениях при температурах 621 и 414 °С. Содержание Te в эвтектиках составляет 0,7 % (ат.) и 87 % (ат.), соответственно. Соединение Al_5Te предположительно образуется по реакции (Al) + + Al_2Te_3 ⇄ Al_5Te при температуре ~551 °С.

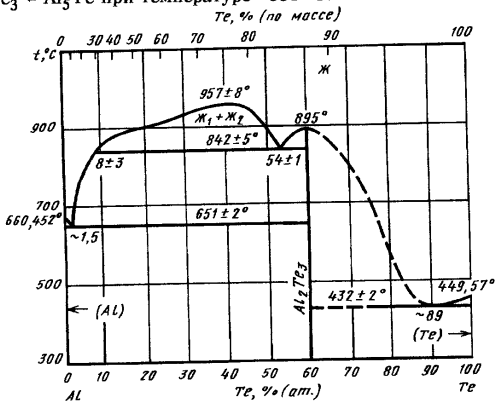


Рис. 120. Al—Te

Дальнейшее изучение диаграммы состояния этой системы привело к принципиально новому ее виду [1, 2]. На рис. 120 приведена диаграмма состояния согласно обзорной работе [2], авторы которой использовали, в основном, экспериментальные данные работы [1], указав состав эвтектических точек согласно работе [3].

В соответствии с новыми данными, полученными методами дифференциального калориметрического и масспектрометрического анализов [1], Al и Al_2Te_3 имеют область несмешиваемости в жидком состоянии. Монотектическая горизонталь при температуре 842 °С простирается от 8 до 60 % (ат.) Te. Координаты критической точки на кривой расслоения соответствуют 957 °С и 41 % (ат.) Te. Соединение Al_2Te_3 участвует в двух эвтектических превращениях при температуре 651 °С и содержании ~1,5 % (ат.) Te и при 432 °С и ~89 % (ат.) Te. В работе [1] указывается на возможное существование превращения при температуре 462 °С, появление которого авторы связывают с образованием нового соединения, более богатого Te, чем Al_2Te_3. На рис. 120 эти результаты не отражены. Авторами работы [1] не было получено термических эффектов в области температуры 551 °С, поэтому протекание перитектоидной реакции, при которой образуется соединение Al_5Te [X], сомнительно, так же как и реакции $Al_2Te_3 \rightleftharpoons Al_5Te + Te$ [4].

Соединение Al_2Te_3 имеет гексагональную структуру типа ZnS (символ Пирсона $hP4$, пр. гр. $P6_3mc$) с параметрами решетки a = = 0,408 нм, c = 0,994 нм [5].

Литература

1. Said H., Chastel R., Bergman C., Castanet R.// Z. Metallk unde. 1981. Bd. 72. N 5. S. 360—365.
2. Prabhu N., Howe J.M.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 2. P. 202—206.
3. Despande N.U., Ray K.K., Mallik A.K.// Trans. Indian Inst. Met. 1984. V. 37. N 6. P. 715—719.
4. Ferro D., Nappi B.M., Balducci G., Piacente V.// Thermochim. Acta. 1980. V. 35. N 1. P. 35—39.
5. Миргаловская М.С., Скуднова Е.В.// Изв. АН СССР. Металлургия и топливо. 1959. № 4. С. 148—152.

Т.В. Добаткина

Al—Th. АЛЮМИНИЙ—ТОРИЙ

В работе [1] проведен критический обзор литературных данных по результатам исследования сплавов системы Al—Th. Авторы работы [1] при построении варианта диаграммы состояния Al—Th (рис. 121), в основном, использовали данные работы [2] с существенными дополнениями, полученными в работах [3, 4, 5]. В работе [3] вместо соединения Al_3Th_2, указанного в справочнике [X], установлено соединение Al_xTh (где x = 1,6) с вероятным стехиометрическим составом Al_5Th_3 или $Al_{19}Th_{12}$. В работе [4] обнаружено соединение Al_7Th_2, которое образуется в результате перитектической реакции при температуре ниже 1000 °С, хотя существование его не является

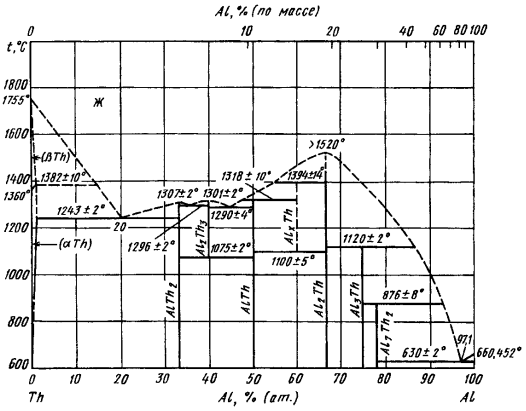


Рис. 121. Al—Th

бесспорным. Авторы работы [5] предполагают наличие перитектической реакции при температуре 1382 °С, в которой участвуют αTh и βTh. Все эти дополнения нашли отражение на диаграмме состояния Al—Th. В системе Al—Th, кроме указанных выше соединений, образуются также соединения Al_2Th, AlTh, Al_2Th_3, $AlTh_2$. Соединения Al_2Th, Al_2Th_3, $AlTh_2$ плавятся конгруэнтно при температурах >1520, 1301, 1307 °С, соответственно. Соединения Al_3Th, Al_xTh, AlTh образуются по перитектическим реакциям при температурах 1120, 1394, 1318 °С, соответственно. Соединения участвуют в нонвариантных равновесиях, сведения о которых приведены в табл. 80.

Таблица 80. Нонвариантные реакции в системе Al—Th [1]

Реакция	Содержание Al в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж + (βTh) ⇌ (αTh)	15;	1;	<1	1382±10
Ж ⇌ (αTh) + $AlTh_2$	20;	0,85;	33,3	1243±2
Ж ⇌ $AlTh_2$ + Al_2Th_3	35;	33,3;	40	1296±2
Ж ⇌ Al_2Th_3 + AlTh	43;	40;	50	1290±4
Al_2Th_3 ⇌ $AlTh_2$ + AlTh	40;	33;	50	1075±2
Ж + Al_xTh ⇌ AlTh	36,4—38,7;	48;	50	1318±10
Ж + Al_2Th ⇌ Al_xTh	56;	66,7;	~60	1394±14
Al_xTh ⇌ AlTh + Al_2Th	36,4—38,7;	50;	66,7	1100±5

Реакция	Содержание Al в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж + Al_2Th ⇄ Al_3Th	66,7;	84;	75	1120±2
Ж + Al_3Th ⇄ Al_7Th_2	75;	86;	77,8	876±8
Ж ⇄ (Al) + Al_7Th_2	97,1;	99,2;	77,8	630

Растворимость Th в (Al) незначительная и составляет <0,001 % (ат.) при температуре 620 °C [X] и 0,8 % (ат.) при температуре 600 °C [2].

Сведения о кристаллической структуре соединений системы Al—Th приведены в табл. 81.

Таблица 81. **Кристаллическая структура соединений системы Al—Th**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Al_7Th_2	Al_7Th_2	*oP*18, *Pbam*	1,1479	0,5874	0,553	[4]
Al_3Th	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,6499	—	0,4626	[3, 6]
			0,6480	—	0,4601	[7]
			0,6500	—	0,4626	[8]
Al_xTh*	—	—	0,9870	—	0,7837	[2]
			0,986	—	0,781	[3]
Al_2Th	AlB_2	*hP*3, *P6/mmm*	0,4394	—	0,4164	[3, 6]
			0,4388	—	0,4162	[8, 9]
AlTh	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,442	1,145	0,419	[3, 6]
Al_2Th_3	Si_2U_3	*tP*10, *P4/mbm*	0,8127	—	0,4222	[3, 6]
			0,8125	—	0,4217	[8]
$AlTh_2$	Al_2Cu	*tI*12, *I4/mcm*	0,7616	—	0,5861	[3]
			0,7614	—	0,5857	[8]

*Тетрагональная сингония, значения параметров решетки приведеиы при концентрации 60 % (ат.) Al [2] и 61,3—62,5 % (ат.) Al [3].

Литература

1. Kassner M.E., Peterson D.E.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 4a. P. 466—470.
2. Murray J.R.// J. Inst. Met. 1958. V. 87. P. 349—352.
3. Vucht J.H.N.// Philips Res. Rep. 1961. V. 16. N 1. P. 1—40.
4. Frueh A.J., Sygusch J.// Z. Krist. 1968. Bd. 127. S. 139—144.
5. Bannister G.H., Thomson J.R.// J. Nucl. Mater. 1964. V. 12. P. 16—23.
6. Braun P.B., Vucht J.H.N.// Acta Crestallogr. 1955. V. 8. N 4. P. 117; N 8. P. 246.
7. Brauer G.// Naturwissenschaften. 1938. Bd. 26. N 43. S. 710.
8. Murray J.R.// J. Inst. Met. 1955. V. 84. P. 92—96.
9. Brown A.// Acta Crystallogr. 1961. V. 14. N 8. P. 860—865.

Т.В. Добаткина

Al—Ti. АЛЮМИНИЙ—ТИТАН

На основании первых исследований была предложена диаграмма состояния Al—Ti, которая характеризовалась наличием широких областей твердых растворов на основе α и βTi и соединения TiAl(γ). Соединение $TiAl_3$ практически не имеет область гомогенности [X]. Дальнейшие исследования показали, что в твердом состоянии протекают процессы упорядочения (αTi), связанные с образованием новых промежуточных фаз. Результаты этих исследований нашли свое отражение в вариантах диаграммы состояния, приведенных в работах [Э, 1, 2]; авторы ряда других исследований считали вероятным существование соединений Ti_3Al, Ti_2Al [3, 4], $TiAl_6$ [5] и $TiAl_2$ [6]. Однако более поздние исследования подтвердили существование только двух соединения Ti_3Al [7, 8], $TiAl_2$ [9], кроме уже известных TiAl, $TiAl_3$.

Твердый раствор на основе соединения Ti_3Al получил символ α_2. Характер и температуры образования соединения Ti_3Al и $TiAl_2$, а также положения границ фазовых областей (αTi)/(αTi) + α_2 в течение длительного времени не получали у исследователей единого мнения. Согласно данным рентгеновского, микроструктурного и других анализов соединение Ti_3Al образуется по реакции (βTi) ⇄ ⇄ Ti_3Al при температуре 1125 °C [8]. По данным дифференциального термического и электронно-микроскопического анализов соединение Ti_3Al образуется при упорядочении (αTi) в интервале температур 850—1180 °C. По данным работы [10] возможно существование двух модификаций фазы $TiAl_2$. Высокотемпературная фаза δ образуется по перитектической реакции при температурах выше 1400 °C и распадается по эвтектоидной реакции при температурах выше 1000 °C на смесь $TiAl_2$ и $TiAl_3$. Сообщается также о существовании соединения Ti_9Al_{23} [11].

По данным работы [12] растворимость Ti в (Al) приведена ниже:

Температура, °C	665	600	550	500	450	350	250
Растворимость Ti, % (по массе)	0,26	0,12	0,099	0,086	0,072	0,047	0,024

На рис. 122 приведен обобщенный вариант диаграммы состояния Al—Ti [13], подтвержденный термодинамическим расчетом в интервале температур 700—1300 °C и составов 12—40 % (ат.) Al [14]. Исследуя сплавы с содержанием 40—50 % (ат.) Al методами высокотемпературной рентгенографии, авторы работы [15] пришли к заключению, что фаза (αTi) образуется непосредственно из жидкости по реакции Ж + (βTi) ⇄ (αTi) при температуре ~1500 °C. Подтверждено наличие в системе эвтектоидного распада (αTi) ⇄ α_2 + γ при температуре ~1125 °C [15].

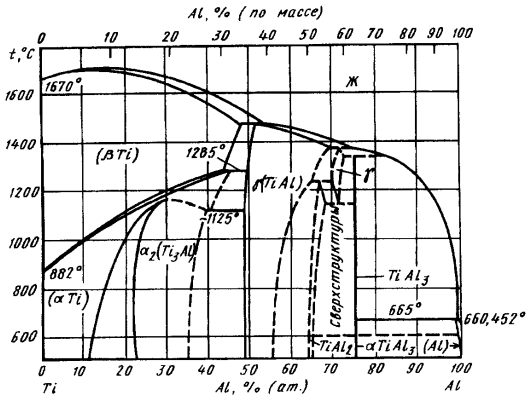


Рис. 122. Al—Ti [13]

На рис. 123 представлен последний вариант диаграммы состояния Al—Ti [16]. Согласно работе [16] фаза $TiAl_3$ образуется по перитектической реакции при температуре 1395 °C: Ж + Ti_5Al_{11}(ξ) ⇌ $TiAl_3$. Сама фаза ξ также возникает по перитектической реакции Ж + + TiAl ⇌ ξ при температуре 1415 °C. Фаза ξ эвтектоидно распадается

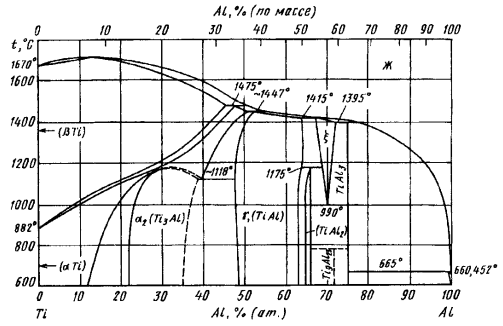


Рис. 123. Al—Ti [16]

при температуре 990 °C на $TiAl_2$ + $TiAl_3$. Фаза $TiAl_2$ образуется по перитектической реакции при температуре 1175 °C. При температуре ~780 °C, вероятно, по перитектоидной реакции возникает фаза Ti_9Al_{23} с тетрагональной структурой (a = 0,384 нм, c = 3,346 нм).

Соединение Ti_3Al имеет гексагональную структуру типа Ni_3Sn (символ Пирсона $hP8$, пр. гр. $P6_3/mmc$), a = 0,5793 нм, c = 0,4655 нм и является сверхструктурой (αTi).

Соединение TiAl имеет тетрагональную структуру типа AuCu (символ Пирсона $tP4$, пр. гр. $P4/mmm$) с параметрами решетки a = = 0,3988 нм, c = 0,4076 нм.

Соединение $TiAl_2$ обладает ОЦ тетрагональной структурой типа $HfGa_2$ (символ Пирсона $tI24$, пр. гр. $I4_1/amd$) с параметрами a = = 0,3976 нм, c = 2,4360 нм.

Соединение $TiAl_3$ имеет ОЦ тетрагональную структуру собственного типа (символ Пирсона $tI8$, пр. гр. $I4/mmm$) с параметрами a = = 0,5446 нм, c = 0,8608 нм.

Кристаллическая структура Ti_9Al_{23} предварительно идентифицирована как тетрагональная с параметрами решетки a = 0,384 нм, c = = 3,346 нм.

Литература

1. Sagel K., Schulz E., Zwicker U.// Z. Metallkunde. 1956. Bd. 48. N 8. S. 529—533.
2. Корнилов И.И., Пылаева Е.Н., Волкова М.А.// Титан и его сплавы: Сб. статей. М.: АН СССР, 1963. № 10, С. 74—85.
3. Sato T., Huang Y.-C., Kondo Y.// J. Japan. Inst. Metals. 1959. V. 23. N 6. P. 456—480.
4. Ence E., Margolin H.// Trans. AIME. 1961. V. 221. N 1. P. 151—157.
5. Грум-Гржимайло Н.В., Корнилов И.И., Пылаева Е.Н., Волкова М.А.// Доклады АН УССР. 1961. Т. 137. № 3. С. 599—602.
6. Pötzschke M., Schubert K.// Z. Metallkunde. 1962. Bd. 53. N 8. S. 548—561.
7. Blackburn M.J.// Trans. AIME. 1967. V. 239. N 8. P. 1200—1208.
8. Корнилов И.И., Нартова Т.Т., Чернышева С.П.// Изв. АН СССР. Металлы. 1976. № 6. С. 192—198.
9. Schull R.D., McAlister A.J., Reno R.C.// Titanium: Sci. and Technol. Proc. 5th Int. Conf. Munich. 1984. Oberursel. 1985. V. 3. P. 1459—1466.
10. Loiseau A., Tendeloo G., Portier R., Ducastelle F.// J. Phys. 1985. V. 46. N 4. P. 595—613.
11. Schubert K., Meissner H.G., Raman A., Rossteutscher W.// Naturwissenschaften. 1964. Bd. 51. S. 287.
12. Кузнецов Г.М., Барсуков А.Д., Абас М.И.// Изв. вузов. Цветная металлургия. 1983. № 1. С. 96—100.
13. Murray J.L.// Metall. Trans. A. 1988. V. 19. N 2. P. 243—247.
14. Gros J.P., Sundman B., Ansara I.// Scr. Metall. 1988. V. 22. N 10. P. 1587—1591.
15. McCullough C., Valencia J.J., Levi C.G., Mehrabian R.// Acta Metall. 1989. V. 37. N 5. P. 1321—1336.
16. Ternary Alloys// Ed. G. Petzow, G. Effenberg. Weinheim: VCH, 1990. V. 3. 646 p.

П.Б. Будберг

Al—Tl. АЛЮМИНИЙ—ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Al—Tl, построенная в работе [X] на основании данных работы [1], в дальнейшем не претерпела существенных изменений [2, 3]. Система Al—Tl характеризуется несмешиваемостью в жидком состоянии [X, 1—3]. Температура монотектического превращения согласно результатам термического анализа составляет 659 [X] или 657 °C [2]. Положение области несмешиваемости экспериментально установлено в работе [2] при изучении сплавов системы Al—Tl при температурах до 1200 °C. Согласно термодинамическому

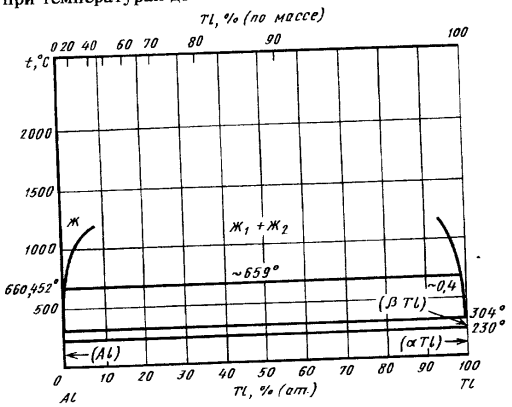


Рис. 124. Al—Tl

расчету максимум на кривой расслаивания соответствует температуре 1780 °C [2]. Используя данные работ [1, 2], автор работы [3] рассчитал диаграмму состояния Al—Tl во всей области концентраций. Температура монотектического превращения согласно расчету составляет 659 °C, максимум на кривой расслаивания жидкости находится при температуре 1510 °C. На рис. 124 приведена диаграмма состояния Al—Tl, построенная в справочнике [X], на которой линии области несмешиваемости проведены согласно данным работы [3].

Литература

1. Raub E., Engel M.// Z. Metallkunde. 1946. Bd. 37. S. 148—149.
2. Predel B., Sandig H.// Z. Metallkunde. 1969. Bd. 60. N 3. S. 208—214.
3. McAlister A.J.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 2. P. 112—114.

Т.В. Добаткина

Al—Tm. АЛЮМИНИЙ—ТУЛИЙ

В системе образуются соединения Al_3Tm [1, 2], Al_2Tm [1, 3, 4], AlTm [5]. На рис. 125 приведена часть диаграммы состояния Al—Tm, которая построена в работе [1] на основании результатов микроструктурного, рентгеновского и термического анализов. В системе установлено эвтектическое нонвариантное равновесие Ж ⇌ (Al) + + Al_3Tm при температуре 645 °C и содержании Tm в эвтектике 10 % (по массе). Кроме этого обнаружено существование соединения Al_2Tm в относительно быстроохлажденном сплаве Al — 68 % (по

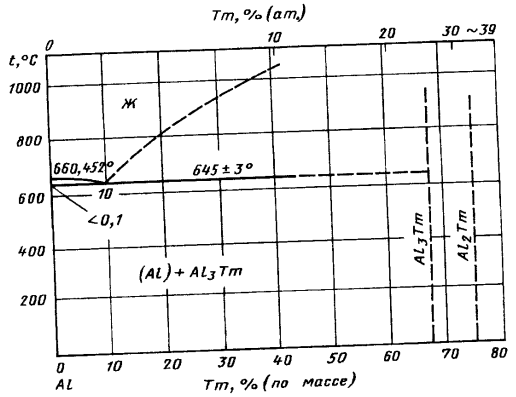


Рис. 125. Al—Tm

массе) Tm. Так как области существования указанных соединений не установлены, на диаграмме состояния они нанесены штриховой линией. В работе [5] сообщается о существовании соединения AlTm, которое на рисунке не показано. Растворимость Tm в (Al) незначительная и составляет менее 0,1 % (по массе) при эвтектической температуре.

Сведения о кристаллической структуре соединений системы Al—Tm приведены в табл. 82.

Таблица 82. Кристаллическая структура соединений системы Al—Tm

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Al_3Tm	$AuCu_3$	cP4, $Pm\bar{3}m$	0,4200 0,4203 (1)	— —	— —	[1] [2]
Al_2Tm	Cu_2Mg	cF24, $Fd\bar{3}m$	0,7770 0,778 0,77602*	— — —	— — —	[1] [3] [4]
AlTm	ErAl	oP16, Pmma	0,577	1,124	0,556	[5, 6]

*При температуре 900 °С.

В работе [2] соединение Al_3Tm получено при выдержке порошка состава Tm + 3Al в течение 5 мин при давлении 6,5 ГПа и температуре 1240 °С. В работе [7] изучены магнитные свойства соединения Al_3Tm.

Литература

1. Jones T.J., Norlock L.A., Boucher R.R.// J. Less-Common Met. 1963. V. 5. N 2 P. 128—133.
2. Cannon J.F., Hall H.T.// J. Less-Common Met. 1975. V. 40. N 3. P. 313—328.
3. Haszko S.E.// Trans. AIME. 1960. V. 218. N 5. P. 958.
4. Harris I.R., Mansey R.C., Raynor G.V.// J. Less-Common Met. 1965. V. 29. N 4. P. 270—280.
5. Bécle C., Lemaire R.// Acta Crystallogr. 1967. V. 23. N 5. P. 840—845.
6. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 1. P. 42—43.
7. Buschow K.H.J., Fast J.E.// Z. Phys. Chem. N.F. 1960. Bd. 50. N 1/2. S. 1—10.

Т.В. Добаткина

Al—U. АЛЮМИНИЙ—УРАН

На рис. 126 приведена диаграмма состояния согласно обзорной работе [1], авторы которой при ее построении использовали данные работ [2—6]. В системе образуются соединения $Al_4U_{0,9}$, Al_3U, Al_2U. Соединение Al_2U плавится конгруэнтно при температуре 1620 °С. Соединения Al_3U и $Al_4U_{0,9}$ образуются по перитектическим реакциям. Соединение $Al_4U_{0,9}$ претерпевает полиморфное превращение при температуре 646 °С. Указанные соединения участвуют в нонвариантных превращениях, сведения о которых приведены в табл. 83.

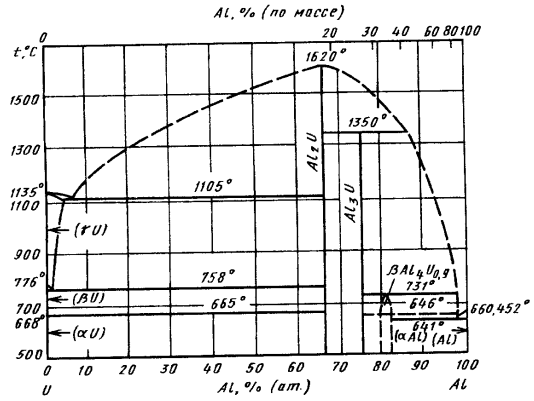


Рис. 126. Al—U

Таблица 83. Нонвариантные реакции в системе Al—U [1]

Реакция	Содержание Al в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж ⇌ (γU) + Al_2U	6;	4,7;	66,7	1105
(γU) ⇌ (βU) + Al_2U	14;	0,54;	66,7	758
(βU) ⇌ (αU) + Al_2U	<0,2;	<0,07;	66,7	665
Ж + Al_2U ⇌ Al_3U	87;	66,7;	75	1350
Ж + Al_3U ⇌ ($\beta Al_4U_{0,9}$)	97,9;	75;	80—82,8	731
Ж ⇌ ($\alpha Al_4U_{0,9}$) + (Al)	98,3;	80—82,8;	99,993	641

Растворимость U возрастает от 0,04 % (ат.) при 350 °С до 0,06 % (ат.) при температуре эвтектики 646 °С [3]. По данным работы [Ш] растворимость Al в (γU) составляет 4,73 % (ат.) при температуре 1105 °С, в (βU) — 0,57 % (ат.) при температуре 758 °С, в (αU) растворимость Al незначительна.

Сведения о кристаллической структуре соединений системы Al—U приведены в табл. 84.

Таблица 84. **Кристаллическая структура соединений системы**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$\alpha Al_4U_{0,9}$	Al_4U	*oI*20, *Imma*	0,4397	0,6251	1,3714	[1, 6]
$\beta Al_4U_{0,9}$	Al_4U	*oI*20, *Imma*	0,4397	0,6251	1,3714	[1, 6]
Al_3U	$AuCu_3$	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,4254 (1)	—	—	[Э]
Al_2U	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7744	—	—	[Э]

Литература

1. Kassner M.E., Adamson M.G., Adler P.H.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 1. P. 82—89.
2. Gordon P., Kaufmann A.R.// Trans. AIME. 1950. V. 188. P. 182—194.
3. Roy P.R.// J. Nucl. Mater. 1964. V. 11. P. 59—66.
4. Storhok V.W., Bauer A.A., Dickerson R.F.// Trans. ASM. 1961. V. 53. P. 837—842.
5. Petzow G., Kvernes I.// Z. Metallkunde. 1961. Bd. 52. S. 693—695.
6. Runnals O.J.C., Boucher R.R.// Trans. AIME. 1965. V. 233. P. 1726—1732.

Г.К. Алексеенко

Al—V. АЛЮМИНИЙ—ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния, приведенная в справочнике [X] по результатам работы [1], в дальнейшем уточнена в работах [2—8]. Согласно данным работ [2,3] составы ранее установленных фаз Al_7V и Al_6V должны отвечать стехиометрическим составам $Al_{45}V_7$ и $Al_{23}V_4$. Наиболее богатое Al соединение $Al_{11}V$ [X] по данным работы [3] имеет формулу $Al_{10}V$, а по данным работы [4] — $Al_{21}V_2$. Причем в работе [4] указывается на наличие у соединения $Al_{21}V_2$ области гомогенности. В работах [6, 7] уточнены температуры фазовых превращений в области, богатой Al. Данные этих работ хорошо согласуются между собой, хотя в работе [7] формулы соединений указаны согласно справочнику [X]. Авторы работы [8] определили растворимость V в жидком Al в интервале температур 700—900 °С.

На рис. 127 приведена диаграмма состояния, построенная по данным работ [1, 4, 6, 8]. В системе установлены соединения $Al_{21}V_2$, $Al_{45}V_7$, $Al_{23}V_4$, Al_3V, Al_8V_5, которые образуются по перитектическим реакциям при температурах 670, 688, 736, 1360, 1670 °С, соответственно. Кроме того, при температуре 661,9 °С имеет место перитектическая реакция Ж + $Al_{21}V_2$ ⇌ (Al). Построенная в обзорной работе [9] по тем же данным диаграмма состояния Al—V отличается от приведенной на рис. 127 диаграммы отсутствием областей гомогенности для соединений $Al_{21}V_2$ и Al_8V_5.

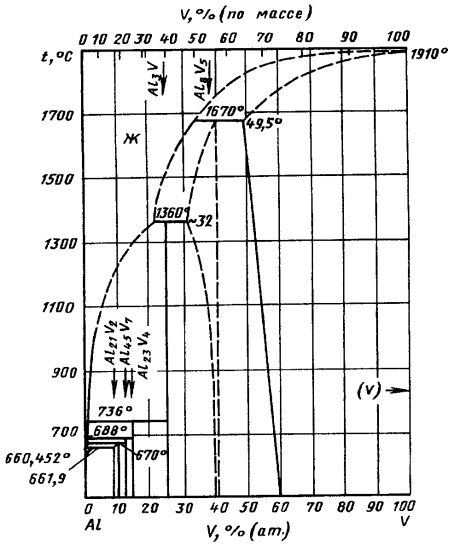


Рис. 127. Al—V

Растворимость V в (Al) при температурах 735, 660 и 500 °С составляет 0,91; 0,2 и 0,11 % (ат.), соответственно [7]. Растворимость Al в (V) составляет 50,5; 53,5 и 44 % (ат.) при температурах 1670, 980 и 900 °С, соответственно [X]. По данным работы [10] растворимость Al в (V) при температуре 1000 °С равна 45 % (ат.).

Сведения о кристаллической структуре соединений системы Al—V приведены в табл. 85.

В работе [13] установлено, что при давлении больше 3 ГПа и температуре выше 1500 °С образуется соединение AlV_3 с гексагональной структурой и параметрами a = 0,7070 нм, c = 0,9565 нм. При

более низких температурах и давлениях структура AlV_3 становится тетрагональной с параметрами a = 6167 нм, c = 0,9481 нм. На существование метастабильной фазы AlV_3 с кубической структурой типа Cr_3Si (символ Пирсона $cP8$, пр. гр. $Pm\bar{3}n$) и параметром a = 0,492 нм указывается в работе [10]. Определены энтальпии образования жидких сплавов Al—V при температуре 1534 °C [14].

Таблица 85. Кристаллическая структура соединений системы Al—V

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	b	c	
$Al_{21}V_2$	$Mg_3Cr_2Al_{18}$	$cF184$, $Fd\bar{3}m$	1,4586	—	—	Для состава $Al_{11}V$ [1]
			1,4492	—	—	Для состава $Al_{10}V$ [4]
			1,4516	—	—	[5]
$Al_{45}V_7$	$Al_{45}V_7$	$mC104$, $c2/m$	2,5604	0,76213	1,1081	β = 128,92° [2]
$Al_{23}V_4$	$Al_{23}V_4$	$hP54$, $P6_3/mmc$	0,7692	—	1,7040	[3]
Al_3V	Al_3Ti	$tI8$, $I4/mmm$	0,5334	—	0,8305	[11]
Al_8V_5	Cu_5Zn_8	$cI52$, $I\bar{4}3m$	0,9207	—	—	[1, 12]

Литература

1. Carlson O.N., Kenney D.J., Wilhelm H.A.// Trans. ASM. 1955. V. 47. P. 520—536.
2. Brown P.J.// Acta Crystallogr. 1959. V. 12. P. 995—1002.
3. Smiht J.E., Ray A.E.// Acta Crystallogr. 1957. V. 10. N 3. P. 169—172.
4. Brown P.J.// Acta Crystallogr. 1957. V. 10. N 2. P. 133—135.
5. Ray A.E., Smith J.F.// Acta Crystallogr. 1957. V. 10. N. 9. P. 604—605.
6. Bailey D.M., Carlson O.N., Smith J.F.// Trans. ASM. 1959. V. 51. P. 1097—1100.
7. Gebhardt E., Joseph G.// Z. Metallkunde. 1961. Bd. 52. S. 310—317.
8. Еременко В.Н., Натанзон Я.В., Титов В.П.// Изв. АН СССР. Металлы. 1981. № 5. С. 42—45.
9. Murray J.L.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 4. P. 351—357.
10. Holleck H., Benesovsky F., Nowotny H.// Monatsh. Chem. 1963. Bd. 94. N 2. S. 477—481.
11. Brauer G.// Z. Elektrochemie. 1943. Bd. 49. N 4/5. S. 208—210.
12. Bhandary K.K., Girgis K.// Acta Crystallogr. A. 1977. V. 33. N 6. P. 903—913.
13. Leger J.-M., Hall T.H.// J. Less-Common Met. 1973. V. 32. N 2. P. 181—187.
14. Баталин Г.И., Судавцова В.С., Марьянчик Н.Н.// Украинский химический журнал. 1985. Т. 51. № 8. С. 817—819.

Т.В. Добаткина

Al—W. АЛЮМИНИЙ—ВОЛЬФРАМ

Различные варианты диаграммы состояния системы Al—W и особенности строения промежуточных фаз приведены в справочнике [X, Ш, Э]. Диаграмма состояния (рис. 128) построена в работе [1]. Температуры чистых компонентов приняты согласно существующим стандартам и в соответствии с этим скорректирована температура перитектического равновесия в области, богатой Al.

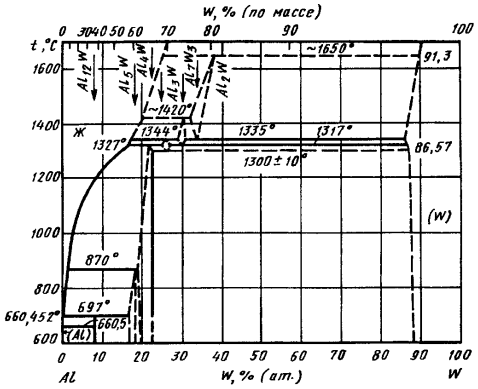


Рис. 128. Al—W

В системе установлено существование соединений $Al_{12}W$, Al_5W, Al_4W, Al_3W, Al_7W_3, Al_2W, которые образуются по перитектическим реакциям при температурах 697, 870, 1327, 1344, ~1420, ~1650 °C, соответственно. Для соединений Al_3W, Al_7W_3 характер образования установлен предположительно. Соединения Al_3W, Al_7W_3, Al_2W претерпевают эвтектоидный распад при 1300±10 °C, 1317 °C, 1335 °C, соответственно. При температуре 660,5 °C имеет место перитектическая реакция Ж + $Al_{12}W$ ⇌ (Al).

Растворимость W в (Al) при температуре 650 °C составляет 0,25 % (ат.) [1]. По данным работы [2] растворимость W в (Al) значительно ниже и имеет следующие значения при различных температурах:

Температура, °C	660	640	550	500	450	400
Растворимость W, % (ат.)	0,024	0,022	0,019	0,016	0,013	0,01

Большая растворимость Al в (W), достигающая ~15 % (ат.) при температуре 1100—1300 °С [1], вызывает определенные сомнения из-за больших различий в атомных радиусах и электроотрицательности W и Al.

Имеющиеся сведения о кристаллической структуре соединений $Al_{12}W$, Al_5W и Al_4W, образующихся в системе Al—W, приведены в табл. 86. Для соединений Al_2W, Al_3W, Al_7W_3 структура не определена.

Таблица 86. **Кристаллическая структура соединений системы Al—W**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$Al_{12}W$	$Al_{12}W$	*cI*26, $Im\bar{3}$	0,7580	—	—	[3]
Al_5W	Al_5W	*hP*12, $P6_3$	0,49020 (3)	—	0,88570 (5)	[3]
Al_4W*	Al_4W	*mC*30, *Cm*	0,5272	1,7771	0,5218	[4]

*β = 100,2°.

При исследовании быстрозакаленных сплавов [5, 6] обнаружены наряду с пересыщенным твердым раствором W в (Al) метастабильные фазы. Фаза β′ может быть описана как равновесная кубическая фаза $Al_{12}W$ a = 0,7664 нм [5]. Структуру фазы β можно описать как тетрагональную с параметрами a = 0,7145, c = 0,7874 нм; предполагается, что фаза β является высокотемпературной модификацией фазы $Al_{12}W$ [5]. По данным работы [6] метастабильная фаза β, появляющаяся при отжиге в течение 1 ч при 600 °С метастабильной фазы β′, имеет гексагональную структуру, которая после отжига при 695 °С переходит в структуру стабильной фазы $Al_{12}W$.

В работе [7] установлено, что соединение Al_4W может быть стабилизировано в сплаве Al — 4,5 % (по массе) W закалкой от 1000 °С. Образование фаз $Al_{12}W$ и Al_5W при этом подавляется.

Литература

1. Clark W.D.// J. Inst. Met. 1940. V. 66. P. 271—286.
2. Вигдорович В.Н., Глазов В.М., Глаголева Н.Н.// Изв. вузов. Цветная металлургия. 1960. № 2. С. 143—146.
3. Adam J., Rich J.B.// Acta Crystallogr. 1955. V. 8. P. 349—350.
4. Bland J.A., Clark D.// Acta Crystallogr. 1958. V. 11. P. 231—236.
5. Suryanarayana C.// J. Mater. Sci. 1973. V. 8. N 5. P. 760—761.
6. Tonejc A.// J. Mater. Sci. 1972. V. 7. N 11. P. 1292—1298.
7. Варич Н.И., Люкевич Р.Б.// Изв. АН СССР. Металлы. 1970. № 2. С. 216—219.

К.Б. Поварова

Al—Y. АЛЮМИНИЙ—ИТТРИЙ

На рис. 129 представлена диаграмма состояния Al—Y, построенная авторами работы [1] по данным работ [2, Э]. В системе установлено образование соединений Al_3Y, Al_2Y, AlY, Al_2Y_3, AlY_2. В работе [3] сообщается также о существовании в системе соединения AlY_3, а в работе [4] установлено образование соединения Al_4Y. Учитывая данные по другим системам Al—РЗМ, указанные соединения могли быть стабилизированы примесями, поэтому они не приведены на рисунке.

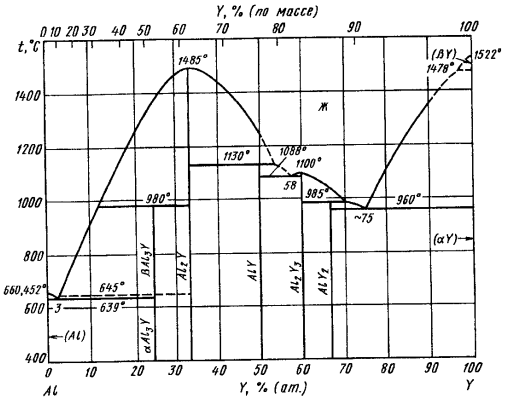


Рис. 129. Al—Y

Соединения Al_2Y и Al_2Y_3 плавятся конгруэнтно при температурах 1485 и 1100 °С, соответственно. Соединения Al_3Y, AlY, AlY_2 образуются по перитектическим реакциям при температурах 980, 1130 и 985 °С, соответственно. В системе имеют место два эвтектических превращения: Ж ⇄ (Al) + Al_3Y при температуре 639 °С и содержании ~2,9 % (ат.) Y и Ж ⇄ (Y) + ALY_2 при 960 °С и 75 % (ат.) Y. Температуры плавления соединений и образования эвтектики, богатой Y, указаны согласно данным работы [Э]. В работе [2] температуры плавления соединений установлены выше указанных значений, например, соединение Al_3Y плавится при 1355 °С. Координаты эвтектической точки в области, богатой Al, взяты как средние между данными 640 °С и 2,9 % (ат.) Y [Э] и данными 638 °С и 3,08 %

(ат.) Y [5]. Согласно наиболее поздней работе [6] эвтектика (Al) + + Al_3Y кристаллизуется при температуре 638 °С и содержании ~2,7 % (ат.) Y.

Растворимость Y в (Al) составляет при температурах 500, 600 и 620 °С, соответственно, 0,024; 0,039; 0,046 % (ат.) [7]. Максимальная растворимость Y в (Al), определенная путем экстраполяции, равна 0,052 % (ат.) [0,17 % (по массе)] [5] или 0,061—0,091 % (ат.) по данным работы [8].

Сведения о кристаллической структуре соединений системы Al—Y приведены в табл. 87. В справочнике [Ш] указывается на существование высокотемпературной модификации AlY со структурой типа CsCl (символ Пирсона *cP*2, пр. гр. $Pm\bar{3}m$) и параметром решетки a = = 0,37 нм. Соединение Al_3Y, полученное при давлении 1,5—6,4 ГПа и температуре 700—800 °С, имеет структуру только типа $BaPb_3$ [11].

Таблица 87. Кристаллическая структура соединений системы Al—Y

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Al_3Y (BT)	$BaPb_3$	*hR*12, $R\bar{3}m$	0,791*	—	—	[9]
			0,6194	—	2,1138	[9]
			0,6204	—	2,1184	[10]
			0,6197 (2)	—	2,1136 (8)	[11]
			0,619	—	2,13	[12]
Al_3Y (HT)	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,6276	—	0,4582	[10]
			0,628	—	0,458	[12]
Al_2Y	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7859	—	—	[2]
			0,7827	—	—	[13]
			0,7855	—	—	[14]
			0,786	—	—	[15]
AlY	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,3884 (2)	1,1522 (4)	0,4258 (2)	[16]
Al_2Y_3	Al_2Zr_3	*tP*20, $P4_2/mnm$	0,8237		0,7646	[2]
			0,8239 (3)	—	0,7648	[16]
			0,8222	—	0,7620	[17]
AlY_2	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,6642 (2)	0,5084 (1)	0,9469 (2)	[3]
			0,6629	0,5087	0,9473	[18]

*α = 46,13°.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 1. P. 44—46.
2. Lundin C.E., Klodt D.T.// Trans. ASM. 1961. V. 54. N 2. P. 168—175.
3. Dagerhamn T.// Arciv Kemi. 1967. Bd. 27. S. 363.
4. Крипякевич П.И., Гладышевский Е.И.// Кристаллография. 1961. Т. 6. № 1. С. 118.

5. Дриц М.Е., Каданер Э.С., Нгуен Динь Шоа// Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 6. С. 150—153.
6. Кононенко В.И., Голубев С.В.// Изв. АН СССР. Металлы. 1990. № 2. С. 197—199.
7. Дриц М.Е., Каданер Э.С., Нгуен Динь Шоа// Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 1. С. 219—223.
8. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Цикалов В.И.// Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. № 6. С. 1461—1469.
9. Van Vucht J.H.N., Buschow K.H.J.// Philips Res. Rep. 1964. V. 19. P. 209—212.
10. Bailey D.M.// Acta Crystallogr. 1967. V. 23. P. 729—733.
11. Cannon J.F., Hall H.T.// J. Less-Common Met. 1975. V. 40. N 3. P. 313—328.
12. Wilhelm H.A.// Trans. ASM. 1961. V. 54. P. 757—758.
13. Крипякевич П.И.// Кристаллография. 1960. Т. 5. № 3. С. 463—464.
14. Wernick J.H., Geller S.,// Trans. ASM. 1960. V. 218. N 5. P. 866—868.
15. Compton V.B., Matthias B.T.// Acta Crystallogr. 1959. V. 12. N 9. P. 651.
16. Dagerhamn T.// Acta Chem. Scand. 1963. V. 17. N 1. P. 267.
17. Buschow K.H.J.// J. Less-Common Met. 1965. V. 8. N 3. P. 209—212.
18. Buschow K.H.J., Goot A.S.// J. Less-Common Met. 1971. V. 24. N 1. P. 117—120.

Т.В. Добаткина

Al—Yb. АЛЮМИНИЙ—ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Al—Yb построена в работах [1, 2]. В системе установлено существование соединений Al_2Yb и Al_3Yb. Характер образования соединений и тип реакций, в которых они принимали участие, установлен в этих работах один и тот же, однако температуры этих превращений различаются. Например, соединение Al_2Yb

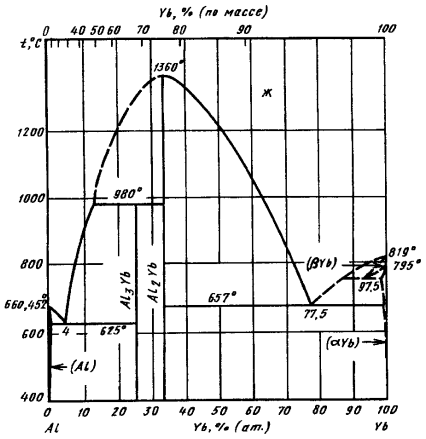


Рис. 130. Al—Yb

плавится конгруэнтно при 1450 °С [1] или 1360 °С [2], а соединение Al_3Yb образуется в результате перитектической реакции при температуре 1065 °С [1] или 980 °С [2]. Авторы обзорной работы [3] отдают предпочтение данным работы [2], так как в этой работе использован более чистый Al и получены более надежные данные термического анализа. На рис. 130 приведена диаграмма состояния Al—Yb согласно данным работ [2, 3]. В работе [3] принимается более высокая температура полиморфного превращения Yb (795 °С) и, соответственно, более высокая температура (770 °С) кататектической реакции (βYb) ⇌ (αYb) + Ж по сравнению с экспериментально определенным значением (712 °С) в работе [2].

Соединения Al_3Yb и Al_2Yb участвуют в эвтектических превращениях Ж ⇌ (Al) + Al_3Yb при температуре 625 °С и содержании 4 % (ат.) Yb; Ж ⇌ (αYb) + Al_2Yb при температуре 657 °С и содержании 77,5 % (ат.) Yb. В работе [4] состав эвтектики в области, богатой Al, определен при содержании ~2,7 % (ат.) Yb. Существование соединения AlYb, обнаруженного авторами работы [5], не подтвердилось.

Растворимость Yb в (Al), так же как Al в (Yb), незначительна [1, 2, 4, 6].

Сведения о кристаллической структуре соединений системы Al—Yb приведены в табл. 88. В работе [2] указывается на существование области гомогенности соединения Al_2Yb.

Таблица 88. Кристаллическая структура соединений системы Al—Yb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметр решетки *a*, нм	Источник
Al_3Yb	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4202 0,4201 0,4203 0,42036	[1, 7] [2] [8] [9]
Al_2Yb	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7877 0,7881—0,7872	[1, 10] [2]

Литература

1. Кулифеев В.К., Сталолевич Г.П., Козлов В.Г.// Изв. вузов. Цветная металлургия. 1971. № 4. С. 108—110.
2. Palenzona A.// J. Less-Common Met. 1972. V. 29. N 3. P. 289—292.
3. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 1. P. 47—49.
4. Кононенко В.И., Голубев С.В.// Изв. АН СССР. Металлы. 1990. № 2. С. 197—199.
5. Венгренович Р.Д., Псарев В.И.// Изв. вузов. Цветная металлургия. 1965. № 5. С. 117—119.
6. Buschow K.H.J., van Vucht J.H.N.// Philips Res. Rep. 1967. V. 22. N 3. P. 233—245.

7. Van Vucht J.H.N., Buschow K.H.J.// Philips Res. Rep. 1964. V. 19. N 4. P. 319—322.
8. Залуцкий И.И., Крипякевич П.И.// Кристаллография. 1967. Т. 12. № 3. С. 394—397.
9. Moriarty J.L., Humphreys J.E., Gordon R.O., Baenziger N.C.// Acta Crystallogr. 1966. V. 21. N 5. P. 840—841.
10. Haszko S.E.// Trans. AIME. 1960. V. 218. N 5. P. 958.

Т.В. Добаткина

Al—Zn. АЛЮМИНИЙ—ЦИНК

Диаграмма состояния системы Al—Zn рассмотрена в работах [Х, Э, Ш]. На рис. 131 представлена диаграмма состояния, построенная в справочнике [Х]. Температуры чистых металлов приведены согласно существующим стандартам. В системе наблюдаются два нонвариантных равновесия: эвтектическое — Ж ⇌ (Al) + β при температуре 382 °С и монотектоидное α_1 ⇌ α + β при температуре 275 °С, где α и α_1 — твердые растворы на основе Al, β — твердый раствор на основе (Zn). Критическая точка на бинодальной кривой, ограничивающей

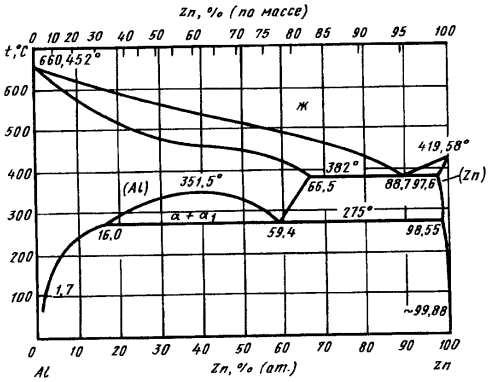


Рис. 131. Al—Zn

двухфазную область α + α_1, имеет координаты 351,5 °С и 39,5 % (ат.) Zn. В работах [1—4] диаграмма состояния Al—Zn рассчитана с использованием термодинамических данных. По данным работы [3] различие между рассчитанными и экспериментальными значениями температур ликвидуса и солидуса не превышает ±1,5 °С, а температур монотектоидного превращения и начала расслаивания твердого

раствора на две фазы ±3 °С. Диаграмма состояния Al—Zn, приведенная в обзорной работе [5], хорошо согласуется с диаграммой, указанной на рис. 131.

Максимальная растворимость Al в (Zn) при эвтектической температуре 382 °С составляет 2,5 % (ат.), а растворимость Zn в (Al) — 33,5 % (ат.). Кривая растворимости Zn в (Al) построена в работе [6]. В работе [7] при старении закаленных сплавов, содержащих 6—30 % (ат.) Zn, обнаружено расслоение твердого раствора Al. В работе [8] обсуждается образование высокотемпературной фазы β. В работе [9] представлена спинодальная кривая распада (Al) с образованием зон Гинье—Престона.

Литература

1. Gaye H., Lupis C.H.P.// Metall. Trans. 1975. V. 6. N 5. P. 1049—1056.
2. Mey S., Effenberg G.// Z. Metallkunde. 1986. Bd. 77. N 7. S. 449—453.
3. Кузнецов Г.М., Барсуков А.Д., Кривошеева Г.Б.// Изв. АН СССР. Металлы. 1986. № 5. С. 198—200.
4. Holender J., Korubski R., Soltys J.// Z. Metallkunde. 1987. Bd. 78. N 12. S. 836—840.
5. Murray J.L.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. N 1. P. 55—73.
6. Simerska M., Bartuska P.// Czechoslov. J. Phys. 1974. V. 824. N 5. P. 553—559.
7. Rivand G., Guillot J., Grilhe J.// Scr. Metall. 1972. V. 6. N 5. P. 411—415.
8. Nayak A.K.// J. Inst. Met. 1973. V. 101. P. 309—314.
9. Vijayalakshimi M., Seetharaman V., Raghunathan V.S.// Acta Metall. 1984. V. 32. N 9. P. 1371—1380.

Г.К. Алексеенко

Al—Zr. АЛЮМИНИЙ—ЦИРКОНИЙ

Представленная на рис. 132 диаграмма состояния Al—Zr построена согласно работам [X, 1] и дополнена данными в области образования соединения Al_3Zr_4 и Al_4Zr_5, полученными в работе [2]. Система характеризуется образованием десяти соединений: $AlZr_3$, $AlZr_2$, Al_3Zr_5, Al_2Zr_3, Al_9Zr_4, Al_4Zr_5, AlZr, Al_3Zr_2, Al_2Zr, Al_3Zr. Соединения Al_4Zr_5, Al_2Zr и Al_3Zr плавятся конгруэнтно, остальные соединения образуются по перитектическим (Al_3Zr_5, Al_2Zr_3, Al_3Zr_2) и перитектоидным ($AlZr_3$, $AlZr_2$, AlZr, Al_9Zr_4) реакциям. Соединение Al_4Zr_5 претерпевает эвтектоидный распад при температуре ~1000 °С. Температура эвтектоидного распада соединения Al_3Zr_5 не установлена. Ряд исследований сплавов системы посвящен изучению кристаллических решеток образующихся в системе соединений и уточнению растворимости компонентов друг в друге в твердом состоянии [Э, Ш, 3—6]. Максимальная растворимость Al в (αZr) при температуре 940 °С определена равной 11 % (ат.) [1] или 10 % (ат.) [3]. Растворимость Al в (βZr) составляет 10 % (ат.) [1]. Для согласования результатов работ [1, 3] значение растворимости Al в (βZr) указано на диаграмме состояния приблизительно, имея в виду, что оно до-

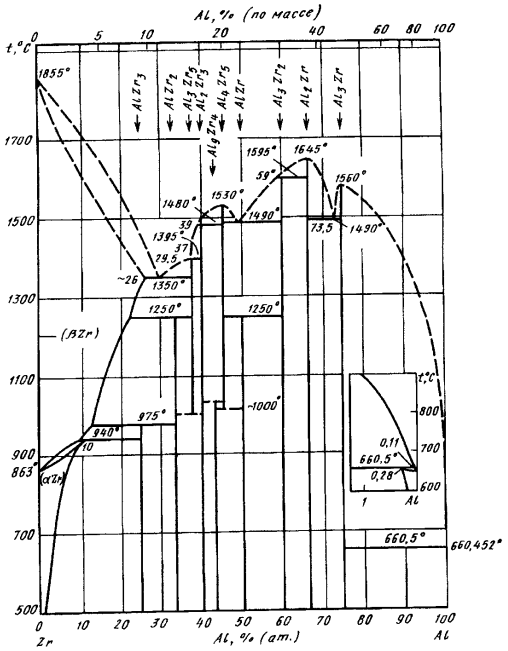


Рис. 132. Al—Zr

лжно быть меньше, чем значение растворимости Al в (αZr). С понижением температуры растворимость Al в (αZr) уменьшается и имеет согласно работе [3] следующие значения:

Температура, °С	850	700	600	500	400	300
Растворимость Al, % (ат.)	5,95	3,70	2,35	0,80	0,31	0,07

Для температур 850 и 700 °С в работе [1] приведены более низкие значения растворимости — 5,5 и 1,2 % (ат.) Al.

Значения растворимости Zr в твердом (Al), указанные в работах [X, 4—6], хорошо согласуются между собой. Согласно работе [6] растворимость Zr в твердом (Al) приведена ниже:

Температура, °С	660,5	600	550	500	450	350
Растворимость Zr, % (ат.)	0,083	0,060	0,051	0,041	0,031	0,022

Данные о кристаллической структуре соединений системы Al—Zr приведены в табл. 89.

Таблица 89. **Кристаллическая структура соединений системы Al—Zr [2]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$AlZr_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4372—0,4374	—	—
$AlZr_2$	$InNi_2$	*hP*6, $P6_3/mmc$	0,4882—0,4892	—	0,5918—0,5928
Al_3Zr_5	Si_3W_5	*tI*32, *I*4/*mcm*	1,105	—	0,5396
Al_2Zr_3*	—	—	0,7611—0,7630	—	0,6976—0,6998
Al_9Zr_4**	—	—	0,5424—5433	—	0,5382—0,5390
Al_4Zr_5	Ga_4Ti_5	*hP*18, $P6_3/mcm$	0,8447	—	0,5810
AlZr	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,3353—0,3359	1,0866—1,0887	0,4266—0,4274
Al_3Zr_2***	—	—	0,5572—0,5574	0,9599—0,9601	1,3879—1,391
Al_2Zr	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,5270—0,5282	—	0,8748—0,8758
Al_3Zr	Al_3Zr	*tI*16, *I*4/*mmm*	0,4010—0,4013	—	1,7315—1,732

*Тетрагональная сингония.
**Гексагональная сингония.
***Ромбическая сингония.

Литература

1. McPherson D.J., Hansen M.// Trans. ASM. 1954. V. 46. P. 354—371.
2. Pötzschke M., Schubert K.// Z. Metallkunde. 1962. Bd. 53. N 8. S. 548—561.
3. Tiwari S.N., Tangri K.// J. Nucl. Mater. 1970. V. 34. N 1. P. 92—96.
4. Глазов В.М., Лазарев Г.П., Корольков Г.А.// Металловедение и термическая обработка металлов. 1959. № 10. С. 48—50.
5. Дриц М.Е., Каданер Э.С., Кузьмина В.И.// Изв. АН СССР. Металлы. 1968. № 1. С. 170—175.
6. Кузнецов Г.М., Барсуков А.Д., Абас М.И.// Изв. вузов. Цветная металлургия. 1983. № 1. С. 96—100.

Л.Л. Рохлин, Н.П. Абрукина

Am—Be. АМЕРИЦИЙ—БЕРИЛЛИЙ

В системе установлено существование соединения $AmBe_{13}$ с ГЦК решеткой типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона *cF*112, пр. гр. *Fm*3*c*) с параметром a = 1,0283 (2) нм [1] или a = 1,028 [7] ÷ 1,0300 нм [2]. Соединение может быть получено как восстановлением AmF_3Be в вакууме при температуре 900—1125 °С [Э], так и восстановлением AmO_2Be при температуре 1500 °С [2].

Литература

1. Runnals O.J.C., Boucher R.R.// Nature. 1955. V. 176. P. 1019—1020.
2. Benedict U., Buijs K., Dufour C., Toussaint J.C.// J. Less-Common Met. 1975. V. 42. P. 345—354.

Л.В. Молчанова

Am—C. АМЕРИЦИЙ—УГЛЕРОД

Диаграмма состояния Am—C не построена.

Сесквикарбид Am_2C_3 со структурой типа Pu_2C_3 (символ Пирсона *cI*40, пр. гр. $I\bar{4}3d$) и параметром a = 0,8296 нм получен в сплавах, содержащих ~60 % (ат.) C, выплавленных в дуговой печи из смеси металлического Am с C высокой чистоты и отожженных затем при 1000 °С в течение 1 ч [1]. В работе [2] сесквикарбид получен при взаимодействии C с гидридом Am при высокой температуре с последующей дегазацией H при нагреве до 1200 °С. В этих условиях монокарбид Am с решеткой типа NaCl в отличие от карбидов Np и Pu получен не был. В работе [2] предполагают, что при высоких температурах существует дикарбид Am.

Литература

1. Mitchell A.W., Lam D.J.// J. Nucl. Mater. 1970. V. 36. P. 110—122.
2. Damien D., De Novion C.H.// Bull. Inform. Scie. Tech. Paris. 1976. N 217. P. 67—76.

Т.Я. Великанова

Am—Cr. АМЕРИЦИЙ—ХРОМ

Экспериментальные данные по изучению сплавов Am—Cr в литературе отсутствуют. Авторы работы [1] рассчитали диаграмму состояния Am—Cr, предположив возможное ее подобие с экспериментально построенными диаграммами состояния актиноидов с Cr. Диаграмма состояния Am—Cr (рис. 133) является эвтектической, однако темпе-

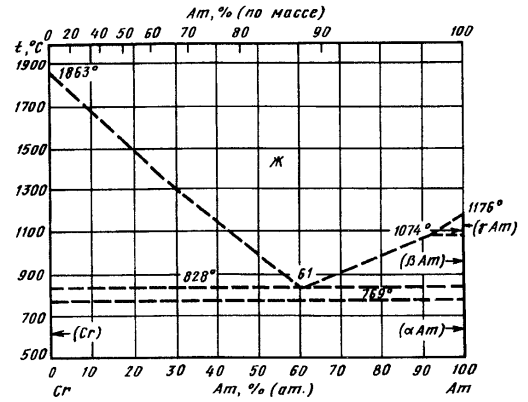


Рис. 133. Am—Cr

ратура эвтектики может оказаться на 200—300 °C выше указанного значения, а состав эвтектической точки может быть на 10—20 % (ат.) сдвинут в сторону Cr. Характер нонвариантных равновесий при температурах 1074 и 769 °C не установлен.

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P., Peterson D.E.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 5. P. 415—416.

Т.В. Добаткина

Am—Fe. АМЕРИЦИЙ—ЖЕЛЕЗО

Диаграмма состояния Am—Fe не построена. В сплавах системы установлено образование фазы Лавеса $AmFe_2$ типа $MgCu_2$ (символ Пирсона *cF*24, пр. гр. $Fd\bar{3}m$) с параметром решетки $a = 0{,}730$ нм [1].

Литература

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ./ Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.

Н.П. Абрукина

Am—H. АМЕРИЦИЙ—ВОДОРОД

Диаграмма состояния Am—H не построена. В работе [1] сообщается о получении гидрида $AmH_{2,7}$ в виде черного рыхлого порошка.

В работе [2] приведены сведения о существовании гидрида AmH_{2+x} со структурой типа CaF_2 (символ Пирсона *cF*12, пр. гр. $Fm\bar{3}m$), давление диссоциации которого при температуре 500—800 °C подчиняется зависимости $P_H = 12{,}19 \div 8812/T$.

Авторы работы [2] предполагают также образование гидрида AmH_3 с гексагональной решеткой, подобной PuH_3.

Максимальная растворимость H в (Am) при температуре 800 °C составляет 10 % (ат.).

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Olson W.M., Mulford R.N.// J.Phys. Chem. 1966. V. 70. N 10. P. 2932—2935.

В.И. Шаповалов

Am—N. АМЕРИЦИЙ—АЗОТ

Диаграмма состояния Am—N не построена.

В работах [1, 2] установлено существование в системе мононитрида AmN со структурой типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром решетки $a = 0{,}4995$ нм. Нитрид получен при взаимодействии N с гидридом Am при температурах 600—700 °C [2].

Литература

1. Benedict U.// J. Less-Common Metals. 1987. V. 128. N 1—2. P. 7—45.
2. Damien D., De Novion C.H.// Bull. Inform. Scie. Tech. Paris. 1976. N 217. P. 67—76.

Т.Я. Великанова

Am—O. АМЕРИЦИЙ—КИСЛОРОД

Диаграмма состояния Am—O не построена.

Am образует с O три оксида: AmO_2, Am_2O_3, AmO [1]. Диоксид AmO_2 получен разложением нитрата или сжиганием оксалата Am на воздухе с последующим нагревом до 500 °C в кислороде под давлением 9,1 МПа [2]. Сесквиоксид Am_2O_3 ($T_{пл}$ ~ 2200 °C [3]) имеет несколько модификаций — A, B, C. Низкотемпературная (< ~800 °C [3]) модификация C получена при температуре 600 °C восстановлением AmO_2 водородом [2]. Модификация B существует в интервале

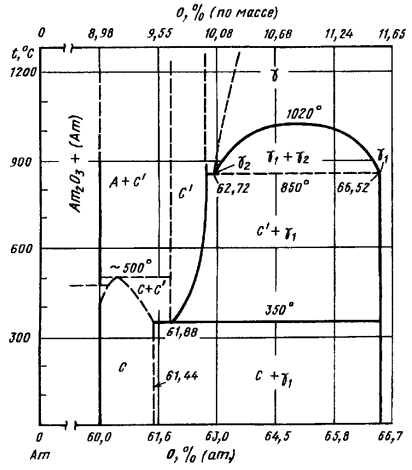


Рис. 134. Am—O

температур ~800—1000 °C [3] (~1000 °C > t > ~460 °C [4]). В работе [4] модификация B обнаружена в образцах Am—O, содержащих 60,2—60,7 % (ат.) O, закаленных от 800 °C и выше. Высокотемпературная модификация A существует при температурах выше ~1000 °C или ~800 °C. В работе [2] модификация A получена при температуре 800 °C восстановлением водородом продуктов распада оксалата Am. Авторы работ [4, 5] полагают, что модификация C переходит непосредственно в модификацию A при температуре 500 °C [5] или ~800 °C [4]. Монооксид AmO может быть получен восстановлением диоксида Am водородом [6]; он обнаружен также в веществе, полученном при 1200 °C восстановлением металлическим La продуктов разложения оксалата на воздухе (при 600 °C) [7].

Фазовые соотношения в сплавах Am—O, содержащих 60—67 % (ат.) O, изучены в работах [4, 5]. Результаты представлены на рис. 134. Различают две изоструктурные формы модификации C, отличающиеся составом — C и C′ [5]. Границы области гомогенности низкотемпературной модификации C (ниже 500 °C [5]) находятся при содержании 60—61,4 % (ат.) O, высокотемпературной C′ (>350 °C) при содержании 61,8—62,7 % (ат.) O. Сплав Am_2O_3 [60 %

(ат.) O], закаленный от 1000 °C, имел только модификацию A. При большем содержании O [до 61,8 % (ат.) O] в сплавах, закаленных от 500—950 °C, наряду с модификациями A и C наблюдались избыточные рентгеновские рефлексы, возможно, принадлежащие модификации B [4]. Дефектный по кислороду диоксид при высоких температурах имеет протяженность области гомогенности от 62,7 до 66,7 % (ат.) O. В интервале температур 850—1020 C наблюдается расслоение твердого раствора (AmO_2) и, как результат этого, — монотектоидная реакция при температуре 850 °C: $Am_{1,68}(\gamma_2) \rightleftharpoons Am_2O_3(C') + AmO_{1,98}(\gamma_1)$. При температуре 350 °C C′-модификация распадается по эвтектоидной реакции $AmO_{1,62}(C') \rightleftharpoons AmO_{1,59}(C) + AmO_{1,98}(\gamma_1)$.

Сведения о кристаллической структуре оксидов Am приведены в табл. 90.

Таблица 90. **Кристаллическая структура соединений системы Am—O**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Am_2O_3(C)	Mn_2O_3	$cI80$, $Ia3$	1,103(1)	—	—	[1, 2]
Am_2O_3(B)*	O_3Sm_2	$mC30$, $C2/m$	1,438	0,352	0,892	[1, 4]
Am_2O_3(A)	La_2O_3	$hP5$, $P\bar{3}m1$	0,3805	—	0,5960	[1]
			0,3817(5)	—	0,5971(1)	[2]
AmO	NaCl	$cF8$, $Fm\bar{3}m$	0,505	—	—	[1, 7]
AmO_2	CaF_2	$cF12$, $Fm\bar{3}m$	0,5383(1)	—	—	[2]
			0,5376	—	—	[1]

*β = 100,4°.

Литература

1. Benedict U.// J. Less-Common Met. 1987. V. 128. N 1—2. P. 7—45.
2. Templeton D.H., Dauben C.H.// J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. N 20. P. 4560—4562.
3. Baybarz R.D.// J. Inorg. Nuckear Chem. 1973. V. 35. P. 4149—4158.
4. Chikalla T.D., Eyring J.// J. Inorg. Nuclear. Chem. 1968. V. 30. P. 133—145.
5. Sari C., Zamorani E.// J. Nucl. Mater. 1970. V. 37. N 3. P. 324—330.
6. Наст Р., Краккай Т.// Успехи химии. 1953. Т. 22. № 5. С. 583—627.
7. McWhan D.B., Wallmann J.C., Cunningham B.B. etal.// J. Inorg. Nuclear Chem. 1960. V. 15. N 1/2. P. 185—187.

Т.Я. Великанова

Am—Pt. АМЕРИЦИЙ—ПЛАТИНА

По аналогии с диаграммой состояния системы Nd—Pt [1] в работе [2] предполагается (рис. 135), что в системе Am—Pt будут образовываться твердые растворы на основе исходных компонентов (Am) и (Pt), а также соединения Am_7Pt_3, Am_3Pt_2, Am_3Pt_4, $AmPt_5$ (по перитектическим реакциям) и соединения AmPt и $AmPt_2$ (плавящиеся конгруэнтно). Область твердых растворов на основе $AmPt_2$ смещена в сторону Pt от стехиометрического состава. Возможны эвтектические реакции с участием (Am) и Am_7Pt_3; Am_3Pt_4 и $AmPt_2$; $AmPt_5$ и (Pt).

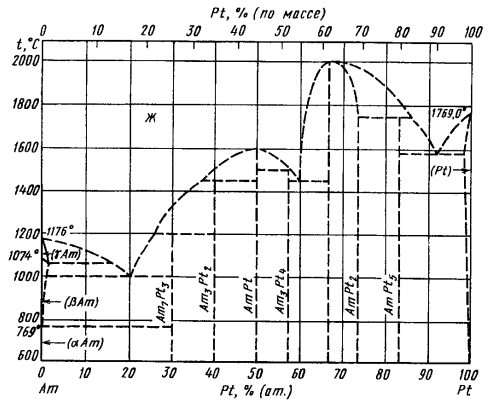


Рис. 135. Am—Pt

Экспериментально установлены соединения $AmPt_2$ и $AmPt_5$. Соединение $AmPt_2$ существует в интервале концентраций ~66,7—74 % (ат.) Am и имеет кубическую структуру типа Cu_2Mg (символ Пирсона $cF24$, пр. гр. $Fd\bar{3}m$) с параметром решетки a = = 0,7615 нм для состава с 67 % (ат.) Am [3] или 0,766 нм [4]. Такое различие в параметрах решетки подтверждает идею существования области гомогенности соединения $AmPt_2$. Соединение $AmPt_5$ [83,3 % (ат.) Am] имеет гексагональную структуру типа $CaCu_5$ (символ Пирсона $hP6$, пр. гр. $P6/mmm$) с параметрами a = 0,9312, c = = 0,4411 нм [5] или a = 0,5307, c = 0,4407 нм [6].

Литература

1. Moffatt W.G. Handbook of Binary Phase Diagrams. New-York: Business Growth Services: General Electric Co., Schenectady, 1976, 1977. V. 1, 2. 658 p.
2. Peterson D.E.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 2. P. 115—116.
3. Erdmann B., Keller C.// J. Solid State Chem. 1973. V. 7. P. 40—48.
4. Lam D.J., Mutchell A.W.// J. Nucl. Mater. 1972. V. 44. P. 279—284.
5. Rebizant J., Benedict U.// J. Less-Common Met. 1978. V. 58. P. 31—33.
6. Радченко В.М., Шушков В.Л., Рябинин М.А. и др.// Радиохимия. 1983. Т. 25. № 5. С. 611—614.

К.Б. Поварова

Am—Pu. АМЕРИЦИЙ—ПЛУТОНИЙ

Исследованию системы Am—Pu посвящена лишь одна работа [1], в которой с помощью методов микроскопического и рентгенографического анализов, а также оптической пирометрии построена диаграмма состояния. В работе использованы Pu чистотой 99,91—99,99 % (по массе) и Am, содержащий 0,15—0,5 % примесей, главным образом La. На рис. 136 приведена диаграмма состояния системы Am—Pu, построенная в работе [M] по данным работы [1] с поправкой на уточненные значения температур плавления исходных компонентов и полиморфных превращений Pu.

При содержании Am менее 4,16 % (ат.) фаза δ не фиксируется даже при быстром охлаждении. Максимальная растворимость Am в (εPu) составляет 8 % (ат.) при температуре 665±15 °C (температура перитектической реакции Ж + δ ⇌ ε). Растворимость Pu в (αAm)

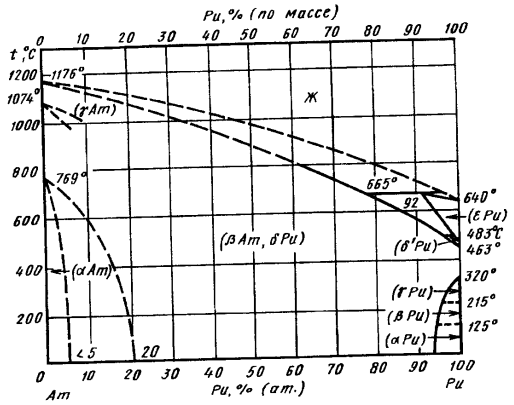


Рис. 136. Am—Pu

составляет менее 5 % (ат.). При возрастании концентрации Am в твердом растворе δ параметр его ГЦК решетки увеличивается от 0,46545(8) нм в сплаве с 4,16 % (ат.) Am до 0,4893(5) нм у чистого Am; при этом наблюдаются положительные отклонения от закона Вегарда.

Литература

1. Ellinger F.H., Johnson K.A., Struebing V.O.// J. Nucl. Mater. 1966. V. 20. N 1. P. 83—86.

Л.С. Гузей

Am—S. АМЕРИЦИЙ—СЕРА

Диаграмма состояния Am—S не построена. В системе установлено существование лишь одного сульфида Am_2S_2 с кубической структурой типа CeS_2 (символ Пирсона *oP*24, пр. гр. $Pnd2_1$) и параметром решетки $a = 0{,}8445$ (3) нм [1, 2]. Соединение может быть получено по реакции [3]: $2AmO_2 + 4H_2S \rightarrow Am_2S_3 + S + 4H_2O$ при 140 °С.

Литература

1. Zachariasen W.N.// Acta Cryctallogr. 1948. V. 1. N 3. P. 265—269.
2. Zachariasen W.N.// Acta Cryatallogr. 1949. V. 2. N 1. P. 57—62.
3. Наст Р., Краккай Т.// Успехи химии. 1953. Т. 22. № 5. С. 583—627.

Л.С. Гузей

As—Au. МЫШЬЯК—ЗОЛОТО

На рис. 137 представлена диаграмма состояния As—Au, построенная путем обобщения литературных данных и с учетом проведенных термодинамических расчетов.

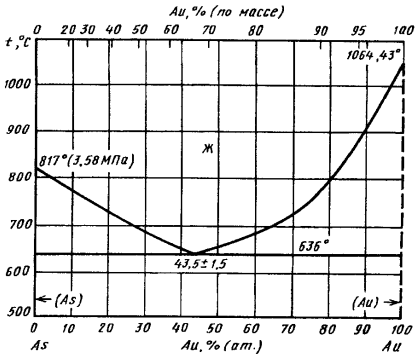


Рис. 137. As—Au

Au образует с As простую диаграмму эвтектического типа. Температура эвтектической реакции равна 636±2 °С, что несколько превышает температуру сублимации As (603 °С) при атмосферном давлении. Эвтектическая точка расположена при содержании 43,5±1,5 % (ат.) [66,9±0,4 % (по массе)] Au [1, 2].

Литература

1. Gather B., Blachnik R.// Z. Metallkunde. 1976. Bd. 67. N 3. S. 168—169.
2. Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 1. P. 56—59.

Т.П. Лобода

As—B. МЫШЬЯК—БОР

Диаграмма состояния системы As—B не установлена. На рис. 138 приведена схема равновесий в системе As—B согласно работе [1]. В системе установлено образование соединений AsB, AsB_6. По данным работ [1, Э, 2] последнее соединение более богато B.

Состав соединения с высоким содержанием B отвечает стехиометрическому составу As_2B_{13} [Э]. Соединение, полученное в виде монокристалла в работе [2], согласно данным химического анализа имеет формулу $As_{1,77}B_{12,23}$ и тригональную структуру типа PB_6 (символ Пирсона *hR*14, пр. гр. $R\bar{3}m$) с параметрами $a = 0{,}6139$ нм, $c = 1{,}1970$ нм [2]. Соединение As_2B_{13} имеет структуру типа B_4C (символ Пирсона *hR*29, пр. гр. $R\bar{3}m$) с параметрами $a = 0{,}6142$ нм, $c = 1{,}1892$ нм [Э], соединение AsB — структуру типа сфалерита (сивол Пирсона *cF*8, пр. гр. $F\bar{4}3m$) с параметром $a = 0{,}4777$ нм [Э]. Твердый раствор As в (B) имеет параметры $a = 1{,}09488$, $c = 2{,}38124$ нм [3].

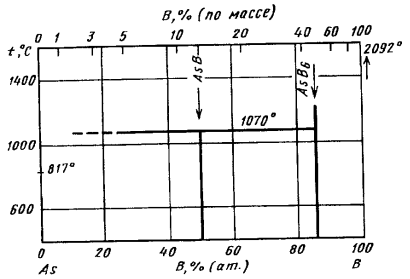


Рис. 138. As—B

Литература

1. Елисеев А.А., Бабицына А.А., Медведева З.С.// Журнал неорганической химии. 1964. Т. 9. № 5. С. 1158—1164.
2. Amberger E.// Acta Crystallogr. B. 1976. V. 32. N 8. P. 972—976.
3. Crespo A.J., Tergenius L.-E., Lundström T.// J. Less-Common Met. 1981. V. 77. N 1. P. 147—150.

Ю.Б. Кузьма

AS—Ba. МЫШЬЯК—БАРИЙ

Диаграмма состояния As—Ba не построена. Известны лишь отдельные химические соединения в этой системе, полученные восстановлением $Ba_3(AsO_4)_2$ углеродом и прямым синтезом из элементов [X]. Соединение As_3Ba плавится при температуре 647 °С.

Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в работах [1, 2] (табл. 91).

Таблица 91. **Кристаллическая структура соединений системы AS—Ba**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$AsBa_2$	La_2Sb	*tI*12, *I*4/*mmm*	0,513	—	1,736	[1]
As_3Ba_5	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,949	—	0,790	[1]
As_3Ba*	—	*mC*16, *C*2/*m*	1,0162	0,776	0,6015	[1, M1]
$As_{14}Ba_3$	—	*mP*34, $P2_1/n$	—	—	—	[2, M1]

*β = 113,55°.

Литература

1. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник/ Под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева. М.: Наука, 1979. 537 с.
2. Bruzzone G., Merlo F.// J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.

Л.Л. Зусман

As—Be. МЫШЬЯК—БЕРИЛЛИЙ

При нагреве Be с As получено соединение неизвестного стехиометрического состава [1]. Согласно работе [2] это соединение имеет формулу As_2Be. Соединение As_2Be разлагается водой с образованием мышьякового водорода. В работе [3] соединение As_2Be получено в результате взаимодействия элементов при температуре 700 °С в твердом состоянии в запаянных трубках. В этой же работе сообщается о соединении As_2Be_3.

Литература

1. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1959. Т. 1. 756 с.
2. Папиров И.И. Структуры и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 367 с.
3. Gerardin R., Aubry J.// J. Solid State Chem. 1976. V. 19. P. 239—244.

Л.В. Молчанова

As—Bi. МЫШЬЯК—ВИСМУТ

Диаграмма состояния As—Bi (рис. 139) приведена в работе [X] по данным работы [1]. Эта система простого эвтектического типа, где температура вырожденной эвтектики на ~1 °С ниже, чем температура плавления Bi. Однако указанная на рисунке предельная раствори-

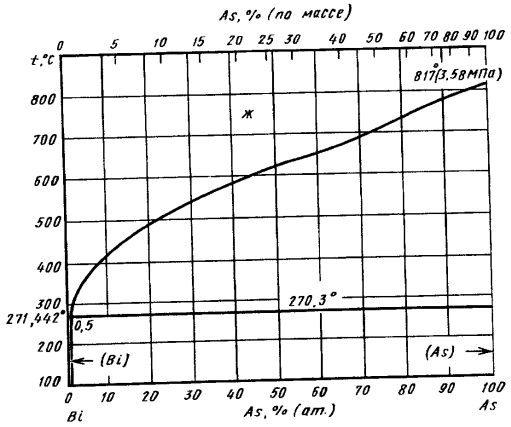


Рис. 139. As—Bi

мость 0,5 % (ат.) [0,18 % (по массе)] As в (Bi) противоречит приводимым там же [X] цифровым данным работы [1], растворимость As в (Bi) уменьшается с ~0,42 (при эвтектической температуре 270,3 °С) до 0,3; 0,24 и ~0,2 % (ат.) при 200, 100 °С и при комнатной температуре [1]. По данным работы [2] максимальная растворимость As в (Bi) достигает 1,0 % (ат.), что, по-видимому, сильно завышено [Ш].

Литература

1. Geach G.A., Jeffrey R.A.// J. Metals. AIME, 1953. V. 5. N 9. P. 1084.
2. Иванов Г.А., Регель А.Р.// Журнал технической физики. 1955. Т. 25. № 1. С. 49—65.

Ю.Б. Кузьма

As—Bk. МЫШЬЯК—БЕРКЛИЙ

Диаграмма состояния As—Bk не построена. В системе установлено существование соединения AsBk с ГЦК структурой типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) [1].

Литература

1. Damien D., Haire R.G., Peterson J.R.// J. Inorg. Nuclear. Chem. 1980. V. 42. N 7. P. 995—998.

Т.В. Добаткина

As—C. МЫШЬЯК—УГЛЕРОД

Диаграмма состояния As—C не изучена.

В кипящем As (возможно, имеется в виду сублимация) "растворяются следы или неизмеримо малые количества C" [X]. В работе [Ш] сообщается о приготовлении химическими методами соединения AsC_3, структура которого неизвестна.

Т.Я. Великанова

As—Ca. МЫШЬЯК—КАЛЬЦИЙ

Диаграмма состояния системы As—Ca не изучена. В системе установлено существование шести химических соединений As_3Ca, As_3Ca_2, AsCa, As_3Ca_5, $AsCa_2$ и As_4Ca [1—3]. Сведения о кристаллической структуре пяти из них приведены в табл. 92. Структура соединения As_4Ca не установлена.

Таблица 92. Кристаллическая структура соединений системы As—Ca

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
As_3Ca*	CaP_3	$aP8$, $P\bar{1}$	0,9019	0,7589	0,5838	[2]
As_3Ca_2	As_3Ca_2	$mP40$, $P2/c$	—	—	—	[3]
AsCa	Na_2O_2	$hP12$, $P\bar{6}2m$	0,7858	—	0,5921	[2]
As_3Ca_5	Mn_5Si_3	$hP16$, $P6_3/mcm$	0,8479	—	0,6844	[2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$AsCa_2$	La_2Sb	$tI12$, $I4/mmm$	—	—	—	[3]

*α = 94,44 °C; β = 112,52°; γ = 89,45°; температура плавления 747 °C.

Литература

1. Iandelli A., Franceschi E.// J. Less-Common Met. 1973. V. 30. N 2. P. 211—214.
2. Bouhofer W., Wittmann M., Schvering H.G.// J. Phys. Chem. Solids. 1981. V. 42. N 8. P. 687—695.
3. Bruzzone G., Merlo F.// J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.

Л.Л. Зусман

As—Cd. МЫШЬЯК—КАДМИЙ

Диаграмма состояния As—Cd (рис. 140) построена в работе [1] на основании критического обзора имеющихся литературных данных. В системе установлено существование твердых растворов (As) и (Cd), а также двух соединений Cd_3As_2 и $CdAs_2$. Соединение As_2Cd_3 плавится конгруэнтно при температуре 721 °C [2, 3] и претерпевает три полиморфных превращения: αCd_3As_2 (НТ) ⇄ $\alpha' Cd_3As_2$ при температуре 225 °C, $\alpha' Cd_3As_2$ ⇄ $\alpha'' Cd_3As_2$ при температре 465 °C и $\alpha'' Cd_3As_2$ ⇄ βCd_3As_2 (ВТ) при температуре 595 °C [4]. $\alpha'' Cd_3As_2$

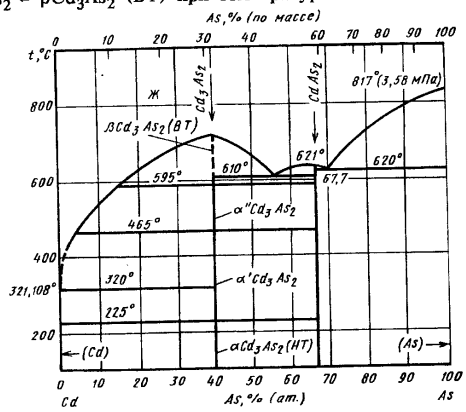


Рис. 140. As—Cd

может быть стабилизирована при комнатной температуре примесями и дефектами решетки [5].

Растворимость Cd в Cd_3As_2 составляет 0,5 % (ат.) при температуре 500 °С и 0,1 % (ат.) при температуре 25 °С. Соединение $CdAs_2$ плавится конгруэнтно при 621 °С [2]. Отрезок кривой ликвидуса, отвечающий кристаллизации фазы $CdAs_2$, наблюдается лишь при введении затравки (маленький кристаллик предварительно приготовленного соединения $CdAs_2$, который вводили в расплав). В этом случае кристаллизуются две эвтектики: $CdAs_2$ + Cd_3As_2 при температуре ~610 °С и содержании ~56 % (ат.) Cd, а также $CdAs_2$ + (As) при 620 °С и 67,7 % (ат.) Cd. При отсутствии затравки образуется метастабильная эвтектика Cd_3As_2 + (As) в сплавах, содержащих более 40 % (ат.) As. Диаграмма состояния As—Cd, приведенная в другой обзорной работе [M1], отличается от приведенной на рис. 140 только указанием области гомогенности для соединения $CdAs_2$ и значением температуры плавления Cd_3As_2 (715 °С).

Сведения о кристаллической структуре соединений, образующихся в системе, многочисленны и противоречивы; наиболее достоверные из них приведены в табл. 93.

Таблица 93. Кристаллическая структура соединений системы As—Cd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
αCd_3As_2 (HT)	αAs_2Cd_3	*tI*160, $I4_1cd$	1,267	2,548	[1, M2]
$\alpha' Cd_3As_2$	—	*tP*160, $P4_2/nbc$	1,2707	2,5634	[6, M2]
$\alpha'' Cd_3As_2$	Zn_3P_2	*tP*40, $P4_2/nmc$	0,896	1,266	[1, M2]
			0,8963	1,2680	[5, M2]
βCd_3As_2	CaF_2	*cF*12, $Fm\bar{3}m$	0,638	—	[6]
$CdAs_2$	As_2Cd	*tI*12, $I4_122$	0,7956	0,4674	[8]

Параметры решеток для модификаций α, α′ и α″ соединения Cd_3As_2 в интервале температур 23—518 °С приведены в работе [1]. Под влиянием высокого давления и температуры имеет место образование ряда модификаций соединения Cd_3As_2; PT диаграмма соединения Cd_3As_2 установлена в работе [7]. При давлении 3 ГПа и температуре 1000 °С образуется модификация Cd_3As_2 со структурой типа La_2O_3 (символ Пирсона *hP5*, пр. гр. $P\bar{3}m1$) и параметрами решетки

a = 0,430, c = 0,6870 нм [9]. При давлении 5,5 ГПа образуется модификация с гексагональной структурой и параметрами a = 0,794, c = 1,282 нм [V-C]. В работе [7] сообщается о соединении CdAs, которое имеет структуру типа CdSb.

Литература

1. Вол А.Е., Каган И.К.// Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1979. Т. 4. 576 с.
2. Жемчужный С.Ф.// Журнал Русского физико-химического общества. 1905. Т. 37. С. 1281.
3. Жемчужный С.Ф.// Журнал Русского физико-химического общества. 1913. Т. 45. С. 1137.
4. Trzebiatowski W., Krolicki F., Zdanavicz W.// Bull. Acad. Polon/ Sci. Tech. 1968. V. 16. P. 343.
5. Pietraszko A., Lukaszwicz K.// Phys. Status Solidi. (a) 1973. V. 18. P. 723.
6. Weglowski S., Lukaszewicz K.// Bull. Acad. Polon. Sci. Tech. 1968. V. 16. N 4. P. 177—182.
7. Clark J.B., Range K.-J.// Z. Naturforsch. B. 1976. Bd. 31. N 2. S. 158—162.
8. Cervinka I., Hruby A.// Acta Crystallogr. 1970. V. B26. N 2. P. 457—458.
9. Katzman H., Donohue T., Libby W.F.// Phys. Rev. Letters. 1968. V. 20. N 3. P. 442—445.

Ю.Б. Кузьма

As—Ce. МЫШЬЯК—ЦЕРИЙ

Диаграмма состояния As—Ce не построена. Результаты различных исследований по изучению соединений системы As—Ce рассмотрены в работе [1]. В этой системе существуют три соединения As_3Ce_4, AsCe и As_2Ce, сведения о кристаллической структуре которых приведены в табл. 94.

Таблица 94. Кристаллическая структура соединений системы As—Ce

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
As_3Ce_4	Анти-P_4Th_3	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,9053	—	—	[1]
AsCe	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,6079(2)	—	—	[2]
As_2Ce*	As_2Nd	*mP*12, $P2_1/c$	0,4165	0,6871	1,051	[2]

*β = 106,7°.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 3. P. 276—277.
2. Ono S., Despault J.G., Valvert L.D., Taylor J.B.// J. Less-Common Met. 1970. V. 22. P. 51—59.

Л.Л. Зусман

As—Cf. МЫШЬЯК—КАЛИФОРНИЙ

В работе [1] сообщается о соединении AsCf, имеющем ГЦК структуру типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$).

Литература

1. Damien D., Haire R.G., Peterson J.R.// Inorg. Nuclear Chemis Letters. 1980. V. 16. P. 537—541.

Т.В. Добаткина

As—Cm. МЫШЬЯК—КЮРИЙ

В системе образуется соединение AsCm с ГЦК структурой типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) [1].

Литература

1. Damien D., Haire R.G., Peterson J.R.// Inorg. Nuclear Chemis Letters. 1980. V. 16. P. 537—541.

Т.В. Добаткина

As—Co. МЫШЬЯК—КОБАЛЬТ

Диаграмма состояния As—Co в области концентраций до 50 % (ат.) As построена в работе [1] на основании данных термического анализа сплавов. В системе установлено образование четырех соединений: Co_5As_2, Co_2As, Co_3As_2 и CoAs, а также существование эвтектики Ж ⇄ (Co) + Co_5As_2 при температуре 918 °C и содержании ~26 % (ат.) As. Кроме того, сообщается о полиморфизме соединения Co_5As_2 при температуре 828 °C и тепловых эффектах при температурах 248—352 °C и содержаниях 13—37 % (ат.) As, природа которых неизвестна. В работе [2] указана температура эвтектического превращения 977 °C и температура полиморфного превращения 866 °C.

Более полные исследования [3—5, Э], проведенные с использованием рентгеновского анализа, позволяют считать, что фаза Co_5As_2 претерпевает не полиморфное превращение, а эвтектоидный распад при температуре 867 °C [5]. Фаза Co_2As имеет две модификации,

причем для полиморфного превращения αCo_2As ⇄ βCo_2As характерен гистерезис: при нагреве в интервале температур 490—520 °C, при охлаждении в интервале температур 402—388 °C. Это в общем согласуется с данными работы [1] и работ [2, 6], в которых сообщается о существовании термических эффектов в сплавах с содержанием As менее 10 % (ат.) при температурах ~620—660 °C (нагрев) и ~520—540 °C (охлаждение). В сплавах, содержащих до 33 % (ат.) Co, эти эффекты могут быть связаны с аллотропическим превращением (εCo) ⇄ (αCo), которое для Co имеет место при температуре 422 °C. Соединение CoAs имеет полиморфное превращение, температура которого ~974 °C [3].

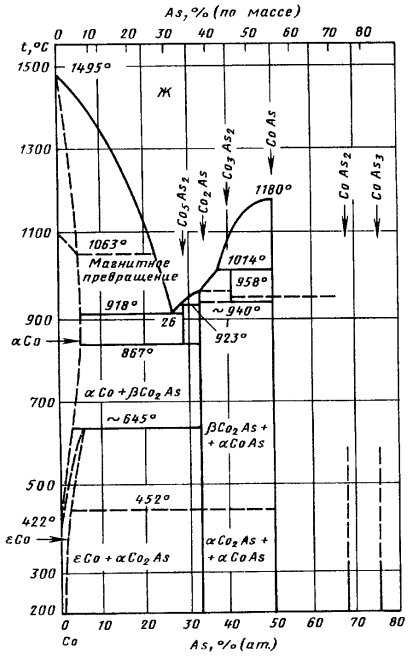


Рис. 141. As—Co

На рис. 141 приведен вариант диаграммы состояния As—Co, учитывающий практически все характерные особенности, отмеченные в работах [X, Э, 5, 7]. Температура полиморфного превращения Co_2As принята равной 452 °C согласно наиболее поздней работе [7]. Соединения Co_5As_2 и Co_3As_2 существуют при температурах не ниже 867 [5] и 940 °C [3], соответственно.

Растворимость As в (Co) не превышает 5,6 % (ат.) [7 % (по массе)] [5], но эти данные, по-видимому, являются завышенными.

Приведенный в работе [M1] вариант диаграммы состояния As—Co, в основном, согласуется с диаграммой состояния, указанной на рисунке, но отличается некоторыми температурами нонвариантных равновесий, которые указаны согласно данным работы [2]. В системе предполагаются также соединения $CoAs_2$ и $CoAs_3$, которые образуются по перитектическим реакциям [M2]. Температура полиморфного превращения для соединения $CoAs_2$ указывается равной 597 °C [M2].

Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в табл. 95.

Таблица 95. **Кристаллическая структура соединений системы As—Co**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Co_5As_2	Pd_5Sb_2	*hP*42, $P6_3cm$	0,6797(1)	—	1,2423	[5]
αCo_2As*	—	—	0,597 0,5990(2)	— —	0,358 0,3581(2)	[3] [7]
βCo_2As	Fe_2P	*hP*9, $P\bar{6}2m$	0,6066(2)**	—	0,3557(1)**	[3]
αCoAs	MnP	*oP*8, *Pnma*	0,5292 0,52857	0,5869 0,58675	0,3458 0,34883	[3] [10]
βCoAs	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	—	—	—	[3]
$\alpha CoAs_2$***	$CoSb_2$	*mP*12, $P2_1/c$	0,5898 0,622	0,5977 —	0,5977 1,001	[П] [4]
$\beta CoAs_2$	FeS_2	*oP*6, *Pnnm*	—	—	—	[M2]
$CoAs_3$	$CoAs_3$	*cI*32, $Im\bar{3}$	0,8206(2) 0,8195(3) 0,82055(3)	— — —	— — —	[4] [8] [9]

*Псевдогексагональная структура.
**При температуре 550 °C.
***Ромбическая сингония, β = 116,4° [П].

Литература

1. Friedrich K.// Metallurgie. 1908. Bd. 5. S. 150—157.
2. Hasimoto W.// Nippon Kinzoku Gakkai Shi. 1937. V. 1. P. 177—190.
3. Heyding R.D., Calvert L.D.// Canad. J. Chem. 1957. V. 35. P. 449—457.
4. Heyding R.D., Calvert L.D.// Canad. J. Chem. 1960. V. 38. P. 313—316.
5. Ellmer M., Lukacevic E., El-Boragy M.// J. Less-Common Met. 1986. V. 118. N 3. P. 327—333.
6. Köster W., Mulfinder W.// Z. Metallkunde. 1938. Bd. 30. S. 308—350.
7. Selte K., Kjekshus A.// Acta Chem. Scand. 1973. V. 27. P. 3195—3206.
8. Mandel N., Donohue J.// Acta Crystallogr. B. 1971. V. 27. P. 2288—2289.
9. Kjekshus A., Rakke T.// Acta Chem. Scand. A. 1974. V. 28. P. 99—103.
10. Lyman P.S., Prewitt C.T.// Acta Crystallogr. B. 1984. V. 40. P. 14—20.

К.Б. Поварова

As—Cr. МЫШЬЯК—ХРОМ

Достоверная диаграмма состояния отсутствует [X, Э]. Рентгеновским анализом образцов, приготовленных спеканием Cr и As чистотой 99,3 и 99,9 % (по массе), соответственно [1], подтверждены обнаруженные ранее [2] арсениды CrAs, Cr_3As_2, Cr_4As_3 и Cr_2As. В работах [3—6] указано на образование новых арсенидов Cr_5As_3, $CrAs_2$, Cr_3As. Существование соединения Cr_2As_3 (68,36 % As), о котором сообщалось в работе [7], не подтверждено. Соединения CrAs, Cr_4As_3, Cr_2As претерпевают полиморфные превращения при температурах ~1000, ~800, 907 °C. Температура плавления Cr_2As равна ~1250 °C [8]. Соединение Cr_3As_2 имеет область гомогенности, которая по данным магнитных исследований составляет 40—42 % (ат.) As [9]. Согласно работе [4] растворимость As в (Cr) равна 3 % (ат.) и 6 % (ат.) при температурах 800, 1100 °C, соответственно.

Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в табл. 96.

Таблица 96. **Кристаллическая структура соединений системы As—Cr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Cr_3As	Cr_3Si	*cP*8, $Pm\bar{3}n$	0,4620	—	—	[4]
Cr_2As (BT)	Fe_2P	*hP*9, $P\bar{6}2m$	0,3620 0,3618(1)	— —	0,6346 0,6350(1)	[2] [9]
Cr_2As (HT)	Cu_2Sb	*tP*6, $P4/nmm$	0,358 0,3595	— —	0,625 0,6344	[1] [4]
Cr_5As_3	βYb_5Sb_3	*oP*32, *Pnma*	0,9266	0,7449	0,6396	[6]
Cr_4As_3 (HT)*	—	*mC*28, *Cm*	1,3168	0,3542	0,9302	[10]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
CrAs (BT)	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,5828**	—	0,6293**	[11]
CrAs (HT)	MnP	*oP*8, *Pnma*	0,348 0,3486 0,3465	0,621 0,6212 0,6205	0,573 0,5741 0,5650	[1] [2] [4]
Cr_3As_2***	—	—	0,705	—	0,905	[1]

*β = 102,19°.
**При температуре 1000 °С.
***Тетрагональная сингония.

Структура Cr_4As_3 (BT) не определена. При давлении 6,5 ГПа и температуре 1000—1200 °С получено соединение $CrAs_2$ со структурой типа Ge_2Os (символ Пирсона *mC*12, пр. гр. *C*2/*m*) и параметрами *a* = = 0,8893 нм, *c* = 0,7389 нм, β = 119,88° [8].

Литература

1. Yuzuri M.J.// J. Phys. Soc. Japan. 1960. V. 15. P. 2007—2012.
2. Nowotny H., Arstad O.// Z. physik. Chemis. 1938. Bd. 38. S. 461—465.
3. Jeitschko W., Donahue P.C.// Acta Crystallogr. 1973. V. 29B. P. 783—789.
4. Hollan L., Lecocq P., Michel A.// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1965. V. 260. N 8. P. 2233—2234.
5. Berger R.// Acta Chem. Scand. A. 1975. V. 29. P. 641—646.
6. Berger R.// Acta Chem. Scand. A. 1976. V. 30. P. 363—368.
7. Dieckmann T., Honf O.// Z. Anorg. All. Chem. 1914. Bd. 86. S. 291—295.
8. Haraldsen H., Nygaard E.// Z. Electrochemie. 1939. Bd. 45. S. 686—688.
9. Venkatraman M., Heumann J.P.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 5. P. 424—430.
10. Baurecht H.E., Boller H., Howotny H.// Monatsh. Chem. 1970. Bd. 101. S. 1696—1703.
11. Sekte K., Kjekshus A.// Acta Chem. Scand. 1973. V. 27. P. 3195—3206.

К.Б. Поварова

As—Cs. МЫШЬЯК—ЦЕЗИЙ

Диаграмма состояния As—Cs не изучена. В избытке расплавленного Cs с последующей отгонкой в вакууме было получено химическое соединение $AsCs_2$, однако идентифицировать его структуру не удалось [1].

Литература

1. Gnutzmann G., Dorn F.W., Klemm W.// Z. anorg. Allgem. Chem. 1961. Bd. 309. N 2. S. 210—225.

Л.Л. Зуеман

As—Cu. МЫШЬЯК—МЕДЬ

Ранние варианты диаграммы состояния системы As—Cu [область 0—50 % (ат.) As] приведены в работах [X, Э]. В основу обобщенной диаграммы состояния (рис. 142), построенной в обзорной работе [1], положены экспериментальные работы [2—10]. В системе образуются твердые растворы на основе компонентов (Cu) и (As) и фазы β, γ и δ. Фаза γ плавится конгруэнтно при 827 °С [4], фаза β образуется

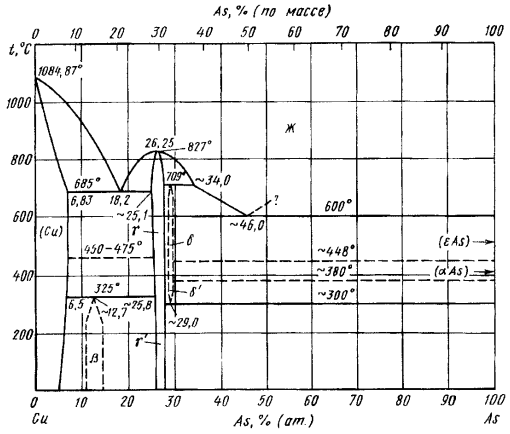


Рис. 142. As—Cu

по перитектоидной реакции при температуре 325 °С [5], а фаза δ — по перитектической реакции при температуре 709 °С [2, 4]. Фазы γ и δ претерпевают полиморфное превращение при температурах 450—475°С [6] и ~380 °С [7], соответственно. Интервал области гомогенной фазы β составляет ~25,4—26,3 % (ат.) As [2], 24,94—26,88 % (ат.) As [5], 25,65—27,35 % (ат.) As [11]; при построении диаграммы приняты значения 25,0—27,8 % (ат.) As, полученные в работе [8] на основании измерения параметра решетки в интервале температур 300—700 °С. Интервал гомогенности фазы γ при температуре полиморфного превращения составляет 25,5—27,3 % (ат.) As [6]. Область гомогенности фазы δ ограничена составами As_2Cu_5—As_8Cu_{19} [7]. Нонвариантные реакции, в которых принимают участие указанные фазы, приведены в табл. 97 согласно обзорной работе [1].

Таблица 97. Нонвариантные реакции в системе As—Cu [1]

Реакция	Содержание As в фазах, % (ат.)	Температура, °C
Ж ⇌ (Cu) + γ	18,2; 6,83; 25,1	685
(Cu) + γ′ ⇌ β	6,5; ~25,8; 12,7	325
Ж + γ′ ⇌ δ	34,0; 27,3; 29,0	709
δ′ ⇌ γ′ + (αAs)	29,0; 27,8; 100	300
Ж ⇌ δ + (As)	46,0; 29,0; 100	600

Участок диаграммы вблизи чистого As приведен в работе [1] с учетом температуры сублимации As (603 °C).

Растворимость As в (Cu) составляет 6,83 % (ат.) при эвтектической температуре 685 °C, ~6,5 % (ат.) при температуре перитектоидного превращения и ~5,1 % (ат.) As при температуре 25 °C [1]. Растворимость Cu в (As) пренебрежимо мала.

Сведения о кристаллической структуре соединений системы As—Cu приведены в табл. 98.

Таблица 98. Кристаллическая структура соединений системы As—Cu

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
β	Mg	*hP*2, $P6_3/mmc$	0,2588(2)	—	0,4225—0,4234	[Э, 8]
γ(BT)	Na_3As	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,417	—	0,732	[6]
γ′(HT)	Cu_3P, Cu_3As	*hP*24, *P*3*c*1	0,7132	—	0,7304	При концентрации 24,92 (ат.) As [5]
			0,7113	—	0,7272	При концентрации 26,87 % (ат.) As [5]
			0,7141	—	0,7310	При концентрации 25,0 % (ат.) As [8]
			0,7121	—	0,7310	При концентрации 27,78 % (ат.) As [8]
δ(BT)	BiF_3	*cF*16 *Fm*3*m*	0,582	—	—	[7]
			0,5811	—	—	При температуре 20 °C [10]
			0,5856	—	—	При температуре 420 °C [10]
δ′(HT)	Cu_5As_2	*oI*28 *Ibam*	0,5977	1,1577	0,5491	[V-C]
			0,5992	0,5504	1,1603	[10]

В литературе имеются данные о кристаллической структуре соединений, существование которых не отображено на диаграмме состояния, названных в обзоре [1] метастабильными. Методом исследования монокристалла установлено, что соединение As_4Cu_3 имеет ромбическую структуру собственного типа (символ Пирсона *oI*28, пр. гр. *Immm*) с параметрами решетки a = 0,3540, b = 1,345, c = 1,377 нм [12]. Соединение As_2Cu обладает структурой типа FeS_2 (марказит) (символ Пирсона *oP*6, пр. гр. *Pnnm*) с параметрами a = 0,4789, b = 0,5790, c = 0,3537 нм [V-C], $AsCu_2$ — тетрагональной структурой типа Cu_2Sb (символ Пирсона *tP*6, пр. гр. *P*4/*nmm*) с параметрами a = 0,3788, c = 0,5942 нм, c/a = 1,57 [8].

Литература

1. Subramahian P.R., Laughlin D.E.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 5. P. 605—617.
2. Friedrich K.// Metallurgie. 1908. V. 5. P. 529—535.
3. Bengogh G.D., Hill B.P.// J. Inst. Met. 1910. V. 3. P. 34—71.
4. Hume-Rothery W., Burns J.// Philos. Mag. 1957. V. 2. P. 1177—1196.
5. Heyding R.D., Despault G.J.G.// Canad. J. Chem. 1960. V. 38. P. 2477—2481.
6. Benda K.V., Juza R.//Z. Anorg. All. Chem. 1969. Bd. 371. S. 172—192.
7. Liebisch W., Schubert K.// J. Less-Common Met. 1971. V. 23. N 2. P. 231—236.
8. Haud J., Priest P.// Mater. Res. Bull. 1972. V. 7. P. 783—792.
9. Угай Я.А., Пшестанчик В.З., Гуков О.Я. и др.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1972. Т. 8. № 10. С. 1734—1736.
10. Juza R., Benda K.V.// Z. Anorg. All. Chem. 1968. Bd. 357. N 4—6. S. 238—246.
11. Ван Бин-Нань, Никольский Г.Ф., Лужная Н.П. и др.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т. 1. № 9. С. 1476—1483.
12. Blendi Ch., Kanje K.J.// Z. Kryst. 1982. Bd. 159. N 1—4. S. 17—19.

Ю.Б. Кузьма

As—Dy. МЫШЬЯК—ДИСПРОЗИЙ

Диаграмма состояния As—Dy не установлена. Соединение AsDy имеет ГЦК структуру типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром решетки a = 0,5803 нм или 0,5780 нм [Э]. В работе [1] сообщается, что соединение AsDy обладает некоторой областью гомогенности: в области, богатой Dy, соединение имеет параметр решетки a = 0,57894 нм, богатой As, — a = 0,57933 нм. Обзор литературных данных о системе As—Dy приведен в работе [2], где предлагается усредненный параметр решетки a = 0,5795(2) нм на основании данных работ 1960—1980 гг.

Литература

1. Taylor J.B., Calvert L.D., Despault J.G., et al.// J. Less-Common Met. 1975. V. 37. N 2. P. 217—221.
2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 3. P. 277—278.

Ю.Б. Кузьма

As—Er. МЫШЬЯК—ЭРБИЙ

Диаграмма состояния As—Er не установлена. Соединение AsEr имеет структуру типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. *Fm*3*m*). Параметр решетки *a* по данным различных исследователей составляет 0,5745 нм или 0,5732 нм [Э]. Для богатого As и богатого Er соединения AsEr параметр решетки *a* одинаков и равен 0,57427 нм [1]. Температура плавления соединения AsEr выше 2500 °С [Ш]. Обзор литературных данных о системе As—Er приведен в работе [2].

Литература

1. Taylor J.B., Calvert L.D., Despault J.G., et al.// J. Less-Common Men. 1974. V. 37. N 2. P. 217—221.
2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 3. P. 278—279.

Ю.Б. Кузьма

As—Eu. МЫШЬЯК—ЕВРОПИЙ

Диаграмма состояния As—Eu в области концентраций 50—100 % (ат.) As построена в работе [1] на основании результатов дифференциального термического и рентгеноструктурного анализов [1]. С учетом данных этой работы и по совокупности литературных данных построена диаграмма состояния в полном интервале концентраций (рис. 143) [2]. В системе установлено 13 соединений. Пять из них образуются перитектически, а именно EuAs (Ж+$Eu_{11}As_{10}$ ⇄ EuAs)

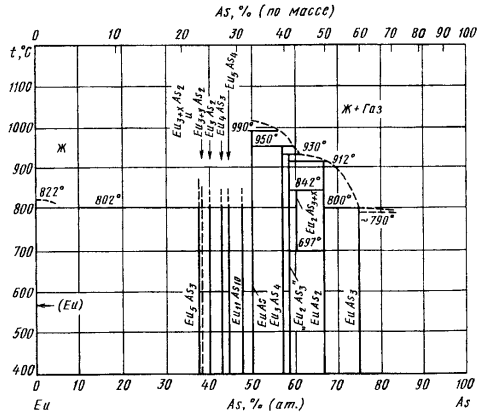


Рис. 143. As—Eu

при температуре 990 °С; Eu_3As_4 (Ж+EuAs ⇄ Eu_3As_4) при 950 °С; Eu_2As_3 (Ж+Eu_3As_4 ⇄ Eu_2As_3) при 930 °С; $EuAs_2$ (Ж+Eu_2As_3 ⇄ $EuAs_2$) при 912 °С; $EuAs_3$ (Ж+$EuAs_2$ ⇄ $EuAs_3$) при 800 °С. Соединение Eu_2As_{3+x} образуется перитектоидно (Eu_2As_3+$EuAs_2$ ⇄ Eu_2As_{3+x}) при температуре 842 °С и при температуре 697 °С эвтектоидно распадается с образованием тех же двух фаз. Данные о характере образования других соединений отсутствуют. Соединения Eu_5As_3, Eu_4As_3 и $EuAs_3$ претерпевают полиморфные превращения, температуры которых не определяли.

Сведения о кристаллической структуре соединений системы As—Eu приведены в табл. 99.

Таблица 99. **Кристаллическая структура соединений системы As—Eu**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Eu_5As_3(НТ)	Mn_5Si_3	*h*P16, $P6_3/mmc$	0,88646(9) 0,88526	0,70811(4) 0,70376	— —	[3] [4]
Eu_5As_3(ВТ)	Ca_5Pb_3	*h*P48, $P6_3mc$	1,5243(1)	0,72509(8)	—	[3]
$Eu_{3+x}As_2$	—	—, $I4_1/acd$	1,6464(5)	2,2246(7)	—	[4]
Eu_3As_2	Ba_3P_2	*c*I20, *I*43*d*	0,9290(1)	—	—	[4]
Eu_4As_3(НТ)*1	—	*h*R28, *R*3	0,9176(1)	—	—	[5]
Eu_4As_3(ВТ)	Анти-Th_3P_4	*c*I28, *I*43*d*	0,9214			[6]
Eu_5As_4	Eu_5As_4	*o*C36, *Cmca*	1,5804	0,8021	0,8058	[7]
$Eu_{11}As_{10}$	$Ho_{11}Ge_{10}$	*o*I84, *Immm*	1,1255	1,1715	1,7396	[4]
EuAs	Na_2O_2	*h*P12, *P*62*m*	0,8154(2)	—	0,6136	[8]
Eu_3As_4	Eu_3As_4	*o*F56, *Fdd*2	1,4641(1)	1,7636(3)	0,5886(2)	[9]
Eu_2As_3*2	—	—	1,41058	0,55995	1,23250	[2]
$EuAs_3$(НТ)*3	—	—	0,5911	0,5626	0,6450	[10]
$EuAs_3$(ВТ)*4	BaP_3	*m*C16, *C*2/*m*	0,9500 0,9471	0,7591 0,7598	0,5789 0,5778	[3] [11]

*1 β = 90,86°.
*2 Моноклинная сингония, В = 90,74°.
*3 Триклинная сингония, α = 120,7°, β = 92,30°, γ = 104,6°
*4 β = 112,62° [3]; β = 112,53° [11].

Структуры соединений $Eu_{3+y}As_2$ [37,5—40) (ат.) As] и Eu_2As_{3+x} не установлены.

Литература

1. Ono S., Nui F.L., Despault J.G., et al.// J/ Less-Common Met. 1971. V. 25. № 3. P. 287—294.
2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 3. P. 279—283.
3. Wang Y., Calvert L.D., Gabe E.J., et al.// Acta Crystallogr. B. 1978. V. 34. N 11. P. 2281—2284.
4. Taylor J.B., Calvert L.D., Utsomija R., et al.// J. Less-Common Met. 1978. V. 57. N 1. P. 39—46.
5. Hulliger F.// Mater. Res. Bull. 1979. V. 14. N 1. P. 33—36.
6. Wang Y., Calvert L.D., Taylor J.B.// Acta Crystallogr. B. 1980. V. 36. N 1. P. 221—222.
7. Wang Y., Gabe E.J., Calvert L.D., et al.// Acta Crystallogr. B. 1978. V 34. N 10. P. 1962—1965.
8. Wang Y., Gabe E.J., Calvert L.D., et al.// Acta Crystallogr. B. 1977. V. 33. N 1. P. 131—133.
9. Wang Y., Calvert L.D., Smart M.L., et al.// Acta Crystallogr. B. 1979. V. 35. N 11. P. 2186—2188.
10. Brice J.-F., Courtois A.// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1976. V. 283. N 11. P. 479—481.
11. Bauhofer W., Wittman M., Schnering H.G.// J. Phys. Chem. Solids. 1981. V. 42. N 5. P. 687—695.

Ю.Б. Кузьма

As—Fe. МЫШЬЯК—ЖЕЛЕЗО

Диаграмма состояния As—Fe, построенная в работе [1] по обобщенным данным [2—6], приведена на рис. 144. В системе установлено четыре промежуточных соединения: $AsFe_2$, As_2Fe_3, AsFe, As_2Fe. Соединение As_2Fe_3 образуется по перитектической реакции при

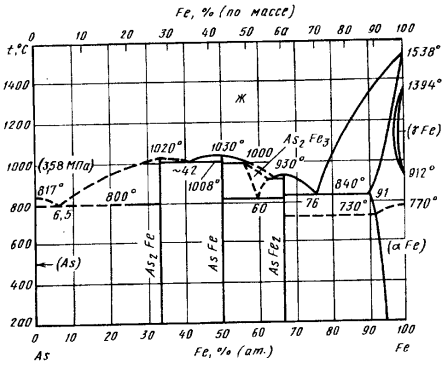


Рис. 144. As—Fe

температуре 1002 °С, имеет область гомогенности и при температуре 824 °С распадается по эвтектоидной реакции $As_2Fe_3 \rightleftharpoons AsFe_2 + AsFe$. Другие соединения практически не имеют областей гомогенности и плавятся конгруэнтно: $AsFe_2$ при 930 °С; AsFe при 1030 °С и As_2Fe при 1016 °С.

В системе As—Fe установлено существование следующих эвтектических равновесий: Ж $\rightleftharpoons$ (αFe) + $AsFe_2$ при температуре 840 °С; Ж $\rightleftharpoons$ $AsFe_2$ + As_2Fe_3 при 922 °С; Ж $\rightleftharpoons$ AsFe + As_2Fe при 1008 °С и, по-видимому, Ж $\rightleftharpoons$ As_2Fe + As при 800 °С.

Растворимость As в (αFe) и (γFe) определена в работах [3, 4]. При температуре 1150 °С предельное содержание As в (γFe) составляет 1,75 % (ат.). Двухфазная область (α) + (γ) распространяется до 2,4 % (ат.) As при этой же температуре. Предельное содержание As в (αFe) при температуре эвтектики составляет 9,5 % (ат.), снижаясь до ~5 % (ат.) при комнатной температуре [7]. При этом концентрационная зависимость параметра ОЦК решетки (αFe) имеет следующий вид: $a = 0{,}28606 + 23\times10^{-5}\ C_{As}$. Зависимость параметра решетки (γFe) от содержания в ней As: $a = 0{,}28609 + 17\times10^{-5}\ C_{As}$ (C_{As} — концентрация As, % (ат.)) [8].

Сведения о кристаллической структуре соединений системы As—Fe приведены в табл. 100.

Таблица 100. **Кристаллическая структура соединений системы As—Fe**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$AsFe_2$	Cu_2Sb	*tP*6, *P*4/*nmm*	0,3627(2)	—	0,5981(4)	[8]
AsFe	MnP	*oP*8, *Pnma*	0,6016 0,3372(2)	0,5428 0,6023(2)	0,3366 0,5432(2)	[8]
As_2Fe	FeS_2	*oP*6, *Pnnm*	0,520 0,286 0,288	0,592 0,526 0,5300	0,287 0,593 0,5982	[5] [9] [10]

В работе [6] определена температура магнитного превращения сплавов Fe, которая показана штриховой линией на диаграмме состояния.

Литература

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ./ Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. Friedrich K.// Metallurgie. 1907. V. 4. P. 129—136.
3. Свечников В.Н., Шурин А.К.// Доклады АН УССР. 1957. № 1. С. 27—33.
4. Clark Z.A.// Econ. Geolo. 1960. V. 55. P. 1345—1381.
5. Sawamura H., Mori T.// Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ. 1952. V. 16. P. 182—184.

6. Bozic B.// Bull. Acad. Serbe Sci. Arts. 1979. V. 63. N 14. P. 1—16.
7. Сандлер Н.И., Левиков Е.А., Коткис М.А.// Физика металлов и металловедение. 1955. Т. 1. С. 523—526.
8. Heyding R.D., Calvert L.D.// Canad. J. Chem. 1957. V. 35. N 5. P. 449—452.
9. Buerger M.J.// Z. Krist. A. 1932. Bd. 82. S. 165—167.
10. Heyding R.D., Calvert L.D.// Canad. J. Chem. 1960. V. 38. P. 313—316.

П.Б. Будберг

As—Ga. МЫШЬЯК—ГАЛЛИЙ

На рис. 145 приведена диаграмма состояния As—Ga [M2], которая построена по данным работы [1] в области концентраций от 19 до 86 % (ат.) As и данным работы [2] в области концентраций от 0,0 до 10 % (ат.) As. Исследование проведено методом термического анализа. В системе образуется одно соединение GaAs, которое плавится конгруэнтно при 1238 °С и участвует в двух эвтектических превращениях при температурах 29,7741 и 810 °С, соответственно.

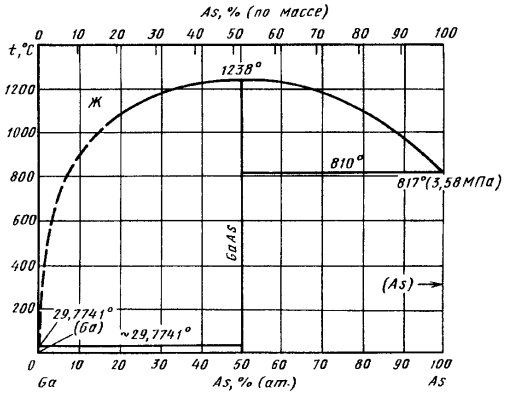


Рис. 145. As—Ga

Соединение GaAs имеет ГЦК решетку типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром a = 0,56534 нм [3], a = = 0,56525 нм [4]. В работе [Ш] сообщается об области гомогенности соединения GaAs, которая простирается от 49,935 до 50,015 % (ат.) Ga; параметр решетки, соответственно, изменяется от 0,565218 (со стороны As) до 0,565352 нм (со стороны Ga).

Литература
1. Köster W., Thoma B.// Z. Metallkunde. 1955. Bd. 46. N 4. S. 291—293.
2. Hall R.N.// J. Electrochem. Soc. 1963. V. 110. P. 385—388.
3. Giesecke G., Pfister H.// Acta Crystallogr. 1958. V. 11. P. 369—371.
4. Wang C.C., Spinar L.H.// J. Phys. Chem. Solids. 1963. V. 24. P. 953—955.

Н.И. Никитина

As—Gd. МЫШЬЯК—ГАДОЛИНИЙ

Диаграмма состояния системы не установлена. Соединение AsGd плавится при температуре выше 2500 °С [Ш]. Оно имеет ГЦК структуру типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром решетки по данным разных исследований a = 0,5854 нм или a = = 0,5862 нм [Э]. По-видимому, соединение обладает некоторым интервалом гомогенности, так как для богатого As сплава a = = 0,58659 ± 1 нм, а для богатого Gd сплава a = 0,58603 ± 4 нм; для монокристаллов, полученных газотранспортным методом, a = = 0,58658 ± 2 нм [1]. Обзор литературных данных о системе As—Gd приведен в работе [2].

Литература
1. Taylor J.B., Calvert L.D., Despault J.G., et al.// J.Less-Common Met. 1974. V. 37. N 2. P. 217—221.
2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 4. P. 340—341.

Ю.Б. Кузьма

As—Ge. МЫШЬЯК—ГЕРМАНИЙ

Результаты ранних исследований обобщены в работах [Ш, Э], где сообщается о двух соединениях GeAs и $GeAs_2$ и характере их взаимодействия. Наиболее подробно система As—Ge была изучена в работах [1, 2], где построены P—T—X-диаграммы в области концентраций 43—80 % (ат.) As при давлении ~4 МПа. На рис. 146 приведена диаграмма состояния As—Ge [3], которая построена для давления ~4 МПа по данным работ [1, 2, 4—7]. Соединения GeAs и $GeAs_2$ плавятся конгруэнтно при 762 и 756 °С, соответственно [1]. В системе имеют место три эвтектических превращения:

Ж ⇄ (Ge) + GeAs при 754 °С и ~40 % (ат.) As;
Ж ⇄ GeAs + $GeAs_2$ при 750 °С и ~60 % (ат.) As;
Ж ⇄ $GeAs_2$ + (As) при 749 °С и ~62 % (ат.) As.

Температуры ликвидуса и солидуса как со стороны As, так и со стороны Ge, полученные в работах [1, 4, 5], хорошо согласуются между собой; в средней части результаты работ [1, 5] предпочтительнее [4].

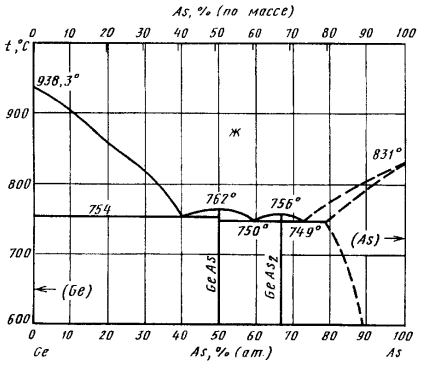


Рис. 146. As—Ge ($p \approx 4$ МПа)

Растворимость As в (Ge) при температуре 800 °C составляет не более 0,18 % (ат.) [5] или 0,11 % (ат.) [8]. Растворимость Ge в (As) при эвтектической температуре равна 21,1 ± 0,2 % (ат.) [1] и уменьшается до 17,2; 14,3 и 13,9 % (ат.) при температурах 730, 720 и 680 °C, соответственно.

При высоком давлении соединение GeAs имеет тетрагональную структуру собственного типа (символ Пирсона *tI*4, пр. гр. *I*4*mn*) с параметрами решетки a = 0,3712, c = 0,5832 нм [7]. При низкой температуре структура соединения GeAs типа SiAs (пр. гр. *C*2/*m*) с параметрами a = 1,5517; b = 0,3775; β = 101,03° [9]. Область гомогенности соединения GeAs расположена от 49,55 до 49,98 % (ат.) As [2].

Соединение $GeAs_2$ имеет ромбическую структуру собственного типа (символ Пирсона *oP*24, пр. гр. *Pbam*) с параметрами a = = 1,476(3), b = 1,016(3), c = 0,3728(8) нм [10]. Область гомогенности для соединения $GeAs_2$ не превышает 0,02 % (ат.) [2].

Литература

1. Угай Я.А., Гладышев Н.Ф., Гончаров Е.Г.// Изв. АН СССР. Неорганическая химия. 1978. Т. 23. С. 589—591.
2. Угай Я.А., Попов А.Е., Гончаров Е.Г. и др.// Журнал неорганической химии. 1982. Т. 27. № 7. С. 1783—1787.
3. Olesinski R.W., Abbaschian G.J.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 3. N 3. P. 250—254.
4. Stör H., Klemm W.// Z. Anorg. All. Chem. 1940. Bd. 244. S. 295—223.
5. Thurmond C.D., Kowalchik M.// Bell. System. Techn. J. 1960. V. 39. P. 169—204.
6. Trumbure F.A., Luke C.L., Spizer W.G., Logan R.A.// J. Electrochem. Soc. 1962. V. 109. P. 734—738.

7. Donohue P.C., Young H.S.// J. Solid State Chem. 1970. V. 1. N 1. P. 143—149.
8. Шейхет Э.Г., Шкот В.Я.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. № 11. С. 1967—1971.
9. Metzen B.F., Hillel R., Michaelides A., et al.// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1981. V. 293. N 5. P. 965—967.
10. Bryden J.H.// Acta Crystallogr. 1962. V. 15. N 2. P. 167—171.

Ю.Б. Кузьма

As—H. МЫШЬЯК—ВОДОРОД

В системе As—H образуется несколько соединений: As_2H_2, As_2H_4, AsH_3 [1]. Температура плавления AsH_3 (арсин) составляет — 117,28 °C при атмосферном давлении, а температура кипения равна — 63,68 °C [2]. Соединения As_2H_4 и As_2H_2 являются аморфными. При нагреве соединение As_2H_4 разлагается на As, AsH_3 и H_2 [3], а соединение As_2H_2 — на As, H, H_2 [4]. Соединение AsH_3 имеет кубическую структуру с параметром a = 640 нм [5].

Литература

1. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физмат — гиз, 1959. Т 1. 756 с.
2. Scherman R.H., Gianque F.W.// J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 2154—2161.
3. Brink C., Dallinga G., Nivard R.J.F.// Rec. Trav. Chim. 1949. V. 68. P. 234—236.
4. Weens E.J., Druce J.G.F.// Chem. News. J. Ind. Sci. 1924. V. 129. P. 31.
5. Natta G., Casazza E.// Gazz. Chim. Ital. 1930. V. 60. P. 851—859.

В.И. Шаповалов, К.Б. Поварова

As—Hf. МЫШЬЯК—ГАФНИЙ

В системе образуется шесть соединений, сведения о которых приведены в табл. 101. Соединения AsHf и As_2Hf получены при непосредственном взаимодействии чистых компонентов в эвакуированных ампулах при температуре около 1000 °C. При дальнейшем расплавлении продуктов реакции в дуговой печи получены литые образцы, рентгеновский анализ которых показал присутствие в них соединений As_2Hf_3, As_3Hf_5. Соединение AsHf возможно имеет область гомогенности [2].

Таблица 101. Кристаллическая структура соединений системы As—Hf

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
As_2Hf	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,674	0,8903	0,365	[1]
			0,67739	0,36763	0,89382	[1]
AsHf	TiAs	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,3750	—	1,2630	[1]
			0,37681	—	1,27034	[2]
As_2Hf_3	Sb_2S_3	*oP*20, *Pnma*	1,04362	0,36521	1,01465	[2]
$As_3Hf_5^*$	—	—	2,73884	0,36114	1,23049	[2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$AsHf_2$	Ta_2P	oP36, Pnnm	1,53606	1,24892	0,36498	[2]
$AsHf_3$**	—	—	1,53898	1,53795	1,53330	[3]

*Ромбическая сингония.
**Моноклинная сингония, β= 90,21°.

Литература

1. Leitschko W., Nowotny H.// Monatch. Chem. 1962. Bd. 93. N 6. S. 1284—1287.
2. Rundqvist S., Carlsson B.// Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. N 7. P. 2395—2396.
3. Willerström J.O., Carlsson B., Rundqvist S.// J. Solid State Chem. 1980. V. 31. N 2. P. 227—232.

Т.В. Добаткина

As—Hg. МЫШЬЯК—РТУТЬ

Диаграмма состояния As—Hg не построена.

Согласно данным работы [X] As нерастворим в (Hg) даже при температуре кипения Hg. Однако в работе [1], опубликованной позднее, сообщается о существовании твердого раствора As в (Hg); твердый раствор состава $AsHg_{99}$ имеет параметры решетки a = = 0,454 нм, c = 0,774 нм. Химическим путем получено соединение As_2Hg_3 [X].

Литература

1. Puželj M., Ban Z.// J. Less-Common Met. 1974. V. 37. N 2. P. 213—216.

Ю.Б. Кузьма

As—Ho. МЫШЬЯК—ГОЛЬМИЙ

В системе установлено существование единственного соединения AsHo, которое имеет ГЦК структуру типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $Fm3m$). Параметр решетки a соединения по данным различных исследователей составляет 0,5771 или 0,5759 нм [Э], 0,5769 нм [Ш]. Последнее значение получено при исследовании монокристалла. Обзор литературных данных о системе As—Ho приведен в работе [1].

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 4. P. 341—342.

Ю.Б. Кузьма

As—In. МЫШЬЯК—ИНДИЙ

Диаграмма состояния As—In представлена на рис. 147 по данным, обобщенным в работе [1]. Единственное соединение InAs плавится конгруэнтно при 942 °С [2]. В работах [3—5] температура плавления

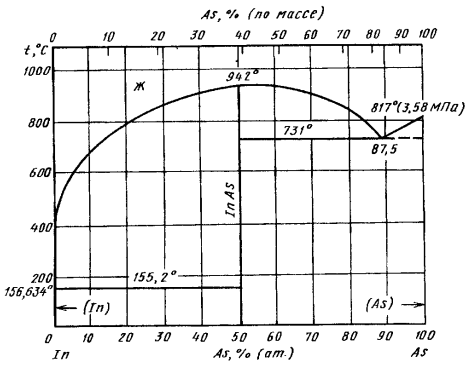


Рис. 147. As—In

InAs определена от 936 до 944 °С. Между (In) и InAs образуется эвтектика при температуре 155,2 °С и содержании 0,031 % (ат.) [0,02 % (по массе)] As [2]. Теоретический расчет кривой ликвидуса системы приведен в работе [6]. Для сплавов, богатых In, на основании изучения растворимости InAs в расплаве In при температурах 375—800 °С построена линия ликвидуса [7—9]. Растворимость In в (As) пренебрежимо мала. Растворимость As в (In) не превышает 0,031 % (ат.) [2]. Соединение InAs обладает структурой типа ZnS (сфалерита) (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $F\bar{4}3m$) с параметром a = 0,60584 нм или a = 0,605638 нм; при повышенных давлениях существует модификация с ГЦК структурой типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром a = 0,5514 нм [10].

Литература

1. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976. Т.3. 815 с.
2. Liu T.S., Peretti E.A.// Trans. ASM. 1953. V. 45. P. 677.
3. Уфимцев В.Б., Вигдорович В.Н., Крестовников А.Н.,// Изв. вузов. Цветная металлургия. 1967. № 6. С. 91.
4. Stuckes A.D., Chasmar R.P.// J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. P. 469.
5. Roser E.// Metall. 1969. V. 23. P. 564.
6. Kikuchi R.// Physica. C. 1981. V. 103. P. 41—56.
7. Leonhardt A., Kühn G.// J. Less-Common Met. 1974. V. 37. N 2. P. 310—312.
8. Knobloch G., Goffschalch V.// Cryst. Res. Technol. 1985. V. 20. N 9. P. 1205—1209.
9. Winter J.C., Pollach M.A.// J.Appl. Phys. 1986. V. 59. N 10. P. 3593—3595.
10. Jamieson J.C.// Science. 1963. V. 139. P. 845.

Ю.Б. Кузьма

As—Ir. МЫШЬЯК—ИРИДИЙ

В системе As—Ir установлено существование соединений AsIr, As_2Ir и As_3Ir; в области составов As_2Ir—As_3Ir предполагается существование еще одного соединения. Соединение As_3Ir распадается при нагреве до 1000—1200 °C [X, Ш, 1, 2].

Соединение As_2Ir обладает моноклинной структурой (пр. гр. $P2_1/c$) с параметрами решетки a = 0,6060(5), b = 0,6071(2), c = = 0,6158(5) нм, β = 113,3° [2] или a = 0,606, b = 0,607, c = 0,616 нм, β = 113,2 [3]. Арсенид As_3Ir имеет структуру типа $CoAs_3$ (символ Пирсона $cI32$, пр. гр. $Im\bar{3}$) с параметром решетки a = 0,8467 нм или a = 0,84695 нм [1, 3].

Литература

1. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976. Т. 3. 815 с.
2. Quesnel J.C., Heyding R.D.// Canad. J. Chem. 1962. V. 40. P. 814—818.
3. Hullinger F.// Physics Letters. 1963. V. 4. P. 282—283.

Ю.Б. Кузьма

As—K. МЫШЬЯК—КАЛИЙ

Диаграмма состояния As—K (рис. 148) построена в работе [1]. Сплавы K с As получены из компонентов в откачанных пирексовых ампулах. Исследование проведено методом термического анализа.

K и As образуют четыре соединения: K_3As, K_5As_4, KAs и KAs_2.

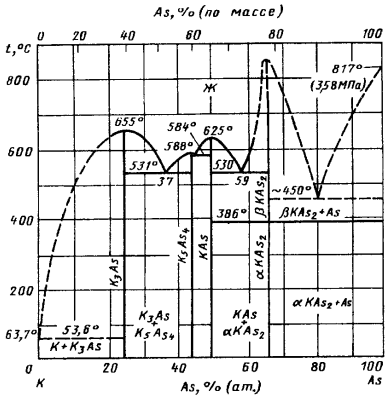


Рис. 148. As—K

Соединения K_3As, K_5As_4, KAs плавятся конгруэнтно при температурах 655, 588, 625 °C, соответственно. Предполагается, что соединение KAs_2 также плавится конгруэнтно при температуре выше 760 °C. Соединение KAs_2 имеет полиморфное превращение при температуре 386 °C. Указанные соединения участвуют в эвтектических превращениях при температурах 531, 584 и 530 °C. Возможно существование эвтектики между KAs_2 и (As) при ~450 °C и вырожденной эвтектики между (K) и K_3As при температуре 63,6 °C.

Известна кристаллическая структура лишь двух соединений KAs и K_3As. Эквиатомное соединение KAs изоморфно NaP (символ Пирсона $oP16$, пр. гр. $P2_12_12_1$), параметры его кристаллической решетки a = 0,6676 нм, b = 0,6426 нм, c = 1,1584 нм [2]. Соединение K_3As изоморфно Na_3As (символ Пирсона $hP8$, пр. гр. $P6_3/mmc$, a = = 0,5782 нм, c = 1,0222 нм) [3].

Литература

1. Dorn F.W., Klemm W., Lohmeyer S.// Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 309. N 2. S. 204—210.
2. Hönle W., Schnering H.G.// Acta Cryctallogr. A. 1978. V. 34. N 1. P. 152—160.
3. Braver G., Zintl E.// Z. Phys. Chem. 1937. Bd. 37. N 3. S. 323—328.

Л.Л. Зусман

As—La. МЫШЬЯК—ЛАНТАН

Диаграмма состояния системы As—La не изучена.

Сплавы As с La получали в результате длительного отжига твердого La в парах As при температурах 600—700 °C в кварцевых ампулах [1], либо синтезом из компонентов в молибденовых или танталовых тиглях в вакууме, используя высокочистый As и La чистотой 99,9 % (по массе) [2, 3].

В системе установлено существование трех химических соединений: As_3La_4, AsLa и As_2La.

Соединение As_3La_4 имеет кубическую структуру типа анти-Th_3P_4 (символ Пирсона $cI28$, пр. гр. $I\bar{4}3d$) с параметром решетки a = = 9203 ± 3 нм [4].

Соединение AsLa кристаллизуется в структуру типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, a = 0,6153 ± 5 нм) [3].

Соединение As_2La существует в двух модификациях. Низкотемпературная модификация αAs_2La (до 750 °C) имеет моноклинную структуру типа $NaAs_2$ (символ Пирсона $mP12$, пр. гр. $P2_1/c$) с параметрами a = 0,4212 нм, b = 0,6953 нм, c = 1,065 нм, β = 106,6°. Высокотемпературная (выше 750 °C) модификация βAs_2La имеет моноклинную структуру собственного типа (символ Пирсона $mC48$, пр. гр. $B2/b$) с параметрами a = 1,2891 нм, b = 1,4450 нм, c = = 0,9140 нм, β = 135,16° [5].

Литература

1. Taylor J.B., Calvert L.D., Despault J.G., et al// J. Less-Common Met. 1974. V. 37. P. 217—226.
2. Aeby A., Hulliger F., Natterer B.// Solid State Commun. 1973. V. 13. P. 1365—1376.
3. Hulliger F., Ott H.R.// J. Less-Common Met. 1977. V. 55. P. 103—109.
4. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. Amsterdam, New-York, Oxford, Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161; Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 4. P. 342—344.
5. Ono S., Despault J.G., Calvert L.D., Taylor J.B.// J. Less-Common Met. 1970. V. 22. P. 51—62.

Л.Л. Зусман

As—Li. МЫШЬЯК—ЛИТИЙ

Диаграмма состояния сплавов системы As—Li не изучена.

Сплавы As с Li получали из компонентов в среде инертного газа в тиглях из Ta [1]. Установлена кристаллическая структура отдельных химических соединений, образующихся в этой системе.

Соединение $AsLi_3$ [78,25 % (по массе) As] имеет структуру типа Na_3As (символ Пирсона *hP*8, пр. гр. $P6_3/mmc$, a = 0,4396 нм, c = = 0,7826 нм) [2]. При повторном определении параметров гексагональной решетки фазы $AsLi_3$ установлено, что они имеют следующие значения: a = 0,4377 нм, c = 0,78011 нм [3]. Температура плавления составляет 1000 °C [3].

Соединение AsLi плавится при температуре 550 °C [3], его структура изоморфна со структурой LiBi [1], имеет моноклинную решетку с параметрами a = 0,579 нм, b = 0,524 нм, c = 1,070 нм, β = = 117,4° [4].

Литература

1. Müller W.// Z. Naturforsch. B. 1977. Bd. 32. N 3. S. 357—359.
2. Brauer G., Zintl E.// Z. Physik. Chemie. 1937. Bd. 37. S. 323—352.
3. Tate R.E., Schonfeld F.W.// Trans. AIME. 1959. V. 215. N 2. P. 296—298.
4. Cromer D.T.// Acta Crystallogr. 1959. V. 12. N 1. P. 36—41.

Л.Л. Зусман

As—Lu. МЫШЬЯК—ЛЮТЕЦИЙ

Диаграмма состояния системы As—Lu не построена. В системе образуется соединение AsLu, которое имеет ГЦК структуру типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Параметр решетки a соединения AsLu меняется от 0,56761(2) до 0,56804(2) нм, так как соединение имеет область гомогенности [1]. Обзор литературных данных о системе As—Lu приведен в работе [2].

Литература

1. Taylor J.B., Calvert L.D., Despault J.G/. et al.// J. Less-Common Met. 1974. V. 37. N 2. P. 217—221.
2. Gschneidner, Jr, K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 4. P. 344—345.

Ю.Б. Кузьма

As—Mg. МЫШЬЯК—МАГНИЙ

В сплавах системы As—Mg установлено существование двух соединений Mg_3As_2 и $MgAs_4$. Соединение Mg_3As_2, синтезированное из Mg чистотой 99,99 % (по массе) Mg и As чистотой 99,9995 % (по массе) As, плавится при температуре выше 1200 °C и претерпевает полиморфное превращение, температура которого находится между 1000 и 1100 °C [1]. Соединение $MgAs_4$ имеет склонность к диссоциации при повышенных температурах. При создании избыточного давления паров As, равного 0,5 МПа, оно устойчиво до температуры плавления 792 °C [2].

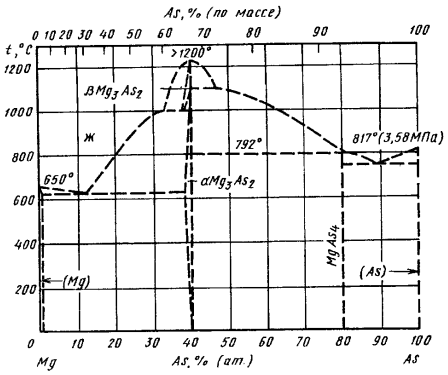


Рис. 149. As—Mg

На рис. 149 приведена схема диаграммы состояния As—Mg при давлении ~4 МПа. Диаграмма состояния построена в работе [3] с учетом известных данных о соединениях, образующихся в системе As—Mg, и на основании предположения о существовании эвтектик (Mg) + αMg_3As_2 и (As) + $MgAs_4$ по аналогии с системами Mg—Bi и Mg—Sb. Растворимость As в (Mg) очень мала [4].

Сведения о кристаллической структуре соединений системы As—Mg приведены в табл. 102.

Таблица 102. Кристаллическая структура соединений системы As—Mg

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
αMg_3As_2	Mn_2O_2	*cI*8, *Ia*3	1,2355 1,233	— —	— —	[1] [5]
βMg_3As_2	La_2O_3	*hP*5, *P*3*m*1	0,4264	—	0,6738	[1]
$MgAs_4$	$MgAs_4$	*tP*20, $P4_12_12$	0,5385	0,5385	1,5798	[6]

Литература

1. Juza R., Kroebel R.// Z. Anorg. All. Chem. 1964. Bd. 331. S. 187—189.
2. Pigon K.// Helv. Chim. Acta. 1961. V. 44. N 1. P. 30—34.
3. Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 5. P. 432—434.
4. Busk R.S.// Trans. AIME. 1950. V. 188. P. 1460—1464.
5. Zintl E., Husemann E.// Z. physik. Chemie. 1933. Bd. B21. S. 138—155.
6. Gerardin R., Aubry J., Courtois A., Protas J.// Acta Crystallogr. B. 1977. V. 33. N 7. P. 2091—2094.

Т.В. Добаткина

As—Mn. МЫШЬЯК—МАРГАНЕЦ

Первый вариант диаграммы состояния дан в работе [1], второй, более полный, в работах [2, 3]. В основу обобщенной фазовой диаграммы As—Mn (рис. 150), приведенной в работе [4], положены работы [Э, 1, 3, 5—9]. Система исследована в области концентраций до 50 % (ат.) As.

В системе As—Mn образуется пять соединений AsMn, As_3Mn_4, As_2Mn_3, $AsMn_2$ и $AsMn_3$. Соединения AsMn и $AsMn_2$ плавятся конгруэнтно при температурах 935 и 1029 °C, соответственно. Соединение As_2Mn_3 образуется по перитектической реакции при температуре 880 °C, а соединение As_3Mn_4 ($As_{21}Mn_{29}$) образуется по перитектоидной реакции при температуре ~650 °C [Э]. Существование соединения $AsMn_3$ установлено рентгеновским путем [5], однако характер его образования и взаимодействия с другими фазами неизвестен. Соединения As_2Mn_3 и AsMn претерпевают полиморфные превращения. Температура полиморфного превращения $\alpha As_2Mn_3 \rightleftharpoons \beta As_2Mn_3$ повышается от 750 °C для богатых As сплавов до 775 °C для богатых

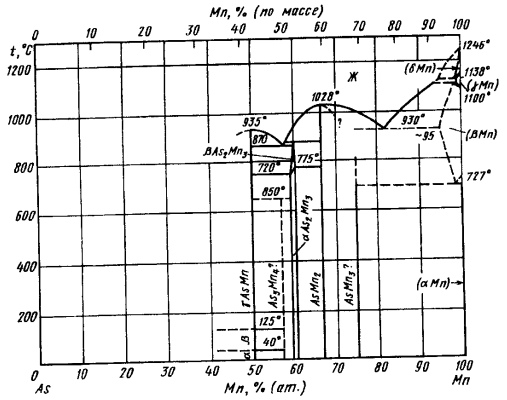


Рис. 150. As—Mn

Mn сплавов. Температуры полиморфных превращений соединения AsMn установлены следующие: $\alpha AsMn \rightleftharpoons \beta AsMn$ ~40 °C, $\beta AsMn \rightleftharpoons \gamma AsMn$ ~125 °C. Соединение As_2Mn_3 имеет небольшую область гомогенности ±0,5 % (ат.) Mn [3]. Соединение $AsMn_2$ также, вероятно, имеет область гомогенности в интервале концентраций 66,7—70 % (ат.) Mn [10]. По данным работы [3] область твердых растворов на основе $AsMn_2$ при температуре ниже 775 °C отсутствует. В системе образуются две эвтектики: $Ж \rightleftharpoons AsMn + As_2Mn_3$ при температуре 870 °C и содержании ~57—58 % (ат.) Mn и $Ж \rightleftharpoons AsMn_2 + (\beta Mn)$ при температуре ~930 °C и содержании ~81—82 % (ат.) Mn.

Растворимость As в (αMn), (γMn) и (δMn) низка; As стабилизирует (βMn), в котором растворяется до 5 % (ат.) As при температуре эвтектического превращения 930 °C.

Сведения о кристаллической структуре соединений системы As—Mn приведены в табл. 103. Структура βAs_2Mn_3 не определена. Существование фазы As_7Mn_8, обнаруженной в работе [13], не подтверждено [Э]. В работе [8] при высоком давлении для соединения $AsMn_2$ установлена структура Fe_2P (символ Пирсона *hP*9, пр. гр. $P\bar{6}2m$) и параметры решетки $a = 0{,}63627$ нм, $c = 0{,}36784$ нм.

Таблица 103. **Кристаллическая структура соединений системы As—Mn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
αAsMn	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,3724	—	0,5706	При температуре 20 °C [6]
			0,3722	—	0,5707	При температуре 25 °C [9]
			0,3721	—	0,5704	При температуре 42 °C [12]
βAsMn	MnP	*oP*8, *Pnma*	0,572—0,5724	0,3663—0,3676	0,6367—0,6379	При температуре 55 °C [Э, 7]
γAsMn	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	—	—	—	[9]
As_3Mn_4*	—	—	0,610	—	0,729	При концентрации 57,1 % (ат.) As [Э]
α As_2Mn_3**	—	—	0,685	—	0,712	[Э]
$AsMn_2$	Cu_2Sb	*tP*16, *P*4/*nmm*	0,3769 0,3760 0,378	— — —	0,6278 0,6278 0,625	[X] [11] [3]

*Тетрагональная сингония.
**Искаженная кубическая структура.

Литература

1. Schoen P.// Metallurgie. 1911. Bd. 8. N 23. S. 739—741.
2. Guillaud C.// Ann. Phys. Leipzig. 1949. Bd. 4. S. 689—703.
3. Yuzuri M., Yamada M.// J. Phys. Soc. Japan. 1960. V. 15. N 10. P. 1845—1850.
4. Okamoto H.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 5. P. 549—554.
5. Nowotny H.// Monatsh. Chem. 1951. Bd. 82. N 3. S. 513—519.
6. Willis B.T.M., Rooksby H.P.// Proc. Phys. Soc. B. 1954. V. 67. P. 290—296.
7. Wilson R.H., Kasper J.S.// Acta Crystallogr. 1964. V. 17. P. 95—101.
8. Leitschko W., Johnson V.// Acta Crystallogr. B. 1972. V. 28. N 6. P. 1971—1973.
9. Zieba A., Selte K., Kjekshus A., Andersen A.F.// Acta Chem. Scand. A. 1978. V. 32. N 2. P. 173—177.
10. Ishizawa Y., Hirahara E.// J. Phys. Soc. Japan. 1966. V. 21. N 1. P. 190.
11. Hollan L.// Anna. Chim. Paris. 1966. V. 1. N 11, 12. P. 437—448.
12. Gronvold F., Snildal S., Westrum, Jr., E.F.// Acta Chem. Scand. 1970. V. 24. N 1. P. 285—298.
13. Sweeny K.H/. Scott A.B.// J. Chem. Phys. 1954. V. 22. N 5. P. 917—921.

Ю.Б. Кузьма,
К.Б. Поварова

As—Mo. МЫШЬЯК—МОЛИБДЕН

Диаграмма состояния не построена [X]. На основании термодинамических данных рассчитаны температуры реакций образования при взаимодействии Mo (ТВ) с газообразным As (Г) при давлении 0,1 МПа следующих соединений: As_4Mo_5 (1830±10 °C), As_3Mo_2 (1250±50 °C), As_2Mo (1065±50 °C) и As_5Mo (вблизи температуры

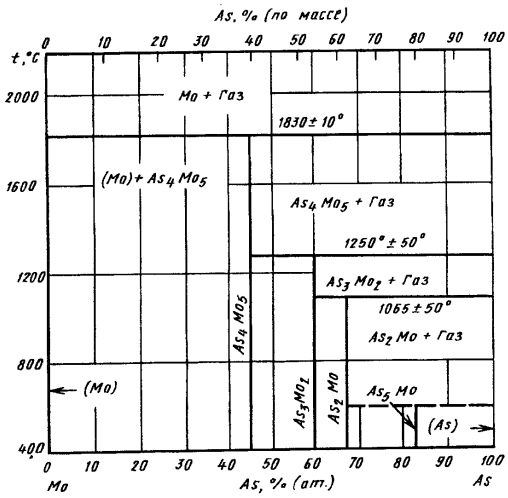


Рис. 151. As—Mo

испарения As) [1] (рис. 151). Рентгеновским методом идентифицированы арсениды As_4Mo_5, AsMo, As_3Mo_2, As_2Mo и один арсенид $As_{51}Mo_{49}$ в области концентрации ~51 % (ат.) As, устойчивый при температуре 700 °C, но неустойчивый при 1100 °C.

Сведения о кристаллической структуре соединений системы As—Mo приведены в табл. 104.

Таблица 104. Кристаллическая структура соединений системы As—Mo

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
As_4Mo_5	Ti_5Te_4	*tI*8, *I*4/*m*	0,96005	—	0,32781	[2—4]
AsMo	MnP	*oP*8, *Pnma*	0,5978	0,3360	0,6415	[2, 4, 5]
As_3Mo_2*	W_2As_3	*mC*20, *C*2/*m*	1,6061	0,3235	0,9643	[3, 4]
As_2Mo**	$NbAs_2$	—, *C*2	0,9071	0,32954	0,7719	[3, 4, 7]
As_5Mo ($As_2Mo_{0,4}$)	FeS_2	*oP*6, *Pnnm*	—	—	—	[7]

*β = 136°.
**β = 119,37°.

В работе [6] показано, что соединение AsMo может быть стабилизировано при температурах 1050—1250 °C присадкой FeAs и других арсенидов.

Литература

1. Brewer L., Lamoreaux R.H.// Atomic Energy Review, Special Issue N 7. 1980. P. 195—356.
2. Boller H., Nowotny H.// Monatsh. Chem. 1964. Bd. 95. S. 1272—1282.
3. Taylor J.B., Calvert L.D., Hunt M.P.// Canad. J. Chem. 1965. V. 43. P. 3045.
4. Jensen P., Kjekshus A., Scansen T.// Acta Chem. Scand. 1966. V. 20. N 2. P. 403—416.
5. Kandler H., Reiss B.// Z. Naturforsch. A. 1966. Bd. 21. S. 549.
6. Guerin R., Sergent M., Prigent J.// Mater. Res. Bull. 1975. V. 10. P. 957—966.
7. Brown A.// Nature. 1965. V. 60. P. 502—503.

К.Б. Поварова

As—N. МЫШЬЯК—АЗОТ

Соединение AsN [15,75 % (по массе) N] можно получить химическим путем или прямым взаимодействием As с активированным N [Э, 1].

Литература

1. Славинский М.П. Физико-химические свойства элементов. М.: Металлургиздат, 1952. 396 с.

Ю.Б. Кузьма

As—Na. МЫШЬЯК—НАТРИЙ

Диаграмма состояния сплавов As с Na не изучена. В специальной вакуумной ячейке электролитически был получен ряд соединений As с Na [1]. Химическое соединение $AsNa_3$ [52,06 % (по массе) As] получено при взаимодействии As и Na в жидком аммиаке [2].

Соединение $AsNa_3$ имеет область гомогенности протяженностью 3 % (ат.) [1]. Структура соединения $AsNa_3$ собственного типа (символ Пирсона *hP*8, пр. гр. $P6_3/mmc$) с параметрами решетки a = = 0,5098 нм, c = 0,9000 нм, c/a = 1,765 [3]. Эквиатомное соединение AsNa относится к структурному типу NaP (символ Пирсона *oP*16, пр. гр. $P2_12_12_1$) и имеет параметры решетки a = 0,624 нм, c = 1,158 нм, восемь формульных единиц в ячейке [4].

Кроме того, в системе As—Na, по-видимому, образуются фазы с большим содержанием As, такие, как As_2Na, As_7Na_3 [1] и As_5Na [5].

Литература

1. Блудова Л.Н., Воронин Г.Ф., Герасимов Я.П.// Журнал физической химии. 1972. Т. 46. № 12. С. 2242—2245.
2. Hugot C.// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1898. V. 127. P. 553.
3. Brauer G., Zintl E.// Z. physik. Chemie. 1937. Bd. 31. S. 323—352.
4. Hünle W., Schnering H.G.// Acta Crystallogr. A. 1978. V. 34. N 1. P. 152—160.
5. Rober E., Hackstein K., Coufal H., Sotier S.// Phys. Status Solidi (b). V. 93. N 2. P. 99—102.

Л.Л. Зусман

As—Nb. МЫШЬЯК—НИОБИЙ

В системе установлено образование шести соединений, сведения о которых приведены в табл. 105. Соединения AsNb и As_2Nb получали при непосредственном сплавлении компонентов при температурах до 1000 °C. Остальные соединения обнаружены в образцах, полученных дальнейшим сплавлением AsNb и Nb в дуговой печи в атмосфере чистого Ar и в индукционной печи при температурах до 1700 °C.

Соединение AsNb имеет узкую область гомогенности [Ш].

Таблица 105. Кристаллическая структура соединений системы As—Nb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
As_2Nb*	—	*mC*12, *C*2	0,9354	0,3381	0,7799	[1]
			0,9357	0,33823	0,7792	[2]
AsNb	AsNb	*tI*8, $I4_1md$	0,3453	—	1,1672	[1]
			0,34517	—	1,1680	[2]
			$0,345_2$	—	$1,167_9$	[3]
As_3Nb_4	As_3Nb_4	*oC*56, *Cmcm*	0,3516	1,4660	1,8830	[4]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
As_3Nb_5	As_3Nb_5	$oP64$, $Pnma$	2,60701	0,55198	1,17869	[5]
As_4Nb_7**	Nb_7P_4	$mC44$, $C2/m$	1,53716	0,35242	1,41920	[6]
$AsNb_3$	Ti_3P	$tP32$, $P4_2/n$	1,02937	—	0,51971	[6]

*β = 119,26° [1], β = 119,46° [2].
**β = 104,74°.

Литература

1. Saini G.S., Calvert L.D., Taylor J.B.// Canad. J. Chem. 1964. V. 42. P. 630—634.
2. Fususeth S., Kjekshus A.// Less-Common Met. 1964. V. 7. P. 227—230.
3. Boller H., Parthe E.// Acta Chem. Scand. 1963. P. 1095—1101.
4. Carlsson B.// Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. N 5. P. 1742—1752.
5. Laohavanich S., Thanomkul S., Pramatus S.// Acta Crystallogr. B. 1982. V. 37. P. 227.
6. Rundqvist S., Carlsson B., Pontchour C.O.// Acta Chem. Scand. 1969. V. 23. N 6. P. 2188—2190.

Е.Н. Шефтель

As—Nd. МЫШЬЯК—НЕОДИМ

Диаграмма состояния As—Nd исследована методами дифференциального термического, микроскопического и рентгеновского анализов [1] и представлена на рис. 152. В системе образуются три соединения: NdAs, Nd_3As и $NdAs_2$. Соединение NdAs плавится конгруэнтно при температуре 2220 °С. Образование соединения Nd_3As происходит по перитектической реакции (Ж + NdAs ⇌ Nd_3As) при температуре ~1690 °С. Соединение Nd_3As участвует в эвтектическом превращении при температуре 970 °С. Соединение $NdAs_2$ существует при температурах до ~865 °С. Растворимость As в (Nd) при эвтектической температуре составляет <1 % (ат.) [1]. Обзор литературных данных о системе приведен в работе [2].

Сведения о кристаллической структуре соединений NdAs, $NdAs_2$ системы As—Nd приведены в табл. 106. Структура соединения Nd_3As не определена.

Таблица 106. Кристаллическая структура соединений системы As—Nd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	b	c	
NdAs	NaCl	$cF8$, $Fm\bar{3}m$	0,5971	—	—	[1]
			0,5984(5)	—	—	[2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	b	c	
$NdAs_2$	$NdAs_2$	$mP12$, $P2_1/c$	0,59953(3)	—	—	Богатая As фаза NdAs [3]
			0,59860(4)	—	—	Богатая Nd фаза NdAs [3]
			0,4109(1)	0,6820	1,045	β = 106,7° [4]
			0,41081	0,68201	1,04431	β = 106,72° [5]

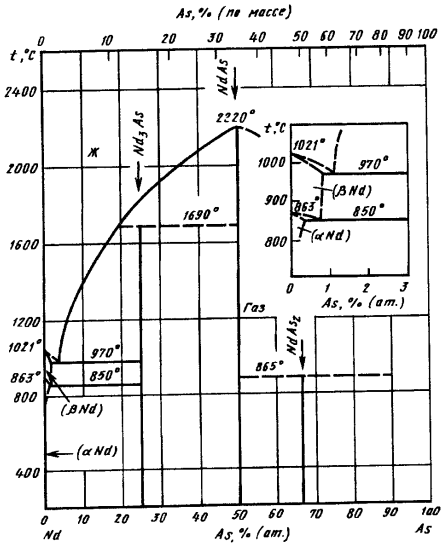


Рис. 152. As—Nd

Литература

1. Кобзенко Г.Ф., Черногоренко В.Б., Львов С.Н. и др.// Журнал неорганической химии. 1975. Т. 20, № 8. С. 2169—2173.
2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 4. P. 345—347.

Отп. 1534

3. Taylor J.B., Calvert L.D., Despault J.G., et al.// J. Less-Common Met. 1974. V. 37. P. 217.
4. Ono S., Despault J.G., Calvert L.D., Taylor J.B.// J. Less-Common Met. 1970. V. 22. P. 55.
5. Wang Y., Heyding R.D., Gabe E.I., et al// Acta Crystallogr. B. 1978. V. 34. N 10. P. 1959—1961.

Ю.Б. Кузьма

As—Ni. МЫШЬЯК—НИКЕЛЬ

Варианты диаграммы состояния системы As—Ni, приведенные в справочниках [X, Э, Ш] и работе [1], существенно не отличаются в отображении состава и способа образования соединений. На рис. 153 представлена диаграмма состояния системы As—Ni, построенная в работе [1]. В системе образуются четыре соединения: Ni_5As_2, $Ni_{11}As_8$, NiAs, $NiAs_2$. В работе [6] вместо соединения Ni_5As_2 указано соединение Ni_3As_2. Соединения Ni_5As_2, NiAs и $NiAs_2$ плавятся конгруэнтно при температурах ~993, 962—970 и >1040 °С, соответственно. Соединение $Ni_{11}As_8$ образуется по перитектической реакции при температуре 830 °С. Соединение $NiAs_2$ имеет две полиморфные модификации: низкотемпературную ($\alpha NiAs_2$), которая существует при температурах ниже 600 °С, и высокотемпературную ($\beta NiAs_2$).

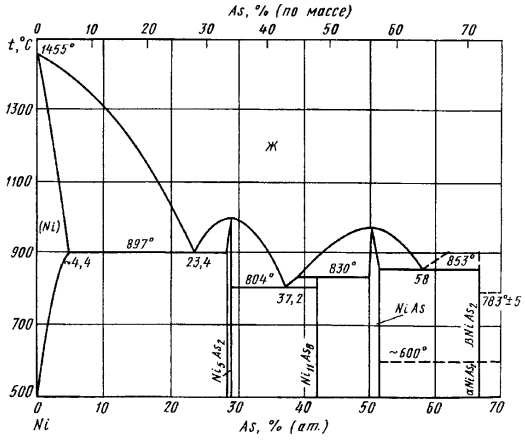


Рис. 153. As—Ni

Соединения Ni_5As_2 и NiAs имеют области гомогенности: от 28,09 до 28,74 % (ат.) As для Ni_5As_2 [7], от 50 до 51,3 % (ат.) As для NiAs [3]. Область гомогенности $\beta NiAs_2$ отвечает составу $NiAs_x$, где $x = 1{,}85 \div 2{,}2$ [8].

Указанные соединения участвуют в ряде нонвариантных реакций, сведения о которых приведены в табл. 107.

Таблица 107. Нонвариантные реакции в системе As—Ni

Реакция	Содержание Ni в жидкой фазе, % (ат.)	Температура, °С	Источник
Ж ⇌ (As) + $\beta NiAs_2$	>10	783±5	[III]
Ж ⇌ NiAs + $\beta NiAs_2$	~42	853	[4]
Ж + NiAs ⇌ $Ni_{11}As_8$	—	830±5	[1]
Ж ⇌ Ni_5As_2 + $Ni_{11}As_8$	62,8 61,9	804 818±5	[1—3, 5] [4]
Ж ⇌ (Ni) + Ni_5As_2	76,6	895±5	[III, 2—4]

Максимальная растворимость As в (Ni) по данным термического анализа составляет 4,4 % (ат.) [X].

Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в табл. 108.

Таблица 108. Кристаллическая структура соединений системы

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ni_5As_2	As_2Ni_5	*hP*42, $P6_3cm$	0,680 0,6815* 0,6813** 0,6825	— — — —	1,248 1,2512* 1,2502** 1,2513	[X] [6] [7] [12]
$Ni_{11}As_8$	As_8Ni_{11}	*tP*76, $P4_12_12$	0,6868 0,6870 0,68724	— — —	2,180 2,181 2,1821	[3] [9] [10]
NiAs	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,3617 0,3619	— —	0,5083 0,5034	[X] [3]
$\alpha NiAs_2$	$NiAs_2$	*oP*24, *Pbca*	0,57718	0,58342	1,14214	[11]
$\beta NiAs_2$	FeS_2	*oP*6, *Pnnm*	0,47583 0,47582	0,57954 0,57949	0,35449 0,35440	[8] [13]

*При концентрации 28,09 % (ат.) As.
**При концентрации 28,74 % (ат.) As.

При давлении 6 ГПа и температуре 1400 °С получена модификация $NiAs_2$, обладающая структурой FeS_2 (символ Пирсона $cP12$, пр. гр. $P1$) с параметром решетки a = 0,577 нм [V-C].

Литература

1. Singleton M., Nash P.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 5. P. 419—422.
2. Friedrich K.// Metallurgie. 1907. Bd. 5. S. 598.
3. Heyding R.D., Calvert L.D.// Canad. J. Chem. 1957. V. 35. P. 1205—1215.
4. Yung R.A.// Econ Geolo. 1961. V. 56. P. 1273.
5. El-Boragy M., Ellner M., Predel B.// Z. Metallkunde. 1983. Bd. 74. S. 545—548.
6. Saini G.S., Calvert L.D., Taylor J.E.// Canad. J. Chem. 1964. V. 42. P. 150—156.
7. Kjekshus A., Skaug K.E.// Acta Chem. Scand. 1973. V. 27. N 2. P. 582—588.
8. Holseth H., Kjekshus A.// Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. N 11. P. 3284—3922.
9. Yung R.A.// Carnegie Inst. Washington Publ. Year Book. 1959. V. 58. P. 148—153.
10. Fleet M.E.// Am. Mineral. 1973. V. 58. N 2. P. 203—210.
11. Kjekshus A., Rakke T.// Acta Chem. Scand. A. 1979. V. 33. N 2. P. 609—615.
12. El-Boragy M., Bhan S., Schubert K.// J. Less-Common Met. 1970. V. 22. N 3. P. 445—458.
13. Kjekshus A., Rakke T., Andersen A.F.// Acta Chem. Scand. A. 1974. V. 28. N 4. P. 996—1000.

Ю.Б. Кузьма

As—Np. МЫШЬЯК—НЕПТУНИЙ

Диаграмма состояния As—Np не построена. В литературе сообщается о существовании трех соединений As_2Np, As_4Np_3, AsNp. Соединение AsNp имеет три модификации: низкотемпературную AsNp (НТ) при температуре ниже —131 °С, среднетемпературную AsNp (СТ) в интервале температур от —131 до —98 °С и высокотемпературную AsNp (ВТ) при температуре выше —98 °С.

Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в табл. 109.

Таблица 109. Кристаллическая структура соединений системы As—NP

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	c	
As_2Np	Cu_2Sb	$tP6$, $P4/nmm$	0,3958(2)	0,8098(2)	[1]
As_4Np_3	Th_3P_4	$cI28$, $I\bar{4}3d$	0,85157(7)	—	[1]
AsNp(HT)	NaCl	$cF8$, $Fm\bar{3}m$	0,5835	—	[2]
AsNp(CT)*	—	—	0,58312	0,58281	При температуре —114 °С [2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	c	
AsNp(BT)	NaCl	$cF8$, $Fm\bar{3}m$	0,58318	—	При температуре —73 °С [2]
			0,5835	—	При температуре —23 °С [2]

*Тетрагональная сингония.

Литература

1. Wojakowski A., Damien D.// J. Less-Common Met. 1982. V. 83. N 2. P. 263—267.
2. Lander G.H., Mueller M.H.// Phys. Rev. B. 1974. V. 10. N 5. P. 1994—2003.

Т.В. Добаткина

As—O. МЫШЬЯК—КИСЛОРОД

Диаграмма состояния системы не установлена. В литературе имеются сведения только об отдельных соединениях. При нагреве выше 440 °С соединение AsO_2 начинает разлагаться на As_2O_3 (газ) и As_2O_5 (твердую фазу) [1]. Для соединения As_2O_3 построена диаграмма в интервале давлений 0—5 ГПа и температур 0—350 °С. Полиморфное превращение соединения As_2O_3 (арсенолит ⇄ клаудерит) происходит при температуре 110 °С [2].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 110.

Таблица 110. Кристаллическая структура соединений системы As—O

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	b	c	
Арсенолит As_2O_3*1	—	—, $Fd\bar{3}m$	1,107	—	—	[Э]
Клаудерит I As_2O_3	Bi_2O_3	$mP20$, $P2_1/c$	0,526 0,525	1,293 1,299	0,455 0,453	β = 93,80° [Э] β = 93,88° [3]
Клаудерит II As_2O_3*2	—	—, $P2_1/n$	0,799 0,799	0,457 0,4645	0,911 0,9115	β = 78,3° [Э] β = 78,3° [4]
AsO_2	AsO_2	$oP24$, $Pnma$	0,8597	0,5235	0,7269	[5]
As_2O_5(HT)	As_2O_5	$oP28$, $P2_12_12_1$	0,8648	0,8449	0,4626	[6]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	b	c	
As_2O_5(BT)*3	—	—, $P4_12_12$	0,8577	—	0,4637	[7]

*1Кубическая сингония.
*2Моноклинная сингония.
*3Тетрагональная сингония.

Литература

1. Barfen F.// Thermochim. Acta. 1984. V. 78. N 1—3. P. 431—433.
2. White W.B., Dachille F., Roy R.// Z. Krist. 1967. Bd. 125. N 1—2. S. 150—158.
3. Dertlik F.// Monatsh. Chem. 1978. Bd. 109. N 2. P. 277—282.
4. Pertlik F.// Monatsh. Chem. 1975. Bd. 106. N 4. P. 755—762.
5. Jones P.G., Beesk W., Sheldrick G.M., et al.// Acta Crystallogr. B. 1980. V. 36. N 2. P. 439—440.
6. Lansen M.// Z. Anorg. All. Chem. 1978. Bd. 441. N 1. S. 5—12.
7. Barten H.// J. Appl. Crystallogr. 1981. V. 14. N 1. P. 68.

Ю.Б. Кузьма

As—Os. МЫШЬЯК—ОСМИЙ

Диаграмма состояния As—Os не построена.

Единственное обнаруженное в системе As—Os соединение $OsAs_2$ [1] имеет структуру типа FeS_2 (марказит) [символ Пирсона *oP*6, пр. гр. *Pnnm*] с параметрами решетки a = 0,540 нм, b = 0,616 нм, c = = 06300 нм [Э], a = 0,541 нм, b = 0,619 нм, c = 0,301 нм [Ш], a = = 0,54129 нм, b = 0,61910 нм, c = 0,30126 нм [V-C]. Предположительно [V-C] область гомогенности соединения $OsAs_2$ включает составы $OsAs_x$, где x = 1,80÷2,20.

Литература

1. Murray J.J., Heydtng R.D.// Can. J. Chem., 1967. V. 4. P. 2675—2687.

Ю.Б. Кузьма

As—P. МЫШЬЯК—ФОСФОР

Диаграмма состояния As—P представлена в работах [X, M2]. На рис. 154 приведена диаграмма As—P по данным термодинамического расчета с использованием результатов экспериментальных работ [1, 2]. В системе существуют ограниченные твердые растворы на основе As и P. Соединение AsP, образующееся по перитектической реакции при температуре 683 °C, имеет широкую область гомогенности. Однако приведенные в работе [Э] сведения о концентрационной протяженности твердого раствора As в P (26—100 % (ат.) P) отри-

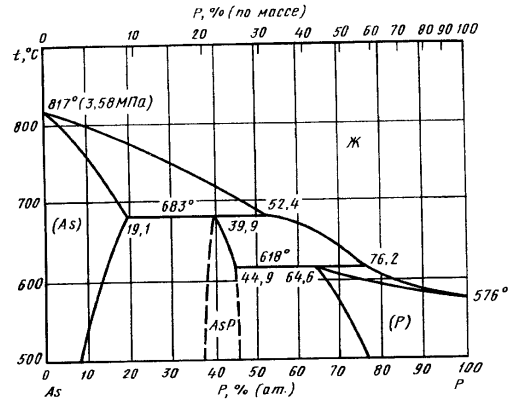


Рис. 154. As—P

цают образование двойного соединения, но констатируют существование двухфазной области (As) + (P) в интервале концентраций 13—26 % (ат.) P. Согласно работе [3] в паровой фазе установлены молекулы As_4P_4, AsP, As_2P_2, As_3P и AsP_3. Кристаллическая структура соединения AsP не установлена. В работе [4] предполагают, что соединение AsP имеет ромбическую структуру.

Литература

1. Угай Я.А., Муравьева С.Н., Гончаров Е.Г., Битицкая Л.А.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. С. 1927—1930.
2. Угай Я.А., Семенова Г.В., Гончаров Е.Г.// Журнал неорганической химии. 1981. Т. 26. С. 1193—1194.
3. Угай Я.А., Семенова Г.В., Гончаров Е.Г., Верендт Е.Г.// Журнал физической химии. 1979. Т. 53. С. 576—577.
4. Klemm W., Palkowski I.V.// Z. Anorg. All. Chem. 1948. Bd. 256. S. 343—348.

Ю.Б. Кузьма

As—Pa. МЫШЬЯК—ПРОТАКТИНИЙ

Диаграмма состояния системы As—Pa не построена. В работе [1] сообщается об образовании соединений As_2Pa, As_4Pa_3 и AsPa. Структура фазы As_2Pa изотипна Cu_2Sb (символ Пирсона *tP*6, пр. гр. *P4/nmm*). Фаза As_4Pa_3 имеет структуру типа Th_3P_4 (символ Пирсона *c*28, пр. гр. *I*43*d*). Соединение AsPd согласно работе [2] обладает структурой типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. *Fm*3*m*).

Литература

1. Hery Y., Damien D., Haessler V., et al.// Radiochem. Radioanal. Lett. 1978. V. 32. P. 283.
2. Calestani G., Spirlet J.C.// J. Less-Common Met. 1979. V. 68. N 2. P. 207—212.

С.П. Алисова

As—Pd. МЫШЬЯК—ПАЛЛАДИЙ

Диаграмма состояния As—Pd представлена в работах [X, M2]. На рис. 155 приведен вариант диаграммы по данным работы [M2]. В системе образуются шесть соединений. Соединения As_2Pd_5 и $AsPd_5$ плавятся конгруэнтно при температурах 860 и ~800 °С, As_2Pd, $AsPd_2$ и $AsPd_3$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 780, 728 и 822 °С, соответственно. Соединение As_3Pd_8 кристаллизуется по перитектоидной реакции $As_2Pd + AsPd_3 = As_3Pd_8$ при температуре 745 °С. При температурах 610, 715 и 770 °С осуществляется эвтектическая кристаллизация с образованием смесей As_2Pd + + $\beta AsPd_2$, $AsPd_3$ + $AsPd_5$, $AsPd_5$ + (Pd). В табл. 111 приведены данные по кристаллической структуре интерметаллических соединений.

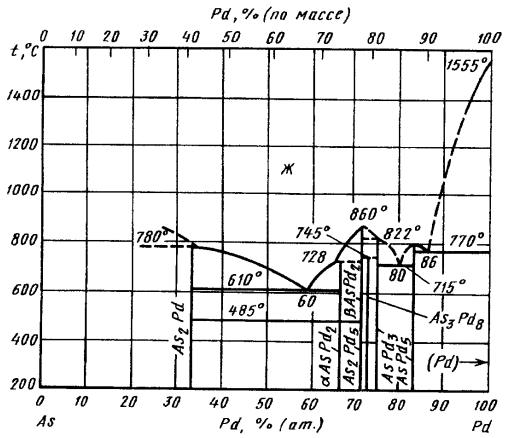


Рис. 155. As—Pd

Таблица 111. Кристаллическая структура соединений системы As—Pd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Pd_5As*	—	*mC*24, *C*2	0,5514 0,5520	0,7723 0,7739	0,8425 0,8426	[Ш] [1]
Pd_3As	Ni_3P	*tI*32, *I*4	0,9986	—	0,4836	[Э]
Pd_5As	—	*hP*,	—	—	—	[M2]
Pd_5As	—	*hP*84,	—	—	—	[M2]
	—	$P\bar{3}m1$				
Pd_5As	—	*hP*, $P6_322$	1,1261	0,3857	1,1346	[M2, 2]
Pd_5As	—	*hP*, *P*3*m*1	—	—	—	[M2]
αPd_2As**	—	*mP*54, *P*2/*m*	0,924 0,925	0,847 0,847	1,045 1,044	[Ш] [3]
αPd_2As***	—	—	0,3245	1,6844	0,6576	[4]
βPd_2As	Fe_2P	*hP*9, $P\bar{6}2m$	0,6645	—	0,3589	[Ш]
$PdAs_2$	FeS_2	*cP*12, *Pa*3	0,5982 0,5985	— —	— —	[X] [5]
Pd_5As	W	*Im*3*m*	0,3093	—	—	[6]

*β = 99,0° [Ш], β = 98,99° [1].
**β = 94,0° [Ш, 3].
***Ромбическая сингония.

Соединение $AsPd_5$ является метастабильной фазой.

В работе [M2] указано на возможное существование соединения $AsPd_2$ со структурой типа $PdSn_2$ (символ Пирсона *oC*24 либо *hP*, пр. гр. *Aba*2), а также соединения стехиометрического состава $AsPd_7$.

Литература

1. Matkovic T., Schubert K.// Less-Common Met. 1978. V. 58. N 1. P. 1—6.
2. Cabri L.J., Gilles-Laflamme J.H., Stewart J.M. et al// Canad. Mineralogist. 1975. V. 13. N 4. P. 321—335.
3. Бегизов В.Д., Мещанкина В.И., Дубакина Л.С.// Записки Всесоюзного минералогического общества. 1974. Сер. 2. Ч. 103. Вып. 3. С. 104—107.
4. Bals U., Shubert K.// J. Less-Common Met. 1969. V. 19. N 2. P. 300—304.
5. Furuseth S., Selte K., Kjekshus A.// Acta Chem. Scand. 1965. V. 19. N. 4. P. 735—741.
6. Ellner M.// Z. Metallkunde. 1985. Bd. 76. N 5. S. 372—377.

Ю.Б. Кузьма

As—Pr. МЫШЬЯК—ПРАЗЕОДИМ

Диаграмма состояния As—Pr не построена.

В системе образуются три соединения: Pr_4As_3 [1], PrAs и $PrAs_2$ [2]. В работе [Ш] указано, что PrAs распадается в вакууме на пары As и Pr_4As_3. Кристаллическая структура соединений в системе As—Pr приведена в табл. 112.

Обзор данных по системе As—Pr приведен в работе [3].

Таблица 112. Кристаллическая структура соединений системы As—Pr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Pr_4As_3	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,8984	—	—	[1]
PrAs	NaCl	*cF*8, $Fm3m$	0,6009	—	—	[X]
$PrAs_2$*	$NdAs_2$	*mP*12 $P2_1/c$	0,4139	1,0509	0,6844	[2]

*β = 109,69°.

Литература

1. Rieger W., Parthe E.// Monatsh. Chem. 1969. Bd. 100. N 5. S. 1370—1371.
2. Ono S., Despault J.G., Calvert L.D. et al.// J. Less-Common Met. 1970. V. 22. N 1. P. 51—59.
3. Gscheidner, Jr, K.A., Caderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 4. P. 347—348.

Ю.Б. Кузьма

As—Pt. МЫШЬЯК—ПЛАТИНА

Диаграмма состояния As—Pt приведена на рис. 156 [X, M2]. В сплавах, содержащих 25; 33,3; 50; 66,6; 75 % (ат.) Pt, установлено одно соединение As_2Pt [Э]. При содержании 72 % (ат.) Pt и температуре 597 °С кристаллизуется эвтектика As_2Pt + (Pt). Соединение As_2Pt имеет кристаллическую структуру типа FeS_2 (символ Пирсона *cP*12, пр. гр. $Pa\bar{3}$), *a* = 0,59665 нм [1].

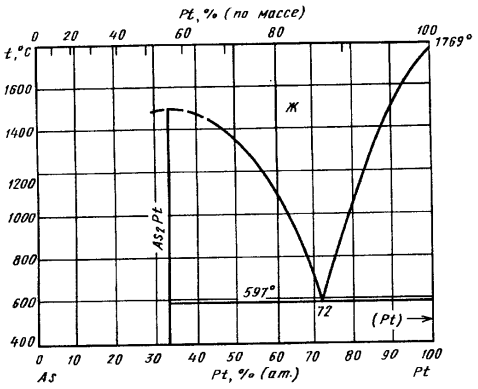


Рис. 156. As—Pt

Литература

1. Furuseth S., Selte K., Kjekshus A.// Acta Chem. Scand., 1965. V. 19. N 3. P. 735—741.

Ю.Б. Кузьма

As—Pu. МЫШЬЯК—ПЛУТОНИЙ

Диаграмма состояния системы As—Pu не построена. В системе образуется соединение AsPu со структурой типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm3m$), *a* = 0,5855 нм [X]. Температура плавления соединения AsPu равна 2420 °С [1].

Литература

1. Kruger O.L., Moser J.B.// J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. N 11. P. 2321—2325.

А.Л. Татаркина

As—Rb. МЫШЬЯК—РУБИДИЙ

Диаграмма состояния As—Rb приведена по данным работы [1] на рис. 157. На основании термического анализа сделан вывод о существовании области несмешиваемости в жидком состоянии в интервале концентраций 20—43 % (ат.) Rb. В системе образуются четыре соединения. Соединения RbAs и Rb_3As плавятся конгруэнтно при 550 и 520 °С. Соединения Rb_2As_3 и Rb_4As_3 образуются при температурах 560 и 497 °С по реакциям $Ж_1 + Ж_2 = Rb_2As_3$ и Ж + RbAs = Rb_4As_3.

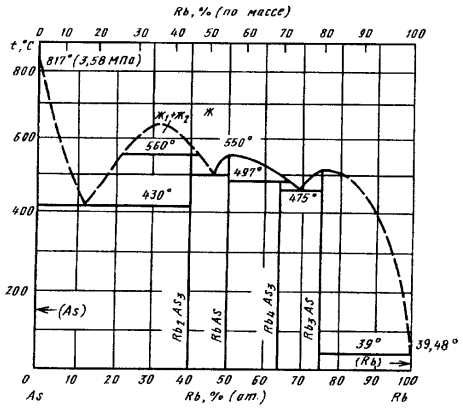


Рис. 157. As—Rb

В работе [2] указано на образование соединения Rb_3As_7, имеющего полиморфное превращение при температуре 335 °С. Кристаллическая структура соединений в системе приведена в табл. 113.

Таблица 113. Кристаллическая структура соединений системы As—Rb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Rb_3As	Na_3As	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,605	—	1,173	[3, 4]
RbAs	NaP	*oP*16, $P2_12_12_1$	0,61915	0,6575	1,2040	[4]
Rb_3As_7		*cF*, *Fm*3*m*	—	—	—	[2]

Литература

1. Кузнецов А.Н. Физико-химическое исследование взаимодействия рубидия с некоторыми *p*-элементами в бинарных системах. Свердловск: Институт химии АН СССР, 1978. 115 с.
2. Honle W., Schnering H.G.// Acta Crystallogr. A. 1978. V. 34. N 4. P. 152.
3. Gutzmann G., Dorn F.W., Klemm W.// Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 209. S. 210—225.
4. Honle W., Manriquez V., Meyer Th., Schnering H.G.// Z. Krist. 1983. Bd. 62. S. 104—106.

Л.Л. Зусман

As—Re. МЫШЬЯК—РЕНИЙ

Диаграмма состояния As—Re не построена. В системе образуется соединение Re_3As_7, синтезированное при нагреве Re в парах As [X, 1, 2]. Согласно данным работы [3] соединение Re_3As_7 имеет кристаллическую структуру типа Ge_7Ir_3 (символ Пирсона *cI*40, пр. гр. $Im\bar{3}m$).

Литература

1. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. М.: Наука, 1974. 318 с.
2. Kemmitt R.D.W., Peacock R.D.// Pergamon Texts in Inorganic Chemistry. Hew-York. Toronto: Pergamon Press. 1975. V. 22. P. 771—978.
3. Klein H., Von Schnering H.G.// J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 4. P. 298—299.

М.А. Тылкина

As—Rh. МЫШЬЯК—РОДИЙ

Диаграмма состояния As—Rh не построена. В системе образуются пять соединений: As_3Rh, As_2Rh, AsRh, As_7Rh_{12}, $AsRh_2$, кристаллическая структура которых приведена в табл. 114.

Таблица 114. Кристаллическая структура соединений системы As—Rh

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
As_3Rh	$CoAs_3$	*cI*32, $Im\bar{3}$	0,8453	—	—	[X, M2]
As_2Rh	RhP_2	*mP*12, $P2_1/c$	—	—	—	[Ш, M2]
AsRh	MnP	*oP*8, *Pnma*	0,562	0,358	0,600	[X, Э, Ш, M2]
$\beta AsRh_2$	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	—	—	—	[M2]
$\alpha AsRh_2$	CaF_2	*cF*12, *Fm*3*m*	—	—	—	[M2]

В системе установлено образование соединения As_7Rh_{12} ($AsRh_{1,3-1,6}$) [1]. Соединение $AsRh_2$ при температуре 675 °С претерпевает полиморфное превращение.

Литература

1. Quesnel J.C., Heyding R.D.// Canad. J. Phys. 1962. V. 40. P. 814—818.

А.Л. Татаркина

As—Ru. МЫШЬЯК—РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния As—Ru не построена. В системе образуются соединения As_6Ru, As_2Ru и AsRu, структура которых приведена в табл. 115.

Таблица 115. **Кристаллическая структура соединений системы As—Ru**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
As_6Ru	Al_6Mn	*oC*28, *Cmcm*	—	—	—	[1]
As_2Ru	FeS_2	*oP*6 *Pnnm*	0,541	0,617	0,296	[X, M2]
AsRu	MnP	*oP*8, *Pnma*	0,570	0,325	0,627	[X, M2]

Литература

1. Holseth H., Kjekshus A.// Acta Chem. Scand. 1986. V. 22. N 10. P. 3284—3292.

Л.Л. Татаркина

As—S. МЫШЬЯК—СЕРА

Фазовая диаграмма As—S представлена в справочниках [X, Ш] и работах [1] (участок диаграммы от 0 до 45 % (ат.) S) и [2] (вариант диаграммы приведен на рис. 158). В системе образуются три соединения As_4S_3, AsS и As_2S_3, каждое из которых плавится конгруэнтно. При температуре 786 °С [1] (777 °С [2]) осуществляется монотектическая реакция. Область несмешиваемости двух жидкостей в работе [1] подтверждена металлографически. Рентгеновским анализом установлено полиморфное превращение в соединении As_4S_3 при температурах 151 и 131 °С. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 116.

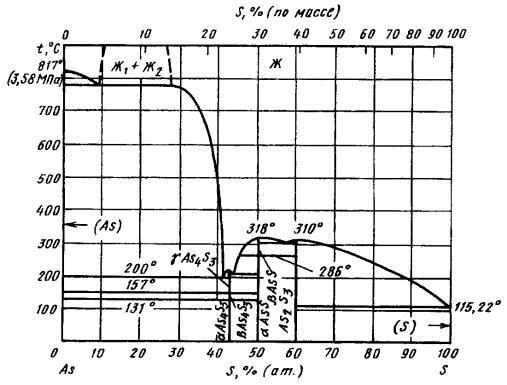


Рис. 158. As—S

Таблица 116. **Кристаллическая структура соединений системы As—S**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
αAs_4S_3	As_4S_3	*oP*28, *Pnma*	0,912	0,799	1,010	[3, M2]
βAs_4S_3	As_4S_3	*oP*28, *Pnma*	1,121	0,990	0,658	[4]
γAs_4S_3 *1	—	—	1,691	—	2,175	[2]
αAsS	AsS	*mP*32, $P2_1/c$	0,932	1,3546	0,6585	[5]
αAsS *2	—	—, $C2/c$	0,9957	0,9335	0,8889	β = 102,48° [6]
AsS *3	—	*mP*32, $P2_1/n$	0,9325	1,3572	0,6587	β = 106,38° [7]
AsS *4	—	*mP*32, $P2_1/n$	1,1193	0,9994	0,7153	β = 92,8° [8]
As_4S_5	As_4S_5	—, $P2_1/m$	0,708	0,810	0,714	β = 101,0° [9]
As_2S_3	As_2S_3	*mP*20, $P2_1/c$	0,876	0,683	0,680	β = 96,14° [10]
			1,1475	0,9577	0,4266	β = 90,6° [7]

*1 Тетрагональная структура.
*2 Моноклинная структура.
*3 Монокристаллы.
*4 Закалка от 500—600 °С, монокристаллы.

Литература

1. Ceolin R., Legendre B., Khodadad P.// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. V. 284. N 13. P. 495—498.
2. Blachnic R., Hoppe A., Wickel U.// Z. Anorg. All. Chem. 1980. Bd. 463. N 4. S. 78—79.
3. Whitfield H.J.// J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1970. V. 14. N 11. P. 1800—1807.
4. Whitfield H.J.// J. Chem Soc. Dalton Trans. 1973. V. 17. N 11. P. 1737—1738.
5. Bryan Street G.// J. Inorg. Nuclear Chem. 1970. V. 32. N 18. P. 3769—3774.

6. Porter E.J., Sheldrick G.M.// J. Chem Soc. Dalton. Trans. 1972. V. 16. N 11. P. 1737—1738.
7. Millen D.J.E., Nowacki W.// Z. Krist. 1972. Bd. 136. N 1. S. 48—65.
8. Kutoglu A.// Z. Anorg. All. Chem. 1976. Bd. 419. N 1. S. 176—184.
9. Whitfield H.J.// J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. V. 17. N 11. P. 1740—1742.
10. Дембовский С.А., Поляков Ю.А., Вайполин А.А.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1968. Т. 4. № 5. С. 767—768.

Ю.Б. Кузьма

As—Sb. МЫШЬЯК—СУРЬМА

Диаграмма состояния Sb—As приведена на рис. 159 [X, 1, M2]. При температуре 612 °C и содержании ~25 % (ат.) As [M2] (650 °C и 19,5 % (ат.) As [1] имеет место минимум на кривой ликвидуса. По

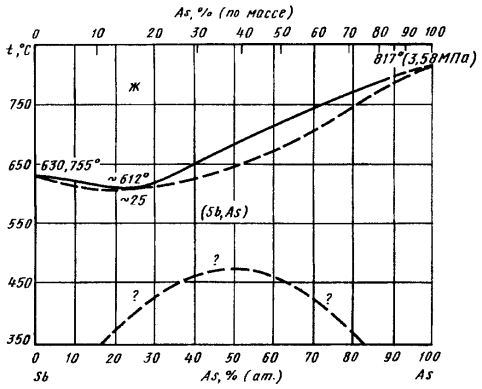


Рис. 159. As—Sb

данным работы [2] образуется соединение $AsSb_3$ (минерал парадокразит), обладающее моноклинной структурой: символ Пирсона $mC6$, пр. гр. $C2$, параметры решетки a = 0,7252 нм, b = 0,4172 нм, c = 0,4431 нм, β = 123,1°.

Литература

1. Rao S.V., Misra S.// Trans. Indian Inst. Met. 1974. V. 27. N 5. P. 311—316.
2. Leonard B.F., Mead C.W., Finney J.J.// Am. Mineral. 1971. V. 56. N 7—8. P. 1127—1146.

Ю.Б. Кузьма

As—Sc. МЫШЬЯК—СКАНДИЙ

Диаграмма состояния As—Sc не построена. В системе образуются три соединения: Sc_7As_3, Sc_5As_3 и Sc_3As_2, но условия кристаллизации их не определены [M2]. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 117.

Таблица 117. Кристаллическая структура соединений системы As—Sc

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Источник
Sc_7As_3	—	$tI80$, $I4/mcm$	[1]
Sc_5As_3	βYb_5Sb_3	$oP32$, $Pnma$	[1]
Sc_3As_2	Hf_3P_2	$oP20$, $Pnma$	[2]
Sc_3As_2	Cr_3C_2	$oP20$, $Pnma$	[2]
ScAs	NaCl	$cF8$, $Fm\bar{3}m$	[2]

Литература

1. Berger R., Noland B.I., Tergenius L.E.// Acta Chem. Scand. A. 1981. V. 35. P. 679.
2. Berger R.// Acta Chem. Scand A. 1980. V. 34. P. 463.

С.П. Алисова

As—Se. МЫШЬЯК—СЕЛЕН

Диаграмма состояния As—Se построена в работе [M2] по данным работы [1] (рис. 160). В системе установлено существование трех соединений. Фаза As_2Se_3 образуется с открытым максимумом при 375 °C и, вероятно, при температуре ниже 180 °C участвует в эвтектической кристаллизации с (Se). При температуре 264 °C соединение As_2Se_3 взаимодействует с жидкостью, результатом чего является образование соединения AsSe, которое, принимая участие в перитектоидной реакции, способствует образованию фазы As_4Se_3. Последняя при температуре 174 °C претерпевает полиморфное превращение. В табл. 118 приведена кристаллическая структура соединений в системе As—Se.

Таблица 118. Кристаллическая структура соединений системы As—Se

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	b	c	
αAs_4Se_3	—	$oP28$, $Pnma$	1,047	0,946	0,796	[M2, V-C]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
βAs_4Se_3	—	*mC*112, *C*2/*c*	2,562	0,652	2,301	β = 120,6° [M2, V-C]
AsSe	AsSe	*mP*32, $P2_1/c$	0,669* 0,9552**	1,386* 1,3801**	1,100* 0,6719**	β = 113,2° [2] β = 106,4° [3]
As_2Se_3***	As_2Te_3	*mC*20, *c*2/*m*	0,4282 1,2077 1,337	0,9990 0,9903 0,373	1,2065 0,4283 0,931	β = 90,477° [4] β = 90,45° [5] β = 95,0° [6]

*Метод порошка.
**Исследование монокристаллов.
***Сплавы получены в условиях высокого давления и температуры; P—T-диаграмма As_2Se_3 при давлении 20 МПа в интервале температур 0—600 °С приведена в работе [7].

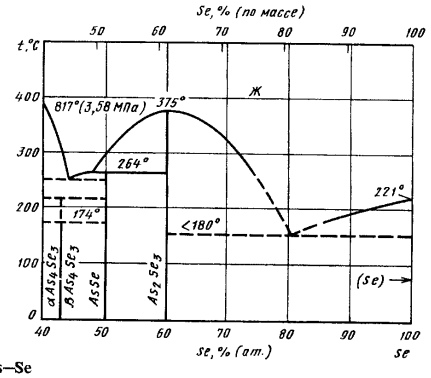


Рис. 160. As—Se

Литература

1. Blachnik R., Hoppe A., Wickel U.// Z. Anorg. All. Chem. 1980. Bd. 463. N 4. S. 78—90.
2. Renninger A.L., Averbach B.L.// Acta Crystallogr. B. 1973. V. 29. N 8. P. 1583/1589.
3. Smail E.J., Sheldrik G.M.// Acta Crystallogr. B. 1973. V. 29. P. 2014—2016.
4. Канищева А.С., Михайлов Ю.Н., Жуков Э.Г. и др.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19. № 12. С. 1981—1985.
5. Stergion A.C., Rentzrperis P.J.// Z. Krist. 1985. Bd. 173. N 3—4. S. 185—191.
6. Киркинский В.А., Якушев В.Г.// Доклады АН СССР. 1968. Т. 182. № 5. С. 1083/1086.

Ю.Б. Кузьма

As—Si. МЫШЬЯК—КРЕМНИЙ

Фазовая диаграмма As—Si при давлении (рис. 161) 4 МПа приведена в справочнике [M2] с учетом варианта P—T—X-диаграммы As—Si, построенной в работе [1]. В системе существуют два соединения: SiAs и $SiAs_2$, первое из которых образуется из расплава при температуре 1113 °С [M2] (1083 °С [1]), а второе кристаллизуется по перитектической реакции при температуре 977 °С [M2] (944 °С [1]). Эвтектическая кристаллизация с образованием смеси SiAs + + (As) осуществляется при температуре 797 °С [M2]. Растворимость As в Si при температуре ~1200 °С составляет ~3,5 % (ат.). Методом ионной имплантации с последующим лазерным отжигом получена растворимость As в Si, равная 20 % (ат.) [2]. Растворимость Si в As незначительна. Соединения SiAs и $SiAs_2$ имеют ромбическую структуру.

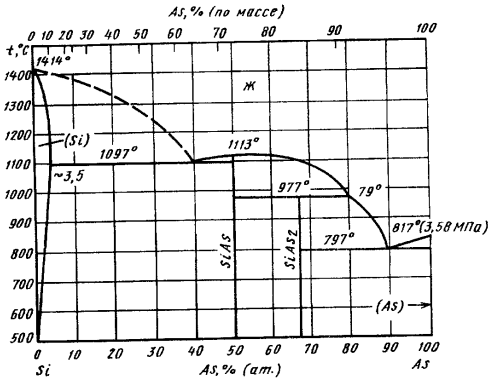


Рис. 161. As—Si

В равновесных условиях кристаллическая структура фазы $SiAs_2$ не определена (пр. гр. *Pbam*); при высоком давлении эта фаза имеет структуру типа FeS_2 (символ Пирсона *cP*12, пр. гр. *Pa*3) [M2].

Литература

1. Угай Я.А., Мирошниченко С.И., Гочаров Е.Г.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1974. Т. 10. № 10. С. 1774—1777.
2. Geller H.D., Gotz G., Klinge K.D., Triem N.// Phys. Status Solidi (a). 1977. V. 41. P. K171—K173.

С.П. Алисова

As—Sm. МЫШЬЯК—САМАРИЙ

Диаграмма плавкости системы As—Sm приведена в работе [1], а с учетом полиморфизма Sm (рис. 162) в справочнике [M2]. В сплавах системы As—Sm установлено конгруэнтное образование фазы эквиатомного состава SmAs при температуре 2257 °С. Кристаллическая

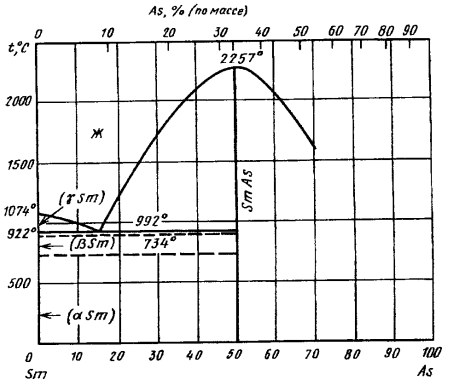


Рис. 162. As—Sm

структура соединения AsSm относится к типу NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $Fm3$ [2]). Область гомогенности фазы SmAs со стороны Sm при температуре 700 °С распространяется до состава $SmAs_{0,83}$ [3].

Литература

1. Рустамов П.Г., Ильясов Т.М., Мамедов А.И.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1987. Т. 23. № 12. С. 1952—1956.
2. Ono S., Despault J.G., Calvert L.D., Taylor J.B.// J. Less-Common Met. 1970. V. 22. P. 51.
3. Taylor J.B., Gabe E.J., Murray J.J.// J. Less-Common Met. 1974. V. 37. 217.

С.П. Алисова

As—Sn. МЫШЬЯК—ОЛОВО

Диаграмма состояния As—Sn (рис. 163) приведена в справочнике [M2]. В системе образуется два соединения: AsSn и As_3Sn_4. Соединение AsSn кристаллизуется из расплава при температуре 595 °С в структуре типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$), соединение As_3Sn_4 образуется по перитектической реакции при температуре

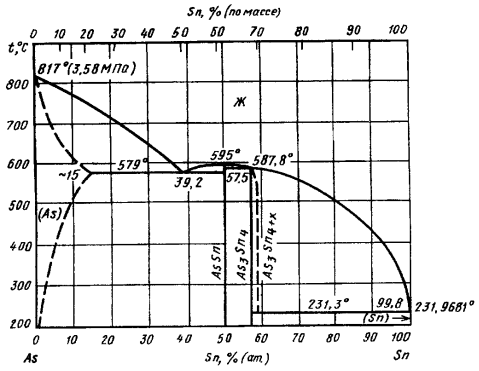


Рис. 163. As—Sn

587,8 °С, состав жидкости (57,8 % (ат.) Sn) близок составу кристаллизующейся фазы (57,14 % (ат.) Sn). Область гомогенности этой фазы при температуре 500 °С расположена в интервале концентраций 57,1—60,0 % (ат.) Sn [1]. Фаза As_3Sn_4 имеет кристаллическую структуру типа Mo_2B_5 или Bi_3Se_4 (символ Пирсона $hR7$, пр. гр. $R\bar{3}m$). При температуре 579 °С и содержании 39,2 % (ат.) Sn осуществляется эвтектическая кристаллизация Ж ⇄ (As) + AsSn. Растворимость Sn в As дискутируется в литературе. Согласно термодинамическим расчетам она составляет ~3 % (ат.) при 700 °С и менее 10 % (ат.) при 579 °С и ~4 % (ат.) при 400 °С. При температуре 231,3 °С кристаллизуется вырожденная эвтектика As_3Sn_4 + (Sn).

Литература

1. Вдовина Т.З., Медведева З.С.// Журнал неорганической химии, 1974. Т. 19. № 8. С. 2257—2260.

С.П. Алисова

As—Sr. МЫШЬЯК—СТРОНЦИЙ

Диаграмма состояния As—Sr не построена. Идентифицирован ряд химических соединений, которые были синтезированы из чистых компонентов в кварцевых тиглях в инертной среде. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 119. В работе [6] предположено образование в системе фазы Sr_2As_3. В работе [7] установлена температура плавления соединения $SrAs_3$, равная 747 °С.

Таблица 119. **Кристаллическая структура соединений системы As—Sr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$SrAs_3$*	—	*oP*8, —	0,5950(5)	0,5723(5)	0,6526(5)	[1, V-C2]
$SrAs_3$	BaP_3	*mC*16, *C*2/*m*	0,961(1)	0,763(1)	0,588(1)	[2, 3]
Sr_3As_4	Eu_3Ar_4	*oF*56, *Fdd*2	1,484(2)	1,789(2)	0,597(1)	[3]
SrAs	Na_2O_2	*hP*12, $P\bar{6}2m$	—	—	—	[4]
Sr_5As_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8942	—	0,7355	[3, 5]
Sr_2As	La_2Sb	*tI*12, *I*4/*mmm*	0,483	—	1,613	[3, 5]

*α = 120,7°; β = 92,3°; γ = 104,6°.

Литература

1. Brice J.P., Courtois A.// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1976. V. 275. P. 479—481.
2. Deller K., Eisenmann B.// Z. Naturforsch. B. 1976. Bd. 31. N 11. S. 1550—1551.
3. Deller K., Eisenmann B.// Z. Naturforsch. B. 1977. Bd. 32. N 12. P. 1368—1370.
4. Bruzzone G., Merlo F.// J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.
5. Better B., Hutz A., Nagorsen G.// Z. Metallkunde. 1976. Bd. 67. N 2. S. 118—119.
6. Ария С.М., Канг Хонг-Йонг, Барабанель Ю., Логинов Г.М.// Журнал общей химии. 1957. Т. 27. С. 1743—1745.
7. Bouhofer W., Wittmann M., Schvering H.G.// J. Phys. Chem. Solids. 1981. V. 42. N 8. P. 687—695.

Л.Л. Зусман

As—Ta. МЫШЬЯК—ТАНТАЛ

Диаграмма состояния As—Ta не построена. В системе образуются пять соединений, кристаллическая структура которых по данным работ [1—7, V-C2] приведена в табл. 120.

Таблица 120. **Кристаллическая структура соединений системы As—Ta**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
AsTa	AsNb	*tI*18, $I4_1md$	0,3434	—	1,0641	[1, V-C2]
$AsTa_2$	PTa_2	*oP*36, *Pnmm*	1,4708	1,1837	0,3469	[2, V-C2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$AsTa_3$*	$AsTa_3$	*mC*64, *C*2/*c*	1,4677	0,5095	1,4550	[3, V-C2]
$AsTa_3$**	PTi_3	*tP*32, $P4_2/n$	1,0301	—	0,5110	[4, V-C2]
As_2Ta***	Ge_2Os	*mC*12, *C*2/*m*	0,9331 0,9338	0,3383 0,3385	0,7752 0,7756	[6] [7]
As_4Ta_5	Te_4Ti_5	*tI*18, *I*4/*m*	0,9803	—	0,3434	[V-C2]

*β = 90,57°.
**β = 119,71°.
***β = 119,70.

Литература

1. Boller G.S., Parthe E.// Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 1095—1101.
2. Rundqvist S., Carlsson B., Pontchour C.O.// Acta Chem. Scand. 1969. V. 23. N 6. P. 2188—2190.
3. Wang Y., Calvert D.D., Gabe E.J., Taylor J.B.// Acta Crystallogr. B. 1979. V. 35. P. 1447—1450.
4. Gangiberger E., Nowotny H., Benesovsky F.// Monatsh. Chem. 1966. Bd. 97. S. 1696—1697.
5. Saini G.S., Calvert L.D., Taylor J.B.// Canad. J. Chem. 1984. V. 42. P. 630—634.
6. Guo Ling R., Belin C.// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1980. Ser. C. V. 202. P. 891—893.
7. Furuscth S., Sclte K., Kjekshus A.// Acta Chem. Scand. 1965. V. 19. P. 95—1061.

С.П. Алисова

As—Tb. МЫШЬЯК—ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния As—Tb (рис. 164) построена в справочнике [M2] по аналогии с диаграммами состояния As—Gd и As—Dy. В работе [1] установлено образование в системе единственной фазы AsTb, температура плавления которой, видимо, сравнима с температурами плавления AsGd и AsEr. Соединение AsTb имеет структуру типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Параметр решетки *a* соединения AsTb равен 0,581 нм [2] (*a* = 0,5827 нм [3], *a* = = 0,5824 нм [Ш]). Согласно данным работы [4] параметр решетки *a* соединения AsTb изменяется от 0,58244 нм для сплавов, богатых As, вблизи стехиометрического состава, до 0,58203 нм для сплавов с несколько большим содержанием Tb.

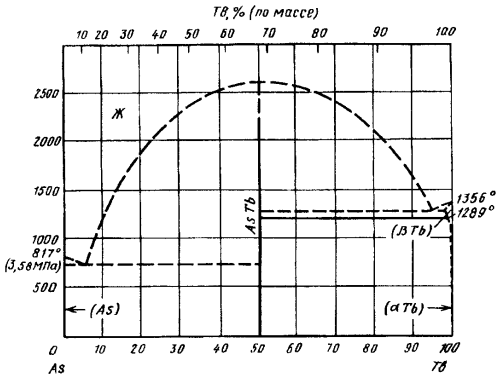


Рис. 164. As—Tb

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 3. P. 274—276.
2. Brixner L.H.// J. Inorg. Nuclear. Chem. 1960. V. 15. P. 199—201.
3. Iandelli A. Rare Earthe Research. NewYork: The Macmillan Company. 1961. P. 135—141.
4. Taylor J.B., Calvert L.D., Despault J.G. et al.// J. Less-Common Met. 1974. V. 37. N 1. P. 217—232.

С.П. Алисова

As—Tc. МЫШЬЯК—ТЕХНЕЦИЙ

Диаграмма состояния As—Tc не построена. В системе образуется соединение As_7Tc_3, кристаллическая структура которого изотипна Ge_7Jr_3 (символ Пирсона *cI*40, пр. гр. $Im\bar{3}m$) [1].

Литература

1. Hulliger F.// Nature. 1966. V. 209. P. 500—501.

С.П. Алисова

As—Te. МЫШЬЯК—ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния As—Te приведена на рис. 165 [M2] по данным работы [1]. При температуре 381 °C непосредственно из расплава образуется соединение As_2Te_3. Фаза As_2Te_3 практически при той же температуре (380 °C) образует эвтектику с (As), а при

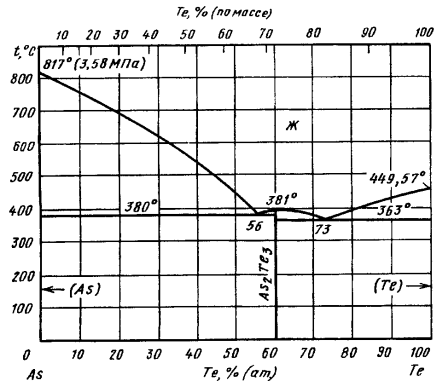


Рис. 165. As—Te

температуре 363 °C — с (Te). В условиях высокого давления образуется соединение эквиатомного состава AsTe. Растворимость As в Te составляет 0,005 % (ат.) [2]. Кристаллическая структура соединений As_2Te_3 и AsTe приведена в табл. 121.

Таблица 121. Кристаллическая структура соединений системы As—Te

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
As_2Te_3*	As_2Te_3	*C*20, $C2/m$	1,4339	0,4006	0,9873	[1]
AsTe	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,5778	—	—	[V-C]

*β = 95°.

Литература

1. Eifer J.R., Peretti E.A.// J. Mater. Sci. 1968. V. 3. P. 293—296.
2. Веракса В.И., Ланге В.Н., Ланге Т.И.// Журнал физической химии. 1963. Т. 37. С. 2308—2310.

Е.И. Глыдышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

As—Th. МЫШЬЯК—ТОРИЙ

Диаграмма состояния As—Th приведена на рис. 166 [M2]. В системе установлено образование соединений ThAs, Th_3As_4 и $ThAs_2$. Фаза ThAs кристаллизуется с открытым максимумом при температуре 2780 °C и имеет область гомогенности протяженностью около 1 %

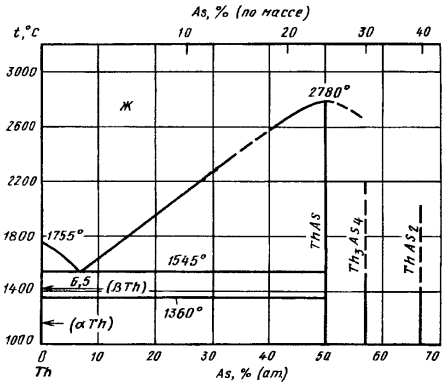


Рис. 166. As—Th

(ат.). При температуре 1545 °C и содержании 6,5 % (ат.) As осуществляется эвтектическое превращение (Ж ⇄ (βTh) + ThAs). Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 122.

Таблица 122. Кристаллическая структура соединений системы As—Th [M2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.
ThAs	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$
Th_3As_4	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$
β$ThAs_2$	Cu_2Sb	*tP*6, *P*4/*nmm*
α$ThAs_2$	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*

С.П. Алисова

As—Ti. МЫШЬЯК—ТИТАН

Часть диаграммы As—Ti со стороны Ti приведена на рис. 167 [M2] как возможный вариант фазовых превращений в системе, основанный на результатах работы [1]. Предположительно в системе образуется соединение Ti_4As (структура не расшифрована). В системе образуется фаза эквиатомного состава, обладающая полиморфизмом.

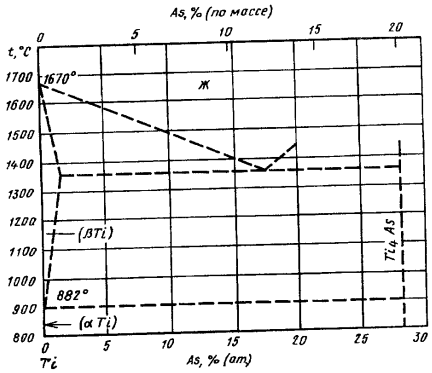


Рис. 167. As—Ti

Соединение αTiAs имеет структуру типа TiAs (символ Пирсона *hP*8, пр. гр. $P6_3/mmc$), а соединение βTiAs — структуру типа NiAs (символ Пирсона *hP*4, пр. гр. $P6_3/mmc$). Соединение $TiAs_2$ обладает структурой собственного типа (символ Пирсона *oP*24, пр. гр. *Pnmm*).

Литература

1. Haynes R.// J. Inst. Met. 1959—1960. V. 88. P. 277—279.

С.П. Алисова

As—Tl. МЫШЬЯК—ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния As—Tl (рис. 168), приведенная в справочниках [X, M2], основана на данных работы [1]. При температуре 240 °C осуществляется монотектическая реакция. Эвтектическая кристаллизация при 220 °C охватывает практически весь концентрационный интервал системы, растворимость компонентов друг в друге отсутствует. Полиморфное превращение βTl ⇄ αTl происходит в результате перитектоидной реакции при температуре 230 °C: $Ж_1$ + + (βTl) ⇄ (αTl).

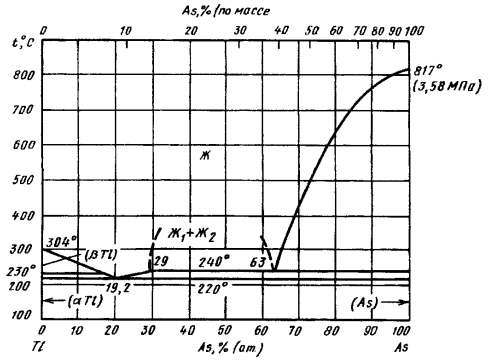


Рис. 168. As—Tl

Литература

1. Mansuri Q.A.// J. Inst. Met. 1922. V. 28. P. 453—468.

С.П. Алисова

As—Tm. МЫШЬЯК—ТУЛИЙ

Диаграмма состояния As—Tm (рис. 169), приведенная в справочнике [M2], построена по аналогии с диаграммами состояния систем

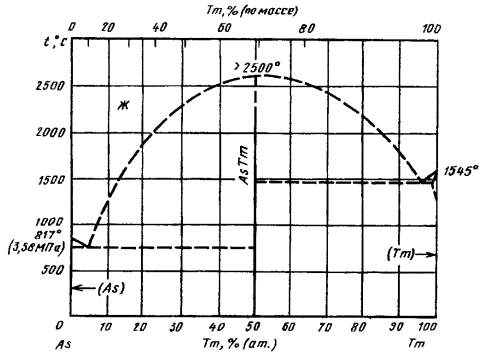


Рис. 169. As—Tm

As—Gd и As—Dy. В системе образуется соединение AsTm со структурой типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) [1].

Литература

1. Gschneidher, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 3. P. 274—276.

С.П. Алисова

As—U. МЫШЬЯК—УРАН

Диаграмма состояния As—U (рис. 170) построена в справочнике [M2] на основании результатов работы [1]. В системе образуется три соединения: As_2U, As_4U_3 и AsU. В справочнике [X] указано на образование фазы U_2As. Соединение AsU плавится конгруэнтно при

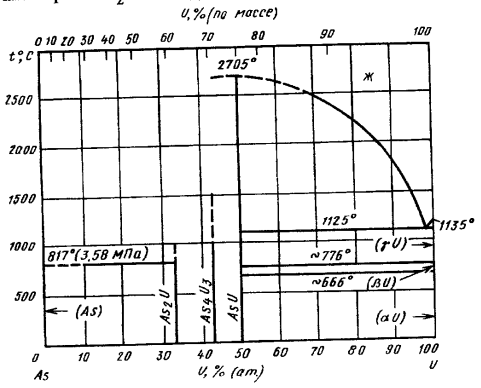


Рис. 170. As—U

2705 °C [1] (2450 °C [2]). Высокое давление паров As препятствует образованию фаз As_2U и As_4U_3. В табл. 123 приведена кристаллическая структура соединений As_2U, AsU_3 и AsU.

Таблица 123. Кристаллическая структура соединений системы As—U

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
As_2U	Cu_2Sb	*tP*6, *P*4/*nmm*	0,3954	0,8116	[X]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
As_4U_3	Th_3P_4	*cI*28, *I*43*d*	0,8507	—	[3, X]
AsU	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,5767	—	[2, X]

Литература

1. **Benz R., Tinkle M.C.**// J. Electrochem. Soc. 1968. V. 115. N 3. P. 322—324.
2. **Kruger O.L., Moser J.B.**// J/ Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. N 11. P. 2321—2325.
3. **Troc R., Mulak J., Suski W.**// Phys. Status Solidi (b). 1971. V. 43. N 1. P. 147—156.

С.П. Алисова

As—V. МЫШЬЯК—ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния As—V не построена. В системе образуется семь соединений в интервале концентраций 33,3—75 % (ат.) V. Соединение As_3V_4 обладает полиморфизмом, так же как и соединение As_5V_5, одна из форм которого образуется при затвердевании расплава на поду дуговой печи и, возможно, является метастабильной (β, γ). Кристаллическая структура соединений в системе As—V приведена в табл. 124.

Таблица 124. **Кристаллическая структура соединений системы As—V**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Источник
As_2V	Ge_2Os	*mC*12, *C*2/*m*	[1, 2]
AsV	CoAs	*oP*8, *Pna*2$_1$	[4]
αAs_3V_4	As_3Nb_4	*oC*56, *Cmcm*	[5]
βAs_3V_4	As_3V_4	*mC*28, *C*2/*m*	[6]
As_2V_3	As_2V_3	*tP*20, *P*4/*m*	[6]
αAs_3V_5	W_5Si_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	[6, 7]
βAs_3V_5	—	*oP*32, *Pnma*	[9]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Источник
γAs_3V_5	Sb_5Yb_5	*oP*32, *Pnma*	[9]
AsV_2	—	*hP*12, —	[4]
AsV_3	Cr_3Si	*cP*8, $Pm\bar{3}n$	[8, 2]

Литература

1. **Hulliger F.**// Nature. 1964. V. 204. P. 775.
2. **Meissner H.G., Schubert K.**// Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. S. 523—538.
3. **Selte K., Kjekshus A., Andersen A.F.**// Acta Chem. Scand. 1972. V. 26. P. 4057—4062.
4. **Morette A.**// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1941. V. 212. P. 639—641.
5. **Yvon K., Boller H.**// Monatsh. Chem. 1972. Bd. 103. S. 1643—1650.
6. **Berger R.**// Acta Chem. Scand. A. 1974. V. 28. P. 771—778.
7. **Boller H., Nowotny H.**// Monatsh. Chem. 1966. Bd. 97. S. 1053—1968.
8. **Bachmayer K., Nowotny H.**// Monatsh. Chem. 1955. Bd. 86. S. 741—744.
9. **Berger R.**// Acta Chem. Scand. 1976. V. 30. P. 363.

С.П. Алисова

As—W. МЫШЬЯК—ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния системы As—W не построена. В системе образуются три соединения, кристаллическая структура которых приведена в табл. 125. Сплавы получали несколькими способами: электролизом расплава NaAs и WO_3, синтезом WC_6 и H_3As при температуре 150—350 °С, нагревом W с 20—80 % (ат.) As в вакууме при 650—1100 °С в течение 5—14 дней с последующей закалкой в ледяной воде или медленным охлаждением от 800 °С до комнатной температуры в течение 20 дней [X].

Таблица 125. **Кристаллическая структура соединений системы As—W**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
As_2W	As_2Nb	*mC*12, *C*2	0,9078	0,3318	0,7686	β = 119,42 [1, 2]
As_3W_2	As_3Mo_2	*mC*20, *C*2/*m*	0,5966	0,3279	0,9599	β = 136,848° [1]
As_5W_4*	—	—	0,799	0,328	0,688	β = 99,12° [3, M2]

*Моноклинная сингония.

Литература

1. Jensen P., Kjekshus A., Skansen T.// Acta Chem. Scand. 1966. V. 20. N 2. P. 403—411.
2. Hulliger F.// Nature. 1964. V. 204. P. 775.
3. Boller H., Novotny H.// Monatsh. Chem. 1964. Bd. 95. S. 1272—1282.

К.Б. Поварова

As—Y. МЫШЬЯК—ИТТРИЙ

Диаграмма состояния As—Y не построена. В системе образуется соединение эквиатомного состава со структурой ГЦК типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, a = 0,5786÷0,5805 нм) [Э, 1].

Литература

1. Ono S., Despault J.G., Calvert L.D., Taylor J.B.// J. Less-Common Met. 1970. V. 22. P. 51.

С.П. Алисова

As—Yb. МЫШЬЯК—ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Yb—As (рис. 171), приведенная в справочнике [M2], основана на данных работы [1]. В системе образуются три соединения: AsYb, As_3Yb_4 и As_3Yb_5. Соединения AsYb и As_3Yb_4

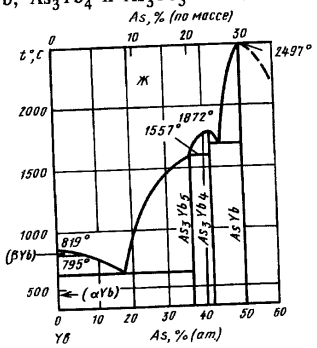


Рис. 171. As—Yb

образуются конгруэнтно при температурах 2497 и 1872 °C, соответственно, As_3Yb_5 образуется по перитектической реакции при температуре 1557 °C и участвует в кристаллизации эвтектической смеси (Yb) + As_3Yb_5. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 126.

Таблица 126. Кристаллическая структура соединений системы As—Yb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметр решетки a, нм	Источник
As_3Yb_5	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	—	[2]
αAs_3Yb_4	—	*hR*28, *R*3	—	[M2]
βAs_3Yb_4	—	*cI*28 *I*43*d*	—	[1]
AsYb	—	*cF*8, *Fm*3*m*	0,5698 0,5697	[X] [3]

Литература

1. Рустамов П.Г., Ильясов Т.М., Мамедов А.И., Садыков Ф.М.// Журнал неорганической химии. 1987. Т. 32. № 9. С. 158—162.
2. Ono S., Despault J.G., Calvert L.D., Taylor J.B.// J. Less-Common Met. 1970. V. 22. P. 51.
3. Taylor J.B., Calvert L.D., Despault J.G. et al.// J. Less-Common Met. 1974. V. 37. P. 217.

С.П. Алисова

As—Zn. МЫШЬЯК—ЦИНК

Диаграмма состояния As—Zn (рис. 172) приведена в справочнике [M2] в основном по данным работ [1, 2]. В системе установлено образование соединений As_2Zn и As_2Zn_3, кристаллизующихся из расплава при температурах 770 и 1015 °C, соответственно. При

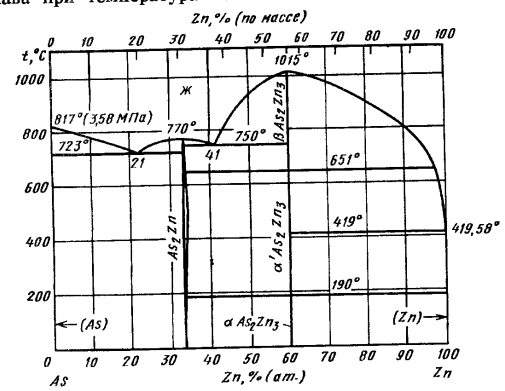


Рис. 172. As—Zn

температуре 723 °C и содержании 21 % (ат.) Zn осуществляется эвтектическая кристаллизация по реакции Ж ⇌ (As) + As_2Zn. При температуре 750 °C происходит эвтектическое превращение с образованием смеси As_2Zn + βAs_2Zn_3. При температуре 410 °C эвтектическая реакция вырождена. Соединение As_2Zn_3 претерпевает полиморфное превращение при температурах 190 и 651 °C [3].

Растворимость As в βAs_2Zn_3 менее 0,002 % (ат.) при температуре 672 °C [2]; растворимость As в αAs_2Zn_3 не превышает $5 \cdot 10^{-4}$ % (ат.) [2]. В работе [4] исследовано влияние давления до 4 МПа на положение линии ликвидус системы As—Zn, в работах [5, 6] построена диаграмма в координатах давление—температура до 4200 МПа. Температура плавления As_2Zn уменьшается от 723 °C при атмосферном давлении до 679 °C при давлении 190 МПа. В работе [6] установлено, что фаза AsZn является продуктом распада по реакции As_2Zn_3 + As → 3AsZn в условиях высокого давления (400 МПа) и температуры (800—1200 °C). Впервые P—T-диаграмма для соединения As_2Zn_3 при давлении 400 МПа была построена в работе [7] и более полно в работе [3].

Ниже приведены данные по кристаллической структуре соединений в системе As—Zn [M2]:

Соединение	As_2Zn	βAs_2Zn_3	αAs_2Zn_3	αAs_2Zn_3
Символ Пирсона,	*mP*24,	*cF*12,	*tP*160,	*tI*160,
пр. гр.	$P2_1/c$	$Fm\bar{3}m$	$P4_2/nbc$	$I4_1cd$

В справочнике [M2] приведены данные по кристаллической структуре соединений в условиях высокого давления, а также фазы As_2Zn, которая инконгруэнтно диссоциирует с образованием As_2S_3 и As_4 молекул газа в условиях высокого давления [8].

Литература

1. Лазарев В.Б., Маренкин С.Ф., Максимова Р.И. и др.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 5. С. 749—751.
2. Lazarev V.B., Guskov V.N., Greenberg J.H.// Mater. Res. Bull. 1981. V. 16. N 9. P. 1113—1120.
3. Pistorius C.W.F.T.// High Temper-High Pressures. 1975. V. 7. N 4. P. 441—449.
4. Clark J.B., Thomas M.E., Richter P.W.// Less-Common Met. 1987. V. 132. N 2. P. 181—194.
5. Clark J.B., Pistorius C.W.F.T.// High Temper-High Pressures. 1973. V. 5. N 3. P. 319—326.
6. Clark J.B., Range K.J.// Naturforsch. 1976. Bd. 31. N 5. S. 688—695.
7. Javaraman A., Ananthataman T.R., Klement W.// J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. P. 1606—1609.
8. Lyons V.J.// J. Phys. Chem. 1959. V. 63. N 7. P. 1112—1144.

С.П. Алисова

As—Zr. МЫШЬЯК—ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния As—Zr не построена. В результате исследований методами рентгеновского анализа установлен ряд интерметаллических соединений [1—4]. В системе обнаружены соединения ZrAs и $ZrAs_2$ [1]. Фаза Zr_3As получена при нагреве смеси стружек Zr и спектрально-чистого As в тиглях из Al_2O_3, помещенных в эвакуированные запаянные кварцевые ампулы [2]. Соединения Zr_3As_2 и Zr_8As_5 были синтезированы отжигом при температуре 900 °C в течение 8 ч с последующей переплавкой в дуговой печи [3]. В работе [4] указано на образование в системе еще четырех новых соединений: ZrAs, $ZrAs_{0,4-0,5}$, Zr_7As_4, $Zr_{14}As_9$ и подтверждено существование соединений Zr_8As_5 и Zr_3As_2. Авторы предложили более точную кристаллографическую формулу соединения Zr_8As_5, которая может быть записана как $Zr_{17-y}As_{10}$ ($0<y<1$). На основании изменения параметров решетки $ZrAs_2$ и Zr_7As_4 (в пределах 0,1 %) и Zr_3As_2 сделано заключение о существовании небольших областей гомогенности фаз на основе этих соединений. В справочнике [M2] приведена кристаллическая структура равновесных фаз в системе (табл. 127).

Таблица 127. Кристаллическая структура соединений системы As—Zr

Соединение	Символ Пирсона, пр. гр.	Источник
As_2Zr	*oP*12, *Pnma*	[1]
AsZr	*hP*8, $P6_3/mmc$	[1]
As_2Zr_3	*oP*20, *Pnma*	[3]
As_5Zr_8	*oP*54, *Pbam*	[3]
$AsZr_3$	*tP*32, $P4_2/n$	[2]

Литература

1. Trzebiatowski H., Weglowski S., Lukaszewiez M.// Rocz. Chem. 1958. V. 38. N 2. P. 180—201.
2. Lundstrom T.//Acta Chem. Scand. 1966. V. 20. N 6. P. 1712—1714.
3. Garlsson B., Golin M., Rundqust S.// Acta Chem. Scand. 1976. V. 130. N 5. P. 386—387.
4. Willerstrom J.-O.// Acta Chem. Scand. 1984. V. 38. N 1. P. 91—93.

Л.А. Третьяченко

Au—B. ЗОЛОТО—БОР

В не взаимодействует с жидким Au [1]. В работе [2] предположено, что система Au—B относится к диаграммам состояния эвтектического типа, эвтектика кристаллизуется при температуре 1056 °C и содержании 95 % (ат.) Au. В интервале концентраций 50—75 % (ат.) B существует ограниченная растворимость компонентов в жидком состоянии. Растворимость B в Au незначительна, параметр решетки твердого раствора B в Au a = 0,4080 нм. Твердый раствор Au в B имеет следующие параметры решетки: a = 1,09321 нм, c = 2,38238 нм [3]. Данные об образовании соединения AuB_2 со структурой типа AlB_2 (символ Пирсона $hP3$, пр. гр. $P6/mmm$, a = 0,314 нм, c = = 0,352 нм [4] не подтверждены [2].

Литература

1. Loskiewicz W.// Przeg. Gom.-Hutn. 1929. V. 21. P. 583—611.
2. Firtz W., Stormont R.W.// J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 6. P. 423—433.
3. Crespo A.J., Tergenius L-E., Lundstrom T.// J. Less-Common Met. 1981. V. 77. N 1. P. 147—150.
4. Obrowski W.// Naturwissenschaften. 1961. Bd. 48. N 5. S. 428.

Ю.Б. Кузьма

Au—Ba. ЗОЛОТО—БАРИЙ

Диаграмма состояния Au—Ba не построена. В работах [1, 2] получено химическое соединение Au_5Ba с широкой областью гомогенности в интервале концентраций 13,7—22,2 % (ат.) Ba. Соединение Au_5Ba имеет гексагональную структуру типа $CaCu_5$ (символ Пирсона $hP6$, пр. гр. $P6/mmm$, a = 0,567÷0,576 нм, c = 0,458÷0,454 нм). В работе [3] сообщается об образовании соединения Au_2Ba со структурой типа AlB_2 (символ Пирсона $hP3$, пр. гр. $P6/mmm$).Соединение AuBa имеет структуру типа W (символ Пирсона $cI2$, пр. гр. $Im3m$, a = 0,8338 нм, b = 0,4925 нм, c = 0,6390 нм) [4]. Структура соединения Au_2Ba_3 не установлена.

Литература

1. Neumann T.// Nachr. Acad. Wiss., Gottingen. 1950. N 1. S. 6—10.
2. Arrhenius G., Raub C.J., Hamilton D.C., Matthias B.T.// Phys. Rev. Letters. 1963. V. 11. N 7. P. 313—319.
3. Brussone G., Merlo F.// J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.
4. Fornasini M.L.// J. Solid State Chem. 1985. V. 59. N 1. P. 60—64.

Л.Л. Зусман

Au—Be. ЗОЛОТО—БЕРИЛЛИЙ

Диаграмма состояния Au—Be по обобщенным данным исследований [1—6] приведена на рис. 173 [7]. В области концентрации до 50 % (ат.) Be методами микроструктурного и термического анализов установлено существование соединений AuBe, Au_4Be_3, Au_2Be и Au_3Be [1]. Соединения AuBe и Au_2Be плавятся конгруэнтно при температурах 730 и 645 °C соответственно. При температуре 610 °C протекает перитектическая реакция образования фазы Au_4Be_3, которая при

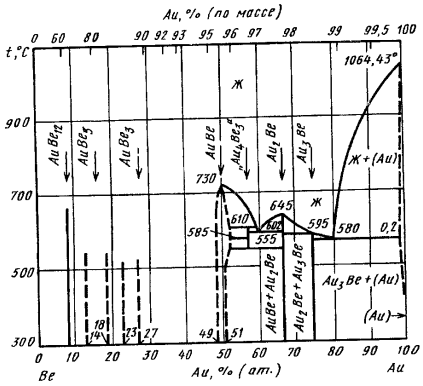


Рис. 173. Au—Be

температуре 555 °C эвтектоидно распадается с образованием смеси из Au_2Be и низкотемпературной модификации фазы AuBe; последняя претерпевает полиморфное превращение при температуре 585 °C. Авторами работ [2, 3] методами микроструктурного и рентгеновского анализов подтверждено существование соединений AuBe, Au_3Be и Au_2Be, установлено образование соединений $AuBe_3$ и $AuBe_5$ (о существовании соединения $AuBe_5$ было сообщено ранее в работе [4]) и определены области гомогенности фаз AuBe (43—51 % (ат.) Be), $AuBe_3$ (73—77 % (ат.) Be) и $AuBe_5$ (82—86 % (ат.) Be). В системе обнаружено существование соединения $AuBe_{12}$ [5]. При температурах ниже 500 °C растворимость Be в Au близка к 0,2 % (ат.), а Au в Be — 0,25 % (ат.) [3]. Растворимость Au в Be, изученная методом ионной имплантации в [8], составляет при 725 °C 0,043 % (ат.) Au, при 780 °C — 0,1 % (ат.) Au. Кристаллическая структура соединений

$AuBe_{12}$, AuBe и $AuBe_3$ приведена в табл. 128. Согласно данным работы [7] соединение $AuBe_5$ по кристаллической структуре может быть отнесено к разным структурным типам: $MgCu_2$, ZnS или UNi_5. Структура остальных соединений в системе Au—Be однозначно не определена.

Таблица 128. **Кристаллическая структура соединений системы Au—Be**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$AuBe_{12}$	$ThMn_{12}$	*tI*26, *I*4/*mmm*	0,7243	0,4252	[5]
AuBe	FeSi	*cP*8 $P2_13$	0,4668	—	[6]
$AuBe_3$	C	*cF*8, *Fd*3*m*	0,6324—0,6200	—	[6]

Литература

1. **Winkler O.**// Z. Metallkunde, 1938. Bd. 30. S. 162—173.
2. **Chatterjee G.P.**// Trans. Indian Inst. Met. 1956—1957. V. 10. P. 163—167.
3. **Chatterjee G.P.**// J. Mines. Met. Fuels (India). 1962. V. 10. N 6. P. 20—25.
4. **Misch L.**// Metallwirtschaft, 1935. Bd. 14. S. 897—899.
5. **Batchelder F.W., Raeuchle R.F.**// Acta Crystallogr. 1958. V. 11. P. 122.
6. **Cullity B.D.**// Trans. AIME. 1947. V. 171. P. 396—400.
7. **Папиров И.И.**// Структура и свойства сплавов бериллия. Справочник. М.: Энергоиздат, 1981. 368 с.
8. **Myers S.M., Langley R.A.**// J. Appl. Phys. 1975. V. 46. P. 1034—1042.

Л.В. Молчанова

Au—Bi. ЗОЛОТО—ВИСМУТ

Диаграмма состояния системы Au—Bi представлена на рис. 174 [X, Ш, 1]. В системе образуется соединение Au_2Bi, которое кристаллизуется по перитектической реакции при температуре 373 °C [X, 1] (371 °C [Ш]). Со стороны Bi наблюдается эвтектическое взаимодействие при температуре 241 °C и содержании 81,1 % (ат.) Bi. Растворимость Bi в Au составляет не более 0,04 % (ат.); растворимость Au в Bi также предельно мала. Предполагается ретроградный характер кривой солидус со стороны Au [X]. Соединение Au_2Bi обладает ГЦК структурой типа $MgCu_2$ (символ Пирсона *cF*24, пр. гр. *Fd*3*m*, *a* = = 0,7958 нм). Предположительно при низких температурах Au_2Bi распадается [X].

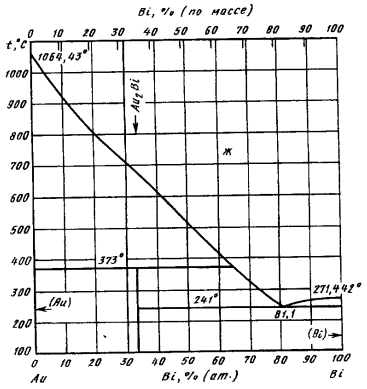


Рис. 174. Au—Bi

Литература

1. **Garther B., Blachnik R.**// Z. Metallkunde. 1975. Bd. 66. N 6. S. 356—359.

В.П. Полякова

Au—Br. ЗОЛОТО—БРОМ

Диаграмма состояния Au—Br в литературе отсутствует. В системе образуются соединения $AuBr_2$ [1] и Au_2B_6 [2], существующие в твердом и газообразном состояниях.

Литература

1. **Kirk R.E., Othmer D.F.**// Encyclopedia of Chemical Technology New-York: Interscience Publishers. 1947. V. 7. P. 285—286.
2. **Gibson C.S., Colles W.M.**// J. Chem. Soc. 1931. P. 2407—2416.

С.П. Алисова

Au—C. ЗОЛОТО—УГЛЕРОД

Диаграмма состояния Au—C представлена на рис. 175 [1].

Стабильные карбиды Au не образуются, в работе [1] сообщается о метастабильном ацетилениде Au_2C_2. Растворимость C в Au определена методом сжигания (точность до ~10^{-3} %) после отжига при 810—1027 °C фольги толщиной 0,025 мм в присутствии графита в

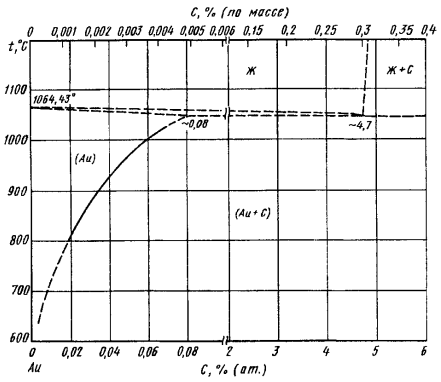


Рис. 175. Au—C

запаянных кварцевых ампулах (остаточное давление 0,1 кПа) в течение ~170 ч для установления равновесия между C в газовой фазе CO/CO_2 и в твердом растворе [2]. Методом экстраполяции получено значение максимальной растворимости C в Au, равное 0,08 % (ат.). В расплавленном Au растворяется ~4,7 % (ат.) C.

Литература

1. McLellan R.B.// Scr. Metall. 1969. V. 3. N 6. P. 389–391.
2. Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 4. P. 378–379, 411–412.

Т.Я. Великанова

Au—Ca. ЗОЛОТО—КАЛЬЦИЙ

Диаграмма состояния Au—Ca, исследованная методами термического и рентгеновского анализов, представлена на рис. 176 [1—5].

Сплавы Au с Ca получали сплавлением компонентов в среде Ar при использовании Au чистотой 99,99 % (по массе) и Ca чистотой 99,0 % (по массе) [1]. В сплавах системы кристаллизуются пять эвтектик при температурах 804, 853, 764, 807, 658 °C и содержаниях 13,2; 22,0; 30,3; 39,0 и 87,5 % (ат.) Ca, соответственно. Соединения Au_4Ca, Au_3Ca, Au_2Ca и Au_9Ca_{10} плавятся конгруэнтно при 880, 860, 864 и 1015 °C соответственно. Соединения Au_3Ca_4 и $AuCa_2$ кристаллизуются по перитектическим реакциям при температурах 849 и 798 °C. Соединение Au_9Ca_{10} гомогенно в широкой области составов

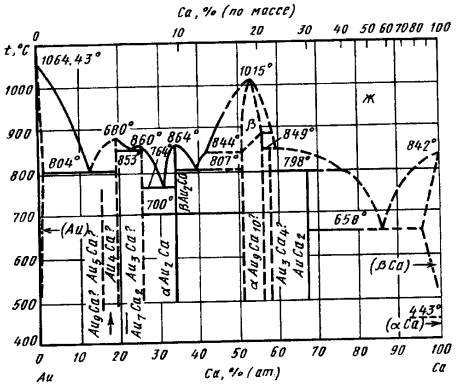


Рис. 176. Au—Ca

от 49 до 55,5 % (ат.) Ca и существует в двух модификациях; температура α ⇌ β перехода зависит от состава в интервале температур 844—888 °C. Для соединения Au_2Ca также обнаружены две модификации с температурой перехода 700 °C. Растворимость Au в Ca составляет 4,5 % (ат.). В табл. 129 приведена кристаллическая структура соединений, которые на равновесную диаграмму не нанесены [2, 5].

Таблица 129. Кристаллическая структура соединений системы Au—Ca

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Au_5Ca	$AuBe_5$	*cF*24, *F*43*m*	0,7747	—	—	[5]
AuCa	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,3961	1,1075	0,4576	[2]
Au_4Ca_5*	—	—, $P2_1/c$	0,8028	0,8019	0,7727	[2]
Au_3Ca_5	—	—, *tI*32	0,7867	—	1,439	[2]
Au_3Ca_7	—	—, *Pbca*	2,0742	1,8036	0,6665	[2]

*β = 109,16°.

Литература

1. Weibke W., Bartels W.// Z. Anorg. All. Chem. 1934. Bd. 218. S. 241—249.
2. Fornasini M-L., Merlo F.// Acta Crystallogr. A. 1984. V. 40. N 1. P. 241.
3. Raub Ch.H., Hamilton D.C.// J. Less-Common Met. 1964. V. 6. N 3. P. 486—493.
4. Hamilton D.C., Raub Ch.H., Matthias B.T.// J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. N 3. P. 665—674.
5. Теслюк М.Ю.// Металлические соединения со структурой фаз Лавеса. М.: Наука, 1969. 135 с.

Л.Л. Зусман

Au—Cd. ЗОЛОТО—КАДМИЙ

Диаграмма состояния Au—Cd представлена на рис. 177 [1—3]. По перитектическим реакциям в области составов, богатых Au, установлено образование фаз α_1 и α_2, между фазами α_1 и α_2 существует серия длиннопериодических структур (ДПС). Фаза α_1 образуется при температуре 412 °C [1] (422 °C [4]). Структура α_1 изотипна структуре Ag_3Mg (пр. гр. $Pm3m$). Фаза α_2 кристаллизуется при 627 °C, граница α_2 фазы со стороны Au точно не определена [5]. Фаза α_2 обладает неупорядоченной гексагональной плотноупакованной структурой. В отношении ДПС неясно, происходит ли образование этих структур только в тонкопленочных образцах или они образуются и в объемных образцах [6—9].

Температурный интервал кристаллизации фазы β чрезвычайно мал, температуры ликвидуса и солидуса отличаются не более чем на

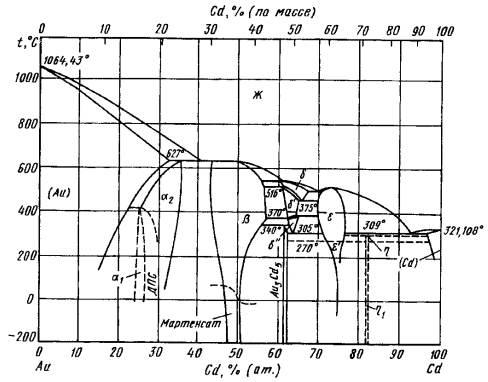


Рис. 177. Au—Cd

2 °C. Структура фазы β изотипна структуре CsCl (символ Пирсона $cP2$, пр. гр. $Pm\bar{3}m$), область гомогенности фазы β расположена в интервале концентраций 43—57 % (ат.) Cd. Сплавы Au с Cd в области фазы β при температурах ниже 100 °C претерпевают мартенситные превращения. В области концентраций 47—48,5 % (ат.) Cd обнаружена фаза β′ со структурой типа AuCd (символ Пирсона $oP4$, пр. гр. $Pmma$). В интервале концентраций 49—52 % (ат.) Cd образуется фаза β″ со структурой типа AgZn.

Установлена последовательность родственных структур δ, δ′, δ″, существующих при температурах выше 305 °C.

Границы фаз δ и δ′ определены в работах [2, 3], результаты которых хорошо согласуются друг с другом. Фазы δ и δ′ имеют структуру типа Cu_5Zn_8 (символ Пирсона $cI52$, пр. гр. $I\bar{4}3m$). Границы области фазы δ″ приведены по результатам работы [10]. Соединение Au_3Cd_5 имеет структуру типа W_5Si_3 (символ Пирсона $tI32$, пр. гр. $I4/mcm$) [5]. Фазовые границы фаз ε и ε′ даны приблизительно. Авторами работы [10] высказано предположение о мартенситном характере перехода ε → ε′, реализующегося при температуре 269 °C. Фазы ε и ε′ имеют объемно-центрированную тетрагональную структуру.

В области, богатой Cd, существуют фазы η и η_1. Переход η → η_1 происходит при температуре 270 °C, что соответствует температуре перехода ε → ε′. Для подтверждения существования фаз η и η′ необходимы дополнительные исследования. Максимальная растворимость Cd в Au при температуре 627 °C равна 32,5 % (ат.), при 309 °C растворимость Au в Cd составляет 3,5 % (ат.). Положение границы твердого раствора (Au) основано на термодинамических оценках и хорошо согласуется с данными эксперимента. Параметры кристаллических решеток фаз приведены в работах [1—4, 11—16].

Фаза α_1 имеет упорядоченную плотноупакованную структуру типа Ag_3Mg (пр. гр. $Pm3m$), параметры решетки при концентрации 24,6 % (ат.) Cd a = 0,4116, c = 0,4135 нм [13]. С повышением содержания Cd в области существования фазы α_1 параметр a возрастает, а параметр c уменьшается. Фаза α_2 обладает неупорядоченной гексагональной плотноупакованной структурой (пр. гр. $P6_3/mmc$), при концентрации 32,5 % (ат.) Cd параметры решетки следующие: a = 0,29189, c = 0,48048 нм [14]. В области между концентрациями 25 и 34 % (ат.) Cd имеется серия плотноупакованных структур (так называемые длиннопериодные сверхструктуры). Эти структуры были найдены на тонких пленках методом электронной микроскопии, поэтому не установлено, существуют ли они в массивных образцах [1].

Фаза β (AuCd) имеет структуру типа CsCl (символ Пирсона $cP2$, пр. гр. $Pm\bar{3}m$). При концентрации 47,5 % (ат.) Cd параметр решетки a = 0,33232 нм [15]. Фаза δ имеет структуру типа Cu_5Zn_8 (символ Пирсона $cI52$, пр. гр. $I\bar{4}3m$), параметр решетки при концентрации 63,5 % (ат.) Cd и температуре 500 °C a = 1,00307 нм, а параметр решетки фазы δ′ при температуре 400 °C a = 0,99988 нм [5]. Фаза ε имеет гексагональную плотноупакованную структуру, a = 0,8147, c = 0,8511 нм [16].

Литература

1. Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 1. P. 52—67.
2. Komarek K.L., Stummerer G.// Monatsh. Chem. 1971. Bd. 102. N 5. S. 1360—1371.
3. Alasafi K.M., Schubert K.// J. Less-Common Met. 1977. V. 55. N 1. P. 1—8.
4. Козлов Э.В., Старенченко С.В.// Физика металлов и металловедение. 1979. Т. 48. № 6. С. 1220—1226.
5. Alasafi K.M.// J. Less-Common Met. 1979. V. 65. N 1. P. 23—28.
6. Hirapa K., Shindo D., Hirabayashi M.// J. Appl. Crystallogr. 1981. V. 14. N 3. P. 185—190.
7. Hirabayashi M., Hiraga K., Yamaguchi S.// J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 27. N 1. P. 80—88.
8. Shindo D., Hiraga K., Hirabayashi M.// J. Appl. Crystallogr. 1981. V. 14. N 3. P. 178—184.
9. Hirabayashi M., Yamaguchi S., Hiraga K.// J. Phys. Chem. Solids. 1970. V. 31. N 1. P. 77—94.
10. Komarek K.L., Reiffenstein E., Stummerer G.// Monatsh. Chem. 1973. Bd. 104. N 6. S. 1570—1585.
11. Geffen Y., Baram J.// J. Mater. Sci. Lett. 1983. V. 2. N 6. P. 259—262.
12. Ledbefter H.M., Wayman C.M.// Metall. Trans. 1972. V. 3. N 9. P. 2349—2356.
13. Hirabayashi H., Ogawa S.// Acta Metall. 1961. V. 9. N 4. P. 264—274.
14. Henderson B., Reynor G.V.// Trans. Faraday Soc. 1962. V. 58. 1962. V. 58. P. 900—903.
15. Chang L.C.// Acta Crystallog. 1951. V. 4. P. 320—324.
16. Alasafi K.M., Schubert K.// J. Less-Common Met. 1977. V. 51. N 2. P. 225—233.

Г.П. Жмурко, Е.М. Соколовская

Au—Ce. ЗОЛОТО—ЦЕРИЙ

Диаграмма состояния Au—Ce представлена на рис. 178 [X, Ш]. Сплавы изготовляли в дуговой печи в инертной среде. В качестве шихты использовали Au чистотой 99,99 % (по массе) и Ce чистотой 99,83 % (по массе). Исследование было выполнено методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Соединения AuCe, Au_2Ce и $Au_{51}Ce_{14}$ образуются из расплава при температурах 1372, 1130 и 1150 °C, соответственно. Фаза AuCe при температурах 1310 и 480 °C претерпевает полиморфные превращения с образовани-

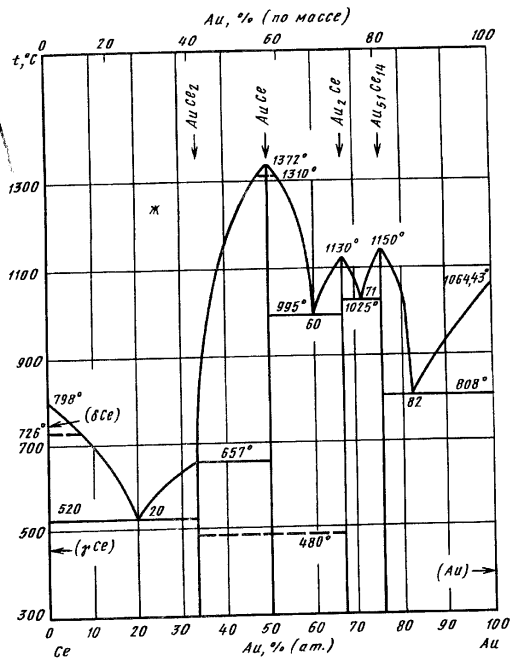


Рис. 178. Au—Ce

ем высокотемпературной AuCe (ВТ), среднетемпературной AuCe (СТ) и низкотемпературной AuCe (НТ) модификаций. Фаза $AuCe_2$ образуется по перитектической реакции при температуре 657 °C. В сплавах системы Au—Ce кристаллизуются четыре эвтектики: (Ce) + + $AuCe_2$ (520 °C, 20 % (ат.) Au), AuCe + Au_2Ce (995 °C, 60 % (ат.) Au), Au_2Ce + $Au_{51}Ce_{14}$ (1025 °C, 71 % (ат.) Au) и $Au_{51}Ce_{14}$ + (Au) (808 °C, 82 % (ат.) Au). В системе установлено образование фазы Au_6Ce [1]. В табл. 130 приведена кристаллическая структура соединений в системе Au—Ce.

Таблица 130. **Кристаллическая структура соединений системы Au—Ce**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$AuCe_2$	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,7271	0,5073	0,9320	[3]
AuCe(Вт)	CeCs	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,370	—	—	[3]
AuCe(Ст)	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,390	1,114	0,475	[3]
AuCe(HT)	BFe	*oP*8, *Pnma*	0,743	0,466	0,593	[3]
$Au_{51}Ce_{14}$	$Ag_{51}Cd_{14}$	*hP*68, *P*6/*m*	1,2808	—	0,9927	[3]
Au_2Ce	Hg_2K	—, *Imma*	0,4528	0,7203	0,8068	[3]
Au_6Ce*	Au_6Pr	*mC*28, *C*2/*c*	0,780	0,778	0,908	[2]

*β = 100,6°.

Литература

1. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A., Bruzzone G.B., Palenzona A.// J. Less-Common Met. 1971. V. 27. N 2. P. 135—160.
2. Moreau J.M., Parthe E.// Acta Crystallogr. 1974. V. 30. P. 1743—1748.
3. Гладышевский Е.И., Бодак О.И.// Кристаллография интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Au—Cl. ЗОЛОТО—ХЛОР

Часть диаграммы состояния Au—Cl при равновесном давлении Cl представлена на рис. 179 [1]. Сплавы получали смешением твердой фазы Au_2Cl_6 с порошком Au по методике, указанной в работе [2] под давлением Cl, равным 9,81 МПа; исследование было проведено в высокотемпературной рентгеновской камере, а также термическим анализом. При температуре 342 °С по перитектической реакции образуется монохлорид AuCl, который распадается по эвтектоидной реакции при температуре ~90 °С. Трихлорид $AuCl_3$ образуется конгруэнтно при температуре 304 °С. Для соединения $AuCl_3$ установлена пр. гр. $P2_1/c$.

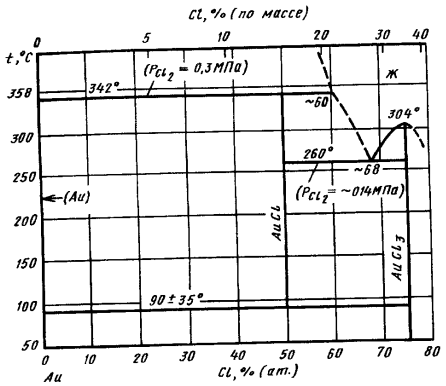


Рис. 179. Au—Cl

Литература

1. Janssen E.M., Folmer J.C.W., Wiegers G.A.// J. Less-Common Met. 1974. V. 38. N 1. P. 71—76.
2. Janssen E.M., Pohlmann F., Wiegers G.A.// J. Less-Common Met. 1976. V. 45. N 2. P. 261—273.

С.П. Алисова

Au—Co. ЗОЛОТО—КОБАЛЬТ

Диаграмма состояния Au—Co приведена на рис. 180 по данным работы [1]. Диаграмма состояния Au—Co представляет собой простую диаграмму эвтектического типа. Взаимная растворимость компонентов установлена измерением параметров решетки сплавов. Максимальная растворимость Au в Co при эвтектической температуре 996,5 °С составляет 1,9 % (ат.), при 400 °С — 1,1 % (ат.) Au. Растворимость Co в Au при температуре эвтектики равна 23,5 % (ат.), при 800 °С — 8,1 % (ат.), при 600 °С — 2,3 % (ат.), при 400 °С — 0,1 % (ат.). Отмечено положительное отклонение параметра решетки твердых растворов (Au) и (αCo) от правила аддитивности.

При быстрой закалке из жидкого состояния сплавов с 25—49 % (ат.) и 69—96 % (ат.) Co получен метастабильный твердый раствор с решеткой ГЦК.

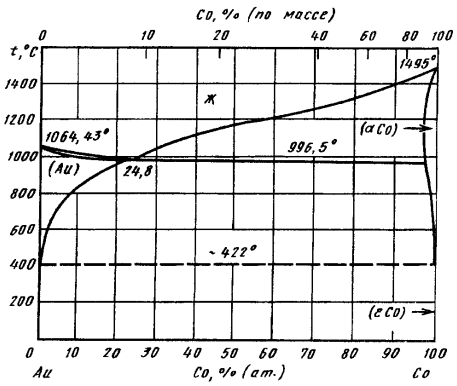


Рис. 180. Au—Co

Состав, структура, электросопротивление и микротвердость метастабильных твердых растворов в системе Au—Co, полученных обычным путем и электроосаждением, подробно рассмотрены в работе [2].

Литература

1. Okamoto H., Massalski T.B., Nishizawa T.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 5. P. 449—454.
2. Zhou Ximming, Khan H.R., Raub C.J.// J. Less-Common Met. 1984. V. 96. N 1. P. 240—256.

В.П. Полякова

Au—Cr. ЗОЛОТО—ХРОМ

Диаграмма состояния Au—Cr (рис. 181) построена в работе [1] на основании экспериментальных результатов, приведенных в работах [X, Э, Ш], и собственных термодинамических расчетов. За основу взяты результаты работ [2, 3]. Твердый раствор Cr в Au (0—40 % (ат.) Cr) имеет решетку типа Cu (символ Пирсона *cF*4, пр. гр. *Fm*3*m*). Зависимость параметра решетки от содержания Cr может быть выражена уравнением $a = -6{,}2546\cdot10^{-3}\chi_{Cr}^2 - 1{,}3214\times10^{-2}\chi_{Cr} + 0{,}40784$ нм [2]. По данным работы [4], для сплава с 20 % (ат.) Cr после закалки от 1000 °C $a = 0{,}4025$ нм, а после отжига при 325 °C в течение 72 ч $a = 0{,}404$ нм. Максимальная растворимость Cr в Au при температуре перитектики 1160 °C составляет 49,7 % (ат.) [2] (47 % (ат.) Cr [1]). Согласно данным работы [2]

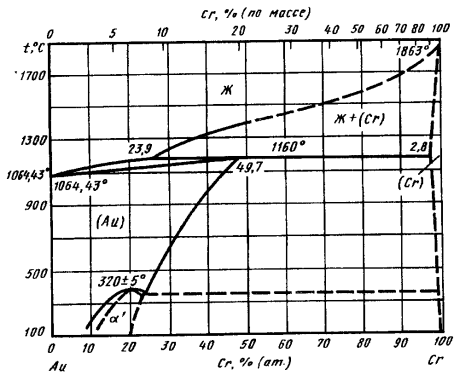


Рис. 181. Au—Cr

растворимость Cr в Au при температурах 1100, 1000, 900, 800, 700, 600, 500 °C составляет соответственно 45,8; 40,7; 37,5; 31,8; 30,6; 27,6; 25,3 % (ат.).

Твердый раствор Au в Cr имеет структуру типа W (символ Пирсона *cI*2, пр. гр. *Im*3*m*). Максимальная растворимость Au в Cr оценена в работе [5] как 2,8 % (ат.). По данным работы [2] растворимость Au в Cr не превышает 0,05 % (ат.).

Соединение $Au_4Cr(\alpha')$ имеет структуру типа $MoNi_4$ (символ Пирсона *tI*10, пр. гр. *I*4/*m*). Для сплава с 20 % (ат.) Cr после закалки от 1000 °C и отжига при 315 °C в течение 96 ч параметры решетки: $a = 0{,}6403$ нм, $c = 0{,}6403$ нм [4]. Отжиг при 270 °C в течение 96 ч недостаточен для образования сверхструктуры и сплав с 20 % (ат.) Cr имеет ОЦК решетку с параметром $a = 0{,}4033$ нм [4]. В работе [6] сообщается об образовании соединения Au_3Cr в тонких монокристаллических пленках. После отжига при 260 °C эта фаза приобретает структуру Au_4Cu и не возвращается к структуре Au_3Cu после отжига при температуре выше ~330 °C и последующего охлаждения до 20 °C. При температуре выше 330 °C в сплавах наблюдается ближний порядок [6, 7]. В массивном поликристаллическом образце с 26 % (ат.) Cr после отжига при 270 °C в течение 550 ч не удалось зафиксировать упорядоченную структуру. При отжиге сплава Au_3Cr в разупорядоченном состоянии при 270 °C структура изотипна структуре Al_3Ti (символ Пирсона *tI*8, пр. гр. *I*4/*mmm*) [8].

Литература

1. Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 3. P. 224—228.
2. Raub E.// Z. Metallkunde. 1960. Bd. 51. N 5. S. 290—291.
3. Vachtel E., Vetter U.// Naturwissenschaften. 1961. Bd. 48. N 6. S. 156—157; Z. Metallkunde. 1961. Bd. 52. N 8. S. 525—529.
4. Stolz E., Schubert K.// Z. Metallkunde. 1962. Bd. 53. N 7. S. 443—444.
5. Vogel R., Trilling E.// Z. Anorg. All. Chem. 1923. Bd. 129. S. 276—292.
6. Tanner E.L., Clapp P.C., Toth R.S.// Mater Res. Bull. 1968. V. 3. N 10. P. 855—861.
7. Das S.K., Okamoto P.R., Fischer P.M., Thomas G.// Acta Metall. 1973. V. 21. N 7. P. 913—923.
8. Dutkiewicz J., Thomas G.// This Solid Films. 1976. V. 32. N 2. P. 329—332.

К.Б. Поварова

Au—Cs. ЗОЛОТО—ЦЕЗИЙ

Обобщенный вариант диаграммы состояния Au—Cs, построенный на основании результатов термического и рентгеновского анализов, приведен на рис. 182. Сплавы Cs с Au получали в виде пленки при нагреве Au в парах Cs. Соединение AuCs, видимо, плавится по перитектической реакции при 585 °C и имеет структуру типа CsCl (символ Пирсона $cP2$, пр. гр. $Pm3m$, a = 0,4262 нм) [2]. В работе [3] указано, что при давлении ~2,5 ГПа и 4,2 К происходит фазовый переход AuCs в структуру низшей симметрии, чем CsCl. Предположительно фаза AuCs имеет область гомогенности, включающую состав AuCs [2]. При температуре ~1070 °C конгруэнтно образуется

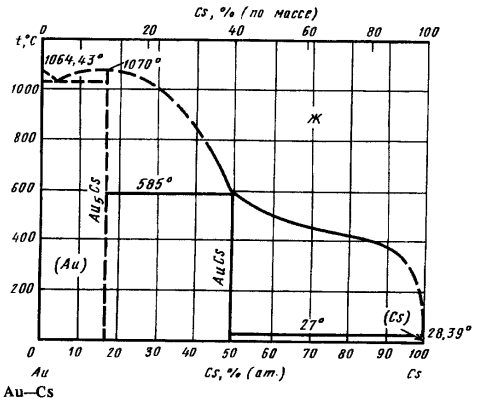


Рис. 182. Au—Cs

соединение Au_5Cs, структура которого по аналогии с соединениями Au_5Rb и Au_5K изотипна структуре $CaCu_5$ (символ Пирсона $hP6$, пр. гр. $P6/mmm$). Эвтектическое равновесие Ж ⇄ (Au) + Au_5Cs осуществляется при 1035 °C, эвтектика при температуре 27 °C вырождена.

Литература

1. Pelton D.A.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 1. P. 19—23.
2. Tinelli G.A., Holcomb D.F.// J. Solid State Chem. 1978. V. 25. N 1. P. 151—168.
3. Stanek J., Hafner S.S., Hensel F.// Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 5. P. 3129—3133.

Л.Л. Зусман

Au—Cu. ЗОЛОТО—МЕДЬ

Результаты исследования сплавов системы Au—Cu подробно изложены в работах [Х, Э, Ш]. На рис. 183 представлен обобщенный вариант диаграммы состояния Au—Cu [1]. Установлено, что компоненты неограниченно растворимы в жидком состоянии. Кривые ликвидус и солидус имеют касание и проходят через минимум при температуре 905 °C и содержании ~59,5 % (ат.) Au [Ш] (910 °C и ~56,3 % (ат.) Au [Х], 910 °C и 44,0 % (ат.) Cu [1]). Параметры решетки твердых растворов уменьшаются от Au к Cu с небольшим положительным отклонением от правила аддитивности. При понижении температуры в процессе упорядочения ГЦК твердых растворов в системе образуются три промежуточные фазы — соединения Курнакова: Au_3Cu, AuCu и $AuCu_3$. Температура перитектоидного равнове-

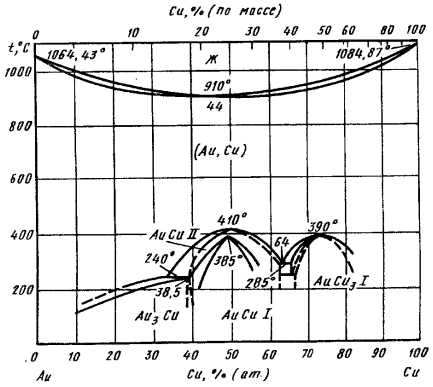


Рис. 183. Au—Cu

сия образования фазы Au_3Cu равна 240 °С, температура конгруэнтного перехода (Au, Cu) ⇄ AuCuII составляет 410 °С, а перехода AuCuII ⇄ AuCuI — 385 °С. Температура эвтектоидного равновесия (AuCu) ⇄ AuCuII + $AuCu_3I$ равна 285 °С, а конгруэнтного перехода (Au, Cu) ⇄ $AuCu_3I$ 390 °С [1].

Более высокие значения температур образования соединений $AuCu_3$, AuCu и Au_3Cu приведены в работе [2] как результат расчета с использованием тетраэдрического приближения метода кластерных вариаций и потенциала Lennard—Jones; точка Курнакова для фазы $AuCu_3$ составляет 742 °С, для фазы AuCu 536 °С, для фазы Au_3Cu 414 °С. Соединение AuCu существует в двух модификациях: AuCuI имеет упорядоченную тетрагональную структуру, AuCuII — ромбическую структуру.

По данным большинства работ [X, Ш, Э, 3, 4] в сплавах, содержащих 38—60 % (ат.) Cu, осуществляются следующие превращения в твердом состоянии: неупорядоченный твердый раствор → AuCuII → → AuCuI. В работе [5] утверждается существование трех стадий упорядочения твердого раствора (Au, Cu) с энергиями активации 0,4, 2 и 0,4 эВ. Наиболее достоверной для превращения (Au, Cu) → (Au, Cu)II является температура 410 °С [6], согласно работе [7] превращение является мартенситным. В работе [2] показано, что при температуре 390 °С в области стабильности CuAuII фазы зарождению ее предшествует инкубационный период (30—40 мин), при этом образовавшиеся пластины CuAuII имеют двойниковую структуру. При температуре 250 °С в области стабильности AuCuI упорядочение происходит быстро и сопровождается последующим образованием мелких двойников.

Повышение скорости охлаждения от 0,050 до 0,135 °С/мин снижает, а увеличение скорости нагрева в этом интервале повышает температуру превращения α ⇄ AuCuII ⇄ AuCuI. При температурах выше критической температуры перехода α ⇄ AuCuII обнаружено наличие в сплавах ближнего порядка, степень которого для сплава эквиатомного состава при температурах 425 и 525 °С составляет 0,369 и 0,359, соответственно.

Фаза AuCuI имеет упорядоченную тетрагональную структуру, однако даже близкие к эквиатомному составу сплавы не могут быть полностью упорядоченными. Для сплава с 50,24 % (ат.) Au степень упорядочения 0,89, для сплава эквиатомного состава при 380 °С — 0,97, при 376 °С — 0,80, при 320 °С — 0,92, при 150 °С — 1. Параметры решетки варьируются в пределах a = 0,3959÷0,3967 нм, c = = 0,3659÷0,3689 нм.

Фаза AuCuII имеет упорядоченную ромбическую структуру. Параметры решетки находятся в пределах от a = 0,3889 нм, b = = 4,2776 нм, c = 0,3695 нм для сплава с 40,0 % (ат.) Au до a = = 0,3984 нм, b = 4,3823 нм, c = 0,3682 нм для сплава с 60,0 % (ат.) Au. Рентгенографические исследования сплавов в интервале концентраций 29,8—33,5 % (ат.) Au показывают, что превращение α-твердый раствор ⇄ $AuCu_3II$ является переходом первого рода [8] и подтверждают существование двух модификаций $AuCu_3I$ и $AuCu_3II$. Предположительно фаза $AuCu_3II$ имеет температурный интервал существования 342—352 °С, аналогичный AuCuII [Ш].

Рентгеновские исследования монокристаллов в области состава $AuCu_3$ [8] показывают, что на диаграмме Au—Cu двухфазные области $AuCu_3I$ + AuCuI и AuCuII + $AuCu_3II$ простираются на 3—4 % (ат.). Изучение кинетики роста упорядоченной фазы $AuCu_3II$ показало, что она растет непосредственно из неупорядоченной α-фазы; фаза $AuCu_3II$ с тетрагональной структурой может быть описана как состоящая из 18 элементарных ячеек $AuCu_3I$ с антифазной границей после 9 ячеек [Ш]. С увеличением содержания Au средняя кратность параметра решетки сверхструктуры $AuCu_3II$ снижается от 9,79 при 30,1 % (ат.) Au до 8,78 при 33,5 % (ат.) Au и для каждого сплава увеличивается с понижением температуры превращения [8]. В процессе упорядочения в сплаве $AuCu_3$ происходит образование упорядоченных антифазных доменов [9].

Фаза $AuCu_3I$ имеет кубическую структуру типа $AuCu_3$ (символ Пирсона $cP4$, пр. гр. $Pm3m$), периоды решетки которой зависят от состава, температуры, степени упорядочения. Полная упорядоченность для соединений $AuCu_3I$ не наблюдается; максимальная степень упорядочения 0,92. Параметр решетки после отжига при 400 °С в течение 6 ч у сплава с 24,09 % (ат.) Au a = 0,3750 нм, после закалки от 350 °С у сплава с 25,0 % (ат.) Au a = 0,3748 нм. При содержании в сплаве 32,2 % (ат.) Au параметр решетки AuCuI при 20 °С a = = 0,37837 нм и постоянно линейно возрастает в интервале температур 20—226 °С [10]. Этот сплав в неупорядоченном состоянии при температуре 357 °С имеет параметр решетки a = 0,38098 нм.

Фаза AuCuII обладает упорядоченной антифазной доменной структурой [8]. Параметр решетки a фаз $AuCu_3I$ и $AuCu_3II$ при 20 °С равен соответственно 0,37790 и 0,37752 нм, а при 368 °С 0,37977 и 0,37977 нм [8].

Литература

1. Okamoto H., Chakrabarti D.J., Laughlin D.E., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 5. P. 454—474, 495—496.
2. Mohri T., Watanabe K.// Trans. Jron Steel Inst. Jpn. 1988. V. 28. N 10. P. 783—794.
3. Ивченко В.А., Саутин Н.Н.// Физика твердого тела. 1983. Т. 25. № 10. С. 3049—3054.
4. Tendeloo Van. G.// J. Mater. Sci. 1986. V. 12. P. 4385—4402.
5. Arunachalam V.S.// Scr. Metall. 1970. V. 4. N 11. P. 859—867.

6. Margues M.C., Sousa J.B., Pinheiro M.F., Braga M.E.// Scr. Metall. 1977. V. 11. N 3. P. 197—200.
7. Aarouson H.I., Kinsman K.R.// Acta Metall. 1977. V. 25. N 4. P. 367—376.
8. Van der Perre G., Goeminne N., Geerts R., van der Planker J.// Acta Metall. 1974. V. 22. N 2. P. 227—237.
9. Skai M., Mikkola D.E.// Metall Trans. 1971. V. 2. N 6. P. 1635—1641.
10. Binder K.// Festkorper Probl., Braunschweig Weisbaden, 26. 1986. V. 26. P. 133—168.

В.П. Полякова

Au—Dy. ЗОЛОТО—ДИСПРОЗИЙ

Диаграмма состояния Au—Dy приведена на рис. 184 по данным работы [1]. Сплавы получали в дуговой печи в атмосфере Ar, гомогенизировали в тиглях из Ta или W. В качестве компонентов использовали Au чистотой 99,99 % (по массе) и Dy чистотой 99,90 % (по

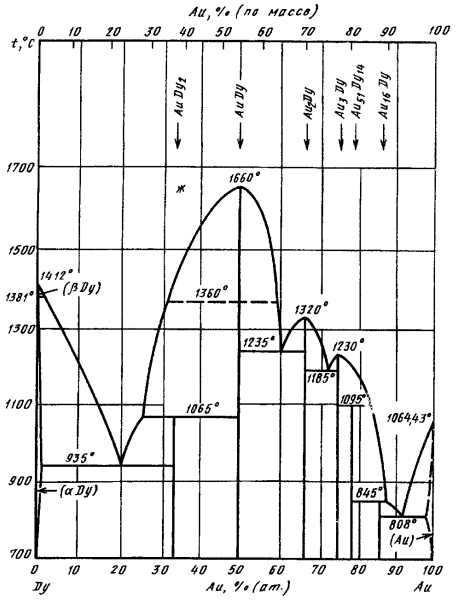


Рис. 184. Au—Dy

массе). Исследование было выполнено методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов.

Растворимость Dy в Au в твердом состоянии при температуре 780 °C составляет 2,1 % (ат.). В сплавах системы образуются шесть соединений, из которых AuDy, Au_2Dy и Au_3Dy плавятся конгруэнтно при температурах 1660, 1320 и 1230 °C, соответственно, $AuDy_2$, $Au_{51}Dy_{14}$, Au_6Dy кристаллизуются по перитектическим реакциям при температурах 1065, 1095 и 845 °C, соответственно. При температурах 935 °C (21,0 % (ат.) Au), 1235 °C (62,0 % (ат.) Au), 1185 °C (73,0 % (ат.) Au) и 808 °C (90,5 % (ат.) Au) осуществляются эвтектические реакции. Соединение AuDy при температуре 1360 °C претерпевает полиморфное превращение. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 131.

Таблица 131. Кристаллическая структура соединений системы Au—Dy

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$AuDy_2$	$PbCl_2$	—, *Pnma*	0,70473	0,49081	0,88977
AuDy(BT)	CsCl	*cP*2 *Pm*3*m*	0,3555	—	—
AuDy(HT)	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,371	1,087	0,461
Au_2Dy	Si_2Mo	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,36909	—	0,89642
Au_3Dy	Cu_3Ti	*tP*4, *P*4/*mmm*	0,60887	0,49785	0,50903
$Au_{51}Dy_{14}$	$Au_{51}Gd_{14}$	*hP*65, *P*6/*m*	1,2558	—	0,9152
Au_6Dy	Au_6Sm	*tP*56, $P4_2/ncm$	1,030	—	0,967

Литература

1. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A.// Less-Common Met., 1973. V. 30. N 3. P. 325—342.

В.К. Печарский, Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак

Au—Er. ЗОЛОТО—ЭРБИЙ

Часть диаграммы состояния системы Au—Er представлена на рис. 185 по данным работы [1]. Сплавы изготовляли в дуговой печи, подвергали отжигу при 780 °С и закалке в воде. В качестве шихтовых материалов использовали Au чистотой 99,99 % (по массе) и Er чистотой 99,81 % (по массе). Исследование было выполнено методами рентгеновского и термического анализов. При температуре 812 °С кристаллизуется эвтектика (Au) + Au_4Er; растворимость Er в Au при этой температуре составляет 5,7 % (ат.). По данным работы [3] соединение AuEr при температуре 1710 °С претерпевает полиморфное превращение.

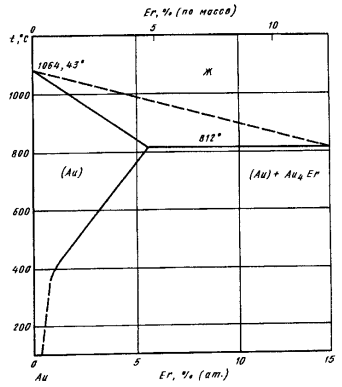


Рис. 185. Au—Er

Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в табл. 132.

Таблица 132. Кристаллическая структура соединений системы Au—Er

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$AuEr_2$	$PbCl_2$	—, *Pnma*	0,6996	0,48694	0,8802
AuEr(BT)	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	0,35346	—	—

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
AuEr(HT)	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,365	1,081	0,458
Au_2Er	Si_2Mo	*tI*6 *I*4/*mmm*	0,3665	—	0,8932
Au_3Er	Cu_3Ti	*tP*4, *P*4/*mmm*	0,6029	0,5079	0,4949
Au_4Er	Ni_4Mo	*tI*10, *I*4/*m*	0,6639	—	0,41575

Литература

1. Rid P.E., Gschneidner, Jr., K.A., McMaster O.D.// Trans. AIME. 1965. V. 233. N 8. P. 1488—1496.
2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И.Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.
3. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A., Bruzzone G.B. Palenzona A.// J. Less-Common Met. 1971. V. 27. N 2. P. 135—160.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Au—Eu. ЗОЛОТО—ЕВРОПИЙ

Диаграмма состояния Au—Eu приведена на рис. 186 по данным работы [1]. Сплавы изготовляли прессованием смесей порошков чистых компонентов: Au чистотой 99,999 % (по массе) и Eu чистотой 99,5 % (по массе) в молибденовых тиглях путем нагрева до температур плавления и встряхивания расплава. Исследование проводили методами термического, рентгеновского и микроструктурного анализов.

В системе Au—Eu установлено существование семи соединений. Соединения $AuEu_3$, Au_3Eu_7, Au_2Eu_3, Au_4Eu образуются по перитектическим реакциям при температурах 500, 565, 755 и 906 °С, соответственно. Соединения AuEu, Au_2Eu и Au_5Eu плавятся с открытым максимумом при температурах 1020, 1085 и 975 °С, соответственно. Соединение AuEu при температуре 810 °С претерпевает полиморфное превращение, однако структуру низкотемпературной модификации авторам работы [1] установить не удалось. Авторами работы [2] обнаружено соединение $Au_{3,33}Eu$, образование которого в работе [1] не подтверждено. В сплавах системы Au—Eu кристаллизуются четыре эвтектики: (Au) + Au_5Eu, Au_4Eu + Au_2Eu, Au_2Eu + AuEu, $AuEu_3$ + + (Eu) при температурах 850, 855, 900, 465 °С и содержании 93 % (ат.) Au, 77 % (ат.) Au, 57 % (ат.) Au и 20 % (ат.) Au, соответственно. Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в табл. 133 [3]. Кристаллическая структура соединения Au_4Eu не определена.

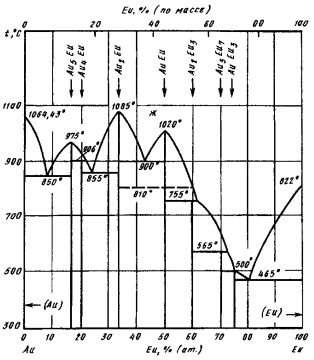


Рис. 186. Au—Eu

Таблица 133. **Кристаллическая структура соединений системы Au—Eu**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$AuEu_3$	CFe_3	—, *Pnma*	0,8049	1,0300	0,7014
Au_3Eu_7	Fe_3Th_7	*hP*20, $P6_3/mc$	1,0834	—	0,6909
Au_2Eu_3	Ni_2Er_3	hR_{15}, *R*3	0,9402	—	1,8090
AuEu	BFe	*oP*8, *Pnma*	0,7784	0,4699	0,6054
Au_2Eu	Cu_2Ce	*oI*12, *Imma*	0,47156	0,7331	0,8171
$Au_{3,33}Eu$*	—	—	1,1519	—	0,8445
Au_5Eu	Cu_5Ca	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5576	—	0,4575

*Тетрагональная сингония.

Литература

1. Palenzona A.// J. Less-Common Met. 1984. V. 100. P. 135—140.
2. Donolato C., Steeb S.// J. Less-Common Met. 1969. V. 18. P. 442.
3. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Au—Fe. ЗОЛОТО—ЖЕЛЕЗО

На рис. 187 представлена обобщенная диаграмма состояния Au—Fe по данным работ [1—5]. Исследование было выполнено методами термического, микроструктурного, рентгеновского и дилатометрического анализов. Промежуточных фаз в сплавах системы не установлено. Существование промежуточной фазы Fe_3Au, сведения о которой имеются в справочнике [X], в дальнейших исследованиях не нашло

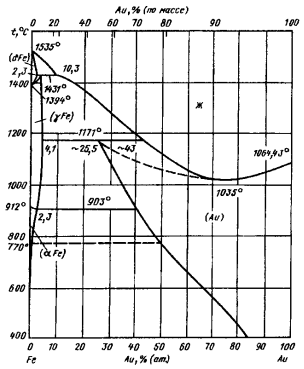


Рис. 187. Au—Fe

подтверждения [1—5]. Au понижает температуру ликвидуса сплавов от 1535 °C [2, 3] (1538 °C [6]) до минимального значения 1035 °C при содержании 80 % (ат.) Au [2] (1036 °C при 81,5 % (ат.) Au [6]). При температуре 1431 °C (1433 °C [6]) в системе происходит перитектическое превращение Ж (10,3 % (ат.) Au) + δFe (2,3 % (ат.) Au) ⇄ γFe (2,8 % (ат.) Au), а при температуре 1171 °C (1173 °C [6]) — второе перитектическое превращение Ж (43 % (ат.) Au) + γFe (4,1 % (ат.) ⇄ (Au) (25,5) % (ат.) Au). При температуре 903 °C [2] (868 °C [6], 855—865 °C [5]) осуществляется эвтектоидный распад γFe по реакции γFe (2,3 % (ат.) ⇄ αFe + (Au) (менее 45 % (ат.) Au).

По данным работы [3] растворимость Au в δFe и γFe составляет 2,3 % (ат.) при температуре 1431 °C и 4,1 % (ат.) при температуре 1171 °C. Согласно данным работы [2] растворимость Au в αFe при 903 °C составляет 2,3 % (ат.), а при 500 °C — 0,14 % (ат.) Au (0,1 % (ат.) Au [4]). В работах [6, 7] приведены данные термодинамического расчета диаграммы состояния системы Au—Fe, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными, за исключением растворимости Fe в Au при температурах ниже 769 °C.

Литература

1. Pan S.T., Kaufmann A.R., Bitter F.// J/ Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 318—323.
2. Raub E., Walter P.// Z. Metallkunde. 1950. Bd. 41. S. 234—238.
3. Buckley R.A., Hume-Rothery W.// Jron Steel Inst. 1963. V. 201. N 2. P. 121—124.
4. Royen P., Reinhardt H.// Z. Anorg. All. Chem. 1955. Bd. 28. S. 18—36.
5. Seigle L.L.// Trans. AIME. 1956. V. 206. P. 91—97.
6. Okamoto H., Massalski T.B., Swartzendruber L.J., Beck P.A.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 6. P. 592—601.
7. Kuchar L., Repiska, L., Komarova L.// Vedekych Praci Vysoke Skoly Banske v Ostrave, 1980. V. 26. P. 119—136.

С.П. Алисова

Au—Ga. ЗОЛОТО—ГАЛЛИЙ

Сведения об исследовании кристаллической структуры соединений в системе Au—Ga обобщены в справочниках [X, Э] и работах [1—3]. Диаграмма состояния Au—Ga построена в работе [4] в полном интер-

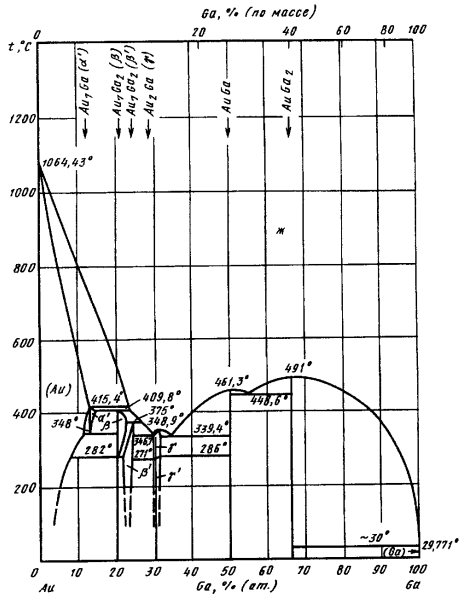


Рис. 188. Au—Ga

вале концентраций (рис. 188), а в работе [5] — в области, богатой Au (до 15 % (ат.) Ga). Сплавы с температурой плавления ниже 800 °С синтезированы в эвакуированных кварцевых ампулах, а с температурой плавления выше 700 °С и содержанием Ga менее 12 % (ат.) — в графитовых тиглях в атмосфере Ar. Образцы подвергнуты отжигу в течение 48 ч вблизи температуры плавления, затем отжигу в течение 240 ч при 350 °С и до 2160 ч при температуре менее 170 °С. Для приготовления сплавов использованы Ga чистотой 99,999 % (по массе), Au чистотой 99,999 % (по массе). Исследование выполнено методами термического, микроструктурного, рентгеновского фазового и структурного анализов.

В системе Au—Ga установлено образование пяти соединений, из которых $AuGa_2$, AuGa и Au_2Ga образуются с открытым максимумом при температурах 491, 461,3, 348,9 °С; соединения $Au_7Ga_2(\beta)$, $Au_7Ga_2(\beta')$ и Au_7Ga кристаллизуются по перитектическим реакциям при температурах 409,8, 375 и 415,4 °С, соответственно. Соединение Au_7Ga и высокотемпературная модификация $Au_7Ga_2(\beta)$ распадаются по эвтектоидным реакциям при температурах 348 и 282 °С, соответственно, на смеси (Au) + $Au_7Ga_2(\beta)$ и (Au) + $Au_7Ga_2(\beta')$. В интервале температур 274—286 °С в зависимости от состава в пределах области гомогенности соединение Au_2Ga претерпевает полиморфное превращение. При температурах 346,7; 339,4 и 30 °С осуществляется эвтектическая кристаллизация, эвтектика при температуре 30 °С (Ж ⇌ $AuGa_2$ + (Ga) вырождена. Кристаллическая структура соединений в сплавах системы Au—Ga приведена в табл. 134 согласно данным работ [V-C]. Структура γ′ фазы, которой в работе [1] приписан состав Au_7Ga_3, не изучена. В работе [2] при исследовании сверхпроводящих свойств соединения $AuGa_2$ установлено существование области гомогенности этой фазы в интервале концентраций 67,2—71,9 % (ат.) Ga; в той же работе показано, что фазовый переход β ⇌ β′ не является переходом типа порядок ⇌ беспорядок.

Таблица 134. Кристаллическая структура соединений системы Au—Ga

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$AuGa_2$	CaF_2	*cF*12, *Fm*3*m*	0,60758	—	—
AuGa	MnP	*oP*8, *Pnma*	0,6262	0,3463	0,6397
$Au_2Ga(\gamma)$	Pd_2As	*oC*24, $Cmc2_1$	0,3199	1,8023	0,6999

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$Au_7Ga_2(\beta)$	Au_7Ga_2	*hP*27, *P*62*m*	0,7724	—	0,6751
$Au_7Ga_2(\beta')$*	—	—	0,7643	0,9009	0,8765
$Au_7Ga(\alpha')$	Nd	—, $P6_3/mmc$	0,28741	—	0,84263

*Ромбическая структура.

Литература

1. Puselli M., Schubert K.// J. Less-Common Met. 1974. V. 38. N 1. P. 83—90.
2. Hein R.A., Cox J.E., Willis et al.// J. Less-Common Met. 1978. V. 62. N 1. P. 197—209.
3. Wallace W., Kitehingaman W.J.// J. Less-Common Met. 1969. V. 17. N 3. P. 263—270.
4. Cooke C.J., Hume-Rothery W.// J. Less-Common Met. 1966. V. 10. N 1. P. 42—51.
5. Кузнецов Г.М., Шмелев Ю.И.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1974. Т. 10. № 7. С. 1257—1262.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Au—Gd. ЗОЛОТО—ГАДОЛИНИЙ

Исследования системы Au—Gd, результаты которых представлены в работах [Ш, Э] и в обзоре [1], посвящены в основном установлению существования фаз в системе Au—Gd. Часть диаграммы состояния этой системы представлена на рис. 189 [2]. Сплавы изготовляли в дуговой печи в инертной среде и подвергали отжигу при 780 °С перед закалкой в воде. В качестве шихтовых материалов использовали Au чистотой 99,99 % (по массе) и Gd чистотой 99,92 % (по массе). Исследование было выполнено методами термического и рентгеновского анализов. В работе [2] установлено существование эвтектической кристаллизации с образованием смеси твердого раствора на основе Au и соединения, стехиометрический состав которого не приводится, как и состав эвтектической точки. Максимальная растворимость Gd в Au составляет 0,7 % (ат.). В работе [1] найдено, что соединение AuGd образуется при температуре 1585 °С и при температуре 1475 °С претерпевает полиморфное превращение. В работе [3] приведены кристаллографические характеристики соединений системы Au—Gd (табл. 135) с учетом всех известных публикаций.

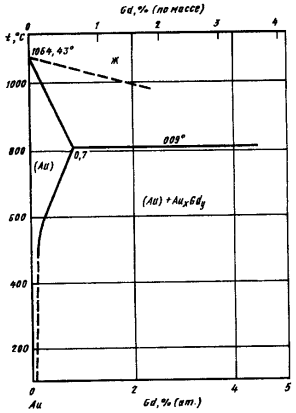


Рис. 189. Au—Gd

Таблица 135. Кристаллическая структура соединений системы Au—Gd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$AuCd_2$	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,7116	0,49619	0,8988
AuGd(BT)	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	0,36009	—	—
AuGd(HT)	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,376	1,094	0,464
Au_2Gd	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,37282	—	0,90238
Au_3Gd	Cu_3Ti	*tP*4, *Pmmm*	0,6150	0,5005	0,5105
$Au_{51}Gd_{14}$	$Au_{51}Gd_{14}$	*hP*65, *P*6/*m*	1,26174	—	0,91092
Au_6Gd	Au_6Sm	*tP*56, $P4_2/ncm$	1,034	—	0,971

Литература

1. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A., Bruzzone G.B., Palenzona A.// J Less-Common Met. 1971. V. 25. N 2. P. 135—160.
2. Rider P.E., Gschneidner, Jr., K.A., McMasters O.D.// Trans. AIME. 1965. V. 233. N 8. P. 1488—1496.
3. Гладышевский Е.И., Бодак О.И.// Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Au—Ge. ЗОЛОТО—ГЕРМАНИЙ

Диаграмма состояния Au—Ge изучена многими авторами [X, Э, Ш, M]. Наиболее достоверна диаграмма состояния, построенная в работе [1] на основе обобщения литературных и экспериментальных данных по фазовым равновесиям (рис. 190). В системе наблюдается нонвариантное эвтектическое равновесие при температуре 361 °С и содержании 28 % (ат.) Ge. Растворимость Ge в Au в твердом состоянии сравнительно невелика и достигает при температуре кристаллизации эвтектики 3,0 % (ат.).

В литературе [V-C] даны сведения о существовании метастабильных фаз, полученных резким охлаждением расплава: Au_2Ge_3, Au_3Ge_2, $Au_{73}Ge_{27}$, Au_4Ge. Первые три соединения имеют тетрагональную структуру, а соединение Au_4Ge обладает гексагональной

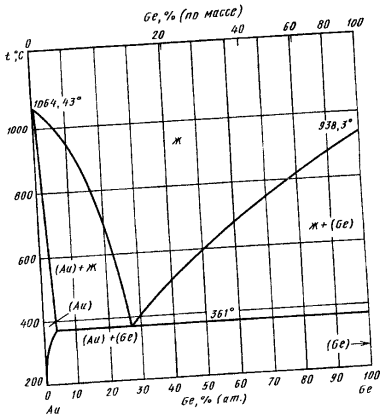


Рис. 190. Au—Ge

структурой типа Mg (символ Пирсона $hP2$, пр. гр. $P6_3/mmc$). Параметры решеток приведены ниже:

Соединения	Au_2Ge_3	Au_3Ge_2	$Au_{73}Ge_{27}$	Au_4Ge
Параметры решетки, нм:				
a	1,6444	1,15525	0,4127	0,2885
c	4,4982	2,23328	3,854 (или 1,9270)	0,4737

Литература

1. Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 6. P. 601—610.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Au—H. ЗОЛОТО—ВОДОРОД

Диаграмма состояния Au—H не построена. В литературе имеются сведения только о растворимости H в Au [X, Ш]. Растворимость H в твердом Au подчиняется закону Сивертса [1]:

$$\lg x_H = 0{,}5 \lg p_H - 3{,}4 - 1674/T,$$ где x - H, % (ат.);

p — давление, Па, T — температура, К.

Это уравнение справедливо для температурной области от 697 до 1093 °С.

В работе [2] указано, что при очень низких температурах в системе могут существовать гидриды AuH и AuH_3.

Литература

1. Fromm E., Jehn H.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—326.
2. Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 4. P. 365.

В.И. Шаповалов

Au—Hf. ЗОЛОТО—ГАФНИЙ

Взаимодействие Au с Hf рассмотрено в работах [Э, Ш].

Предполагаемая диаграмма состояния системы Au—Hf (рис. 191) построена в работе [1] по результатам работы [2]. Кривая ликвидуса построена по аналогии с кривой ликвидуса системы Au—Zr. Авторами работы [2] с помощью рентгеновского анализа сплавов, приготовленных из чистого Au и Hf чистотой 97,7 % (по массе) с содержанием 2,2 % Zr (по массе), обнаружено в системе Au—Hf семь интерметаллических соединений.

Соединение AuHf имеет две модификации: высокотемпературную (ВТ) βAuHf и низкотемпературную (НТ) αAuHf, причем переход βAuHf ⇄ αAuHf осуществляется при температурах между 700 и 800 °С [2]. Модификация βAuHf имеет широкую область гомогенности ~47—53 % (ат.). Все другие соединения не имеют области гомо-

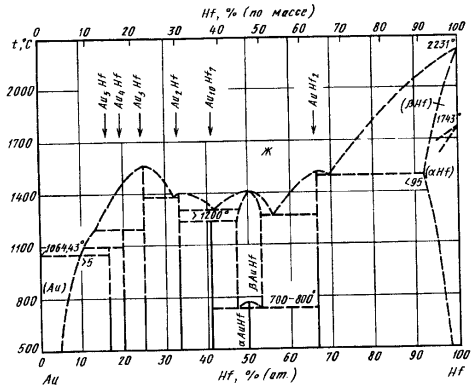


Рис. 191. Au—Hf

генности. Соединение $Au_{10}Hf_7$ образуется по перитектоидной реакции при температуре >1200 °С. Растворимость Hf в Au и Au в Hf в твердом состоянии находится между 5 и 10 % (ат.).

Данные по кристаллическим структурам соединений системы Au—Hf приведены в табл. 136.

Таблица 136. Кристаллическая структура соединений системы Au—Hf

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Au_5Hf	$MoNi_4$	*tI*10, *I*4/*m*	0,6529	—	0,4028	[2]
Au_4Hf	Au_4Zr	*oP*20, *Pnma*	1,245	0,499	0,483	[2]
Au_3Hf	Cu_3Ti	*oP*8, *Pmmm*	0,6022	0,4868	0,4774	[2]
Au_2Hf	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,3525	—	0,8649	[2]
$Au_{10}Hf_7$	$Au_{10}Zr_7$	*tI*34, —	0,689	—	1,319	[2]
βAuHf	AuCd	—	—	—	—	[Ш]
αAuHf	γCuTi	*tP*4, *P*4/*mmm*	0,3467	—	0,6223	[2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$AuHf_2$	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,3217	—	1,1538	[2]
			0,32302	—	1,16057	[3]

Литература

1. Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 4. P. 379—381.
2. Stolz E., Schubert K.// Z. Metallkunde. 1962. Bd. 53. N 7. S. 433—444.
3. Nevit M.V., Downey J.W.// Trans. AIME. 1962. V. 224. P. 195—196.

В.П. Полякова

Au—Hg. ЗОЛОТО—РТУТЬ

Взаимодействие Au с Hg рассмотрено в работах [Х, Э, М]. Диаграмма состояния системы Au—Hg приведена на рис. 192 по данным работы [1]. В основу построения диаграммы взяты исследования, выполненные в работе [2] методами термического, металлографического и рентгеновского анализов с использованием спектроскопически чистых Hg и Au [99,99 % (по массе)]. В системе Au—Hg существуют следующие твердые фазы: (Au), α_1 [16—23 % (ат.) Hg], $\zeta(Au_3Hg)$ [21—26 % (ат.) Hg], Au_2Hg и (Hg). Фазы α_1, ζ и Au_2Hg образуются по перитектическим реакциям при температурах 419, 388 и 122 °С,

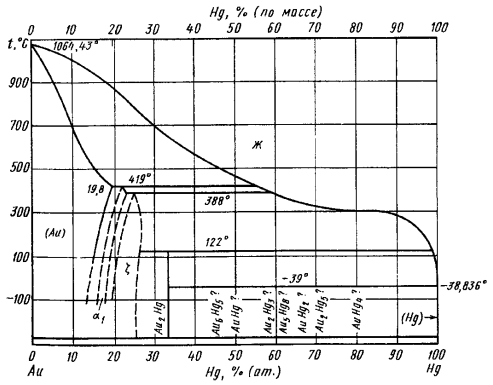


Рис. 192. Au—Hg

соответственно. Максимальная растворимость Hg в (Au) при температуре 419 °С составляет 19,8 % (ат.). Растворимость Au в (Hg) практически отсутствует. Следует отметить, что представленная на рис. 192 диаграмма Au—Hg определена при различных давлениях. Поэтому возможно, что равновесная диаграмма при постоянном давлении будет отличаться от представленной.

В работе [1] отмечается, что помимо указанных фаз в литературе имеются сообщения о других соединениях: Au_6Hg_5, AuHg, Au_2Hg_3, Au_5Hg_8, $AuHg_2$, Au_2Hg_5 и $AuHg_4$. Некоторые из этих фаз стабильны только при определенных давлениях, некоторые могут существовать как метастабильные фазы. Имеющиеся сведения о кристаллической структуре соединений системы Au—Hg приведены в табл. 137.

Таблица 137. Кристаллическая структура соединений системы Au—Hg

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
α_1	—	*hP*36, $P6_3/mmc$	0,8736	0,9577	[2]
ζ	Mg	*hP*2, $P6_3/mmc$	0,29125	0,48026	При концентрации 22,06 % (ат.) Hg и температуре 150 °С [2]
Au_2Hg*	—	*hP*22, $P6_3/mcm$	0,7019	1,0184	[3]
			1,308	1,720	[2]
Au_6Hg_5	N_6Nb_5	*hP*22, $P6_3/mcm$	0,69838	1,01510	[1]
Au_5Hg_8	Cu_5Zn_8	*cI*52, $I\bar{4}3$	0,99	—	[1]

*Авторы работы [3] предполагают, что Au_2Hg представляет собой новый структурный тип соединения с 22 атомами в элементарной ячейке; действительная формула соединения, вероятно, Au_4Hg_7.

Литература

1. Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 1. P. 50—58.
2. Rolf C., Hume-Rothery W.// J. Less-Common Met. 1967. V. 13. N 1. P. 1—10.
3. Berndt A.F., Commins J.D.// Acta Crystallogr. 1970. V. 26. P. 864—867.

Г.П. Жмурко, Е.М. Соколовская

Au—Ho. ЗОЛОТО—ГОЛЬМИЙ

Взаимодействие Au с Ho рассмотрено в справочниках [Э, Ш]. Часть диаграммы состояния Au—Ho (рис. 193) построена по данным работы [1]. Исследование проведено методами термического и металлографического анализов с использованием Au чистотой 99,99 % (по массе) и Ho чистотой 99,7 % (по массе). Температура эвтектики определена равной 810 °С. Максимальная растворимость Ho в Au при эвтектической температуре составила 3,3 % (по массе). Данные по растворимости Ho в Au при других температурах приведены ниже [Ш]:

Температура, °С	900	800	750	700	600
Ho, % (ат.)	1,43	3,56	3,56	2,97	1,79

В работе [2] сообщается о соединении AuHo. Соединение AuHo образуется при температуре 1698 °С, а при температуре 1610 °С претерпевает полиморфное превращение.

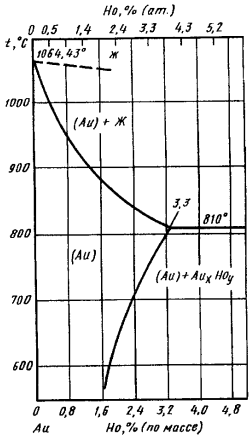


Рис. 193. Au—Ho

Кристаллографические характеристики известных двойных соединений системы Au—Ho приведены в табл. 138.

Таблица 138. **Кристаллическая структура соединений системы Au—Ho** [3]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$AuHo_2$	$PbCl_2$	*oP*12, *Pnma*	0,7025	0,48922	0,88482
βAuHo	ClCs	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3541	—	—
αAuHo	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,368	1,083	0,459
Au_2Ho	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,368	—	0,8940
Au_3Ho	Cu_3Ti	*oP*8, *Pmmn*	0,60598	0,49660	0,50864
$Au_{51}Ho_{14}$	$Ag_{51}Gd_{14}$	*hP*65, *P*6/*m*	1,2545	—	0,9135
Au_4Ho	$MoNi_4$	*tI*10, *I*4/*m*	0,66534	—	0,41740
Au_6Ho	Au_6Sm	*tP*56, $P4_2/ncm$	1,029	—	0,966

Литература

1. **Wunderlin W.G., Beandry B.G., Daane A.H.**// Trans. AIME. 1965. V. 233. N 2. P. 436.
2. **McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A., Bruzzone G.B., Palenzona A.P.**// J. Less-Common Met. 1971. V. 25. N 2. P. 135—160.
3. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Au—In. ЗОЛОТО—ИНДИЙ

Сведения о взаимодействии Au с In приведены в справочниках [X, Э, Ш, 1]. В справочнике [M] построена фазовая диаграмма состояния системы Au—In (рис. 194) на основе результатов работы [2] с учетом данных работ [3—6]. В системе существует ряд интерметаллических соединений: α_1, ζ, β, ε, γ, φ, AuIn и $AuIn_2$, которые (за исключением AuIn) имеют области гомогенности. Фазы β, ε и γ существуют в двух модификациях: высокотемпературной и низкотемпературной. Данные о температурах и характере образования фаз, а также о других нонвариантных реакциях в системе Au—In приведены в табл. 139. В работах [2, 4, M] отмечается, что кривая солидуса (Au) имеет ретроградный характер. Максимальная растворимость In

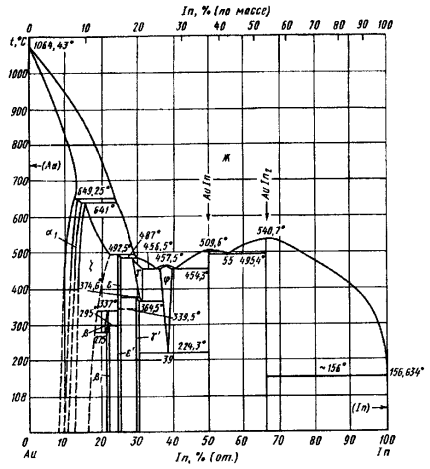


Рис. 194. Au—In

в (Au) составляет ~12,7 % (ат.) при температуре 680 °С. Растворимость Au в (In) практически отсутствует.

Таблица 139. **Реакции в системе Au—In**

Реакция	Содержание In в фазах, % (ат.)	Температура, °С	Источник
Ж + (Au) ⇌ α_1	24; 12,5; 14,2 —; —; —	649,25 670	[2] [3]
Ж + α_1 ⇌ ζ	24,4; 14,3; 15,7 — — —	641 654	[2] [3]
Ж + ζ ⇌ ε	29,2; 23; 25 — — —	492,5 505	[2] [3]
Ж + ε ⇌ γ	29,7; 25; 28,8	487 496	[2] [3]
Ж ⇌ φ*	—; 38,3; —	457,5	[2]
Ж ⇌ AuIn	—; 50; — — — —	509,6 511	[2] [3]

Реакция	Содержание In в фазах, % (ат.)			Температура, °С	Источник
Ж ⇌ $AuIn_2$	—;	66,7;	—	540,7	[2]
	—	—	—	540	[3]
Ж ⇌ $AuIn_2$ + (In)	—	—	—	156	[2]
	—	—	—	155	[3]
Ж ⇌ AuIn + $AuIn_2$	55,3;	50,1;	66,7	495,4	[2]
	—	—	—	491	[3]
Ж ⇌ AuIn + φ	39,8;	50;	39,5	454,3	[2, M]
Ж ⇌ γ + φ	35;	31,4;	35,3	456,5	[M]
ζ + ε ⇌ β	19,3;	24,5;	22,2	337	[2, M]
β + ε′ ⇌ $β_1$	21,9;	24,5;	22,2	295	[5, M]
β ⇌ ζ + $β_1$	21,5;	17,8;	22	275	[5, M]
γ + ε ⇌ γ′	30,3;	25;	30	374,6	[2, M]
γ ⇌ γ′ + φ	30,7;	30,4;	36,7	364,5	[M]
ε ⇌ ε′	—	24,5—25;	—	~339,5	[M]
φ ⇌ γ′ + AuIn	39;	30,4;	50	224,3	[M]
	—	—	—	270	[3]

*В работе [3] сообщается, что фаза φ образуется по перитектической реакции при температуре 460 °С.

Данные о кристаллической структуре фаз в системе Au—In приведены в табл. 140.

Таблица 140. **Кристаллическая структура фаз системы Au—In**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
$α_1$	Ni_3Ti	*hP*16, $P6_3/mmc$	0,29008	—	0,9529	При концентрации 11 % (ат.) In [1]
ζ	Mg	*hP*2, $P6_3/mmc$	0,28995—0,29191	—	0,47801—0,47890	При концентрации 13—21 % (ат.) In [2]
β*	$Cu_{4,5}Sb$	—	0,72914	—	0,4775	При концентрации 21,7 % (ат.) In и температуре 320 °С [6]
	$Cu_{11}Sb_3$**	*oC*28, *Cmm*2	—	—	—	[M]
$β_1$	$Cu_{3,3}Sb$	*hP*26, *P*3	1,0524	—	0,4759	При концентрации 22 % (ат.) In и температуре 260 °С [6]
	$Cu_{10}Sb_3$*	—	—	—	—	[M]
ε**	—	—	—	—	—	[M]
ε′	βCu_3Ti	*oP*8, *Pmmm*	0,58572	0,51504	0,47352	При концентрации 25 % (ат.) In [2, M]
γ	Al_4Cu_9	*cP*52, $P\bar{4}3m$	0,982	—	—	[1]
γ′*	Au_7In_3	—	—	—	—	[M]
φ	Al_3Ni_2	*hP*5 *Pnma*	0,4538	—	0,5645	При концентрации 38 % (ат.) In [2]
AuIn***	—	—	0,430	1,059	0,356	[1]
$AuIn_2$	CaF_2	*cF*12 $Fm\bar{3}m$	0,6507	—	—	[2]
(Au)	Cu	*cF*4 $Fm\bar{3}m$	0,40835	—	—	При концентрации 1,99 % (ат.) In
			0,41114	—	—	При концентрации 11,72 % (ат.) In [1]

*Гексагональная сингония.
**Ромбическая сингония.
***Триклинная сингония, α = 90,54°, β = 90°, γ = 90,17°.

Литература

1. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976. Т. 3. С. 5—16.
2. Hiscocks S.E.R., Hume-Rothery W.// Proc. Roy. Soc. A. 1964. V. 282. P. 318—323.
3. Никитина В.К., Бабицына А.А., Лобанова Ю.К.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 1. № 3. С. 421—425.
4. Straumania M.E., Patel V.K.// Z. Metallkunde. 1972. Bd. 63. N 1. S. 33—37.
5. Schubert K., Gohle R.// Z. Metallkunde. 1951. Bd. 50. N 3. S. 146—153.
6. Bhan S., Schubert K.// Z. Metallkunde. 1960. Bd. 51. N 6. S. 327—339.

Г.П. Жмурко, Е.М. Соколовская

Au—Ir. ЗОЛОТО—ИРИДИЙ

Данные по исследованию сплавов системы Au—Ir сообщены в работе [1]. Диаграмма состояния системы Au—Ir не построена. В жидком состоянии Au и Ir ограниченно растворимы друг в друге. Никаких интерметаллических фаз в системе не найдено. Растворимость Au в Ir в твердом состоянии составляет менее 2 % (ат.), растворимость Ir в Au — менее 0,1 % (ат.) [2].

Литература

1. Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 4. P. 381—384.
2. Рудницкий А.А., Полякова В.П.// Журнал неорганической химии. 1959. № 4. С. 2304—2307.

Г.П. Жмурко, Е.М. Соколовская

Au—K. ЗОЛОТО—КАЛИЙ

Сведения о взаимодействии Au и K приведены в работах [X, Э, Ш]. В работе [1] построена диаграмма состояния системы Au—K на основе экспериментальных результатов [2] (рис. 195). В системе образуются четыре интерметаллических соединения, три из них (Au_2K, AuK и AuK_2) образуются по перитектическим реакциям при температурах 650, 532 и 270 °С, соответственно. Предполагается, что соединение Au_5K плавится конгруэнтно и имеет область гомогенности. Растворимость Au в K в интервале температур 6—53 °С определяется уравнением

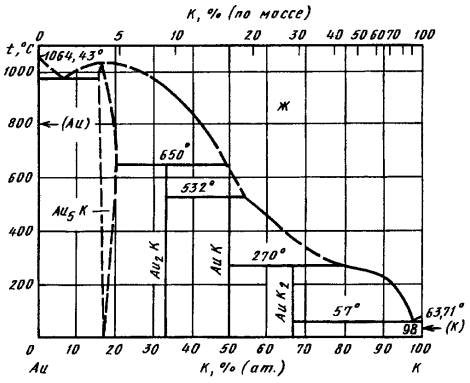


Рис. 195. Au—K

$$x = 2{,}2\times10^3 \exp[-(3926\pm400)/T],$$

где x — Au, % (ат.); T — температура, K.

Соединение Au_5K имеет структуру типа $CaCu_5$ (символ Пирсона $hP6$, пр. гр. $P6/mmm$), параметры решетки a = 0,5659, c = 0,4483 [3].

Кристаллическая структура других соединений не установлена. Сообщается, что соединение AuK имеет сложную структуру с большой элементарной ячейкой, типичной для сплавов с металлической связью.

Литература

1. Pelton A.D.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 1. P. 23—25.
2. Kienast G., Verma J.// Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 310. S. 143—169.
3. Raub C.J., Compton V.B.// Z. Anorg. All. Chem. 1964. Bd. 332. S. 5—11.
4. Spicer W.E., Sommer A.H., White J.G.// Phys. Rev. 1959. V. 115. P. 57—62.

Л.Л. Зусман

Au—La. ЗОЛОТО—ЛАНТАН

Диаграмма состояния Au—La приведена на рис. 196 по данным работ [X, 1]. Соединения AuLa, Au_2La и $Au_{51}La_{14}$ плавятся конгруэнтно при 1325 [1], 1214 и 1204 °С [X], соответственно, а соединение $AuLa_2$ образуется по перитектической реакции при температуре

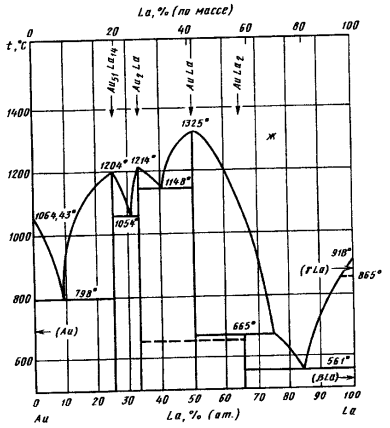


Рис. 196. Au—La

665 °C. Соединение AuLa претерпевает полиморфное превращение при 660 °C и существует в двух модификациях: высокотемпературной (βAuLa) и низкотемпературной (αAuLa). В работе [1] сообщается также еще об одном соединении в этой системе — Au_6La, однако его кристаллическая структура не установлена. В системе Au—La кристаллизуются четыре эвтектики при температурах 798, 1054, 1148 и 561 °C. Растворимость La в Au составляет <0,2 % (ат.) при температуре 780°C [Ш].

В табл. 141 приведены кристаллохимические характеристики соединений системы Au—La.

Таблица 141. **Кристаллическая структура соединений системы Au—La**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$AuLa_2$	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,7397	0,5107	0,9410	[2]
βAuLa	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,395	1,120	0,478	[2]
αAuLa	BFe	*oP*8, *Pnma*	0,752	0,469	0,596	[2]
Au_2La	$CeCu_2$	*oI*12 *Imma*	0,4700	0,7295	0,8155	[2]
$Au_{51}La_{14}$	$Ag_{51}Gd_{14}$	*hP*65, *P*6/*m*	1,2871	—	0,9388	[2, M]
Au_6La	Au_6Pr	*mC*28, *C*2/*c*	—	—	—	[M]

Литература

1. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A., Bruzzone G.B., Palenzona A.// J. Less-Common Met. 1971. V. 25. N 2. P. 135—160.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Au—Li. ЗОЛОТО—ЛИТИЙ

Взаимодействие Au с Li рассмотрено в справочниках [X, Э]. Диаграмма состояния системы Au—Li (рис. 197) построена в работе [1] в основном по результатам работы [2]. В системе в процессе кристаллизации образуются следующие фазы: AuLi [3,40 % (по массе) Li], δ [6,59 % (по массе) Li], $AuLi_3$ [9,55 % (по массе) Li] и Au_4Li_{15} [11,66 % (по массе) Li]. Соединение Au_4Li_{15} образуется при температуре 278 °C по перитектической реакции. Соединения AuLi, δ и $AuLi_3$ плавятся конгруэнтно при температурах 645, 511 и 450 °C, соответственно. Соединения $AuLi_3$ и Au_4Li_{15} гомогенны в очень узкой

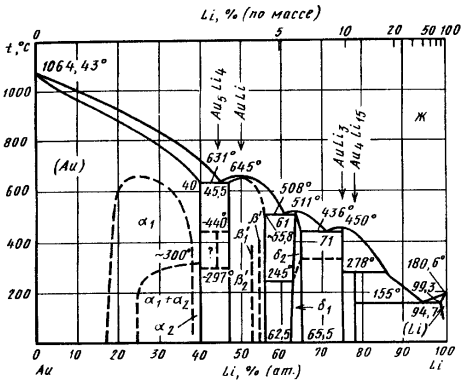


Рис. 197. Au—Li

области концентраций. Фаза δ имеет область гомогенности 62,5—65,5 % (ат.) Li и существует в двух модификациях: δ_1 и δ_2. Термический эффект при температуре 245 °C в богатых Au образцах предположительно связывается с превращением $\delta_1 \rightleftharpoons \delta_2$. Однако в образцах, богатых Li, этот эффект не обнаружен, вероятно, вследствие его смещения в область более высоких температур, как показано на рис. 197.

В системе кристаллизуются четыре эвтектики при температурах 631, 508, 436, 155 °C и имеет место эвтектоидное превращение при температуре 297 C.

В твердом состоянии в системе Au—Li также образуется ряд фаз. При содержании 2,74 % (по массе) Li по перитектоидной реакции при температуре ~440 °C образуется соединение Au_2Li_4, которое стабильно в узком температурном интервале ~440—297 °C.

При содержании более 22 % (ат.) Li при температуре ниже 640—650°C в результате упорядочения образуется фаза α_1. Имеется предположение, что при температуре ниже ~300 °C при содержании около 40 % (ат.) Li образуется фаза α_2. В области гомогенности фазы AuLi, охватывающей область составов 47—56% (ат.) Li, существуют три промежуточные фазы, обозначенные по мере увеличения содержания Li как β_2', β_1' и β'. Характер взаимодействия между этими модификациями не установлен.

Максимальная растворимость Li в (Au) при температуре 631 °С составляет 40 % (ат.), растворимость Au в Li при температуре 155 °С — 0,7 % (ат.).

В табл. 142 приведены кристаллохимические характеристики фаз системы Au—Li.

Таблица 142. **Кристаллическая структура фаз системы Au—Li**

Фаза	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
Au	Cu	*cF*4, $Fm\bar{3}m$	0,4084	—	—	При концентрации 0 % (ат.) Li
			0,3938	—	—	При концентрации 39,2 % (ат.) Li [2]
α_1	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,3973	—	—	При концентрации 33,8 % (ат.) Li [2]
Au_5Li_4*	—	—	0,81	—	0,70	[2]
β_2'	—	*oP*2, —	0,330	0,321	0,280	При концентрации 51,8 % (ат.) Li [2]
β_1'**	—	—	0,323	—	0,287	При концентрации 54 % (ат.) Li [2]
β'	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3098	—	—	[2]
δ_2	—	*hP*9, —	0,723	—	0,27(7)	[2]
$AuLi_3$	BiF_3	*cF*16, $Fm\bar{3}m$	0,6302	—	—	[1, 2]
Au_4Li_{15}	$Cu_{15}Si_4$	*cI*76, $I\bar{4}3d$	1,0833	—	—	[2]

*Гексагональная сингония.
**Тетрагональная сингония.

Литература

1. Pelton A.D.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 3. P. 228—231.
2. Kienast G., Verma J.// Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 310. S. 143—169.

Л.Л. Зусман

Au—Lu. ЗОЛОТО—ЛЮТЕЦИЙ

Взаимодействие Au с Lu рассмотрено в справочниках [Э, Ш]. Часть диаграммы Au—Lu в области составов 0—13,6 % (ат.) Li построена в работе [1] и приведена на рис. 198. Сплавы получены дуговой плавкой из Au чистотой 99,99 % (по массе) и Lu чистотой 99,81 % (по массе) и исследованы методами рентгеновского и термического анализов. Температура эвтектического превращения установлена равной 890 °С, а растворимость Lu в (Au) при эвтектической

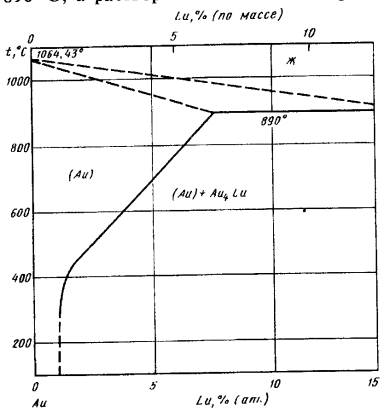


Рис. 198. Au—Lu

температуре — 7,7 % (ат.). В работе [2] найдено пять соединений в системе Au—Lu, причем для одного из них — AuLu определена температура образования, равная 1780 °С. Кристаллохимические характеристики соединений системы Au—Lu приведены в табл. 143 по данным работы [2].

Таблица 143. **Кристаллическая структура соединений системы Au—Lu**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$AuLu_2$	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,69062	0,48115	0,87024
AuLu	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,34955	—	—

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
Au_2Lu	$MoSi_2$	tI6, I4/mmm	0,36228	—	0,8873
Au_3Lu	Cu_3Ti	oP8, Pmmn	0,5962	0,4921	0,5072
Au_4Lu	$MoNi_4$	tI10, I4/m	0,66239	—	0,41165

Литература

1. Rider P.E., Gschneidner, Jr., K.A., McMasters O.D.// Trans. AIME. 1965. V. 233. N 8. P. 1488—1496.
2. McMasters O.D., Gschneidner Jr., K.A., Bruzzone G.B., Palenzona A.// J. Less-Common Met. 1971. V. 25. N 2. P. 135—160.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Au—Mg. ЗОЛОТО—МАГНИЙ

Диаграмма состояния системы Au—Mg построена в работе [X] на основании данных термического и микроструктурного анализов [1, 2] и дополнена данными работы [3] в области сплавов, богатых Au. Приведенная на рис. 199 диаграмма состояния Au—Mg построена в основном по данным работы [2]. В работе [3] сообщается о несколь-

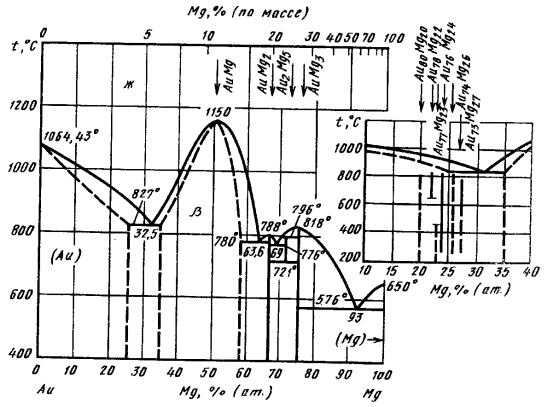


Рис. 199. Au—Mg

ких новых фазах в интервале концентраций 70—80 % (ат.) Au около соединения Au_3Mg: $Au_{80}Mg_{20}$, $Au_{78}Mg_{22}$, $Au_{77}Mg_{23}$, $Au_{76}Mg_{24}$, $Au_{74}Mg_{26}$, $Au_{73}Mg_{27}$ (см. вставку и рис. 199). Однако только три структуры были идентифицированы. В богатых Mg сплавах найдено четыре соединения, три из которых (AuMg, $AuMg_2$, $AuMg_3$) плавятся конгруэнтно, а одно (Au_2Mg_5) образуется по перитектической реакции и претерпевает эвтектоидное превращение.

На основе соединения AuMg существует широкая область гомогенности, обозначенная β.

Данные о нонвариантных реакциях в системе Au—Mg приведены в табл. 144 [2].

Таблица 144. Моновариантные и нонвариантные реакции в системе Au—Mg

Реакция	Содержание Mg в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж = AuMg	—;	50;	—	1150
Ж = $AuMg_2$	—;	66,67;	—	788
Ж = $AuMg_3$	—;	75;	—	818
Ж + $AuMg_3$ = Au_2Mg_5	—;	75;	71,43	796
Ж = (Au) + β	32,5;	—;	—	827
Ж = β + $AuMg_2$	63,6;	—;	66,67	780
Ж = $AuMg_2$ + Au_2Mg_5	69;	66,67;	71,43	776
Ж = (Mg) + $AuMg_3$	93;	99,9;	75	576
Au_2Mg_5 = $AuMg_2$ + $AuMg_3$	71,43;	66,67;	75	721

Максимальная растворимость Au в (Mg) составляет ~0,1 % (ат.), а растворимость Mg в (Au) не определена [X].

Кристаллическая структура соединений системы Au—Mg приведена в табл. 145.

Таблица 145. Кристаллическая структура соединений системы Au—Mg

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$Au_{78}Mg_{22}$	Al_3Zr	tI16, I4/mmm	0,4073	—	1,630	[3]
$Au_{76}Mg_{24}$	—	oC64, Cmcm	0,5747	1,995	0,9437	[3]
$Au_{74}Mg_{26}$	—	oC160, Cm2m	0,5740	1,983	2,359	[3]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
AuMg	CsCl	cP2, $Pm\bar{3}m$	0,3266*	—	—	[X]
$AuMg_3$	$AsNa_3$	hP8 $P6_3/mmc$	0,464	—	0,846	[X]

*При концентрации 48,7 % (ат) Mg.

Литература

1. Vogel R.// Z. Anorg. All. Chem. 1909. Bd. 63. N 3. S. 169—183.
2. Urasow G.G.// Z. Anorg. All. Chem. 1909. Bd. 64. N 4. S. 375—396.
3. Burkhardt K., Schubert K.// Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 12. S. 864—870.

Т.В. Добаткина

Au—Mn. ЗОЛОТО—МАРГАНЕЦ

Экспериментальные данные по исследованию системы Au—Mn приведены в работах [X, Э, Ш, M]. Диаграмма состояния этой системы имеет очень сложный характер из-за большого числа превращений в твердом состоянии. На рис. 200 приведена наиболее достоверная диаграмма состояния Au—Mn, построенная в работе [1]. Au

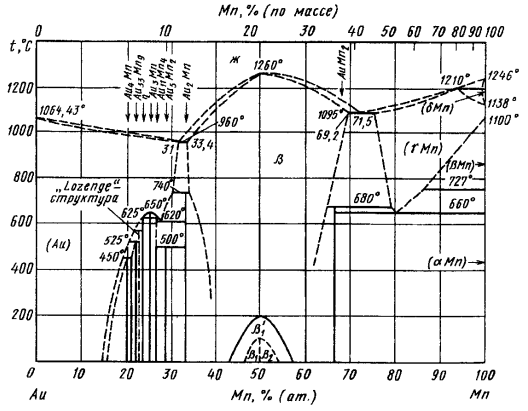


Рис. 200. Au—Mn

и Mn неограниченно растворимы в жидком состоянии. При температуре 1260 °C из расплава образуется фаза β (на основе соединения AuMn), имеющая широкую область гомогенности от 33,4 % (ат.) Mn при температуре 960 °C до 69,2 % (ат.) Mn при температуре 1095 °C. Между фазой β и твердым раствором (Mn) образуется эвтектика при температуре 1095 °C и содержании 71,5 % (ат.) Mn. В процессе кристаллизации сплавов в системе протекают две перитектические реакции при температурах 1210 и 960 °C: Ж + (δMn) ⇌ (γMn) и Ж + + β ⇌ (Au), соответственно [1].

В области фазы β в твердом состоянии при температурах ~200 °C и составах, близких к эквиатомному, имеют место превращения $\beta \rightleftharpoons \beta_1'$, $\beta_1' \rightleftharpoons \beta_1$ и $\beta_1' \rightleftharpoons \beta_2$. Фазы β_1 и β_2 образуются в результате мартенситного превращения фазы β. При этом фаза β имеет кубическую структуру типа CsCl, а фазы β_1 и β_2 имеют упорядоченную тетрагональную структуру, причем для фазы β_1 отношение $c/a < 1$, а для фазы β_2 отношение $c/a > 1$ (см. обзор в [2]). В работе [3] при использовании метода высокотемпературного рентгеновского анализа показано, что обсуждаемые превращения протекают в интервале температур 25—100 °C и являются превращениями первого рода.

В результате превращений в твердом состоянии при содержаниях 15—35 % (ат.) Mn в системе наблюдается образование восьми промежуточных фаз. Фаза Au_3Mn образуется конгруэнтно при температуре 650 °C, а семь других фаз образуются по перитектоидным реакциям при температурах 450 °C (Au_4Mn, или фаза α′), 525 °C ($Au_{33}Mn_9$, или фаза α″), 625 °C (фаза η и $Au_{11}Mn_4$) 500 °C (Au_5Mn_2), 740 °C (Au_2Mn), а для фазы со структурой "Lozenge" температура образования не установлена. Фазы α′ и α″ имеют области гомогенности: 15,3—20,2 % (ат.) Mn для α′ и 21,2—22 % (ат.) Mn для α″; перитектоидная реакция образования фазы η отвечает составу 23,5 % (ат.) Mn; а реакция упорядочения с образованием соединения Au_3Mn идет при содержании 24,5 % (ат.) Mn [2].

Методами просвечивающей электронной микроскопии дополнительно исследован процесс упорядочения в сплавах от 15 до 55 % (ат.) Mn [4—9]. В сплавах с содержанием 20—23 % (ат.) Mn в интервале температур 250—400 °C обнаружено существование сверхструктур Au_4Mn, $Au_{22}Mn_6$, $Au_{31}Mn_9$ и длиннопериодной двумерной антифазной структуры [5, 6]. При увеличении содержания Mn до 24 % (ат.) образуются пары близлежащих атомов Mn, при этом происходит изменение структуры на орторомбическую структуру Au_3Mn. Дальнейшее увеличение содержания Mn приводит к образованию длиннопериодной структуры Au_5Mn_2 [6]. Таким образом, в сплавах Au при увеличении содержания Mn при температурах ниже 400 °C происхо-

дит следующая смена стабильных упорядоченных структур: Au_4Mn—$Au_{22}Mn_6$ — $Au_{31}Mn_9$ — длиннопериодная $2d$ = APS (1) — орторомбическая $2d$—Au_3Mn — моноклинная Au_5Mn_2 [6].

Кристаллохимические характеристики различных фаз системы Au—Mn по данным работы [2] приведены в табл. 146.

Таблица 146. Кристаллическая структура соединений системы Au—Mn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
Au_4Mn*	$MoNi_4$	$I4/m$	0,645	—	0,403	При концентрации 25 % (ат.) Mn
$Au_{23}Mn_9$**	—	—, $Pnnm$	0,40814	0,40599	0,40377	При концентрации 21 % (ат.) Mn, закалка от 445 °C
η	Mg	$hP2$, $P6_3/mmc$	0,28578	—	0,47297	При концентрации 23,6 % (ат.) Mn, закалка от 490 °C
Au_3Mn*	—	—	0,40418	—	0,40645	Отжиг при 550 °C
Au_5Mn_2***	—	—, $C2/m$	0,9188	0,3954	0,6479	При концентрации 28,7 % (ат.) Mn, отжиг при 400 °C
Au_2Mn	$MoSi_2$	$tI6$, $I4/mmm$	0,3374	—	0,877	При концентрации 34,5 % (ат.) Mn, отжиг при 500 °C
β	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,3269	—	—	При концентрации 40,5 % (ат.) Mn и температуре 810 °C
			0,3255	—	—	При концентрации 50,3 % (ат.) Mn и температуре 820 °C

*Тетрагональная сингония.
**Ромбическая сингония.
***Моноклинная сингония, β = 97,56°.

Литература

1. Massalski T.B., Okamoto H.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 5. P. 454—467.
2. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976, Т. 3. 815 с.
3. Chen B.H., Franzen H.F.// J. Less-Common Met. 1988. V. 143. N 1—2. P. 331—337.
4. Sindo Daisuke, Hiraga Kenji, Hirabayashi Makoto// Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A. 1984. V. 32. N 1. P. 32—45.

5. Van Tendeloo G., Amelinckx S.// Phys. Status Solidi (a). 1984. V. 84. N 1. P. 185—192.
6. Watanabe D., Terasaki O.// Phase Transformation in Solids. Simp. Maleme-Chania. Crete. June—July. 1983. New-York. 1984. P. 321—329.
7. Aibe T., Terasaki O., Watanabe D.// J. Electron. Microscopy. 1986. V. 35. N 1. P. 873—874.
8. Tanaka N., Cowley J.M., Ohshima K.// Acta Crystallogr. B. 1987. V. 43. N 1. P. 41—48.
9. Terasaki O., Wood G.J., Watanabe D.// Phase Transformation in Solids. Simp. Maleme-Chania. Crete. June-July. 1983. New-York. 1984. P. 253—257.

В.П. Полякова

Au—Mo. ЗОЛОТО—МОЛИБДЕН

Взаимодействие Au и Mo рассмотрено в справочниках [X, Э]. В работе [1] построена диаграмма состояния Au—Mo на основании обобщения литературных данных и с поправкой температур плавления Au и Mo согласно существующему стандарту (рис. 201). Диаграмма состояния Au—Mo представляет собой систему эвтектического

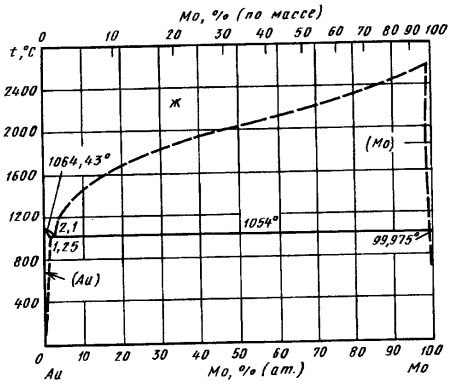


Рис. 201. Au—Mo

типа без промежуточных соединений. Эвтектика Ж ⇄ (Au) + (Mo) кристаллизуется при содержании 2,1 % (ат.) Mo и температуре 1054 °C. Максимальная растворимость Mo в (Au) при эвтектической температуре составляет 1,2 % (ат.) Максимальная растворимость Au в (Mo) имеет место при температуре 1260 °C и равна 0,4 % (ат.). Растворимость Mo в (Au) по данным работы [2] приведена ниже:

Температура, °C	1000	800	600	400	200
Растворимость Mo, % (ат.)	1,2	10,5—1,1	0,9—0,95	0,9	0,7

Литература

1. Massalski T.B., Okamoto H., Brever L.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 5. P. 449—452.
2. Geach G.A., Summers-Smith D.// J. Inst. Met. 1953. V. 82. P. 471—474.

К.Б. Поварова

Au—N. ЗОЛОТО—АЗОТ

Диаграмма состояния Au—N не построена [1]. Азот не растворяется сколько-нибудь заметно ни в жидком, ни в твердом Au вплоть до температуры 1300 °С. В работе [1] сообщается о двух соединениях Au с N: AuN_3 и Au_3N. Соединение AuN_3 образуется при взаимодействии азида Na или K с хлоридом Au. Соединение Au_3N_2 может быть получено путем действия аммония на AuO.

Литература

1. Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 4. P. 381—382.

Г.П. Жмурко

Au—Na. ЗОЛОТО—НАТРИЙ

Диаграмма состояния Au—Na рассмотрена в справочниках [X, Э]. На рис. 202 приведена диаграмма состояния, построенная в работе [1] на основе обобщения литературных данных. Достоверно установлено существование трех соединений: Au_2Na, AuNa и $AuNa_2$. Соединение Au_2Na плавится конгруэнтно при 1002 °С. Предположительно

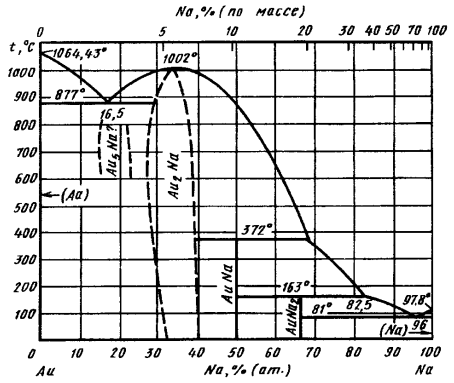


Рис. 202. Au—Na

соединение Au_2Na имеет область гомогенности протяженностью от 32 до 42 % (ат.) Na при 25 °С и от 27,5 до 37,5 % (ат.) Na при 775 °С. Соединения AuNa и $AuNa_2$ образуются по перитектическим реакциям при температурах, соответственно, 372 и 163 °С. В работе [1] упоминается также о соединении Au_5Na, образующемся при 775 °С, однако окончательно существование его не доказано. Растворимость Au в Na в диапазоне температур от —31 до 51 °С чрезвычайно мала и может быть рассчитана по формуле [2]

$$x = (5{,}4 \pm 6{,}5)\,10^4 \exp(-5640 \pm 350/T),$$

где x — Au, % (ат.); T — температура, К. Очень мала также растворимость Na в Au [1].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 147 [X].

Таблица 147. Кристаллическая структура соединений системы Au—Na

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*c*	
Au_2Na	Cu_2Mg	*cF*2, $Fd\bar{3}m$	0,7817	—	При концентрации 33,3 % (ат.) Na
			0,7819	—	При концентрации 38,6 % (ат.) Na
$AuNa_2$	$CuAl_2$	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,7417	0,5522	—

В работе [3] сообщается о соединении AuNa, однако структура его не расшифрована.

Литература

1. Pelton A.D.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 2. P. 136—139.
2. Barr L.W., Mundy J.N., Smith F.A.// Philos. Mag. 1969. V. 20. N 2. P. 389—398.
3. Kienast G., Verma J.// Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 310. S. 143—169.

Л.Л. Зусман

Au—Nb. ЗОЛОТО—НИОБИЙ

Сведения по системе Au—Nb основаны, главным образом, на данных работы [1] и обобщены в работах [Ш, 2]. В работе [1] сплавы получали методом порошковой металлургии из Au чистотой 99,99 % (по массе) и Nb чистотой 99,8 % (по массе) с последующей плавкой в дуговой печи в атмосфере Ar и отжигом в вакууме при различных температурах. Исследование было выполнено методами микроструктурного, рентгеновского, термического анализов и измере-

ния микротвердости. Система Au—Nb характеризуется наличием широких областей твердых растворов (Au) и (Nb) и трех соединений Au_2Nb, Au_2Nb_3 и $AuNb_3$, причем эти соединения образуются в твердом состоянии. Диаграмма состояния системы Au—Nb относится к перитектическому типу (рис. 203).

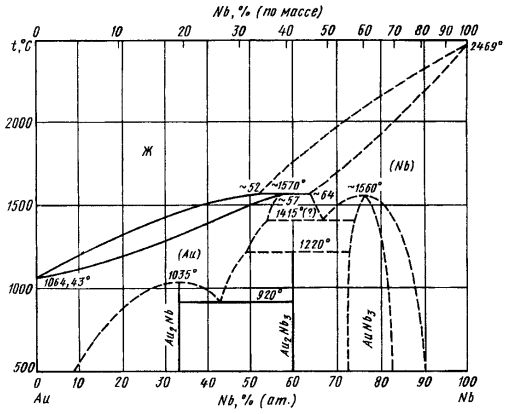


Рис. 203. Au—Nb

Перитектическая реакция Ж + (Nb) ⇄ (Au) протекает при температуре 1570 °С. Все другие превращения имеют место в твердом состоянии. Соединения Au_2Nb и $AuNb_3$ образуются конгруэнтно из твердых растворов (Au) и (Nb) при температурах 1035 и 1560 °С, соответственно. Предполагается, что соединение $AuNb_3$ имеет область гомогенности, которая составляет ~(73—81) % (ат.) Nb по данным работы [1] или (74—83) % (ат.) Nb по данным работы [3]. Соединение Au_2Nb_3 образуется по перитектоидной реакции (Au) + $AuNb_3$ ⇄ ⇄ Au_2Nb_3 при температуре 1220 °С.

В системе протекают два эвтектоидных превращения: (Au) ⇄ ⇄ Au_2Nb + Au_2Nb_3 при температуре 920 °С [1] и Nb ⇄ (Au) + $AuNb_3$ при температуре 1415 °С [2] или 1450 °С [1].

Максимальная растворимость Nb в (Au) составляет ~57 % (ат.), а растворимость Au в (Nb) достигает ~36 % (ат.) при температуре перитектики.

Кристаллическая структура соединений системы Au—Nb приведена в табл. 148.

Таблица 148. Кристаллическая структура соединений системы Au—Nb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
Au_2Nb	AlB_2	$hP3$, $P6/mmm$	0,461	0,272	[III]
Au_2Nb_3*	—	—, $I4/mmm$	0,338	1,518	[III]
$AuNb_3$**	W_3O	$cP8$, $Pm\bar{3}n$	—	—	[2]

*Тетрагональная сингония.
**Зависимость параметра решетки a от состава определяется уравнением a = = 0,01852 c_{Nb} + 0,5065, где c_{Nb} — атомная доля Nb.

Литература

1. Roschel E., Loebich O., Raub C.J.// Z. Metallkunde. 1973. Bd. 64. N 5. S. 359—361.
2. Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 2. P. 134—136.
3. Wire M.S., Webb G.W.// J. Phys. Chem. Solids. 1981. V. 42. N 3. P. 233—238.

Е.Н. Шефтель

Au—Nd. ЗОЛОТО—НЕОДИМ

Диаграмма Au—Nd не построена. Сведения о существовании в системе нескольких соединений (Au_3Nd или Au_7Nd_2, Au_2Nd, AuNd и $AuNd_2$) приведены в обзоре [1]. В работе [2] сообщается о пяти соединениях и подтверждено существование соединений $AuNd_2$, AuNd и Au_2Nd. В то же время указывается, что Au не образует с легкими лантаноидами соединений типа Au_3R (где R = La÷Ho), но образует соединения $Au_{3,6}R$ (или $Au_{51}R_{14}$). В работе [2] указывается также на существование соединения Au_6Nd со сложной структурой, которая не была расшифрована. Структура соединения Au_6Nd определена в работе [3].

Характер образования и температура плавления соединений в системе Au—Nd не определялись, за исключением соединения AuNd. В работе [2] установлено, что AuNd образуется при температуре 1450±10 °С и существует в трех модификациях: высокотемпературной (γAuNd), среднетемпературной (βAuNd) и низкотемпературной (αAuNd). Переход γAuNd ⇄ βAuNd осуществляется при температуре 1360±10 °С, а превращение βAuNd ⇄ αAuNd — при температуре 530±5 °С (при нагреве) или 420±5 °С (при охлаждении).

Растворимость Nd в твердом (Au) небольшая и составляет 0,2—0,3 % (ат.) [1]. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 149.

Таблица 149. **Кристаллическая структура соединений системы Au—Nd**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$AuNd_2$	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,7213	0,5025	0,9235	[2]
αAuNd	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,732	0,461	0,589	[2]
βAuNd	CrB	*C*8, *Cmcm*	0,384	1,107	0,470	[2]
γAuNd	CsCl	*cP*2, *Pm3m*	0,3659	—	—	[2]
Au_2Nd	Au_2Nd	*tP*108, *P*4/*nmm*	1,593	—	0,933	[2]
$Au_{51}Nd_{14}$	$Ag_{51}Gd_{14}$	*hP*65, *P*6/*m*	1,27362	—	0,92741	[2]
Au_6Nd*	Au_6Pr	*mC*28, *C*2/*c*	0,774	0,772	0,907	[3]

*β = 100,1°.

Литература

1. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976. Т. 3. 815 с.
2. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A., Bruzzone G. et al// J. Less-Common Met. 1971. V. 25. N 2. P. 135—160.
3. Moreau J.M., Parthe E.// Acta Crystallogr. B. 1974. V. 30. P. 1743—1748.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Au—Ni. ЗОЛОТО—НИКЕЛЬ

Диаграмма состояния Au—Ni рассмотрена в работах [X, Э, Ш]. На рис. 204 представлена уточненная диаграмма Au—Ni по данным работы [1], построенная на основании литературных данных. Сплавы системы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов. Кривые ликвидуса и солидуса пересекаются в точке минимума при содержании ~42 % (ат.) Ni и температуре около 950 °С. В твердом состоянии при температуре ниже 812 °С существует широкая область несмешиваемости, которая была определена различными методами физико-химического анализа и термодинамическими расчетами [2].

В системе Au—Ni возможно образование упорядоченных метастабильных структур. В процессе распада твердого раствора при температурах выше 500 °С образуются нестабильные и существующие в очень узком интервале температур упорядоченные фазы: Au_3Ni [9,03 % (по массе) Ni], AuNi [22,95 % (по массе) Ni] и $AuNi_3$ [47,2 % (по массе) Ni].

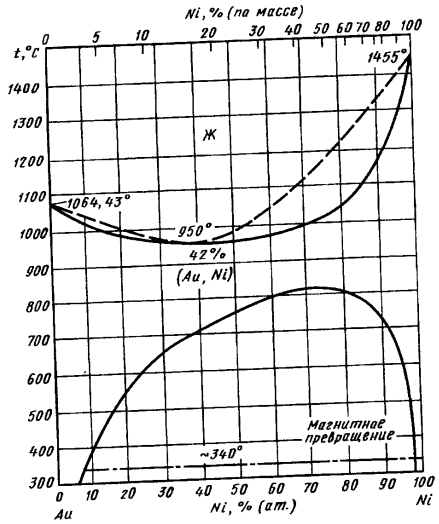


Рис. 204. Au—Ni

Кристаллические структуры и постоянные решетки метастабильных упорядоченных структур приведены по данным работы [2]:

Au_3Ni — кубическая сингония, a = 0,3948 нм;

AuNi — тетрагональная сингония, a = 0,3822÷0,3830 нм, c = = 0,3712÷0,3725 нм;

$AuNi_3$ — кубическая сингония (тип $AuCu_3$), a 0,3675 нм.

Расчет диаграммы состояния с использованием оптимизации имеющихся термодинамических данных и координат точек бинодальной кривой методом наименьших квадратов и стандартных программ на ЭВМ хорошо согласуются с экспериментальными данными [3].

Литература

1. Hall T.A., Johnson A.A.// J. Less-Common Met. 1988. V. 141. N 1. L19—L22.
2. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976. Т. 3. 815 с.
3. Balle C.W., Pelton A.D.// Metall. Trans. 1983. V. 314. N 1. P. 77—83.

В.П. Полякова

Au—Np. ЗОЛОТО—НЕПТУНИЙ

Диаграмма состояния Au—Np экспериментально не построена. Однако, исходя из теоретических представлений о возможных типах диаграмм состояния на основе Au, в зависимости от расположения второго элемента в периодической системе Менделеева Д.И. авторы работы [1] предположили эвтектический характер диаграммы Au—Np со стороны Au. Температура эвтектической реакции, как предсказывается в работе [1], должна находиться около 870 °С, а состав эвтектической точки около 9 % (ат.) Np. Максимальная растворимость Np в (Au) должна составлять около 1 % (ат.).

Литература

1. Гуляев Б.Б., Дворецкая Г.Ф.// Диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 267—273.

Н.Р. Бочвар

Au—O. ЗОЛОТО—КИСЛОРОД

Информация по взаимодействию Au с O приведена в работах [X, Э, 1]. Золото не способно растворять кислород при температурах до 1300 °С. Некоторая растворимость O в Au, наблюдавшаяся некоторыми исследователями, обусловлена образованием содержащимися в Au примесями оксидов на его поверхности [1]. Имеются сведения об образовании двух оксидов Au. Соединение Au_3O_2 [94,86 % Au (по массе)], полученное при нагреве Au в O при 500 °С, имеет гексагональную решетку с параметрами a = 0,528 и c = 0,675 нм [2]. Соединение Au_2O_3 [89,14 % Au (по массе)] получено медленным нагревом гидрата окиси Au при 140 °С [1].

Литература

1. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976. Т. 3. 815 с.
2. Шишаков Н.А.// Кристаллография. 1957. Т. 2. № 5. С. 686—688.

Г.П. Жмурко

Au—Os. ЗОЛОТО—ОСМИЙ

Диаграмма состояния Au—Os не построена. Измерением электросопротивления сплавов Au с Os, содержащих до 2,96 % (ат.) Os, установлено, что растворимость Os в Au при температурах 900—950 °С предельно мала [X, 1].

Литература

1. Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 4. P. 382.

Г.П. Жмурко

Au—P. ЗОЛОТО—ФОСФОР

Результаты исследования сплавов Au—P наиболее полно обобщены в работе [1]. При температурах выше 400 °С и нормальном давлении (или давлении, близком к нему) возможно образование соединения Au_2P_3. Растворимость P в Au в системе Au—P отсутствует. Часть диаграммы со стороны Au построена по результатам термического,

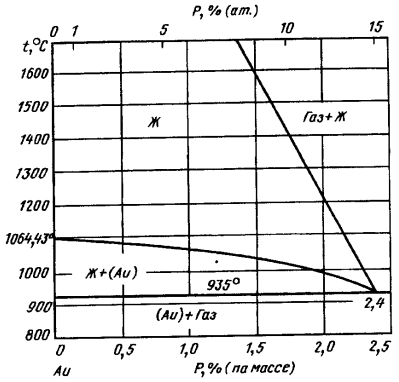


Рис. 205. Au—P

микроструктурного и химического анализов (рис. 205). Сплавы для исследования изготовляли из Au и красного P. Растворимость P в Au при температуре кипения (935 °С) составляет 2,4 % (ат.), в твердом Au P не растворим.

Литература

1. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976. Т. 3. 815 с.

Г.П. Жмурко, С.П. Алисова

Au—Pa. ЗОЛОТО—ПРОТАКТИНИЙ

Диаграмма состояния Au—Pa не построена. Температура плавления βPa равна 1572 °С [1]. Аллотропическое превращение βPa ⇄ αPa осуществляется в интервале температур 927—1227 °С [2]. В работе [3] предполагают эвтектическую кристаллизацию в сплавах системы Au—Pa; растворимость Pa в Au при эвтектической температуре может составить от 0,1 до 1,0 % (ат.).

Литература

1. Chase W.W.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. N 1. P. 123—124.
2. Bohet J., Muller W.// J. Less-Common Met. 1978. V. 57. N 2. P. 185—199.
3. Гуляев Б.Б., Дворецкая Г.Ф.// Диаграммы состояния металлических систем: Сб статей. М.: Наука, 1968. С. 267—273.

С.П. Алисова

Au—Pb. ЗОЛОТО—СВИНЕЦ

Результаты исследований системы Au—Pb обобщены в работах [X, Э, Ш, 1]. На рис. 206 приведена диаграмма состояния Au—Pb с учетом экспериментальных работ [2—4] и термодинамических расчетов [1]. Максимальная растворимость Pb в Au составляет 0,11 % (ат.), а Au в Pb — 0,2 % (ат.). При температуре 434 °С образуется фаза Au_2Pb по перитектической реакции Ж + (Au) ⇄ Au_2Pb [3, 4], а при температуре 253 °С также по перитектической реакции образу-

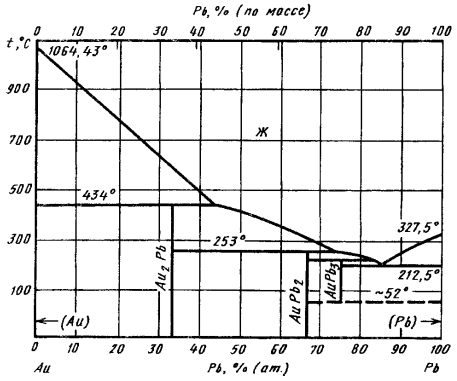


Рис. 206. Au—Pb

ются соединение $AuPb_2$ [2, 4] и соединение $AuPb_3$ (Ж + $AuPb_2$ ⇄ ⇄ AuPb, 221,5 °С [4]). Эвтектическое превращение реализуется при температуре 212,5 °С и содержании 84,8 % (ат.) Pb [Ж ⇄ $AuPb_3$ + + (Pb)]. Соединение Au_2Pb имеет кубическую структуру типа $MgCu_2$ (символ Пирсона *cF*24, пр. гр. $Fd\bar{3}m$), соединение $AuPb_2$ изотипно $CuAl_2$ (символ Пирсона *tI*12, пр. гр. $I4/mcm$), соединение $AuPb_3$ имеет тетрагональную структуру типа αV_3S. Фаза $AuPb_3$ при низких температурах может распадаться (~52 °С [1]). Все соединения в

системе Au—Pb обладают сверхпроводимостью при низких температурах [1]. В работе [1] оценена энтальпия смешения жидких сплавов и энтальпия образования соединений.

Литература

1. Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 276—384.
2. Bhattacharyya J.P., Reynolds K.A.// J. Inst. Met. 1971. V. 99. P. 350—352.
3. Legendre B., Jaulmes S., Soubau C.// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1971. V. 1. 273 C. P. 356—358.
4. Evans D.S., Prince A.// Alloy Phase Diagrams. Symp. Boston. Mass. Nov. 1982. New York. 1982. P. 383—388.

Г.П. Жмурко, Е.М. Соколовская

Au—Pd. ЗОЛОТО—ПАЛЛАДИЙ

По данным работ [X, Ш, 1, 2] Au и Pd неограниченно растворимы в жидком и твердом состояниях (рис. 207). Параметры решетки сплавов линейно возрастают от 0,38896 нм для Pd до 0,40782 нм для Au [2]. Однако изучение изменения физических свойств сплавов (электросопротивление, термоЭДС) и рентгеновские исследования позволили наблюдать образование упорядоченных структур в области концентраций 15—80 % (ат.) Pd [Ш]. В работе [3] на монокристаллических пленках, полученных напылением, обнаружена область существования сверхструктуры Pd_3Au типа Cu_3Au (символ Пирсона

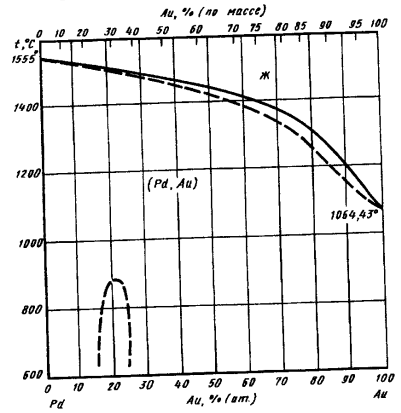


Рис. 207. Au—Pd

$cP4$, пр. гр. $Pm\bar{3}m$) и построена температурно-концентрационная область ее существования, однако сверхструктуру этого типа авторы данной работы не наблюдали на тонких фольгах, полученных из массивных образцов. Анализ имеющихся исследований позволяет считать, что диаграмма состояния системы требует уточнения.

Литература

1. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Тылкина М.А. Сплавы палладия. М.: Наука, 1967. 214 с.
2. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1979. Т. 4. 576 с.
3. Kawasaki Y., Ino S., Ogawa S.// J. Phys. Soc. Japan. 1971. V. 30. N 6. P. 1758—1759.

В.П. Полякова

Au—Pm. ЗОЛОТО—ПРОМЕТИЙ

Диаграмма состояния Au—Pm не построена. По аналогии с подобными системами предполагается существование соединений со структурой типа CsCl (символ Пирсона $cP2$, пр. гр. $Pm\bar{3}m$) и параметром $a = 0{,}3640$ нм, а также соединений Au_2Pm и Au_7Pm_2, структура которых не расшифрована [Ш].

Г.П. Жмурко

Au—Po. ЗОЛОТО—ПОЛОНИЙ

Диаграмма состояния системы Au—Po не построена. Сделано предположение [Э, 1], что при температуре выше 650 °С существует широкая область твердых растворов. Образование интерметаллических соединений в сплавах системы не установлено.

Литература

1. Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 4. P. 382—383.

Г.П. Жмурко

Au—Pr. ЗОЛОТО—ПРАЗЕОДИМ

Сведения о диаграмме состояния Au—Pr приведены в работах [X, 1—3]. На рис. 208 представлена диаграмма состояния Au—Pr по данным работ [1, 2]. Сплавы изготовляли в дуговой печи в инертной среде. В качеств шихтовых материалов использовали Au чистотой 99,99 % (по массе) и Pr чистотой 99,81 % (по массе). Исследование было выполнено методами термического и рентгеновского анализов. Соединения AuPr, Au_2Pr и $Au_{51}Pr_{14}$ образуются из расплава при температурах 1416, 1210 и 1135 °С. Фаза AuPr при температурах 1360 и 550—430 °С претерпевает полиморфное превращение. Соеди-

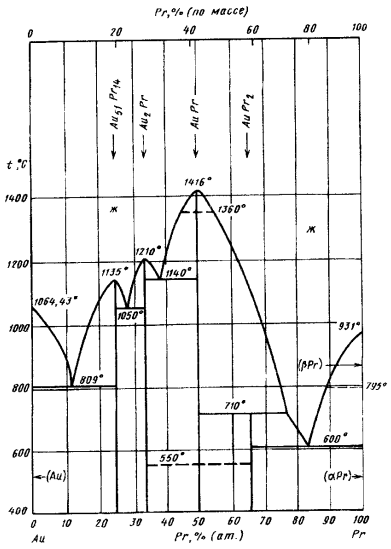


Рис. 208. Au—Pr

ние $AuPr_2$ образуется по перитектической реакции Ж + AuPr ⇄ ⇄ $AuPr_2$ при температуре 710 °С. В работе [3] определена кристаллическая структура полиморфных модификаций AuPr и установлено образование в системе соединения Au_6Pr, структура которого изучена в работе [4]. В работе [3] также сообщается, что фаза Au_2Pr принадлежит собственному структурному типу. В табл. 150 приведена кристаллическая структура соединений в системе Au—Pr по данным работы [5].

Таблица 150. Кристаллическая структура соединений системы Au—Pr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
$AuPr_2$	Co_2Si	$oP12$, $Pnma$	0,7241	0,5046	0,9287

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
AuPr(BT)	CsCl	cP2, $Pm\bar{3}m$	0,386	—	—
AuPr(CT)	BCr	oC8, Cmcm	0,387	1,110	0,472
AuPr(HT)	BFe	oP8, Pnma	0,738	0,463	0,590
Au_2Pr(BT)	Au_2Nd	tP108, P4/nmm	1,60	—	0,936
Au_2Pr(HT)	Cu_2Ce	oI12, Imma	0,4872	0,7040	0,8178
$Au_{51}Pr_{14}$	$Ag_{51}Gd_{14}$	hP65, P6/m	1,2769	—	0,9305
Au_6Pr*	Au_6Pr	mC28, C2/c	0,7765	0,7745	0,9076

*β = 100,3°.

Литература

1. Спеддинг Ф., Даан А. Редкоземельные металлы: Пер. с англ./ Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1965. 610 с.
2. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф. Металловедение редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975. 271 с.
3. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A., Bruzzone G.B., Palenzona A.// J. Less-Common Met. 1971. V. 27. N 2. P. 135–160.
4. Moreau J.M., Parthe E.// Acta Crystallogr. 1974. V. 30. P. 1743–1748.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Au—Pt. ЗОЛОТО—ПЛАТИНА

Система Au—Pt исследована методами термического, микроструктурного, рентгеновского анализов, измерением тепловых, электрических и других физических свойств [X, Э, Ш, 1—8]. На рис. 209 приведена обобщенная диаграмма состояния системы Au—Pt по данным работы [8]. Au и Pt неограниченно растворимы друг в друге в жидком и твердом состояниях. Твердый раствор (Au, Pt) распадается по кривой с максимумом при температуре 1260 °С. Пологий ход кривой ликвидус в интервале концентраций 20—61,5 % (ат.) Pt при температуре ~1290 °С позволил предположить [X] существование в системе перитектического равновесия, что не нашло экспериментального подтверждения. Границы двухфазной области по данным раз-

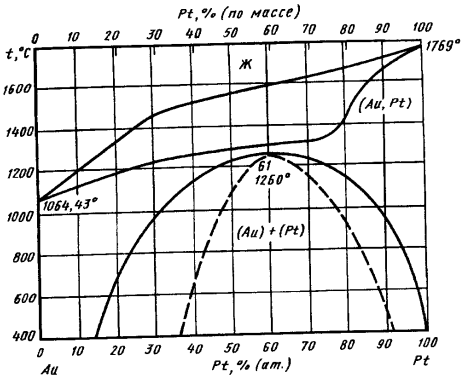


Рис. 209. Au—Pt

личных исследователей хорошо совпадают друг с другом. В работе [Э] указано на возможность образования соединений Au_3Pt, AuPt и $AuPt_3$, являющихся метастабильными фазами.

Литература

1. Kralic G.// Z. Metallkunde. 1970. Bd. 61. N 10. S. 751—756.
2. Borelius G.// Phys. Scri. 1971. V. 4. N 3. P. 127—131.
3. Polanschutz W., Krautz E.// Surface Sci. 1974. V. 46. N 2. P. 602—610.
4. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина Н.Б., Рошан Н.Р. Металловедение платиновых металлов. М.: Наука, 1975. 423 с.
5. Соловьев К.С., Поваляев А.Д.// Нитевидные кристаллы и тонкие пленки: Сб. статей. Воронеж: Воронежский политехнический институт, 1975. Ч. 2. С. 194—196.
6. Schaller H.J.// Z. Metallkunde. 1979. Bd. 70. N 6. S. 354—358.
7. Благородные металлы: Справочник/ Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984. 592 с.
8. Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 1. P. 46—56.

В.П. Полякова

Au—Pu. ЗОЛОТО—ПЛУТОНИЙ

Диаграмма состояния Au—Pu приведена на рис. 210 согласно работе [1] как вариант обобщения исследований фазовых равновесий в сплавах системы и проведенного термодинамического расчета. Pu практически не растворим в твердом Au, растворимость Au в εPu при температуре 652 °С составляет ~1 % (ат.) [2]. В системе установле-

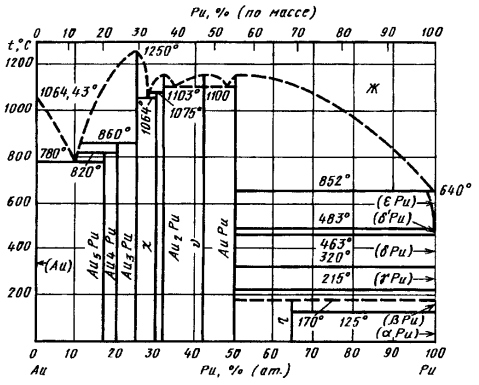


Рис. 210. Au—Pu

но существование восьми соединений. Соединения Au_3Pu, Au_2Pu, θ (58 % (ат.) Au) и AuPu плавятся конгруэнтно в интервале температур 1250—1150 °C; соединения Au_5Pu, Au_4Pu, χ (70 % (ат.) Au) образуются по перитектическим реакциям при температурах 820, 860 и 1075 °C, соответственно; соединение η (35 % (ат.) Au) кристаллизуется по перитектоидной реакции AuPu + (βPu) ⇌ η при температуре 170 °C [1]. При температурах 780 °C (90 % (ат.) Au), 1064 °C (73 % (ат.) Au), 1103 °C (65 % (ат.) Au), 1100 °C (52 % (ат.) Au) кристаллизуются эвтектики. Фаза Au_3Pu имеет гексагональную структуру с параметрами решетки a = 1,2710 нм, c = 0,9210 нм [2], кристаллическая структура других соединений не расшифрована.

Литература

1. Okamoto H., Massalski T.B., Peterson D.E.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 6. P. 525—528, 579—580.
2. Кутайцев В.И., Чеботарев Н.Т., Андрианов М.В. и др.// Атомная энергия. 1967. Т. 23. С. 511—519.

В.П. Полякова

Au—Rb. ЗОЛОТО—РУБИДИЙ

Система Au—Rb исследована методами термического и рентгеновского анализов [1, 2]. Соединения Au_5Rb (7,98 % (по массе) Rb), Au_2Rb (17,81 % (по массе) Rb), AuRb (30,24 % (по массе) Rb) образуются по перитектическим реакциям при температурах 730, 580

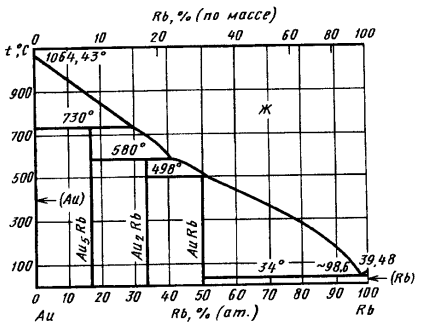


Рис. 211. Au—Rb

и 498 °C, соответственно (рис. 211). Соединение Au_5Rb имеет гексагональную решетку типа Cu_5Ca (символ Пирсона $hP6$, пр. гр. $P6/mmm$), a = 0,5760 нм, c = 0,4448 нм, c/a = 0,772. Соединение AuRb имеет структуру типа CsCl (символ Пирсона $cP2$, пр. гр. $Pm\bar{3}m$), a = 0,4105 нм [4].

Литература

1. Kienast G., Werma J.// Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 310. N 5. S. 143—151.
2. Raub Ch., Compton V.B.// Z. Anorg. All. Chem. 1964. Bd. 332. N 2. S. 5—9.
3. Bronger W.// J. Less-Common Met. 1967. V. 12. N 4. P. 63—69.
4. Spicer W.E., Sommer A.H., White J.G.// Phys. Rev. 1959. V. 115. N 2. P. 57—64.

Л.Л. Зусман

Au—Re. ЗОЛОТО—РЕНИЙ

В системе Au—Re металлографическим [1] и рентгеновским [2] методами установлено отсутствие взаимной растворимости компонентов в жидком и твердом состояниях. Измерением электросопротивления [3, 4] показано, что при температуре 1000 °C в Au растворяется около 0,1 % (ат.) Re.

Литература

1. Flaminger K., Sauerwarld F.// Neue Huette. 1966. V. 11. P. 218—221.
2. Niemiec J.// Rocz. Chem. 1956. V. 30. N 2. P. 619—620.
3. Knoor B., Star W.M., Rongen H.J.M.// Physica. 1964. V. 30. P. 1124—1130.
4. Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 4. P. 382—383.

М.А. Тылкина

Au—Rh. ЗОЛОТО—РОДИЙ

Диаграмма состояния Au—Rh впервые построена в работе [1]. Исследование проведено методами термического и микроструктурного анализов, измерением электросопротивления, термоЭДС, микротвердости фаз. Установлена широкая область расслоения в жидком состоянии. В работе [2] подтвержден общий характер диаграммы состояния системы, уточнена температура перитектической реакции 1068 °С (1100 °С [1]). Максимальная растворимость Rh в Au составляет 1,5 % (ат.), (10 % (ат.) [1]); растворимость Au в Rh определена равной ~0,3 % (ат.), (2,7 % (ат.) [1]) при температуре 1068 °С. Обобщенный вариант диаграммы состояния системы Au—Rh, построенный на основании литературных данных и расчета с использованием простой термодинамической модели, приведен на рис. 212 по данным работы [3].

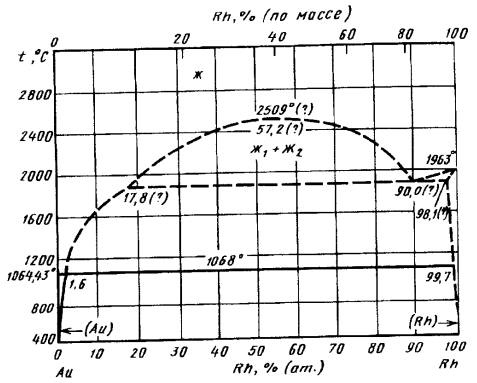


Рис. 212. Au—Rh

Литература

1. Рудницкий А.А., Хотинская А.Н.// Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. № 11. С. 2518—2524.
2. Raub E., Falkenburg G.Z.// Z. Metallkunde. 1964. Bd. 55. S. 392—397.
3. Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 4. P. 584—587.

В.П. Полякова

Au—Ru. ЗОЛОТО—РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния Au—Ru характеризуется широкой областью несмешиваемости в жидком состоянии [X, 1]. Растворимость компонентов в твердом состоянии менее 0,5 % (ат.). Промежуточных фаз в системе не обнаружено [1]. На рис. 213 приведена диаграмма состояния системы Au—Ru, построенная на основании экспериментальных данных и расчета с использованием упрощенной термодинамической модели [2]. Температура перитектического равновесия Ж + (Ru) ⇄ (Au) равна 1066 °С. Предположительно растворимость Ru в Au при температуре перитектики составляет ~2 % (ат.), а Au в Ru практически не растворяется.

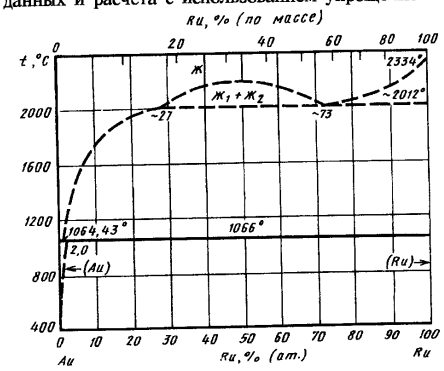


Рис. 213. Au—Ru

Литература

1. Рудницкий А.А., Новикова О.А.// Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. С. 1601—1605.
2. Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 4. P. 388—390.

В.П. Полякова

Au—S. ЗОЛОТО—СЕРА

Методом термического анализа построен участок диаграммы состояния системы Au—S [Э, 1] (рис. 214). Сплавы для исследования изготовляли введением в расплавленное золото до полного насыщения небольших кусочков серы. На кривых охлаждения сплавов из

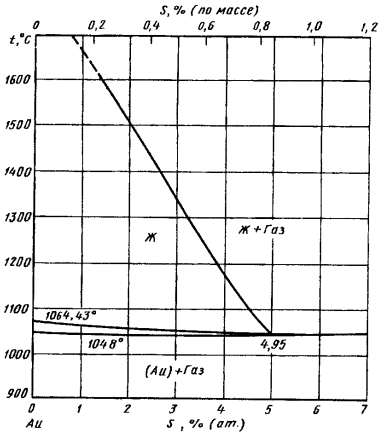


Рис. 214. Au—S

жидкого состояния наблюдалось два перегиба, первый из которых соответствовал началу кристаллизации Au, второй (1048 °C) — кристаллизации остального расплава при кипении избыточной S. Растворимость S в жидком Au составляет при температурах 1048, 1100, 1200, 1450 и 1600 °C, соответственно, 0,84; 0,67; 0,64; 0,37; 0,23 % (по массе). В работе [2] установлено образование сульфидов: Au_2S (7,53 % (по массе) S), AuS (14,0 % (по массе) S) и Au_2S_3 (19,62 % (по массе) S).

Литература

1. Vogel R., Gerbhardt R.// Z. Metallkunde. 1961. Bd. 52. N 5. S. 318—320.
2. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976. Т. 3. 815 с.

В.П. Полякова

Au—Sb. ЗОЛОТО—СУРЬМА

Диаграмма состояния Au—Sb (рис. 215) построена на основании результатов термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, а также измерения физических свойств [X]. При кристаллизации в системе наблюдается образование по перитектической реакции при температуре 460 °C соединения $AuSb_2$, имеющего узкую область гомогенности. Предположительно $AuSb_2$ существует в трех модификациях с температурами перехода ~355 и 408 °C. Низкотем-

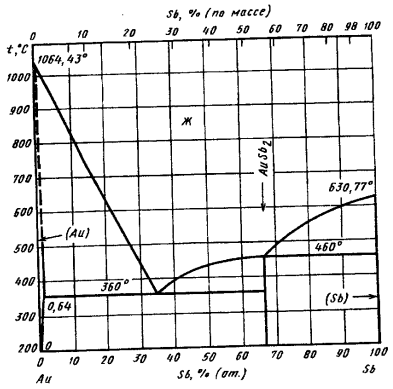


Рис. 215. Au—Sb

пературная модификация $AuSb_2$ имеет кубическую решетку типа пирита FeS_2 (символ Пирсона $cP12$, пр. гр. $Pa\bar{3}$) с параметром решетки a = 0,665÷0,666 нм для монокристаллического образца, выращенного из высокочистого Au и Sb чистотой 99,99 % (по массе) [Ш]. Кривая растворимости Sb в Au имеет ретроградный характер.

Температура, °C	600	500	400	360	300	200
Растворимость Sb:						
% (ат.)	1,12	1,10	0,91	0,64	0,34	0
% (по массе)	0,7	0,68	0,56	0,4	0,21	0

Au в (Sb) практически не растворимо [X]. Термодинамический расчет, проведенный в работе [1], подтвердил положение фазовых областей в системе и находится в хорошем соответствии с имеющимися литературными данными. При кристаллизации с большими скоростями охлаждения в системе наблюдается образование аморфных [2] и метастабильных фаз [3—5], существующих в тонких пленках.

Литература

1. Esdaile J.D.// Lunes. Sci. and Eng. 1972. V. 4. N 1. P. 38—55.
2. Hauber P., Muller W.H.-G., Baumann F.// Z. Phys. 1979. Bd. 35. N 1. S. 67—72.
3. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем, М.: Наука, 1976. Т. 3. 815 с.
4. Muller W.H.-G., Baumann F., Bucker W.// Thin Solid Films. 1975. V. 28. N 1. P. 83—91.
5. Simic V., Marinkovic Z.// J. Less-Common Met. 1977. V. 53. N 2. P. 287—288.

В.П. Полякова

Au—Sc. ЗОЛОТО—СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Au—Sc построена по данным работы [Ш, 1] и приведена на рис. 216. Сплавы изготовляли в дуговой печи в инертной среде, подвергали отжигу при 780 °С и закалке в воде. В качестве шихтовых материалов использовали Au чистотой 99,99 % (по массе) и Sc чистотой 99,95 % (по массе). Исследование было выполнено методами термического и рентгеновского анализов. Максимальная растворимость Sc в Au составляет 8,8 % (ат.) при 1040 °С — температуре предполагаемой эвтектической кристаллизации с

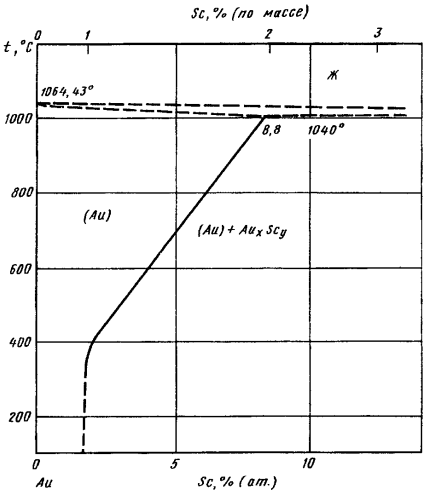


Рис. 216. Au—Sc

образованием смеси твердого раствора на основе Au и соединения, состав которого точно не установлен как и состав эвтектической точки. В работе [2] приведены кристаллографические характеристики соединений в системе с учетом всех известных публикаций (табл. 151). Кристаллическая структура $AuSc_2$ не определена.

Таблица 151. Кристаллическая структура соединений системы Au—Sc

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
AuSc	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	0,337	—
Au_2Sc	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,352	0,899
Au_4Sc	Ni_4Mo	*tI*10, *I*4/*m*	0,657	0,407

Литература

1. Rider P.E., Gschneidner, Jr., K.A., McMasters O.D.// Trans. AIME. 1965. V. 233. N 8. P. 1488—1496.
2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Au—Se. ЗОЛОТО—СЕЛЕН

Приготовление сплавов Au с Se затруднено из-за высокой упругости паров Se при температуре плавления Au. Первоначально был построен участок диаграммы состояния в области, богатой Au [1]. В работе [2] диаграмма состояния Au—Se построена полностью (рис. 217). Получение сплавов подробно описано в работах [2, 3]. Исследо-

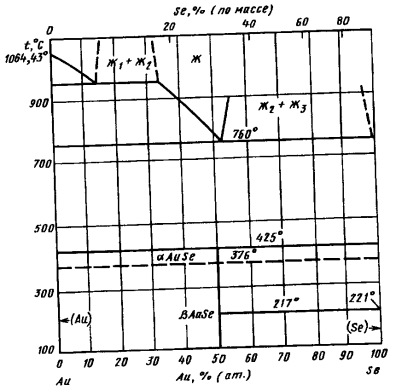


Рис. 217. Au—Se

вание проведено методами термического и рентгеновского анализов. Au и Se ограниченно смешиваются друг с другом как в твердом, так и в жидком состоянии. Область несмешиваемости в жидком состоянии при монотектической температуре 963 °С расположена между 15 и 33 % (ат.) Se. Монотектическая точка другой области несмешиваемости соответствует температуре 760 °С и содержанию ~52 % (ат.) Se [4]. Согласно данным работы [1] эта область несмешиваемости $Ж_2$ + $Ж_3$ простирается до 100 % (ат.) Se. В работе [5] граница несмешиваемости отвечает 99,0 % (ат.) Se; при температуре 425 °С по перитектической реакции с участием жидкости, содержащей 99,5 % (ат.) Se, образуется фаза αAuSe.

Окончание кристаллизации сплавов в системе Au—Se с образованием Se и фазы βAuSe происходит по вырожденной эвтектике при температуре 217 °С [5]. Переход αAuSe—βAuSe осуществляется при температуре 376 °С. Соединение AuSe имеет моноклинную структуру с параметрами решетки для αAuSe: a = 1,2202 нм, b = 0,3691 нм, c = = 0,8431 нм, β = 103,1°; для βAuSe: a = 0,8363 нм, b = 0,3667 нм, c = 0,6268 нм, β = 106,0° [1]. Растворимость Au в Se при температуре 750 °С менее 0,1 % (ат.).

Литература

1. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976. Т. 3. 815 с.
2. Rabenan A., Bau H., Rosenskin R.// J. Less-Common Met. 1971. V. 24. N 3. P. 291—299.
3. Blachnik R., Schneidner A.// Z. Anorg. All. Chem. 1970. Bd. 372. S. 314—316.
4. Cranton G.E., Heyding R.D.// Canad. J. Chem. 1968. V. 46. P. 2637—2641.
5. Gatner B., Blachnik R.// Z. Metallkunde. 1975. Bd. 66. N 6. S. 356—359.

Г.П. Жмурко

Au—Si. ЗОЛОТО—КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния Au—Si приведена на рис. 218 по данным работ [X, Э, 1]. Сплавы изготовляли в дуговой печи из смеси компонентов: Au чистотой 99,99 % (по массе) и Si чистотой 99,99 % (по массе). Исследование было выполнено методами термического и рентгеновского анализов. При температуре 370 °С и содержании 69 % (ат.) Au кристаллизуется эвтектика. Растворимость Au в твердом Si определена методом меченых атомов и при температуре 1280 °С составляет ~$2\cdot10^{-4}$ % (ат.). Сведения о кристаллической структуре метастабильных соединений в сплавах Au—Si приведены в работах [V-C] (табл. 152).

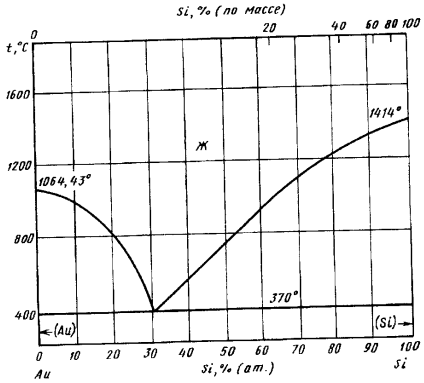


Рис. 218. Au—Si

Таблица 152. Кристаллическая структура соединений системы Au—Si

Соединение	Сингония	Параметры решетки, нм		
		a	b	c
$Au_{23}Si_{77}$	Кубическая	0,960	—	—
Au_3Si	Ромбическая	0,782	0,555	1,116
Au_4Si	Кубическая	0,5554	—	—
Au_5Si*	—	0,6750	—	—

*Прототип βMn, символ Пирсона $cP20$, пр. гр. $P4_132$.

Литература

1. Vaidya S.N., Joshi D.K.// J. Less-Common Met. 1988. V. 116. N 2. L1—L4.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Au—Sm. ЗОЛОТО—САМАРИЙ

Система Au—Sm впервые была исследована с целью определения существования соединений в сплавах системы и установления их кристаллической структуры [Ш]. Полностью диаграмма состояния системы Au—Sm построена в работе [1] (рис. 219). Определению и уточнению кристаллических структур отдельных соединений посвящены работы [2, 3]. Сплавы выплавляли в дуговой печи в атмосфере

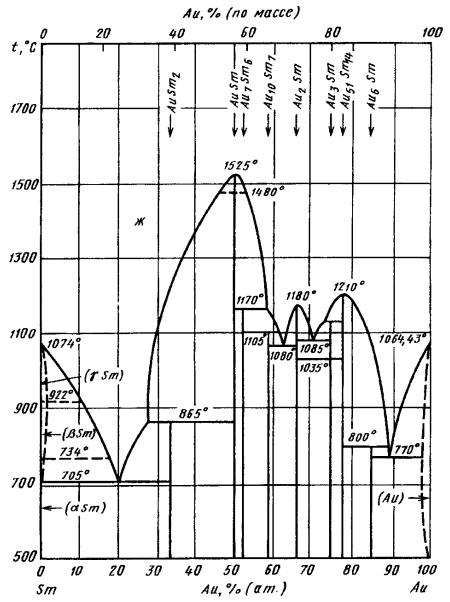


Рис. 219. Au—Sm

Ar и гомогенизировали в тиглях из Ta или W. В качестве шихтовых материалов использовали Au чистотой 99,99 % (по массе) и Sm чистотой 99,9 % (по массе). Исследование было выполнено методами термического и рентгеновского анализов.

В сплавах системы Au—Sm установлено образование восьми соединений, кристаллическая структура которых приведена в табл. 153 ([V-C]). Соединения AuSm, Au_2Sm и $Au_{51}Sm_{14}$ плавятся с открытым максимумом при температурах 1525, 1180 и 1210 °C, соответственно. При температуре 1480 °C фаза AuSm претерпевает полиморфное превращение. Фазы $AuSm_2$, Au_7Sm_6, $Au_{10}Sm_7$, Au_3Sm, Au_6Sm образуются по перитектическим реакциям при температурах 865, 1170, 1105, 1135 и 800 °C, соответственно. При температурах 705 °C (20 %

(ат.) Au), 1080 °C (62 % (ат.) Au), 1085 °C (70 % (ат.) Au), 770 °C (90 % (ат.) Au) кристаллизуются эвтектики. Растворимость Au в Sm в твердом состоянии при температуре 768 °C не превышает 0,3 % (ат.).

Таблица 153. Кристаллическая структура соединений системы Au—Sm

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$AuSm_2$	$SiCo_2$	*oP*12, *Pnma*	0,7139	0,4982	0,9157
Au_6Sm_7	Au_6Sm_7	*tI*136, $I4_1/acd$	1,0400	—	—
AuSm(BT)	CsCl	*oP*2, *Pm*3*m*	0,3621	—	—
AuSm(HT)	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,380	1,100	0,466
AuSm	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,725	0,457	0,585
Au_7Sm_6*	—	—, *R*3*m*	1,3607	—	0,6039
Au_2Sm	Au_2Nd	*tP*108, *P*4/*nmm*	1,5681	—	0,9205
Au_3Sm	Cu_3Ti	*tP*4, *P*4/*mmm*	0,6397	0,4966	0,5068
$Au_{51}Sm_{14}$	$Au_{51}Gd_{14}$	*hP*65, *P*6/*m*	1,2673	—	0,9232
Au_6Sm	Au_6Sm	*tP*56, $P4_2/ncm$	1,0387	—	0,9789

*Гексагональная сингония.

Кристаллическая структура соединений $Au_{10}Sm_7$ и Au_3Sm не определена. Кроме перечисленных фаз, в работах [V-C] сообщено о структуре еще одного соединения Au_6Sm (см. табл. 153).

Литература

1. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A.// J. Less-Common Met. 1973. V. 30. N 3. P. 325–342.
2. Moreau J.-M., Parthe E.// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1972. V. 274. N 12. P. 823.
3. Flack H.D., Moreau J.-M., Parthe E.// Acta Crystallogr. B. 1974. 30. N 3. P. 820–821.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Au—Sn. ЗОЛОТО—ОЛОВО

На рис. 220 представлена диаграмма состояния Au—Sn по данным работ [X, Э, Ш, 1]. Исследование сплавов проведено методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением электропроводности. Максимальная растворимость Sn в Au составляет ~6,8 % (ат.), растворимость Au в βSn ~0,2 % (ат.), в αSn ~0,006 % (ат.) [1]. В системе Au—Sn установлено образование пяти соединений: фаза β состава $Au_{10}Sn$ (80 % (ат.) Sn) образуется по перитектоидной реакции и устойчива выше 250 °С (верхний предел устойчивости этой фазы не установлен); фаза ζ существует в интервале концентраций 11,07—16,3 % (ат.) Sn при температуре 275 °С и распадается по эвтектоидной реакции ζ ⇄ (Au) + ζ′. Фаза ζ′ состава Au_5Sn устойчива при 17 % (ат.) Sn и образуется конгруэнтно при перекристаллизации твердого раствора на основе фазы ζ при температуре 190 °С [2]. Соединение AuSn (фаза δ) плавится конгруэнтно,

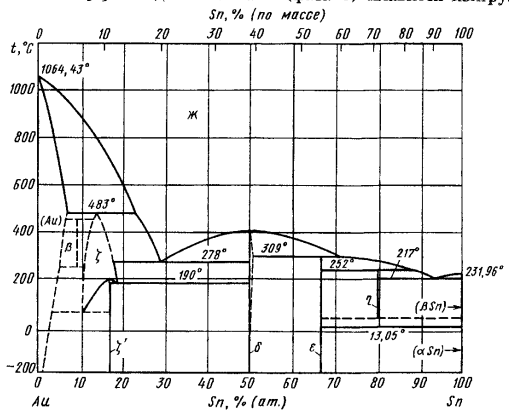


Рис. 220. Au—Sn

область гомогенности 50—50,5 % (ат.) Sn; соединение $AuSn_2$ (фаза ε) образуется по перитектической реакции в узкой области гомогенности; фаза η ($AuSn_4$) кристаллизуется также по перитектической реакции (252 °С) и не стабильна при низких температурах [3, 4]. При температурах 278 и 217 °С и содержаниях 29,5 и 80 % (ат.) Sn соответственно, протекают эвтектические реакции, а при температурах 309 и 252 °С — перитектические превращения, связанные с

образованием фаз ε и η. Фаза β претерпевает эвтектоидный распад при температуре 250 °С и содержании 91 % (ат.) Au.

Эвтектоидный распад фазы ζ наблюдается при температуре ниже 100 °С и содержании 10 % (ат.) Sn и при температуре 190 °С и содержании 18,5 % (ат.) Sn. Кристаллическая структура соединения $Au_{10}Sn$ (β) изотипна $TiNi_3$ (символ Пирсона *hP*16, пр. гр. $P6_3/mmc$). Фаза ζ имеет структуру типа Mg (символ Пирсона *hP*2, пр. гр. $P6_3/mmc$). В работе [2] установлено, что фаза ζ′ имеет гексагональную плотноупакованную структуру, структурный тип не установлен. Соединение AuSn (фаза δ) изотипно NiAs (символ Пирсона *hP*4, пр. гр. $P6_3/mmc$). Соединение $AuSn_2$ (фаза ε) имеет ромбическую структуру. Соединение $AuSn_4$ (фаза η) имеет также ромбическую структуру и изотипно $PtSn_4$.

Литература

1. Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 5. P. 492—503.
2. Osada K., Yamaguchi S., Hirabayashi M.// Trans. Japan Inst. Met. 1974. V. 15. N 4. P. 256—260.
3. Labulle B., Petipas C.// Scr. Metall. 1978. V. 12. N 7. P. 51—59.
4. Favier J.J., Turpin M.// Acta Metall. 1979. V. 27. N 6. P. 1021—1030.

Г.П. Жмурко, Е.М. Соколовская

Au—Sr. ЗОЛОТО—СТРОНЦИЙ

Диаграмма состояния Au—Sr (рис. 221) построена в основном по данным работы [1]. Исследование проводили методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов и измерением плотности, микротвердости и электросопротивления.

В системе Au—Sr установлено существование химических соединений Au_5Sr и Au_2Sr, плавящихся конгруэнтно при 1040 и 1085 °С, и Au_3Sr_7 и $AuSr_9$, образующихся по перитектическим реакциям при температурах 590 и 640 °С, соответственно. Формула соединения Au_3Sr_7 принята по работе [2]. Кроме того, в этой системе образуются еще три промежуточные фазы α, β и γ. Фаза α содержит несколько более 50 % (ат.) Sr и плавится конгруэнтно при 970 °С, фаза β образуется по перитектической реакции приблизительно при содержании 59 % (ат.) Sr и устойчива только в интервале температур 725—770 °С. Фаза γ содержит при температуре 750 °С (температура перитектоидной реакции ее образования) 63,5 % (ат.) Sr. Эвтектические нонвариантные превращения в системе Au—Sr происходят при концентрациях Sr в жидкой фазе: 7; 22,5; 44,0 и 83,5 % (ат.) и температурах 890, 875, 850 и 520 °С, соответственно.

Золото и стронций взаимно не растворимы друг в друге в твердом состоянии. Из всех промежуточных фаз системы Au—Sr широкую

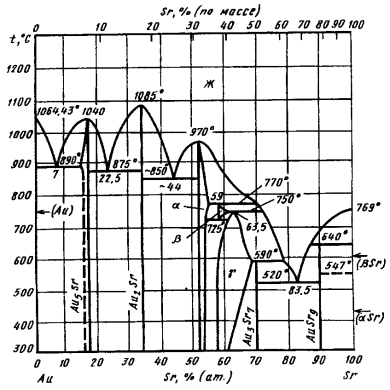


Рис. 221. Au—Sr

область гомогенности от 58,5 до 71,5 % (ат.) Sr при температуре 590 °C имеет только фаза γ. Химическое соединение Au_5Sr, фазы α и β имеют узкую область гомогенности, не превышающую 1,5; 2,5 и 1 % (ат.) Sr, соответственно. Для остальных промежуточных фаз системы Au—Sr области гомогенности не обнаружены. Кристаллическая структура фаз, образующихся в системе, указана в табл. 154.

Таблица 154. **Кристаллическая структура соединений системы Au—Sr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Au_5Sr	Cu_5Ca	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5616	—	0,4607	[1]
Au_2Sr	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,4700	0,7489	0,8234	[3]
AuSr(α)*	Новый тип	*mP*40, $P2_1/m$	0,4013	0,4697	0,6192	[4]
Au_3Sr_7	Th_7Fe_3	*hP*20, $P6_3mc$	1,107	—	0,7161	[2]
$AuSr_9$**	—	—	—	—	—	[1]

*β = 94,21°.
**Гексагональная сингония.

Литература

1. Feller-Kniepmeier M., Heumann T.// Z. Metallkunde. 1960. Bd. 51. N 7. S. 404—408.
2. Merlo F., Fornasini M.L.// Rev. Chimie. Minerail. 1984. V. 21. N 3. P. 273—281.
3. Alcock C.B., Itkin V.P., Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 5. P. 452—454.
4. Fornasini M.L.// J. Solid State Chem. 1985. V. 59. N 1. P. 60—64.

Л.Л. Зусман, Л.Л. Рохлин

Au—Ta. ЗОЛОТО—ТАНТАЛ

На основании обобщения литературных и экспери[illegible] данных построена ориентировочная диаграмма состояния Au—Ta (рис. 222) [1]. Эта диаграмма воспроизведена в справочнике [M].

Следует отметить, что сплавы системы трудно готовить из-за большой разницы температур. Компоненты полностью растворяются друг в друге в жидком состоянии, при кристаллизации образуется сложная система с несколькими промежуточными фазами. При этом установлено, что образуются равновесные фазы: твердые растворы на основе чистых металлов (Au) и (Ta), а также соединения Au_2Ta_3, $AuTa_5$ и σ. Предполагается существование также фаз: низкотемпературной (ниже 800 °C) в области концентраций между Au и Au_2Ta_3 и высокотемпературной (выше 1600 °C) Au_2Ta_3 (BT). Согласно данным работы [2] в области концентраций фаз σ и $AuTa_5$ образуется фаза $AuTa_3$. В работе [1] фаза $AuTa_3$ соответствует фазе $AuTa_5$.

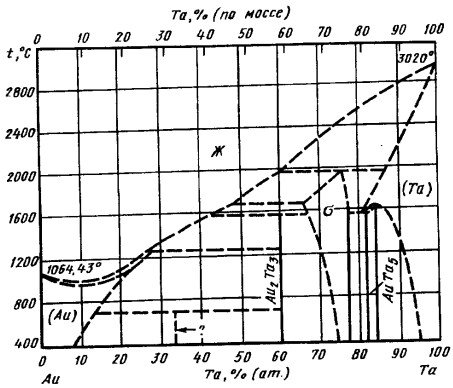


Рис. 222. Au—Ta

Образующиеся в системе интерметаллические, кроме фаз σ и $AuTa_5$, соединения не имеют области гомогенности.

Растворимость Ta в Au, определенная микроскопическим методом [2], составляет 11,3 % (ат.) при температуре 1000 °C и 8,5 % (ат.) при температуре 500 °C. Определенная в работе [2] рентгеновским методом растворимость Ta в Au составляет при температуре 1000 °C 10,8 % (ат.). Признаки заметной растворимости Au в Ta в твердом состоянии не наблюдались [2]. В работе [1] тем не менее предполагается несколько большая растворимость Ta в твердом Au, чем в работе [2]. Кроме того, в работе [1] предположительно принимается существенная растворимость Au в твердом Ta.

Сведения о кристаллической структуре промежуточных фаз представлены в табл. 155.

Таблица 155. **Кристаллическая структура соединений системы Au—Ta**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Au_2Ta_3 (HT)	Au_2Nb_3	*tI*10, *I*4/*mmm*	0,338	0,305	[1, Э]
σ	βU	*tP*30, $P4_2/mnm$	1,006	0,523	[1]
$AuTa_3$	Cr_3Si	*cP*8, *Pm*3*n*	0,5223	—	[1, 2]

Литература

1. Okamoto H., Massalski T.B.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. 6. N 4. P. 365—368.
2. Raub E., Beeskow H., Menzel D.// Z. Metallkunde. 1961. Bd. 52. N 3. S. 189—193.

В.П. Полякова

Au—Tb. ЗОЛОТО—ТЕРБИЙ

В работах Гшнейднера, Ридера, Чао, Лю и Дувеза [Ш] определена растворимость Tb в Au и обнаружена одна интерметаллическая фаза AuTb. В работе [1] построена часть диаграммы состояния (менее 5 % (ат.) Tb) (рис. 223).

Сплавы изготовляли в дуговой печи в инертной атмосфере, подвергали отжигу при 780 °C и закалке в холодной воде.

В качестве компонентов использовали золото чистотой 99,99 % (по массе) Au и тербий чистотой 99,88 % (по массе) Tb.

Исследование было выполнено методами дифференциального термического и рентгеноструктурного анализов.

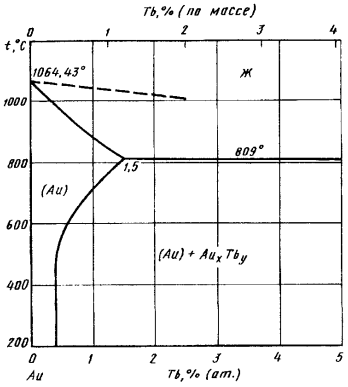


Рис. 223. Au—Tb

Максимальная растворимость тербия в золоте составляет 1,5 % (ат.) при температуре 809 °C. При этой же температуре кристаллизуется эвтектика, состав которой точно не устанавливался.

В работе [2] приведена кристаллическая структура (табл. 156) интерметаллических соединений системы Au—Tb с учетом известных публикаций.

Таблица 156. **Кристаллическая структура соединений системы Au—Tb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$AuTb_2$	$PbCl_2$	*oP*12, *Pnma*	0,7078	0,4929	0,8938
AuTb	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	0,3576	—	—
AuTb	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,373	1,090	0,462
Au_2Tb	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,371	—	0,869
Au_3Tb	βCu_3Ti	*oP*8, *Pmmn*	0,6115	0,4992	0,5096
$Au_{51}Tb_{14}$	$Ag_{51}Gd_{14}$	*hP*68 *P*6/*m*	1,2579	—	0,9166
Au_6Tb	Au_6Sm	*tP*56, $P4_2/ncm$	1,032	—	0,969

Литература

1. Rider P.E., Gshneidner, Jr., K.A., McMasters O.D.// Trans. AIME. 1965. V. 233. N 8. P. 1488—1496.
2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Au—Tc. ЗОЛОТО—ТЕХНЕЦИЙ

Диаграмма состояния Au—Tc не изучена. На основании измерения электропроводности сплавов было установлено, что растворимость технеция в золоте при температуре 1000 °С очень мала [M, 1]. В работе [1] указывается на возможность существования в системе соединений AuTc и $AuTc_2$.

Литература

1. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976. Т. 3. 815 с.

Г.П. Жмурко

Au—Te. ЗОЛОТО—ТЕЛЛУР

На рис. 224 показана диаграмма состояния Au—Te, построенная по результатам термического анализа и приведенная в работе [X]. Существование фазы $AuTe_2$ (56,41 % (по массе) Te) подтверждено микроскопическими исследованиями и измерением электрохимических потенциалов сплавов. Это соединение существует в природе в

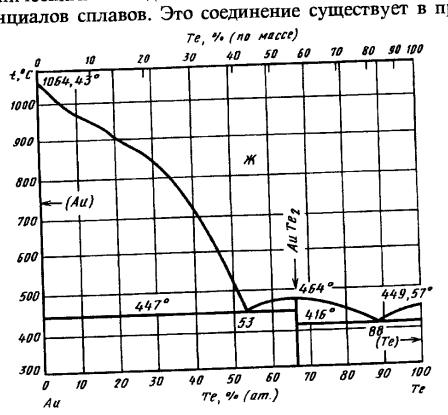


Рис. 224. Au—Te

виде минералов калаверита (моноклинная решетка с двумя формульными единицами в элементарной ячейке, параметры которой a = 0,719 нм, b = 0,441 нм, c = 0,508 нм, β = 90°) и креннерита (ромбическая решетка с восемью формульными единицами в ячейке, периоды которой a = 1,654 нм, b = 0,882 нм, c = 0,446 нм). Растворимость теллура в золоте меньше 0,1, но больше 0,01 %. Рентгеновское исследование [1] сплавов в области концентраций 59,6—84,7 % (ат.) Te, закаленных из жидкого состояния, показывает существование метастабильной фазы, которая имеет простую кубическую решетку с параметром 0,2960±0,0001 нм при содержании 62,5 % (ат.) Te и 0,3055±0,0002 нм при содержании 74,5 % (ат.) Te. Непрондицированная фаза обнаружена также в сплаве с 94,5 (ат.) Te.

Представленная на рис. 224 диаграмма согласуется с диаграммой, приведенной в работе [M].

Литература

1. Luo H.-L., Klement W.// J. Chem. Phys. 1962. V. 36. N 7. P. 1870—1874.

Л.С. Гузей

Au—Th. ЗОЛОТО—ТОРИЙ

Результаты исследования сплавов системы Au—Th обобщены в работе [1] и в основном базируются на данных работы [2]. При этом учитывались результаты работ [3—8], которые были получены различными авторами иногда на довольно грязных материалах. Согласно этим результатам в системе Au—Th существуют три конгруэнтно плавящихся соединения: Au_3Th (1460 °С), Au_2Th (1450 °С) и $AuTh_2$ (температура плавления не определена) и протекают четыре эвтектические реакции, указанные в табл. 157.

Таблица 157. Нонвариантные равновесия в системе Au—Th [1]

Реакция	Содержание Th в жидкой фазе, % (ат.)	Температура, °С
Ж ⇌ (Au) + Au_3Th	10	810
Ж ⇌ Au_3Th + Au_2Th	30	1250
Ж ⇌ Au_2Th + $AuTh_2$	43	1350
Ж ⇌ $AuTh_2$ + Th	80	1100

Растворимость Th и Au друг в друге в твердом состоянии весьма незначительна.

Соединение Au_2Th имеет гексагональную структуру типа AlB_2 (символ Пирсона $hP3$, пр. гр. $P6/mmm$) с параметрами a = 0,4740 нм, c = 0,3402 нм [3], соединение $AuTh_2$ — тетрагональную типа $CuAl_2$

(символ Пирсона $tI12$, пр. гр. $I4/mcm$) с параметрами a = 0,7462 нм, c = 0,5989 нм [7]. Кристаллографическая структура соединения Au_3Th не установлена, однако в работе [6] сообщается, что это соединение имеет гексагональную структуру, изоструктурную Ag_3Pu, а в работе [8] высказано предположение, что состав этой фазы $Au_{3,6}Th$.

В более поздней работе [9] построена диаграмма состояния, которая отличается от существующей ранее большим числом интерметаллических соединений. Исследования проведены методами микроструктурного, рентгеновского и дифференциального термического анализов. Для приготовления образцов использовали Th чистотой 99,5 % (по массе) и Au чистотой 99,999 % (по массе). Сплавы получали плавкой в дуговой печи в защитной атмосфере.

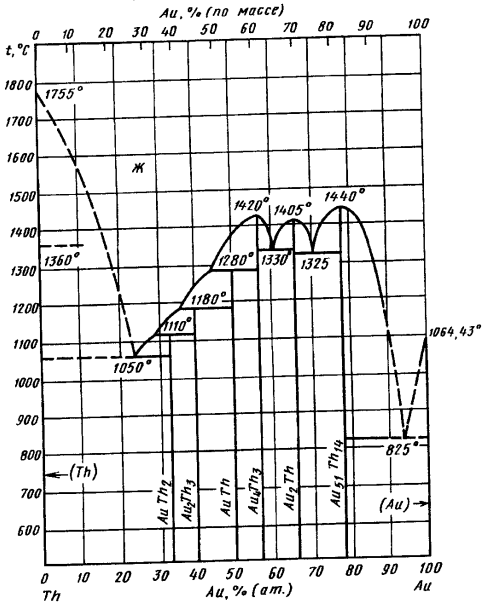


Рис. 225. Au—Th

Авторами работы [9] обнаружено шесть интерметаллических соединений: $Au_{51}Th_{14}$, Au_2Th, Au_4Th_3, AuTh, Au_2Th_3 и $AuTh_2$ (рис. 225). Наиболее богатому золотом соединению приписана формула $Au_{51}Th_{14}$ и, по мнению авторов работы [9], эта фаза должна заменить соединение Au_3Th, которое не существует. Соединения $Au_{51}Th_{14}$, Au_2Th и Au_4Th_3 плавятся конгруэнтно при температурах 1440, 1405 и 1420 °C. Соединения AuTh, Au_2Th_3 и $AuTh_2$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 1280, 1180 и 1110 °C, соответственно. Составы четырех эвтектик и температуры их кристаллизации согласно работе [9] указаны в табл. 158.

Таблица 158. Нонвариантные реакции в системе Au—Th [9]

Реакция	Содержание Th в жидкой фазе, % (ат.)	Температура, °C
Ж ⇌ (Au) + Au_5Th_{14}	~5	825
Ж ⇌ $Au_{51}Th_{14}$ + Au_2Th	28,5	1325
Ж ⇌ Au_2Th + Au_4Th_3	39	1330
Ж ⇌ $AuTh_2$ + (Th)	76	~1050

В общем температуры и концентрации эвтектических точек близки тем, которые указаны в работе [1]. Диаграмма состояния, построенная в работе [9], представлена на рис. 225.

Стехиометрия и кристаллическая структура соединения $Au_{51}Th_{14}$ соответствует структурному типу $Ag_{51}Gd_{14}$ (символ Пирсона $hP65$, пр. гр. $P6/m$) с параметрами a = 1,2809 нм, c = 0,9264 нм [9]. Для соединений Au_2Th и $AuTh_2$ реализуются структурные типы AlB_2 и $CuAl_2$, что соответствует результатам работ [3, 7]. Соединение Au_4Th_3 имеет структуру типа Pd_4Pu_3 (символ Пирсона $hR42$, пр. гр. $R\bar{3}$) с параметрами a = 1,3732 нм и c = 0,6129 нм [9]. Рентгенографические исследования фаз AuTh и Au_2Th_3 очень затруднены ввиду быстрого окисления образцов из сплавов области концентраций 40—70 % (ат.) Th. Высказано предположение, что соединение AuTh имеет структуру типа CrB (символ Пирсона $oC8$, пр. гр. $Cmcm$) по аналогии с фазами ThX, где X = Rh, Ir, Pt, а соединение Au_2Th_3 имеет кубическую структуру с параметром a = 1,120 нм [9]. Все фазы в этой системе, видимо, не обладают заметными областями растворимости, только для $AuTh_2$ по аналогии с другими фазами тория типа $CuAl_2$ возможно существование некоторой области гомогенности.

Для окончательного решения, какой из вариантов диаграммы состояния Au—Th является более достоверным, следует провести дополнительные исследования.

Литература

1. Okamoto H., Massalski T.B., Peterson D.E.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 6. P. 528—529.
2. Raub E., Engel M.// Z. Electrochemie. 1943. Bd. 49. S. 487—493.
3. Brown A.// Acta Crystallogr. 1961. V. 14. N 8. P. 860—865.
4. Murray J.R.// J. Inst. Met. 1955/56. V. 84. N 4. P. 91—96.
5. Thompson I.R.// J. Nucl. Mater. 1965. V. 15. N 1. P. 88—94.
6. Berlin B.O.// J. Less-Common Met. 1972. V. 29. N 4. P. 337—348.
7. Havinga E.E., Damsma H., Hokkeling P.// J. Less-Common Met. 1972. V. 27. N 2. P. 169—186.
8. Bailey D.M.// J. Less-Common Met. 1973. V. 30. N 1. P. 164—166.
9. Palenzona A., Cirafici S.// J. Less-Common Met. 1986. V. 124. N 1/2. P. 245—249.

Г.П. Жмурко, Е.М. Соколовская

Au—Ti. ЗОЛОТО—ТИТАН

Диаграмма состояния Au—Ti (рис. 226) построена согласно справочнику [М]. Она в основном соответствует диаграмме состояния, приведенной в справочнике [Ш]. В системе образуются четыре промежуточные фазы: Ti_3Au, TiAu, $TiAu_2$ и $TiAu_4$. На основе Au и Ti образуются ограниченные твердые растворы.

Максимальная растворимость Ti в Au при температуре перитектики 1123 °С составляет 13 % (ат.); при 800 °С — 4,95 % (ат.); при 700 °С — 3,15 % (ат.); 600 °С — 2,0 % (ат.); 500 °С — 0,85 % (ат.) [1]. Растворимость Au в βTi при 1000 °С — 5,0 % (ат.), в αTi при 700 °С ~2,0 % (ат.) [Ш].

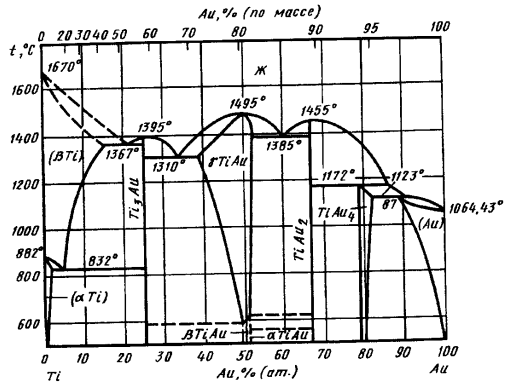


Рис. 226. Au—Ti

Промежуточные фазы $TiAu_2$, TiAu, Ti_3Au образуются непосредственно из расплава конгруэнтно. Соединение $TiAu_4$ образуется по перитектической реакции при температуре 1172 °С. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 159.

Таблица 159. Кристаллическая структура соединений системы Au—Ti

Соединение*	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$TiAu_4$ (79—82 % (ат.) Au)	Ni_4Mo	*tI*10, *I*4/*m*	0,6458—0,6461	—	0,3983—0,3997	[2]
$TiAu_2$	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,3419 0,3429 0,3430	— — —	0,8514—0,8538 0,8538	[2] [Ш] [3]
γTiAu (38—52 % (ат.) Au)	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	—	—	—	[М]
βTiAu (49—50 % (ат.) Au)	AuCd	*oP*4, *Pmma*	0,488	0,488	0,463	[М, Ш]
αTiAu	CuTi	*tP*4, *P*4/*nmm*	0,333(5)	—	0,602(8)	[М, 3]
Ti_3Au	Cr_3Si	*cP*8, *Pm*3*n*	0,508(9)	—	—	[М, 3]

*В скобках указана область гомогенности.

Литература

1. Hahlbohm H.D.// Z. Metallkunde. 1963. Bd. 54. N 9. S. 515—518.
2. Pietrokowske P.// J. Inst. Met. 1961/1962. V. 90. N 11. P. 434—438.
3. Stolz E., Schubert K.// Z. Metallkunde. 1962. Bd. 53. N 7. S. 433—444.

В.П. Полякова

Au—Tl. ЗОЛОТО—ТАЛЛИЙ

Результаты исследования сплавов системы Au—Tl достаточно полно обобщены в справочнике [X]. Диаграмма состояния Au—Tl представлена на рис. 227 [X].

Установлено, что Au и Tl образует диаграмму состояния простого эвтектического типа, температура эвтектики 131 °С. В эвтектике содержится 72,3 % (ат.) Tl. В справочнике [X] указывается на ретроградный характер линии солидус со стороны Au с максимальной растворимостью Tl в твердом Au при температуре 800 °С. Растворимость Tl в твердом Au при различных температурах составляет в %

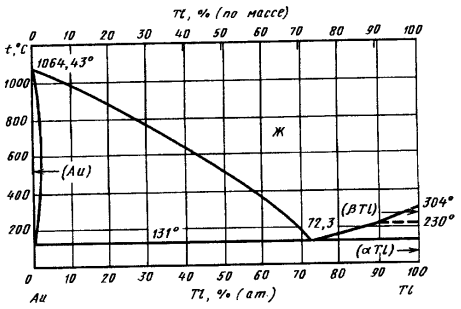


Рис. 227. Au—Tl

(ат.): 0,48, 0,75, 0,73, 0,91, 0,81, 0,71, 0,51, 0,35, 0,21 и 0,11, соответственно, при температурах 1040, 1000, 900, 800, 600, 500, 450, 400, 300 и 200 °C [X].

Г.П. Жмурко

Au—Tm. ЗОЛОТО—ТУЛИЙ

В работах Гшнейднера, Ридера, Дуайта, Чао, Лю и Дувеза [Ш] определена растворимость Tm в Au. В работе [1] построена часть диаграммы состояния (менее 15 % (ат.) Tm) (рис. 228), а в работе [2] впервые обнаружены интерметаллические соединения.

Исследования выполнены методами дифференциального термического и рентгеноструктурного анализов.

Максимальная растворимость Tm в Au составляет 6,5 % (ат.) при температуре 842 °C. При этой же температуре кристаллизуется эвтектика, состав которой точно не устанавливался. В работе [2] найдено, что фаза AuTm при температуре 1720 °C претерпевает полиморфное превращение.

В работе [3] приведены кристаллографические характеристики (табл. 160) интерметаллических соединений с учетом всех известных публикаций.

Таблица 160. **Кристаллическая структура соединений системы Au—Tm**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$AuTm_2$	$PbCl_2$	*oP*12, *Pnma*	0,6958	0,4834	0,8767
AuTm	ClCs	*cP*2, *Pm*3*m*	0,35196	—	—

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
AuTm	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,362	1,078	0,457
Au_2Tm	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,36479	—	0,89018
Au_3Tm	βCu_3Ti	*oP*8, *Pmmn*	0,6016	0,4943	0,5071
Au_4Tm	Ni_4Mo	*tI*10, *I*4/*m*	0,6634	—	0,41413

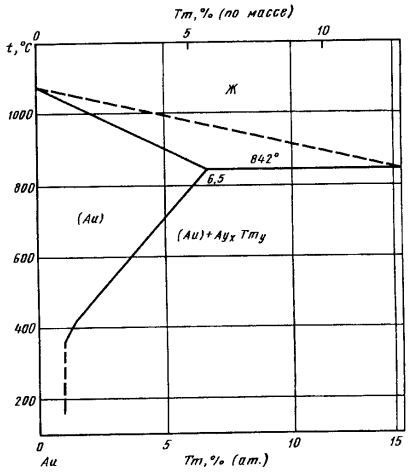


Рис. 228. Au—Tm

Литература

1. Rider P.E., Gschneidner, Jr., K.A., McMasters O.D.// Trans. Soc. AIME. 1965. V. 233. N 8. P. 1488—1496.

2. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A., Bruzzone G., Palenzona A.// J. Less-Common Met. 1971. V. 25. N 2. P. 135—160.

3. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Au—U. ЗОЛОТО—УРАН

Диаграмма состояния Au—U построена на основании результатов термического, рентгенографического и микроструктурного анализов [X]. Положение фазовых областей в системе подтверждено термодинамическими расчетами [1]. Диаграмма состояния Au—U приведена на рис. 229 по данным работы [1].

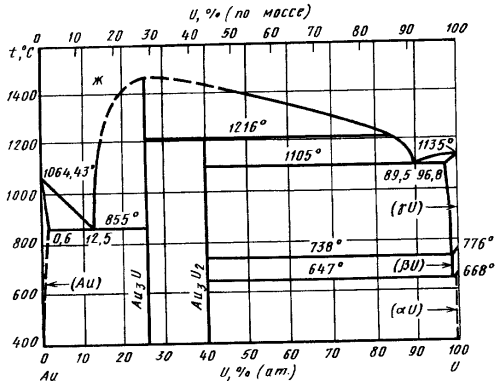


Рис. 229. Au—U

В системе Au—U установлены две промежуточные фазы, из которых фаза Au_3U [71,3 % (по массе) Au] образуется с открытым максимумом при температуре выше 1450 °C [X] или 1475 °C [1], а фаза Au_3U_2 [55,41 % (по массе) Au] — по перитектической реакции Ж + Au_3U ⇌ Au_3U_2 при температуре 1216 °C. Оба соединения имеют узкую область гомогенности. Кристаллическая структура соединений не расшифрована. Предполагается, что решетка Au_3U имеет низкую симметрию. В системе наблюдаются два эвтектических равновесия: Ж ⇌ (Au) + Au_3U при температуре 855 °C и содержании 12,5 % (ат.) U и Ж ⇌ Au_3U_2 + γU при температуре 1105 °C и содержании 89,5 % U (ат.).

Максимальная растворимость U в твердом Au при температуре эвтектики составляет 0,6 % (ат.).

Au снижает температуру полиморфных переходов U. Эвтектоидные равновесия γU ⇌ βU + Au_3U_2 и βU ⇌ αU + Au_3U_2 наблюдаются при температурах 738 и 647 °C, соответственно.

Растворимость Au в γU составляет 3,2 % (ат.) [2,7 % (по массе)] при температуре эвтектики и снижается до 1,15 % (ат.) при температуре 738 °C. Растворимость Au в αU составляет ~2 % (ат.) [1,7 % (по массе)] [X].

Литература

1. Okamoto H., Massalski T.B., Peterson D.E.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 6. P. 532—535, 583—584.

В.П. Полякова

Au—V. ЗОЛОТО—ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Au—V представлена на рис. 230 по данным работы [1]. Она построена методами металлографического и дифференциального термического анализов и путем измерения свойств. При построении диаграммы использовались также результаты более ранних работ [2, 3]. Диаграмма состояния относится к перитектическому типу. В твердом состоянии в системе образуются три промежуточные фазы. В более ранней работе [2] со стороны V, однако, указаны две перитектики.

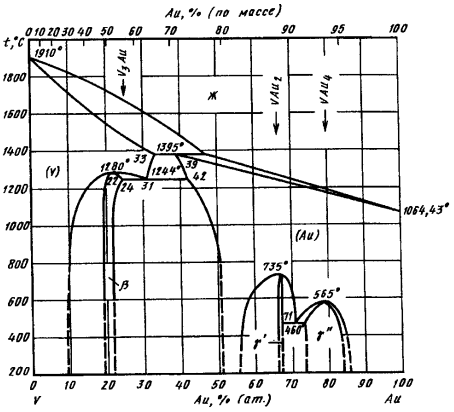


Рис. 230. Au—V

Растворимость Au в V при температуре перитектики 1385 °C составляет 33±2 % (ат.), при 1200°C — 15 % (ат.), при 800 °C — 10 % (ат.) [1]. Согласно данным работы [2] перитектика имеет место при температуре 1400 °C. При понижении температуры в

твердом растворе на основе V образуется фаза β с максимумом при 22±1 % (ат.) Au при температуре 1280±5 °С. Эвтектоидная точка имеет место при содержании 31 % (ат.) Au и температуре 1244±3 °С [1]. В работе [2] фаза β образуется по перитектической реакции при температуре 1520 °С.

Область гомогенности фазы β находится в пределах от ~19,5±0,5 % (ат.) Au при 900 °С до 24±0,5 % (ат.) Au при 1244 °С. Фаза β обладает структурой типа Cr_3Si (символ Пирсона *cP*8, пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Этой фазе приписывается также формула V_3Au [2, Э]. Экстраполированное значение параметра кубической решетки для состава V_3Au a = 0,4884±0,0002 нм [1].

Растворимость V в Au при температуре перитектики составляет 61±1 % (ат.), 58±2 % (ат.) при 1244 °С, 50±2 % (ат.) при 1000 °С [1].

Соединение VAu_2 образуется из твердого раствора на основе Au при температуре 735 °С [2], имеет базоцентрированную ромбическую решетку [3].

Соединение VAu_4 образуется из твердого раствора на основе Au при температуре 565 °С. Оно обладает тетрагональной структурой [3]. По данным работы [4] в сплавах Au_4V при упорядочении возникают существенные тетрагональные искажения исходной ГЦК-ячейки, на основе которой базируется сверхструктура.

Кристаллическая структура соединений указана в табл. 161.

Таблица 161. **Кристаллическая структура соединений системы Au—V**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
V_3Au	Cr_3Si	*cP*8, *Pm*3*n*	0,4865—0,4880*	—	—	[1]
$VAu_2(\gamma')$	VAu_2	*oC*12, *Amm*2	0,468(4)	0,848(2)	0,481(6)**	[3, P]
$VAu_4(\gamma'')$	$MoNi_4$	*tI*10, *I*4/*m*	0,6382	—	0,3981	[3]

*При концентрации 19—24 % (ат.) Au.
**При концентрации 65 % (ат.) Au.

Эвтектоидное превращение (Au) → VAu_2 + VAu_4 имеет место при температуре ~460 °С с эвтектической точкой, отвечающей ~71 % (ат.) Au.

Литература

1. Flukiger R., Susz Ch., Heiniger F., Muller J.// J. Less-Common Met. 1975. V. 40. N 1. P. 103—119.
2. Köster W., Nordskog H.// Z. Metallkunde. 1960. Bd. 51. N 9. S. 501—502.
3. Stolz E., Schubert K.// Z. Metallkunde. 1962. Bd. 53. N 7. S. 433—444.
4. Старенченко С.В., Штерн Д.М., Козлов Э.В.// Диаграммы состояния в материаловедении: Сб. статей. Киев: Наукова думка, 1984. С. 206—209.

В.П. Полякова

Au—W. ЗОЛОТО—ВОЛЬФРАМ

Взаимодействие Au с W не обнаружено вплоть до температур, близких к температуре кипения Au [1, Э].

Литература

1. Raub E.Z.// Z. Metallkunde. 1960. Bd. 51. N 5. S. 290—291.

К.Б. Поварова

Au—Y. ЗОЛОТО—ИТТРИЙ

В работе [1] приведены кристаллографические характеристики двойных соединений системы Au—Y с учетом данных всех известных работ (табл. 162).

Таблица 162. **Кристаллическая структура соединений системы Au—Y**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
AuY	ClCs	*cP*2, *Pm*3*m*	0,3559	—	—
Au_2Y	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,3667	—	0,9005
Au_3Y	βCu_3Ti	*oP*8, *Pmmn*	0,6096	0,5084	0,4968
Au_7Y_2*	—	—	—	—	—

*Структура неизвестна.

Литература

1. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Au—Yb. ЗОЛОТО—ИТТЕРБИЙ

В работе [1] изучена часть диаграммы состояния системы Au—Yb. Полностью диаграмма построена в работе [2] (рис. 231).

Исследование выполнено методами дифференциального термического, микроскопического, рентгеноструктурного и химического анализов.

Растворимость Au в твердом Yb практически отсутствует. Соединения AuYb, Au_2Yb, Au_3Yb образуются из расплава при температурах 1292, 1240 и 1150 °С, соответственно. Фаза AuYb при температуре 470 °С претерпевает полиморфное превращение. Соединения

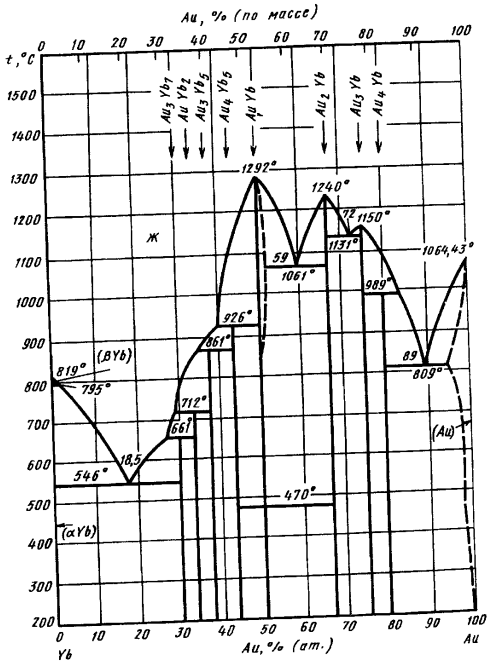


Рис. 231. Au—Yb

Au_4Yb, $AuYb_2$, Au_3Yb_7, Au_4Yb_5 и Au_3Yb_5 образуются по перитектическим реакциям при температурах 989, 712, 661, 926 и 861 °С, соответственно. Эвтектика αYb + Au_3Yb_7 содержит 18,5 % (ат.) Au и кристаллизуется при температуре 546 °С; эвтектика AuYb + Au_2Yb содержит 59 % (ат.) Au и кристаллизуется при температуре 1061 °С; эвтектика Au_2Yb + Au_3Yb содержит 72 % (ат.) Au и кристаллизуется при температуре 1131 °С и последняя эвтектика Au_4Yb + Au содержит 89 % (ат.) Au и кристаллизуется при температуре 809 °С.

Все сведения о кристаллических структурах двойных соединений системы Au—Yb представлены в табл. 163 согласно данным работы [3].

Таблица 163. Кристаллическая структура соединений системы

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Au_3Yb_7	Th_7Fe_3	*hP*20, $P6_3mc$	1,0372	—	0,6514
$AuYb_2$	$SiCo_2$	*oP*12, *Pnma*	0,7808	0,4570	0,9409
Au_3Yb_5	B_3Cr_5	*tI*32, *I*4/*mcm*	0,7793	—	1,4260
Au_4Yb_5	Ge_4Sm_5	*oP*36, *Pnma*	0,7752	1,5029	0,7880
AuYb(BT)	ClCs	*cP*2, *Pm*3*m*	0,35634	—	—
AuYb(HT)	BFe	*oP*8, *Pnma*	0,7430	0,4590	0,5840
Au_2Yb	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,3630	—	0,8891
Au_3Yb	βCu_3Ti	*oP*8, *Pmmn*	0,5980	0,4928	0,5077
Au_4Yb	Ni_4Mo	*tI*10, *I*4/*m*	0,6628	—	0,4128

Литература

1. Rider P.E., Gschneidner K.A., McMasters O.D.// Trans. AIME. 1965. V. 233. N 8. P. 1488—1496.
2. Jandelli A., Palenzona A.// J. Less-Common Met. 1965. V. 18. N 3. P. 221—227.
3. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Au—Zn. ЗОЛОТО—ЦИНК

Эта система исследована неоднократно методами термического, микроструктурного, рентгеноструктурного фазового анализов, путем измерения физических свойств [X, Э, Ш, 1—4 и др.]. На рис. 232 приведена диаграмма состояния по данным обзора [X]. Диаграмма состояния имеет сложный характер. При кристаллизации в системе образуются твердые растворы на основе исходных компонентов и несколько промежуточных фаз, из которых β′ и γ образуются конгруэнтно при температурах 725 °C [X] (753 °C [5]) и 544 °C [X, Э, Ш, 1, 4], а ε образуется по перитектической реакции при температуре 475 °C [X, 1].

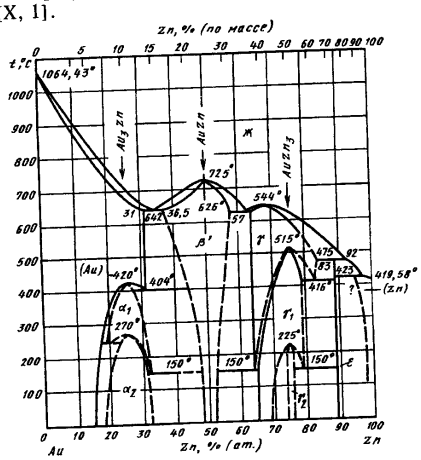


Рис. 232. Au—Zn [X]

В системе наблюдаются два эвтектических равновесия: Ж ⇄ ⇄ (Au) + β′ при температуре 642 °C [X] (683 °C [5]) с эвтектической точкой, соответствующей 35 % (ат.) Zn [X, 5], и Ж ⇄ β′ + γ при температуре 626 °C [X] (654 °C [5]) с эвтектической точкой при 63 % (ат.) Zn.

Максимальная растворимость Zn в Au составляет 31 % (ат.) (13 % (по массе)). При понижении температуры в системе Au—Zn в области (Au) наблюдается образование упорядоченных фаз [X, Э, Ш, 1]. На рис. 233 эта область представлена согласно справочнику [Э]

и характеризуется образованием в твердом состоянии, помимо соединения Au_3Zn, еще двух соединений: Au_4Zn и Au_5Zn_3. Предполагается, что соединение Au_4Zn образуется по перитектоидной реакции (Au) + + Au_3Zn ⇄ Au_4Zn при температуре 300 °C. Установлено, что критические точки превращений (Au) ⇄ α_1 и α_1 ⇄ α_2 имеют место при температурах ~420 и ~270 °C, соответственно [X, Э].

Фаза Au_5Zn_3 образуется по перитектоидной реакции $\alpha_1 + \beta'$ ⇄ ⇄ Au_5Zn_3 при температуре 260∓20 °C [X, 1]. (Au)-твердый раствор обладает неупорядоченной ГЦК структурой.

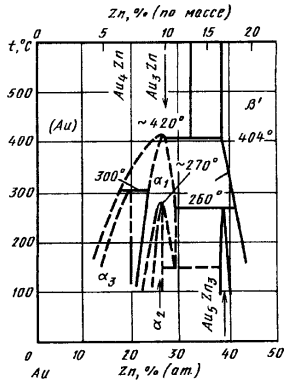


Рис. 233. Au—Zn [Э]

Соединение Au_4Zn имеет орторомбическую решетку типа Cu_3Pd с параметрами a = 0,40260 нм, b = 0,40340 нм, c = 0,40621 нм для сплава, содержащего 19 % (ат.) Zn [Э, 6]. Проведенные на монокристалле исследования показывают, что это соединение обладает длиннопериодной гранецентрированной двухмерной антифазной орторомбической структурой с $a = 6a_0$, $b = b_0$, $c = 4c_0$ (96 атомов в элементарной ячейке) с размерами орторомбически искаженной ГЦК ячейки: a_0 = 0,40360 нм, b_0 = 0,41152 нм, c_0 = 0,40611 нм [1].

Фаза α_1 (высокотемпературная Au_3Zn) обладает гранецентрированной тетрагональной решеткой (искаженная решетка типа Cu_3Au) с параметрами a = 0,40340 нм, c = 0,41152 нм, c/a = 1,020 при стехиометрическом составе и температуре 300 °C [X] или a = 0,39999 нм, c = 0,40300 нм, c/a = 1,022 при 20 % (ат.) Zn (получены на монокристалле) [1].

Фаза Au_3Zn (α_2) обладает квазитетрагональной ромбической решеткой с параметрами a = 0,3954 нм, c = 0,4162 нм или упорядоченной тетрагональной: a = 0,3946 нм, c = 0,4151 нм у сплава, богатого Zn, и a = 0,3950 нм, c = 0,4175 нм у сплава, богатого Au [Э].

В работе [1] приведены сведения об исследованиях, в которых при составах, близких к составу соединения Au_3Zn, указывается на образование при низких температурах двух фаз. Одна из этих фаз Au_3Zn (R_1) имеет тетрагональную решетку с 64 атомами на элементарную ячейку (пр. гр. $14_1/acd$) с параметрами a = 0,5586 нм, c = = 3,34 нм при 23,5 % (ат.) Zn. Другая фаза Au_3Zn (R_2) имеет орторомбическую псевдотетрагональную структуру (пр. гр. *Abam*) с 32 атомами в элементарной ячейке и параметрами a = 0,558 нм, c = = 1,660 нм при содержании 26 % (ат.) Zn. Для фазы Au_3Zn (R_2) в работе [1] указывается также орторомбическая решетка пр. гр. *Abam* с параметрами a = 0,5585 нм, b = 0,5594 нм, c = 1,6649 нм при содержании 25 % (ат.) Zn.

Соединение Au_5Zn_3 представляет собой структуру с гранецентрированной тетрагональной решеткой с параметрами a = 0,3898 нм, c = = 0,4202 нм, c/a = 1,078 при содержании 25 % (ат.) Zn или a = = 0,38878 нм, c = 0,41583 нм, c/a = 1,07 при содержании 26 % (ат.) Zn (данные получены на монокристалле [1]). Кроме того, сверхструктурная решетка соединения Au_5Zn_3 определена как орторомбическая с параметрами a = 1,1022 нм, b = 0,5511 нм, c = = 3,36171 нм [1].

В интервале концентраций 36,5—57 % (ат.) Zn в системе кристаллизуется фаза β′ — упорядоченная ОЦК структура типа CsCl с параметром a = 0,31529 нм при содержании 48 % (ат.) Zn и a = = 0,31462 нм при содержании 51,5 % (ат.) Zn [7]. Упорядоченная структура сохраняется до температур, близких к температуре плавления [X].

В работе [4] предложен несколько иной вариант диаграммы Au—Zn в области концентраций 55—88 % (ат.) Zn, который представлен на рис. 234.

По данным работы [4] в системе не существует перехода γ ⇄ γ′. Существует только одна фаза γ с кубической структурой γ-латуни. Она имеет область гомогенности при 20 °C 68—69 % (ат.) Zn, а при высоких температурах область ее существования простирается до 75 % (ат.) Zn. Кубическая решетка фазы γ при содержании 68 % (ат.) Zn имеет параметр a = 0,9310 нм [4].

По перитектической реакции в интервале концентраций 75,7—78,3 % (ат.) Zn при температуре 585 °C (положение перитектической горизонтали) образуется новая фаза γ_3, содержащая 76 % (ат.) Zn. Интервал гомогенности фазы γ_3 с понижением температуры смещается до ~82 % (ат.) Zn и она оказывается стабильной до комнатной температуры. Фаза γ_3 обладает гексагональной решеткой с параметрами a = 5,596 нм, c = 0,7840 нм [4].

Фаза γ_2 образуется по перитектоидной реакции при температуре 520 °C и содержании 75 % (ат.) Zn. Перитектическая реакция обнаруживается у сплавов, содержащих 72, 75, 75,8 % (ат.) Zn. Фаза γ_2 обладает кубической структурой псевдо-γ-латуни. Согласно работе [8] кубическая решетка фазы γ_2 (75 % (ат.) Zn) изоморфна решетке Cu_6AsSb. Параметры решетки фазы γ_2: a = 0,7897 нм [4], a = = 0,7903 нм [8].

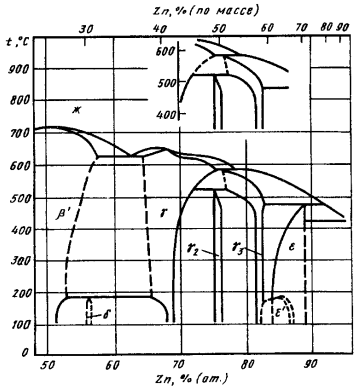


Рис. 234. Au—Zn [4]

В двухфазной области γ+β′ образуется по перитектоидной реакции при 180 °C еще одно новое соединение — фаза δ [4].

Фаза ε существует в интервале концентраций 84—88 % (ат.) Zn. Она обладает гексагональной плотноупакованной решеткой типа Mg. Параметры решетки, определенные для сплава с 88,8 % (ат.) Zn, составляют a = 0,2813 нм, c = 0,4378 нм, c/a = 1,555 [X]. Для сплавов, содержащих 85,0—89,0 % (ат.) Zn, параметры решетки составляют a = 0,28122—0,28098 нм, c = 0,43794—0,43759 нм [9].

Упорядоченная фаза ε (фаза ε′) с областью гомогенности 84—86 % (ат.) Zn существует при температурах ниже 160 °C. Предполагается, что она обладает псевдоорторомбической решеткой с параметрами a = 0,48 нм, b = 0,43 нм, c = 0,42 нм [4].

В общем, диаграмма состояния Au—Zn требует дальнейшей проверки.

Максимальная растворимость Au в (Zn) равна 5,34 % (ат.). Растворимость при температуре 395 °С находится в интервале концентраций 4,5—3,6 % (ат.), а при комнатной температуре составляет ~2 % (ат.) Au [X, 1]. При введении Au в (Zn) параметр решетки *a* увеличивается, а параметр *c* уменьшается [X].

Литература

1. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1976, Т. 3. 816 с.
2. Абдуллин М.А., Бегимов Т.Б., Аширимбетов Ж.А. и др.// Прикладная и теоретическая физика: Сб. статей. Алма-Ата, 1972. Вып. 3. С. 281—286.
3. Teudeloo G. van, Amelinckx S.// Phys. Status Solidi (a). 1977. V. 43. N 2. P. 553—564.
4. Pearson W.B.// J. Less-Common Met. 1979. V. 68. N 1. P. 9—15.
5. Alderdice R., Downie D.B.// Scr. metall. 1972. V. 6. N 9. P. 837—840.
6. Wilkens M., Sehubert K.// Z. Metallkunde. 1957. Bd. 48. N 10. S. 550—557.
7. Ridley N., Pops H.//Metall. Trans. 1970. V. 1. N 10. P. 2867—2873.
8. Günzel E., Schubert K.// Z. Metallkunde. 1958. Bd. 49. N 5. S. 234—235.
9. Massalski T.B., King H.W.// Acta Metall. 1962. V. 10. N 12. P. 1171—1181.

В.П. Полякова

Au—Zr. ЗОЛОТО—ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Au—Zr изучена не полностью. Богатые золотом сплавы в работе [1] исследованы методом термического анализа, а методами рентгеновского и микроскопического анализов

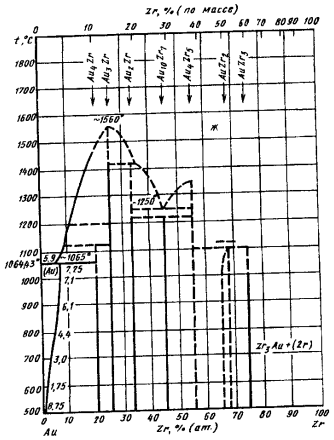


Рис. 235. Au—Zr

определена растворимость Zr в Au (рис. 235). В системе установлено существование конгруэнтно плавящегося при ~1560 °С соединения Au_3Zr. В работе [2] методами рентгеновского и микроскопического анализов исследовано 17 сплавов в области концентраций 10—90 % (ат.) Zr, приготовленных из очень чистого золота и листового циркония чистотой 99,9 % плавлением в дуговой печи в среде аргона. В системе существует семь промежуточных фаз: Au_4Zr, Au_3Zr, Au_2Zr, $Au_{10}Zr_7$, Au_4Zr_5, $AuZr_2$ и $AuZr_3$. Растворимость Zr в твердом Au при отдельных температурах составляет в (ат. %): 7,25 при 1065 °С; 7,1 — 1000 °С; 6,1 — 900 °С; 4,4 — 800 °С; 3,0 — 700 °С; 1,75 — 600 °С и 0,75 при 500 °С [1]. Кристаллическая структура промежуточных фаз указана в табл. 164.

Таблица 164. Кристаллическая структура соединений системы Au—Zr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Au_4Zr	Au_4Zr	*oP*20, *Pbnm*	0,5006	0,4845	1,4294	[3]
Au_3Zr	βCu_3Ti	*oP*8, *Pmmn*	0,606(2)	0,486(5)	0,4785	[2]
Au_2Zr	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,353(3)	—	0,819(9)	[2, 4]
$Au_{10}Zr_7$*	—	—	0,696(6)	—	1,329(2)	[2]
Au_4Zr_5**	—	—	—	—	—	—
$AuZr_2$	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,327(2) 0,328	— —	1,150(3) 1,16	[2, 5] [6]
$AuZr_3$	Cr_3Si	*cP*8, $Pm\bar{3}n$	0,548	—	—	[2, 4]

*Тетрагональная сингония.
**Структура не установлена.

Литература

1. Raub E., Endel M.// Z. Metallkunde. 1948. Bd. 39. N 6. S. 172—177.
2. Stolz E., Schubert K.// Z. Metallkunde. 1962. Bd. 53. N 7. S. 433—444.
3. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов: Пер. с англ. С.Н. Горина. М.: Мир. Ч. 1. 1977. 471 с.
4. Schubert K., Balk M., Bhan S. et al.// Naturwissenschaften. 1959. Bd. 46. N 23. S. 647—648.
5. Schubert K., Meissner H.G., Pötzschke M. et al.// Naturwissenschaften. 1963. Bd. 49. N 3. S. 57.
6. Nevitt M.V., Downey J.W.// Trans. AIME. 1962. V. 224. N 1. P. 195—196.

Л.А. Третьяченко

B—Ba. БОР—БАРИЙ

Диаграмма состояния B—Ba не построена. Синтезирован гексаборид бария нагревом в вакууме окиси бария, углерода и карбида бора либо нагревом смеси $BaCo_3$ и бора (в тиглях из нитрида бора) [1].

Гексаборид бария (BaB_6) имеет кубическую структуру типа CaB_6, a = 4,427 нм [2]. Температура плавления BaB_6 составляет 2270 °C [1].

Литература

1. Самсонов Г.В., Падерно Ю.Б., Фоменко В.С.// Порошковая металлургия. 1963. № 6. С. 24—31.
2. Yamamoto S., Honda Y., Aita T.// J. Appl. Phys. 1975. V. 46. N 9. P. 4061—4063.

Л.Л. Зусман

B—Be. БОР—БЕРИЛЛИЙ

Сплавы системы B—Be исследованы во многих работах [Э, Ш, 1]. На рис. 236 приведена диаграмма состояния по результатам работы [2] с некоторыми уточнениями. Сплавы получали методом порошковой металлургии; ряд сплавов после спекания был переплавлен в дуговой печи в атмосфере аргона. Для приготовления сплавов использовали B чистотой 99,85 % и Be, содержащий 0,7 % BeO; 0,07 % Al; 0,1 % C; 0,01 % Ce; 0,01 % Cr; 0,075 % Fe; 0,08 % Mg; 0,012 % Mn; 0,02 % N; 0,02 % Ni; 0,06 % Si.

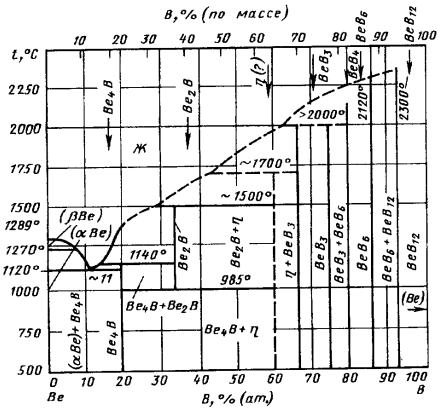


Рис. 236. B—Be

Исследования сплавов были проведены методами микроскопического, рентгеновского, дифференциально-термического и химического анализов.

В системе достаточно надежно установлено существование боридов: Be_4B (Be_5B), Be_2B, Be_2B_3 (η) и BeB_3 (BeB_2), которые образуются по перитектическим реакциям, соответственно, при 1140, 1500, 1700, и >2000 °C. Характер образования соединений BeB_4, BeB_6, BeB_{12}, [Э, Ш, 1] не установлен. При температуре 1120 °C и содержании ~11 % (ат.) B кристаллизуется эвтектика: Ж ⇌ (Be) + Be_4B.

В ранних работах соединению Be_4B приписывали формулу Be_5B или Be_6B, а соединению BeB_3 — формулу BeB_2 что, по-видимому, связано с областями гомогенности этих соединений [Э, 1]. Соединение Be_2B нестабильно и при температуре ниже 985 °C эвтектоидно распадается на Be_4B и Be_2B_3 (η).

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 165.

Таблица 165. Кристаллическая структура соединений системы B—Be

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
Be_4B*	—	—, $P4/nmm$	0,3362	0,7036	[3]
		—	0,338	0,706	[4]
Be_2B	CaF_2	$cF12$, $Fm3m$	0,4661 0,4663	— —	[Э] [5]
Be_2B_3* (η)	—	—	0,725	0,846	[2]
BeB_3**	—	—, $P6/mmm$	0,979	0,955	[5]
	—	—	0,9800	0,9532	[6]
BeB_4	UB_4	—, $P4/mbm$	—	—	[Э, 8]
BeB_6	α$AlBe_{12}$	—, $P4_32_12$	1,016	1,428	[П, 5]
BeB_{12}*	—	—	0,880	0,508	[Ш, 7]

*Тетрагональная сингония.
**Гексагональная сингония.

Соединение BeB_3 имеет существенную область гомогенности, которая распространяется до состава BeB_2. Определенные в работе [5] параметры решетки этого соединения соответствуют составу BeB_2, а в работе [6] — составу BeB_3.

В работе [9] предполагается, что соединения BeB_6 или BeB_{12} следует рассматривать как предельные твердые растворы Be в различных модификациях B. B незначительно растворяется в Be.

Литература

1. Папиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1968. 368 с.
2. Stecher J., Aldinger F.// Z. Metallkunde. 1973. Bd. 64. N 10. S. 684—689.
3. Маркевич Г.С., Кондрашов Ю.Д., Марковский Л.Я.// Журнал неорганической химии. 1960. Т. 5. № 8. С. 1783—1787.
4. Becher H.J., Schäfer A.// Z. Anorg. All. Chem. 1962. Bd. 318. N 5/6. S. 304—312.
5. Sands D.E., Cline C.F., Zalkin A. et. al.// Acta Crystallogr. 1961. V. 14. N 3. P. 309—310.
6. Mattes R., Tebbe K.F., Neidhard H. et. al.// J. Less-Common Met. 1976. V. 47. N 1. P. 29—32.
7. Becher H.J.// Z. Anorg. All. Chem. 1963. Bd. 321. S. 217—222.
8. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И.// Журнал прикладной химии. 1960. Т. 33. № 3. С. 563—569.
9. Векшина Н.В., Марковский Л.Я., Кондрашов Ю.Д. и др.// Журнал прикладной химии. 1969. Т. 42. С. 1229—1234.

Л.В. Молчанова

B—Bi. БОР—ВИСМУТ

Bi с B не взаимодействует [X, 1].

Литература

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 376 с.

Ю.Б. Кузьма

B—C. БОР—УГЛЕРОД

Диаграмма состояния B—C, построенная путем обобщения многочисленных литературных данных [1], представлена на рис. 237. Другой вариант диаграммы состояния этой системы приведен в работах [Э, 2] (рис. 238). Основное отличие этих вариантов диаграмм состояний состоит в наличии одного соединения B_4C с широкой областью гомогенности или двух соединений B_4C и $B_{13}C_2$, разделенных двухфазной областью. Первый вариант диаграммы (рис. 237) предполагает, что конгруэнтно плавится лишь соединение $B_{13}C_2$, а соединение B_4C образуется по перитектической реакции. По второму варианту диаграммы [Э, 2] соединение B_4C плавится конгруэнтно, а его широкая область гомогенности включает также состав $B_{13}C_2$.

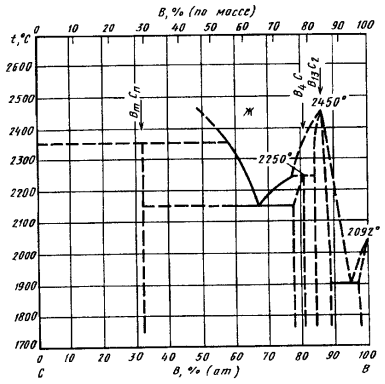


Рис. 237. B—C [1]

Недостатком обеих диаграмм состояния системы B—C является то, что большинство температур ликвидуса и солидуса установлено предположительно, что, по-видимому, связано с высокими температурами и трудностями в их определении. В ряде работ подтверждают-

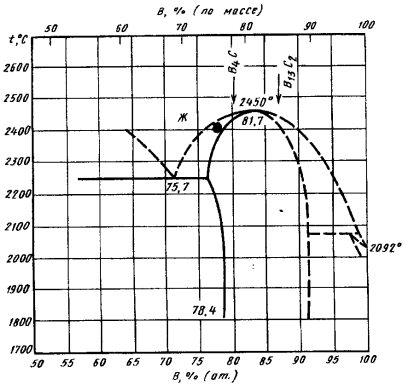


Рис. 238. B—C [Э, 2]

ся оба варианта: существование одной фазы поддерживают авторы работы [3], двух фаз — авторы работы [4]. В литературе встречаются также сведения о других карбидах бора, которые в некоторых случаях опровергаются. Данные о фазе с кубической объемно-центрированной структурой (a = 0,3168 нм) в дальнейшем не подтвердились [Э]. В работе [5] образование этой фазы объясняется загрязнением кислородом.

Разложением BI_3 или гидрида бора получена модификация карбида бора с тригональной структурой (a = 0,419 нм, c = 1,257 нм), содержащая в элементарной ячейке 12 атомов бора и 3 атома углерода [6]. В справочнике [Ш] сообщается о карбиде $B_{11}C_4$, обладающем триклинной структурой (a = 0,512 нм, b = 0,513 нм, c = 0,517 нм, α = = 65,33°, β = 64,42°, γ = 65,75°), а в работе [V-C] — о карбиде B_8C с ромбической структурой (пространственная группа $P432$ или $P222$, a = 3,5909 нм, b = 1,7653 нм, c = 0,5094 нм). Незначительные примеси углерода в боре вызывают образование фазы $C_2B_2B_{48}$, обладающей структурой, идентичной со структурой тетрагональной модификации бора (a = 0,877 нм, c = 0,507 нм) [7—10].

Соединение B_4C обладает структурой собственного типа: символ Пирсона $hR15$, пр. гр. $R\bar{3}m$, a = 0,563 нм, c = 1,214 нм [Э]; соединение $B_{13}C_2$ — структурой собственного типа: пр. гр. $R3m$, a = = 0,5633 нм, c = 1,2164 нм [11—13].

Литература

1. Самсонов Г.В., Журавлев Н.Н., Амнуэль И.Г.// Физика металлов и металловедение. 1956. Т. 3. № 2. С. 309—313.
2. Beauvy M.// J. Less-Common Met. 1983. V. 90. N 2. P. 169—170.
3. Kieffer R., Gugel E., Leimer G., et al.// Ber. Deut. Keram. Ges. 1971. Bd. 48. N 9. S. 385—389.
4. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 376 с.
5. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф. и др. Бор, его соединения и сплавы. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. 590 с.
6. Lipp F.// Ber. Deut. Keram. Ges. 1966. Bd. 43. N 1. S. 60—62.
7. Ploog K., Amberger E.// J. Less-Common Met. 1971. V. 23. N 1. P. 33—42.
8. Ploog K., Schmidt H., Amberger E. et al.// J. Less-Common Met. 1972. V. 29. N 2. P. 161—162.
9. Will G., Kossobutzki K.N.// Z. Krist. 1975. Bd. 142. N 5—6. S. 384—387.
10. Will G., Kossobutzki K.N.// J. Less-Common Met. 1976. V. 47. N 1. P. 33—38.
11. Ploog K.// J. Less-Common Met. 1973. V. 31. N 1. P. 177—180.
12. Yakel H.L.// Acta Crystallogr. B. 1975. V. 31. N 7. P. 1797—1806.
13. Kirfel A., Gupta A., Will G.// Acta Crystallogr. B. 1979. V. 35. N 5. P. 1052—1059.

Ю.Б. Кузьма

B—Ca. БОР—КАЛЬЦИЙ

В системе B—Ca синтезированы два соединения: CaB_6 и CaB_4. Соединение CaB_6 получено при взаимодействии оксида Ca с карбидом B при температуре 1600 °C в течение 60 мин в вакууме. Температура плавления его определена равной 2235 °C [1]. В работе [2] монокристаллы CaB_6 получены из смеси компонентов стехиометрического состава [2]. Соединение CaB_6 относится к кубической сингонии (символ Пирсона $cP7$, пр. гр. $Pm\bar{3}m$), параметр решетки a = = 0,4155 нм [1]. Соединение CaB_4 относится к тетрагональной сингонии, изоморфно соединению LaB_4 и имеет следующие параметры решетки: a = 0,711 нм, c = 0,411 нм [3].

Литература

1. Самсонов Г.В., Падерно Ю.Б., Фоменко В.С.// Порошковая металлургия. 1963. Т. 18. № 6. С. 24—31.
2. Futamoto M., Aita T., Kawabe V.// Mater. Res. Bull. 1979. V. 14. N 10. P. 1329—1334.
3. Johnson R.W., Daane A.H.// J. Phys. Chem. 1961. V. 65. N 4. P. 909—915.

Л.Л. Зусман

B—Cd. БОР—КАДМИЙ

В соответствии с данными работ [1, 2] B не взаимодействует с Cd.

Литература

1. Марковский Л.Я., Кондрашев Ю.Д.// Журнал неорганической химии. 1957. Т. 2. № 1. С. 34—41.
2. Gurin V.N., Korsukova M.M.// Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer-Verlag, 1977. P. 293—309.

Ю.Б. Кузьма

B—Ce. БОР—ЦЕРИЙ

Диаграмма состояния B—Ce (рис. 239) исследована методами рентгеновского, микроструктурного анализов и определения температур плавления сплавов [1, 2]. В системе образуются два соединения CeB_4 и CeB_6. Соединение CeB_4 образуется по перитектической реакции при температуре 2380 °C, а соединение CeB_6 плавится конгруэнтно при 2550 °C и обладает некоторой областью гомогенности, пределы которой не определены. Температура плавления эвтектики CeB_6 + (B) уточнена в работе [2] и равна 2025 °C в отличие от 2200 °C по данным работы [1]. Кристаллическая структура соединений описана в табл. 166.

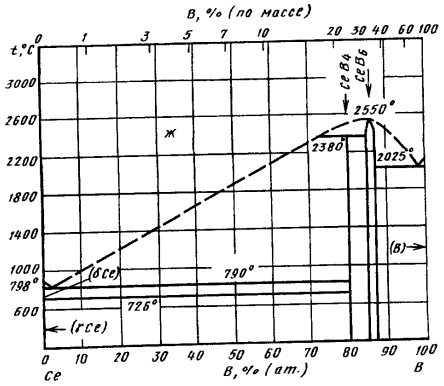


Рис. 239. B—Ce

Таблица 166. **Кристаллическая структура соединений системы B—Ce**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
CeB_4	B_4Th	$tP20$, $P/4mbm$	0,7208	0,4091	[3]
CeB_6	CaB_6	$cP7$, $Pm\bar{3}m$	0,4139	—	[4]

Литература

1. Stecher P., Benesovsky F., Nowotny H.// Plaseeber. Pulvermet. 1965. Bd. 13. N 1. S. 37—46.
2. Spear K.E.// Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer-Verlag, 1977. P. 439—456.
3. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.
4. Sato S.// J. Magntsm. Magn. Mater. 1985. V. 52. N 1—4. P. 310—312.

Ю.Б. Кузьма

B—Co. БОР—КОБАЛЬТ

Диаграмма состояния B—Co исследована методами дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, измерения термоЭДС [1, 2] и приведена на рис. 240. Для получения сплавов в работе [1] использован электролитический Co [97,4 % (по

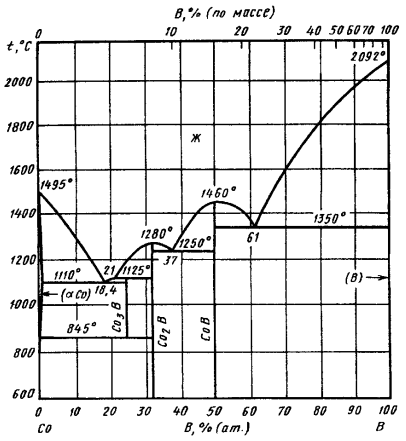


Рис. 240. B—Co

массе) Co] и кристаллический B [99,4 % (по массе) B], в работе [2] — Co [97,5 % (по массе) Co] и порошок B [99,7 % (по массе) B]. В системе подтверждено существование трех промежуточных фаз, из которых Co_2B и CoB плавятся конгруэнтно при 1280 и 1460 °C, соответственно [1]. Соединение Co_3B образуется по перитектической реакции Ж + Co_2B ⇌ Co_3B при температуре 1125 °C [1, 2] и распадается при температуре 845 °C по эвтектоидной реакции Co_3B ⇌ Co_2B + + (αCo) [2].

В системе наблюдаются три эвтектических равновесия [1]:

Ж ⇌ (αCo) + Co_3B при 1100 °C и 18,4 (ат.) B;
Ж ⇌ Co_2B + CoB при 1250±5 °C и 37 % (ат.) B;
Ж ⇌ CoB + (B) при 1350 °C и 61 % (ат.) B.

По данным работы [2] концентрация B в эвтектике при температуре 1100 °C составляет 19 % (ат.). Максимальная растворимость B в (αCo) не превышает 0,16 % (ат.).

Кристаллическая структура соединений в системе B—Co приведена в табл. 167.

Таблица 167. **Кристаллическая структура соединений системы B—Co**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Co_3B	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,4408	0,5225	0,6629	[Э]
Co_2B	Al_2Cu	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,5016	—	0,4220	[X]
CoB	BFe	*oP*8, *Pnma*	0,5253	0,3043	0,3956	[X]

Соединение Co_3B — ферромагнитно, точка Кюри 474 °C [Э].

Литература

1. Shobel J.-D., Stadelmeier H.H.// Z. Metallkunde. 1966. Bd. 57. N 4. S. 323—325.
2. Omori S., Hashimoto Y.// Trans. Japan Inst. Met. 1976. V. 17. N 9. P. 571—574.

В.П. Полякова

B—Cr. БОР—ХРОМ

В основу диаграммы состояния B—Cr, показанной на рис. 241, положены результаты работ [1—4], обобщенные в работе [5]. В работах [1, 2] в качестве исходных материалов были использованы аморфный B чистотой 99,5 % (по массе) и порошок Cr чистотой ~99,7 % (по массе); исследование проведено методами дифференциального термического, микроструктурного, рентгеновского анализов и измерения микротвердости. Согласно данным работ [1, 2] в системе образуется шесть промежуточных фаз (Cr_2B, Cr_5B_3, CrB, Cr_3B_4, CrB_2, CrB_4) и твердые растворы (Cr) и (B). Кроме того, в работе [6] сообщается о фазе β, стабильной при температуре ниже 1550 °C в интервале концентраций 2,5—13 % (ат.) B, которая является твердым раствором (B) в стабилизированном примесями (Cr). Существование соединений Cr_4B, Cr_3B_2 и CrB_6, о которых сообщается в справочниках [X, Э, Ш], не подтверждено в работах [1, 5]. При этом соединение CrB_6 интерпретировано как оксиборид [2, 3, 7]. Из указанных выше шести соединений CrB и CrB_2 плавятся конгруэнтно при ~2100 и 2200 °C, соответственно [1], Cr_2B, Cr_5B_3 и Cr_3B_4 образуются по перитектическим реакциям [1, 2], а CrB_4 существует только в твердом состоянии. В работе [2] соединение CrB_4 получено после длительного отжига при 1400 °C в вакууме. Большинство соединений имеют области гомогенности, пределы которых приведены ниже:

Соединение	Cr_2B	Cr_5B_3	CrB	Cr_3B_4	CrB_2
B, % (ат.)	32,5—34,0	36,0—37,5	48,0—50,0	58,0—62,5	66,0—70,0
Источник	[8]	[8]	[9]	[9]	[9]

Нонвариантные реакции, протекающие в системе B—Cr, приведены в табл. 168.

Таблица 168. **Нонвариантные реакции в системе B—Cr**

Реакция	Содержание B в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (Cr) + Cr_2B	13,5;	~1,0;	33,3	~1620	[1]
Ж + Cr_5B_3 ⇌ Cr_2B	31,0;	37,5;	33,3	1870	[1]
Ж + CrB ⇌ Cr_5B_3	34,0;	50;	37,5	1900	[1]
Ж ⇌ CrB + Cr_3B_4	63,5;	50;	67,1	2050	[1]
Ж + CrB_2 ⇌ Cr_3B_4	56,0;	66,7;	57,1	2070	[1]
Ж ⇌ CrB_2 + (B)	~83;	66,7;	~98	1830	[1]
CrB_2 + (B) ⇌ CrB_4	66,7;	~100;	80,0	1500	[5]

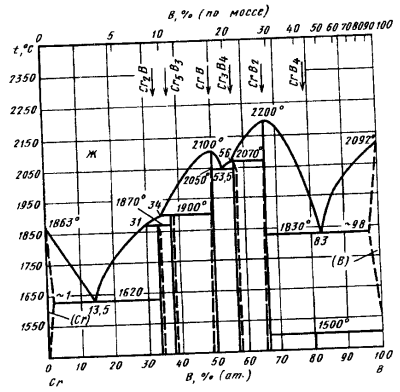


Рис. 241. B—Cr

Растворимость B в (Cr) изменяется от ~0,72 % (ат.) при температуре 1100 °C до ~0,38 % (ат.) при более низких температурах [8]. В работе [10] сообщается, что при температуре ~1527 °C она составляет ~0,6 % (ат.) B. Максимальная растворимость Cr в (B) равна ~0,2 % (ат.) [1].

Кристаллические структуры в системе B—Cr наиболее полно исследованы в работах [1, 3, 4]. Кристаллические характеристики соединений приведены в табл. 169.

Таблица 169. Кристаллическая структура соединений системы B—Cr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Cr_2B	Mn_4B	*oF*40, *Fddd*	1,476	0,7428	0,4287	[1]
			1,471	0,741	0,425	[3]
Cr_5B_3	Cr_5B_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	0,548	—	1,010	[1]
			0,546	—	1,046	[3]
CrB	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,29685	0,78587	0,2928	[1]
			0,2969	0,7858	0,2932	[3]
Cr_3B_4	Ta_3B_4	*oI*14, *Immm*	0,2988	1,301	0,2949	[1]
			0,2984	1,302	0,2953	[3]
CrB_2	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,2972	—	0,3066	[1]
			0,2969	—	0,3066	[3]
CrB_4	CrB_4	*oI*10, *Immm*	0,4744	0,5477	0,2866	[4, 5]

В работе [5] приведены сведения о нестабильных фазах в системе B—Cr:

Cr_4B (прототип Mn_4B, символ Пирсона *oF*40, пр. гр. *Fddd*), параметры решетки $a = 1{,}4710$, $b = 0{,}7382$, $c = 0{,}4262$ нм;

Cr_2B (ромбическая сингония, пр. гр. *Abmm*), параметры решетки $a = 1{,}4700$, $b = 0{,}7340$, $c = 0{,}4290$ нм;

CrB_6 (тетрагональная сингония), параметры решетки $a = 0{,}5469$, $c = 0{,}7151$ нм.

Литература

1. Портной К.И., Ромашов В.М., Романович И.В.// Порошковая металлургия. 1969. № 4. С. 51—57.
2. Портной К.И., Ромашов В.М.// Порошковая металлургия. 1972. № 5. С. 48—56.
3. Guy C.N., Uraz A.A.// J. Less-Common Met. 1976. V. 48. P. 199—203.
4. Andersson S., Lundstrom T.// Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. N 10. P. 3103—3110.
5. Liao P.K., Spear K.E.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 3. P. 232—236.
6. Pradelly G.// Metallurgia Italiana. 1974. V. 66. N 10. P. 551—556.
7. Серебрякова Т.И., Самсонов Г.В.// Журнал прикладной химии. 1967. Т. 40. № 1. С. 3—6.
8. Шамрай Ф.И., Федоров Т.Ф.// Исследоваиие металлов в жидком и твердом состоянии: Сб. статей. М.: Наука, 1964. С. 255—264.
9. Wyder W.C., Hoch M.// Trans. AIME. 1963. V. 227. P. 588—592.
10. Borlera M.L., Pradelli G.// Metallurgia Italiana. 1971. V. 63. N 2. P. 61—66.

К.Б. Поварова, Н.Р. Бочвар

B—Cu. БОР—МЕДЬ

Диаграмма состояния B—Cu, построенная по совокупности данных работы [1], приведена на рис. 242. Диаграмма B—Cu имеет эвтектический характер [2—5]. Состав и температура эвтектики приняты согласно данным работы [5]. В более ранних работах [2, 4] сообщается о соединении CuB_{22}, однако в работах [6—8] в этой области составов установлено существование твердого раствора Cu в B с упорядоченным распределением атомов Cu в структуре B. Причем

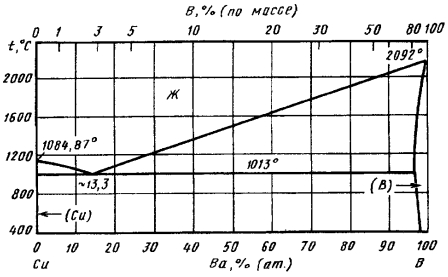


Рис. 242. B—Cu

граничному составу этого твердого раствора соответствует формула $CuB_{\sim 23}$ ($a = 1{,}0985$, $c = 2{,}3925$ нм) [6] или $CuB_{\sim 28}$ ($a = 1{,}0970$, $c = 2{,}3890$ нм) [9]. Растворимость B в (Cu) незначительна и составляет 0,53 % (ат.) при температуре 1060 °C и 0,35 % (ат.) при комнатной температуре [2].

Литература

1. Chakrabardi D.J., Langhlin D.E.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 3. N 1. P. 45—48.
2. Lihl F., Feischl O.// Metall. 1954. Bd. 8. N 1. S. 11—19.
3. Firtz W., Stormont R.W.// J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 6. P. 423—433.
4. Смирягин А.П., Квурт О.С.// Тр. Государственного научно-исследовательского и проектного института сплавов и обработки цветных металлов. 1965. Вып. 24. С. 7—11.
5. Rexer J., Petzow G.// Metall. 1970. Bd. 24. N 10. S. 1083—1086.
6. Higashi I., Sakurai T., Atoda T.// J. Less-Common Met. 1976. V. 45. N 2. P. 283—292.
7. Higashi I., Takahashi Y., Atoda T.// J. Less-Common Met. 1974. V. 37. N 2. P. 199—204.
8. Lundstrom T., Tergenius L.-E.// J. Less-Common Met. 1976. V. 47. N 1. P. 23—27.
9. Andersson S., Callmer B.// J. Solid State Chem. 1974. V. 10. N 3. P. 219—231.

Ю.Б. Кузьма

B—Dy. БОР—ДИСПРОЗИЙ

Диаграмма состояния B—Dy (рис. 243) построена по результатам термического, рентгенографического, микроскопического анализов и измерения микротвердости; образцы готовили из материалов чистотой 99,5 % (по массе) [1, 2]. В системе образуется пять соединений: DyB_2, DyB_4, DyB_6, DyB_{12}, DyB_{66}. Соединение DyB_4 плавится конгруэнтно при 2500 °С, остальные бориды образуются по перитектическим реакциям на рис. 243). Соединение DyB_6 имеет область гомогенности, границы которой не установлены. В системе кристаллизуются две эвтектики при 1400 °С [Ж ⇄ (βDy) + DyB_2] и при ~2020 °С [Ж ⇄ DyB_{66} + (B)]. Кристаллические характеристики соединений приведены в табл. 170.

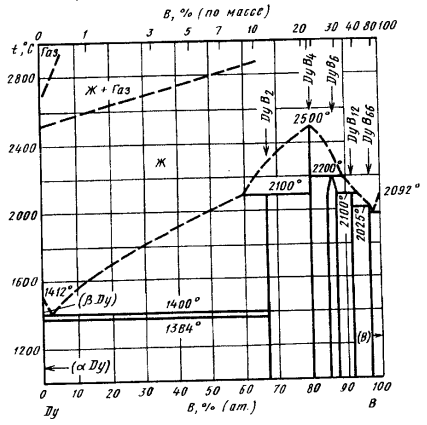


Рис. 243. B—Dy

Таблица 170. Кристаллическая структура соединений системы B—Dy

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
DyB_2	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,3285	0,3835	[2]
DyB_4	ThB_4	*tP*20, *P*4/*mbm*	0,7101	0,4174	[3]
			0,7010	0,3972	[4]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
DyB_6	CaB_6	*cP*7, *Pm*$\bar{3}$*m*	0,40976	—	[3]
DyB_{12}	UB_{12}	*cF*52, *Fm*$\bar{3}$*m*	0,7501	—	[5]
DyB_{66}	YB_{66}	*cF*2064, *Fm*$\bar{3}$*c*	2,3441	—	[6]

Литература

1. Спеар К.Е.// Бор. Получение, структура и свойства. М.: Наука, 1974. С. 207—215.
2. Spear K.E.// Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer-Verlag, 1977. P. 439—456.
3. Eick H.A., Gilles P.W.// J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. N 19. P. 5030—5032.
4. Schafer W., Will G.// Z. Krist. 1976. Bd. 144. N 3—4. S. 217—225.
5. La Plasa S., Binder I., Post B.// J. Inorg. Nuclear Chem. 1961. V. 18. N 1. P. 113—117.
6. Schwetz K., Ettmayer P., Kieffer R., et al.// J. Less-Common Met. 1972. V. 26. N 1. P. 99—104.

Ю.Б. Кузьма

B—Er. БОР—ЭРБИЙ

Диаграмма состояния B—Er (рис. 244) построена по совокупности литературных данных и с учетом химической родственности редкоземельных металлов [1]. В системе образуются четыре соединения: ErB_2, ErB_4, ErB_{12} и ErB_{66}. Соединения ErB_4 и ErB_{66} плавятся конгруэнтно при ~2500 и ~2070 °С; соединения ErB_2 и ErB_{12} образуются по перитектическим реакциям при 2185 и 2080 °С, соответственно. Области гомогенности указанных соединений не обнаружены. Существование борида ErB_6 с кубической структурой CaB_6 [X, Э] в последующих работах не подтверждается [1, 2], по-видимому, причиной его образования были примеси редкоземельных металлов. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 171.

Таблица 171. Кристаллическая структура соединений системы B—Er

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
ErB_2	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,328	0,379	[Ш]
ErB_4	ThB_4	*tP*20, *P*4/*mbm*	0,7071 0,7021	0,39972 0,3972	[Э] [3]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
ErB_{12}	UB_{12}	cF52, $Fm\bar{3}m$	0,7484	—	[4]
ErB_{66}	YB_{66}	cF2064 $Fm\bar{3}c$	2,3428	—	[5]

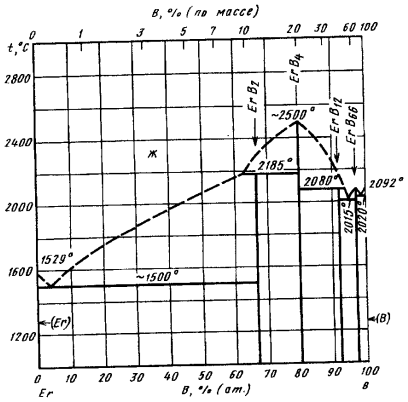


Рис. 244. B—Er

Литература

1. Spear K.E.// Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer-Verlag, 1977. P. 439—456.
2. Sturgeon G.D., Eick H.A.// Inorg. Chem. 1963. V. 2. N 2. P. 430—431.
3. Schafer W., Will G.// Z. Krist. 1976. Bd. 114. N 3—4. S. 217—225.
4. La Placa S., Binder I., Post B.// J. Inorg. Nuclear Chem. 1961. V. 18. N 1. P. 113—117.
5. Schwetz K., Ettmayer P., Kieffer R. et al.// J. Less-Common. Met. 1972. V. 26. N 1. P. 99—104.

Ю.Б. Кузьма

B—Eu. БОР—ЕВРОПИЙ

Диаграмма состояния B—Eu исследована методами термического, рентгеновского, микрорентгеноспектрального анализов и измерения микротвердости [1]. В качестве исходных материалов использовали Eu чистотой 99,7 % (по массе) и B чистотой 99,5 % (по массе). В

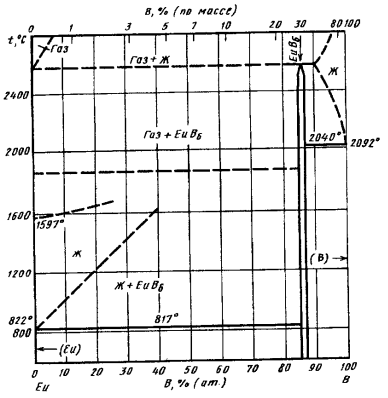


Рис. 245. B—Eu

системе образуется одно соединение EuB_6. При плавлении EuB_6 происходит его разложение, сопровождающееся испарением Eu и обогащением сплава B. Предполагается эвтектический характер плавления смеси EuB_6 и B. B (B) растворяется 0,23 % (по массе) Eu [1]. Незначительные изменения значений температур плавления соединения и эвтектик внесены в работе [2] (рис. 245). Кристаллическая структура борида EuB_6 впервые определена в работах [3, 4]. Она принадлежит к типу CaB_6 (символ Пирсона cP7, пр. гр. $Pm\bar{3}m$) [4]. По данным работы [5] соединение имеет переменный состав $EuB_{6,0-6,7}$, параметр решетки a изменяется при этом от 0,41843 до 0,41780 нм. В работе [6] указываются другие пределы изменения параметра решетки a в области гомогенности: a = 0,41844 нм для состава EuB_6 и a = 0,41849 нм для состава $Eu_{0,79}B_6$.

Литература

1. Савицкий Е.М., Арабей Б.Г., Бакаринова В.И. и др.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. № 4. С. 617—619.
2. Spear K.E.// Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer-Verlag, 1977. P. 439—456.
3. Самсонов Г.В., Дзегановский В.П., Семашко И.А.// Доклады АН СССР. 1958. Т. 119. № 3. С. 506—507.
4. Felten E.J., Binder I., Post B.// J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 3479—3482.
5. Schwetz K., Lipp A.// J. Less-Common Met. 1973. V. 33. N 2. P. 295—303.
6. Paderno Y.B., Lundstrom T.// Acta Chem. Scand. A. 1983. V. 37. N 7. P. 609—612.

Ю.Б. Кузьма

B—Fe. БОР—ЖЕЛЕЗО

Диаграмма состояния системы B—Fe, приведенная на рис. 246, построена с учетом данных работ [1—5]. В системе образуются два соединения FeB и Fe_2B. Соединение FeB плавится конгруэнтно и существует в двух модификациях. Температура полиморфного превращения FeB(BT) ⇄ FeB(HT) составляет ~1135 °C [6, 7]. Соединение Fe_2B образуется по перитектической реакции. Оба соединения имеют узкие области гомогенности ~1 % (ат.) B. Помимо указанных

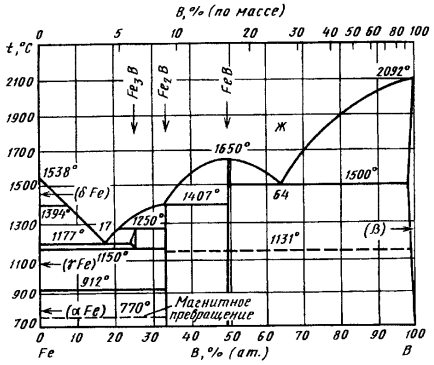


Рис. 246. B—Fe

соединений в работах [Э, 4, 5] сообщается о существовании в системе соединения Fe_3B. Соединение Fe_3B получено закалкой сплава $Fe_{76}B_{24}$ из жидкого состояния при скоростях охлаждения, достаточно высоких, чтобы подавить равновесие (αFe) + Fe_2B, и достаточно низких, чтобы получить материал с кристаллической структурой [5]. Предполагается, что полученная фаза Fe_3B существует в термодинамическом равновесии при высоких температурах. Температурная область существования установлена в пределах 1150—1250 °C. Соединение Fe_3B имеет две стабильные модификации [4, 5]. В табл. 172 приведены температуры образования соединений и нонвариантные реакции в системе B—Fe.

Таблица 172. Реакции в системе B—Fe

Реакция	Температура, °C	Источник
Ж ⇄ FeB	1650 1590	[1] [2]

Реакция	Температура, °C	Источник
Ж + FeB ⇄ Fe_2B	1410 1407 1389	[1] [2] [X]
Ж + Fe_2B ⇄ Fe_3B	1250	[5]
Fe_3B ⇄ (γFe) + Fe_2B	1150	[5]
Ж* ⇄ (γFe) + Fe_3B	1200 1177	[1, 5] [2, 5]
Ж** ⇄ FeB + (B)	1500 1497	[1] [2]

*При концентрации 17 % (ат.) B.
**При концентрации 64 % (ат.) B.

Растворимость B в (αFe) и (γFe) весьма мала. При температурах 500 и 910 °C в (αFe) растворяется не более 0,001 и 0,13 % (ат.) B, соответственно. B (γFe) при температурах 910 и 1150 °C растворяется около 0,008 и 0,025 % (ат.) B, соответственно [8]. Растворимость Fe в (B) ограничивается предельным составом FeB_{49} и составляет около 2 % (ат.) Fe [9]. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 173.

Таблица 173. Кристаллическая структура соединений системы B—Fe

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
FeB(BT)*	—	—	—	—	—	[6, 7]
FeB(HT)	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,5506	0,4061	0,2952	[X]
			0,5502	0,2948	0,4057	[Ш]
Fe_2B	Al_2Cu	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,5109	—	0,4249	[X]
Fe_3B(BT)	Fe_3P	—	0,8655	—	0,4297	[5]
Fe_3B(HT)	$Fe_3P_{0,37}B_{0,63}$	—	0,8648	—	0,4314	[5]

*Структура неизвестна.

В работах [4, 5, 9] сообщается о метастабильных фазах в системе B—Fe. При скорости охлаждения 10^6 °C/c образуется несколько метастабильных фаз: $Fe_{23}B_6$ — фаза с кубической структурой типа $Cr_{23}C_6$ (символ Пирсона *cF*116, пр. гр. $Fm\bar{3}m$), *a* = 1,069 нм; фаза с ромбической структурой (*a* = 0,6726, *b* = 0,4311, *c* = 0,5468 нм);

фаза с тетрагональной объемно-центрированной структурой (a = = 0,862, c = 0,4270 нм) [10]. Об образовании метастабильной фазы Fe_3B со структурой типа FeC указывается в работах [4, 5].

Литература

1. Портной К.И., Левинская М.Х., Ромашов В.М.// Порошковая металлургия. 1969. № 8. С. 66—70.
2. Кубашевская О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ./ Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
3. Ворошин Л.Г., Ляхович Л.С., Панич Г.Г., Протасевич Г.Ф.// Металловедение и термическая обработка металлов. 1970. № 9. С. 14—17.
4. Khan Y., Kneller E., Sostarich M.// Z. Metallkunde. 1981. Bd. 72. N 8. S. 553—557.
5. Khan Y., Kneller E., Sostarich M.// Z. Metallkunde. 1982. Bd. 73. N 10. S. 624—626.
6. Fruchart R.// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1958. V. 247. P. 1464—1466.
7. Tadahito Kanaizuku// J. Solid State Chem. 1982. V. 41. N 2. P. 195—204.
8. Brown A., Garnish J.D., Honeycombe R.W.K.// Met. Sci. 1974. V. 8. N 10. P. 317—324.
9. Callmer B., Lundstrom T.// J. Solid State Chem. 1976. V. 17. N 1—2. P. 165—170.
10. Башев В.Ф., Мирошниченко И.С., Сергеев Г.А.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1981. Т. 17. № 7. С. 1206—1211.

М.А. Тылкина, Н.Р. Бочвар

B—Ga. БОР—ГАЛЛИЙ

В работе [1] указано, что в системе B—Ga образуется соединение BGa_{12} с тетрагональной структурой (a = 1,293, c = 0,484 нм). В последующей работе [2] эти данные не подтверждены; отмечается отсутствие взаимодействия между компонентами и несмешиваемость в жидком состоянии.

Литература

1. Chretien A., Laveant P.// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1961. V. 252. N 1. P. 134—135.
2. Firtz W., Stormont R.W.// J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 3. P. 423—433.

Ю.Б. Кузьма

B—Gd. БОР—ГАДОЛИНИЙ

Диаграмма состояния B—Gd (рис. 247) построена по совокупности литературных данных с учетом химического подобия редкоземельных металлов [1]. В системе образуются пять соединений: GdB_2, Gd_2B_5, GdB_4, GdB_6 и GdB_{66}. Соединения GdB_2 и GdB_4 плавятся конгруэнтно при ~2050 и 2650 °С, соответственно. Остальные соединения образуются по перитектическим реакциям:

Ж + GdB_4 ⇄ Gd_2B_5 при 2100 °С;
Ж + GdB_4 ⇄ GdB_6 при 2510 °С;
Ж + GdB_6 ⇄ GdB_{66} при 2150 °С.

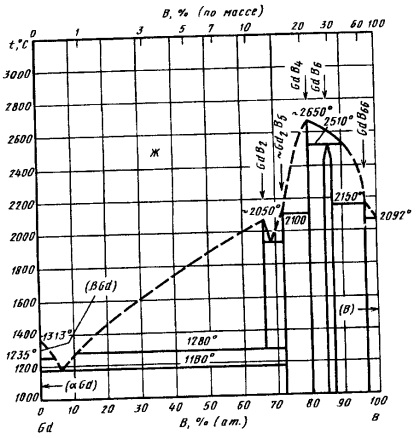


Рис. 247. B—Gd

Соединение GdB_6 имеет область гомогенности, однако пределы ее не определены. Точная формула соединения Gd_2B_5 не установлена. Соединение GdB_2 распадается при температуре 1280 °С по кататектической реакции GdB_2 ⇄ Ж + Gd_2B_5. В системе имеют место три эвтектики. Температура образования одной из них (αGd) + Gd_2B_5 установлена равной 1180 °С, температуры образования двух других GdB_2 + Gd_2B_5 и CdB_{66} + (B) не определены.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 174.

Таблица 174. Кристаллическая структура соединений системы B—Gd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
GdB_2	AlB_2	$hP3$, $P6/mmm$	0,33166	—	0,39379	[V-C]
Gd_2B_5*	—	—	0,7180	0,7196	0,7195	[V-C]
GdB_4	ThB_4	$tP20$, $P4/mbm$	0,7144	—	0,40479	[Э]
GdB_6	CaB_6	$cP7$, $Pm\bar{3}m$	0,41078	—	—	[Э]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
GdB_{66}	YB_{66}	cF2064, $Fm\bar{3}c$	2,3474	—	—	[2]

*Моноклинная сингония, β = 102,16°.

Соединение GdB_x (x~3) с тетрагональной структурой (a = 0,379, c = 0,363 нм), о котором сообщается в работе [Э], по данным работы [3] является тройным соединением GdB_2C_2. При давлении $33 \cdot 10^2$ МПа получено соединение GdB_{12} с кубической структурой типа UB_{12} (символ Пирсона $cP52$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, a = 0,7524 нм) [4].

Литература

1. Spear K.// Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer-Verlag, 1977. P. 439—456.
2. Schwetz K., Ettmayer P., Kieffer R. et al.// J. Less-Common Met. 72. V. 26. N 1. P. 99—104.
3. Smith P.K., Gilles P.W.// J. Inorg Nuclear Chem. 1967. V. 29. N 2. P. 375—378.
4. Cannon J.F., Hall H.T.// Rare Earths in Modern Science and Technology. New York. London. 1978. P. 219—224.

Ю.Б. Кузьма

B—Ge. БОР—ГЕРМАНИЙ

Диаграмма состояния B—Ge построена в работе [1] по результатам дифференциального термического анализа, оптической и электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и обобщена с учетом данных других исследований в работе [2]. В работе [1] использован порошковый B чистотой 99,2 % (по массе) и полупроводниковый Ge, измельченный в стальных ступках. Образцы приготовлены из смеси порошков, прессованных в стальных пресс-формах. Термическая обработка проведена в тиглях из BN: при температуре 900 °C в течение 48 ч в атмосфере He, при температуре 1000—1400 °C в течение 24 ч в He или вакууме, при температурах выше 2075 °C в течение 10—15 мин в He.

Система B—Ge является диаграммой монотектического типа без промежуточных фаз (рис. 248). Температура монотектической реакции находится около 1900—2000 °C, а содержание B в монотектике составляет ~70—90 % (ат.) [1]. В работе [1] предположено, что при температуре, близкой к температуре плавления Ge, протекает эвтектическая реакция. Однако в работе [2] на основании результатов исследований, в которых были измерены коэффициенты распределения, указывается на перитектический характер этой реакции. Раство-

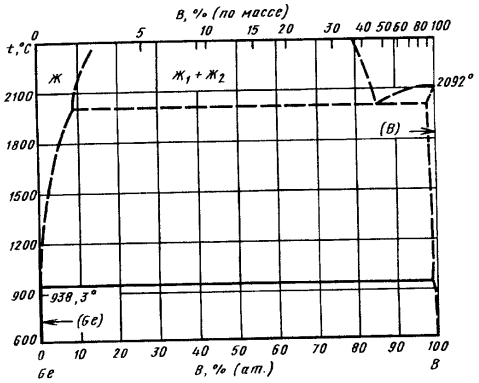


Рис. 248. B—Ge

римость B в (Ge) ничтожно мала. В работе [3] сообщается, что в сплаве, содержащем 90 % (по массе) B, твердый раствор бора имеет структуру типа B (символ Пирсона $hR12$, пр. гр. $R\bar{3}m$, a = = 1,09588(8), c = 2,38622(11) нм).

Литература

1. Bidwell L.R.// J. Less-Common Met. 1970. V. 20. N 1. P. 19—27.
2. Olesinski R.W., Abbaschian G.J.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 5. P. 476—478.
3. Lundstrom T., Tergenius L.-E.// J. Less-Common Met. 1981. V. 82. N 1—2. P. 341—348.

В.П. Полякова

B—H. БОР—ВОДОРОД

Основная информация по системе B—H относится к химическому взаимодействию компонентов [1]. Измерений по растворимости H в жидком B не проводилось. Сравнительно хорошо изучены шесть соединений (боранов): B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11}, B_6H_{10}, $B_{10}H_{14}$. Это жидкие, твердые и газообразные вещества, бесцветные, ядовитые, с резким запахом. При нагреве и охлаждении могут происходить сложные взаимные превращения боранов. Конечным продуктом их разложения является B и H. Наиболее стабилен декаборан, который начинает разлагаться только вблизи температуры плавления. В табл. 175 приведены некоторые данные по свойствам указанных соединений.

Таблица 175. Свойства соединений в системе B—H

Соединение	Состояние	Температура, °C	
		плавления	кипения
B_2H_6	Газ	–165,5	–92,5
B_4H_{10}	"	–120,0	18
B_5H_9	Жидкость	–46,6	48,6
B_5H_{11}	"	–123	63
B_6H_{10}	"	–65,6	0
$B_{10}H_{14}$	Твердое	99,7	213

Соединение $B_{10}H_{14}$ имеет ромбическую решетку (a = 1,445, b = = 2,088, c = 0,568 нм). Соединение B_5H_9 имеет тетрагональную решетку (a = 0,716, c = 0,538 нм).

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.

В.И. Шаповалов

B—Hf. БОР—ГАФНИЙ

Диаграмма состояния B—Hf приведена на рис. 249 по данным работы [1]. В системе существуют два соединения: HfB_2, плавящееся конгруэнтно при ~3370 °C, и HfB, образующееся по перитектической реакции при 2100 °C. Оба соединения имеют небольшие области

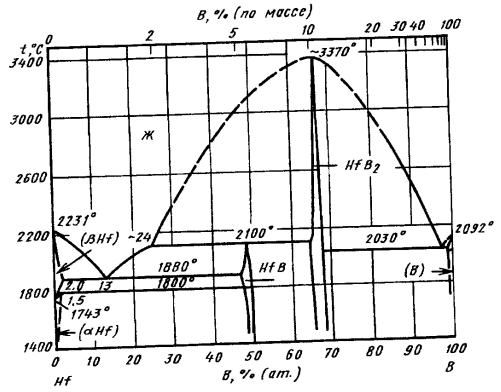


Рис. 249. B—Hf

гомогенности [Э, Ш]. Согласно работе [2] соединение HfB_2 плавится при ~3200 °C, а соединение HfB стабилизируется N и является тройным соединением системы Hf—B—N. В системе B—Hf кристаллизуются две эвтектики:

Ж ⇄ (βHf) + HfB при 1880 °C и 13 % (ат.) B;

Ж ⇄ HfB_2 + (B) при 2030 °C и 99 % (ат.) B.

Твердый раствор (αHf) образуется по перитектоидной реакции при температуре 1800 °C и содержит 1,5 % (ат.) B. Максимальная растворимость B в (βHf) составляет 2 % (ат.) [1].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 176.

Таблица 176. Кристаллическая структура соединений системы B—Hf

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
HfB_2	AlB_2	$hP3$, $P6/mmm$	0,3142 0,3137	– –	0,3477 0,3469	[3] [4]
HfB	FeB	$oP8$, $Pnma$	0,650	0,321	0,482	[3]

Литература

1. Kubaschewski-von Goldbeck O.// Atomic Energy Review. Special Issue N 8 "Hafnium: Physico—Chemical Properties of its Compounds and Alloys". Vienna: International Atomic Energy Agency, 1981. P. 57—118.
2. Портной К.И., Романов В.М., Романович И.В. и др. //Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. № 11. С. 1987—1991.
3. Rudy E., Benesowsky F.// Monatsh. Chem. 1961. Bd. 92. S. 415—441.
4. Падерно Ю.Б., Серебрякова Т.И., Самсонов Г.В.// Цветные металлы. 1959. № 11. С. 48—50.

В.П. Полякова

B—Hg. БОР—РТУТЬ

В работе H. Davy (1809 г.) установлено, что Hg не реагирует с B и не образует с ним сплавов [Э].

Л.Л. Рохлин

B—Ho. БОР—ГОЛЬМИЙ

Диаграмма состояния B—Ho построена по совокупности литературных данных и с учетом родственности редкоземельных металлов (рис. 250) [1]. В системе образуются пять боридов Ho: HoB_2, HoB_4, HoB_6, HoB_{12}, HoB_{66}. Соединение HoB_4 плавится конгруэнтно при ~2500 °C, остальные образуются по перитектическим реакциям:

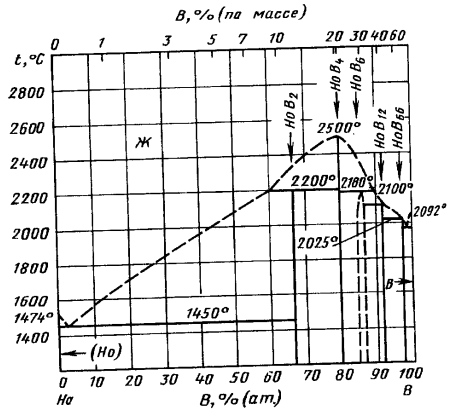


Рис. 250. B—Ho

Ж + HoB_4 ⇄ HoB_2 при ~2200 °C;
Ж + HoB_4 ⇄ HoB_6 при ~2180 °C;
Ж + HoB_6 ⇄ HoB_{12} при ~2100 °C;
Ж + HoB_{12} ⇄ HoB_{66} при ~2025 °C.

Соединение HoB_6 имеет область гомогенности, однако пределы ее не установлены. Взаимная растворимость компонентов в твердых растворах (Ho) и (B) ничтожно мала. Кристаллическая структура боридов Ho приведена в табл. 177.

Таблица 177. Кристаллическая структура соединений системы B—Ho

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
HoB_2	AlB_2	hP3, P6/mmm	0,3281	0,3811	[2]
HoB_4	ThB_4	tP20, P4/mbm	0,7086	0,40079	Э
HoB_6	CaB_6	cP7, Pm3̄m	0,4096	—	[Э]
HoB_{12}	UB_{12}	CP52, Fm3̄m	0,7492	—	[Э]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
HoB_{66}	YB_{66}	cF2064, Fm3̄c	2,3441	—	[3]

Литература

1. Spear K.E.// Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer-Verlag, 1977. P. 439—456.
2. Bauer J., Debuigue J.// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1973. V. 277. P. 851—853.
3. Schwetz K., Ettmayer P., Kieffer R., et al.// J. Less-Common Met. 1972. V. 26. N 1. P. 99—104.

Ю.Б. Кузьма

B—In. БОР—ИНДИЙ

Сплавы B с In приготовлены в работе [1] синтезом из элементов или восстановлением химических соединений. Установлено отсутствие взаимодействия между B и In [1].

Литература

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 375 с.

М.А. Тылкина

B—Ir. БОР—ИРИДИЙ

Диаграмма состояния B—Ir, приведенная на рис. 251, построена по совокупности литературных данных. Оба борида ($IrB_{1,1}$ и $IrB_{1,35}$) плавятся конгруэнтно и образуют эвтектики между собой и с компонентами [1]. Однако на диаграмме не отражено соединение $IrB_{0,9}$, существующее в двух модификациях, о котором сообщено в работе [2]. Растворимость B в (Ir) очень мала [1]. Твердый раствор Ir в (B) имеет состав IrB_{50} и параметры решетки a = 1,09287, c = 2,38274 нм [3]. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 178.

Таблица 178. Кристаллическая структура соединений системы B—Ir

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$IrB_{1,1}$	$ThSi_2$	tI12, $I4_1/adm$	0,2810	—	1,0263	[4]
$IrB_{1,35}$	B_4Ir_3	mC24, C2/m	1,05300—1,05421	0,29038—0,28905	0,61013—0,61003	[5—7]
$IrB_{0,9}$(BT)	WC	hP2, P6̄m2	0,2815	—	0,2823	[2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$IrB_{1,1}$(HT)	BIr	oC16, $Cmc2_1$	0,2771	0,7578	0,7314	[2]

*β = 91,119°—91,143°.

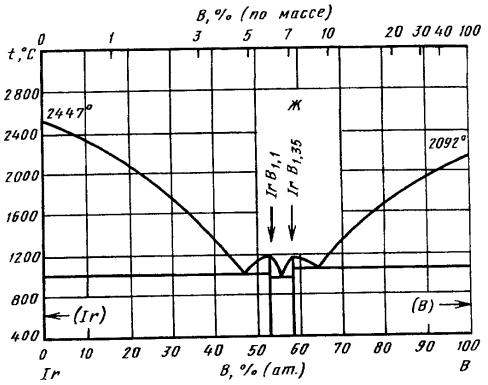


Рис. 251. B—Ir

Литература

1. Spear K.E.// U.S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Publ. 1978. N 496/2. P. 744—762.
2. Rogl P., Nowotny H., Benesovsky F.// Monatsh. Chem. 1971. Bd. 102. N 3. S. 678—686.
3. Crespo A.J., Tergenius L.E., Lundstrom T.// J. Less-Common Met. 1981. V. 77. N 1. P. 147—150.
4. Aronsson B., Stenberg E., Aselius J.// Acta Chem. Scand. 1960. V. 14. N 3. P. 733—741.
5. Aronsson B.// Acta Chem. Scand. 1963. V. 17. N 7. P. 2036—2050.
6. Aronsson B., Stenberg E., Aselius J.// Nature. 1962. V. 195. P. 377—378.
7. Lundstrom T., Tergenius L.-E.// Acta Chem. Scand. 1973. V. 27. N 12. P. 3705—3711.

Ю.Б. Кузьма

B—K. БОР—КАЛИЙ

Диаграмма состояния B—K не изучена. Методом синтеза компонентов в герметических тиглях из Mo в среде Ar после отжига при 1200 °C в течение 6 ч получен гексаборид K [1]. Соединение KB_6 имеет структуру типа CaB_6 (символ Пирсона *cP*7, пр. гр. $Pm\bar{3}m$), параметр решетки a = 0,4232 нм.

Литература

1. Hagenmuller P., Naslain R., Rauchard M., Croc C.// Alkali Metals. 1967. P. 207—221.

Л.Л. Зусман

B—La. БОР—ЛАНТАН

Уточненный вариант диаграммы, приведенный в работе [1] (рис. 252), основан на данных работы [2], в которой диаграмма B—La построена по результатам термического, микроструктурного, рентгеновского анализов и измерения электросопротивления образцов, выплавленных в дуговой печи из материалов чистотой 99,7 % (по массе). В системе образуются два соединения LaB_6 и LaB_4. Соединение LaB_6 плавится конгруэнтно при 2715 °C [1] (в работе [2] указывается температура >2500 °C), а LaB_4 образуется по перитектической реакции Ж + LaB_6 ⇄ LaB_4 при температуре 1800 °C [2]. Соединение LaB_6 имеет область гомогенности, однако разные исследователи

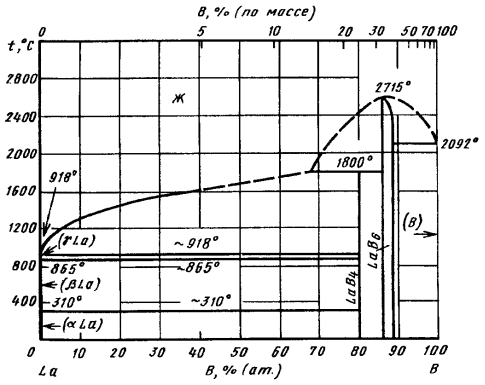


Рис. 252. B—La

приводят различные интервалы существования этой области: LaB_6 (постоянный состав) [3], $LaB_{6,0-7,8}$ [2], $LaB_{6,0-6,5}$ [4], $LaB_{6,0-6,13}$ [5] и $La_{1-x}B_6$ [6]. По совокупности литературных данных в работе [7] сделан вывод, что при температуре до ~1730 °С область гомогенности LaB_6 узкая ($LaB_{6,0-6,13}$), при более высокой температуре она расширяется ($LaB_{6,0-6,5}$). В ряде работ сообщается о других соединениях В с La. Так, в работе [8] говорится о боридной фазе с высоким содержанием металла (~LaB_2), однако эти данные не подтверждены в работах [9, 10]. Не подтверждено также соединение LaB_{3-4} с тетрагональной структурой (a = 0,382, c = 0,396 нм) [Э], вероятно, его образованию способствует С.

В системе кристаллизуются две эвтектики при температурах, близких к температурам плавления La и B. Растворимость La в (B) меньше 0,1 % (ат.) [6]. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 179.

Таблица 179. **Кристаллическая структура соединений системы B—La**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
LaB_4	ThB_4	$tP20$, $P4/mbm$	0,73249	0,41811	[Э, 10]
LaB_6	CaB_6	$cP7$, $Pm\bar{3}m$	0,4153	—	[Э]
			0,41561	—	[2]
			0,41556—0,41571	—	[11]

Литература

1. Spear K.E.// Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer-Verlag, 1977. P. 439—456.
2. Johnson R.W., Daane A.H.// J. Phys. Chem. 1961. V. 65. N 5. P. 900—915.
3. Мамедов Ф.Г., Меерсон Г.А., Журавлев Н.Н. и др.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. № 6. С. 950—956.
4. Журавлев Н.Н., Манелис Р.М., Грамм Н.В. и др.// Порошковая металлургия. 1966. № 2. С. 95—101.
5. McKelvy M.J., Eyring L., Storms E.K.// J. Phys. Chem. 1984. V. 88. N 9. P. 1785—1790.
6. Paderno Yu.B., Lundström T.// Acta Chem. Scand. A. 1983. V. 37. N 7. P. 609—612.
7. Lundström T.// Z. Anorg. All. Chem. 1986. Bd. 540—541. N 9—10. S. 163—168.
8. Марковский Л.Я., Векшина Н.В.// Журнал прикладной химии. 1965. Т. 38. Вып. 9. С. 1945—1949.
9. Чабан Н.Ф., Кузьма Ю.Б.// Доповіді АН УРСР. Сер. А. 1971. № 9. С. 1048—1050.
10. Kato K., Kawada I., Oshima C. et al.// Acta Cristallog. B. 1974. V. 30. N 12. P. 2933—2934.
11. Korsukova M.M., Lundström T., Gurin V.N. et al.// Z. Krist. 1984. Bd. 168. N 1—4. S. 299—306.

Ю.Б. Кузьма

B—Li. БОР—ЛИТИЙ

Диаграмма состояния B—Li не построена. На основании структурных исследований и изучения физических свойств в системе установлен ряд соединений. Сплавы Li с B получают в инертной среде в тиглях из Fe, Nb или Mo в результате длительных выдержек в диапазоне температур от 450 до 1000 °С. Обзор существующих соединений в системе B—Li сделан в работе [1], в которой приводятся сведения о десяти соединениях: B_4Li [1], $B_{10,85\mp0,35}Li$ [2] или $B_{12}Li$ [1], B_4Li_5 [3, 4] или B_6Li_7 [5, 6], BLi_3 [4], $B_{14}Li_3$ [7], B_6Li [8], $B_{19}Li_6$ [7], B_3Li [1, 7], BLi [9] и B_2Li (соединение B_2Li получено только при высоком давлении [1]). Однако кристаллическая структура изучена только трех соединений (табл. 180).

Таблица 180. **Кристаллическая структура соединений системы B—Li**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметр решетки a, нм	Источник
B_4Li*	—	—	0,720	[1]
$B_{10,85}Li$*	—	—	0,718	[2]
B_4Li_5**	—	$hR1$, $R3m$	0,493	[3]

*Кубическая сингония.
** α = 90°.

Литература

1. Okamoto H.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 3. P. 230—232.
2. Secrist D.R.// J. Am. Ceram. Soc. 1967. V. 50. N 3. P. 520—523.
3. Wang F.E.// Metall. Trans. A. 1979. V. 10. N 3. P. 343—348.
4. Mitchell M.A., Sutula R.A.// J. Less-Common Met. 1978. V. 57. N 2. P. 161—175.
5. Dallek S., Ernst D.W., Larrick B.F.// J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. N 5. P. 866—870.
6. De Vries L.E., Jackson L.D., James S.D.// J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. N 6. P. 993—996.
7. Mair G.// The Lithium-Boron System. Dissertation. Univers. Stuttgart. 1984. 99 p.
8. Rupp L.W., Jr., Hodges D.J.// J. Phys. Chem. Solids. 1974. V. 35. P. 617—619.
9. Сорокин В.П., Гаврилов П.И., Леваков Е.В.// Журнал неорганической химии. 1977. Т. 22. № 3. С. 595—597.

Н.Р. Бочвар

B—Lu. БОР—ЛЮТЕЦИЙ

Диаграмма состояния B—Lu (рис. 253) построена по совокупности литературных данных и с учетом химического родства редкоземельных металлов [1]. В системе образуются четыре соединения, из которых LuB_4 плавится конгруэнтно при ~2550 °С, а остальные образуются по перитектическим реакциям:

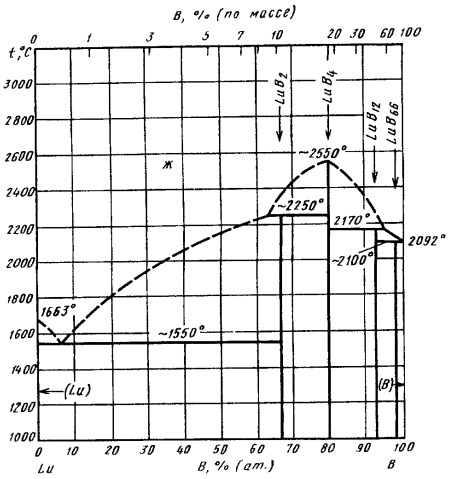


Рис. 253. B—Lu

Ж + LuB_4 ⇄ LuB_2 при ~2250 °C;
Ж + LuB_4 ⇄ LuB_{12} при 2170 °C;
Ж + LuB_{12} ⇄ LuB_{66} при ~2100 °C.

Сведения о соединении LuB_6, обладающим структурой типа CaB_6, [Э], в дальнейшем не подтверждены [1—3]. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 181.

Таблица 181. Кристаллическая структура соединений системы B—Lu

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
LuB_2	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,3246	0,3704	[3]
LuB_4	ThB_4	*tP*20, *P*4/*mbm*	0,7036	0,3974	[4]
LuB_{12}	UB_{12}	*cF*52, $Fm\bar{3}m$	0,7464	—	[Э]
LuB_{66}	YB_{66}	*cF*2064, $Fm\bar{3}c$	2,3412	—	[5]

Литература

1. Spear K.E.// Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer-Verlag, 1977. P. 439—456.
2. Sturgeon G.D., Eick H.A.// Inorg. Chem. 1963. V. 2. N 2. P. 430—431.
3. Przybylska M., Reddoch A.H., Ritter G.J.// J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. N 3. P. 407—411.
4. Fisk Z., Cooper A.S., Schmidt P.H. et al.// Mat. Res. Bull. 1972. V. 7. N 4. P. 285—288.
5. Schwetz K., Ettmayer P., Kieffer R. et al.// J. Less-Common Met. 1972. V. 26. N 1. P. 99—104.

Ю.Б. Кузьма

B—Mg. БОР—МАГНИЙ

Диаграмма состояния B—Mg не построена. В литературе сообщается о нескольких боридах в системе, однако только один (MgB_2) надежно установлен [1—6]. Бориды получены методом порошковой металлургии или разложением наиболее богатой Mg фазы MgB_2 [1], синтезированием из элементов в графитовых пробирках в атмосфере очищенного электролитического H [5, 6], а также восстановлением MgO, используя B или B_4C [7].

Данные о боридах с более высокой концентрацией B, чем в MgB_2, противоречивы. В работе [4] указывается на существование боридов MgB_6 и MgB_{12}, обозначенных как (A) и (C), соответственно, а также фазы (B) промежуточного состава между MgB_6 и MgB_{12}. В работах [5, 6] сообщается о получении соединений MgB_4, MgB_6 и фазы переменного состава MgB_{6-17}. При температуре выше 1300 °C фаза MgB_{6-17} разлагается на две фазы (X и X_1), составы которых не установлены [6]. Соединения MgB_4 и MgB_6 также установлены в работах [1, 7]. На основании рентгеновских исследований [Ш] фазы MgB_4 и MgB_6 соответствуют боридам (A) и (B), о которых сообщается в работе [4], а соединение (C), по-видимому, является смесью фаз (X) и (X_1). В справочнике [Э] сообщается также о соединении Mg_3B_2, однако, как установлено в работах [5, 8], это соединение в системе не образуется.

В работе [4] указаны температуры нонвариантных превращений <1050, 1150, 1200, 1700 °C, при которых, по-видимому, образуются фазы MgB_2, (A), (B) и (C), соответственно.

Соединение MgB_2 имеет структуру типа AlB_2 (символ Пирсона *hP*3, пр. гр. *P*6/*mmm*) с параметрами решетки *a* = 0,30834, *c* = 0,35213 нм [2] или *a* = 0,3083, *c* = 0,3520 нм [3].

Литература

1. Russell V., Hirst R., Kanda F.A., King A.J.// Acta Crystallogr. 1953. V. 6. N 11—12. P. 870.
2. Jones M.E., Marsh R.E.// J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. N 5. P. 1434—1436.
3. Марковский Л.Я., Кондрашев Ю.Д., Капутовская Г.В.// Доклады АН СССР. 1955. Т. 100. № 6. С. 1095—1098.

4. Марковский Л.Я., Кондрашев Ю.Д., Капутовская Г.В.// Журнал органической химии. 1955. Т. 25. № 3. С. 433—434.
5. Duhart P.// Anna. Chim. Paris. 1962. V. 7. N 5—6. P. 339—365.
6. Chretien A., Duhart P.// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1962. V. 254. N 8. P. 1439—1441.
7. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И.// Журнал прикладной химии. 1960. Т. 33. № 3. С. 563—569.
8. Марковский Л.Я., Капутовская Г.В., Кондрашев Ю.Д.// Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. № 8. С. 1710—1714.

Т.В. Добаткина

B—Mn. БОР—МАРГАНЕЦ

Диаграмма состояния B—Mn, построенная в работах [1—5], была уточнена исследованиями [6—9]. Установлен эвтектоидный распад MnB_2 [6—8] и фазовые переходы в богатой Mn части системы [9]. Диаграмма состояния B—Mn, построенная по совокупности литературных данных [10], приведена на рис. 254. В системе установлено образование шести боридов. Бориды Mn_2B, MnB, MnB_2 плавятся конгруэнтно, а Mn_3B_4 образуется по перитектической реакции. Способ образования соединения Mn_4B точно не установлен, предполагается, что оно образуется по перитектоидной реакции. По перитектоидной реакции образуется соединение MnB_4. Реакции, описывающие образование указанных соединений, и другие нонвариантные реакции приведены в табл. 182 [10].

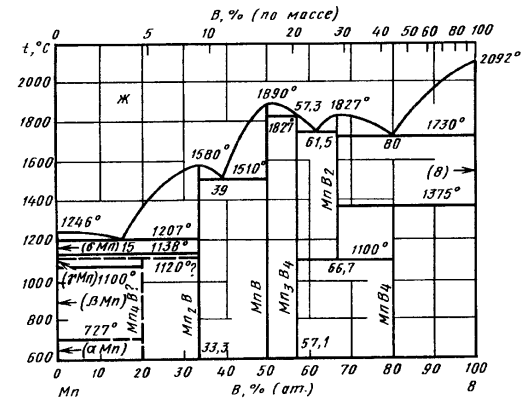


Рис. 254. B—Mn

Таблица 182. Реакции в системе B—Mn

Реакция	Содержание B в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж ⇌ Mn_2B	—;	33,3;		1580
Ж ⇌ MnB	—;	50,0;		1890
Ж ⇌ MnB_2	—;	66,7;		1827
Ж + MnB ⇌ Mn_3B_4	~57,3;	50,0;	57,1	1827
MnB_2 + (B) ⇌ MnB_4	66,7;	100;	80,0	1375
(γMn) + Mn_2B ⇌ Mn_4B?	0;	33,3;	20,0	1120?
Ж ⇌ (δMn) + Mn_2B	15;	0;	33,3	1207
Ж ⇌ Mn_2B + MnB	39;	33,3;	50,0	1510
Ж ⇌ Mn_3B_4 + MnB_2	61,5;	51,7;	66,7	1750
Ж ⇌ MnB_2 + (B)	80;	66,7;	100	1730
MnB_2 ⇌ Mn_3B_4 + MnB_4	66,7;	57,1;	80	1100

В литературе сообщается и о некоторых других фазах в системе. В работе [11] указано, что при содержании 51—55 % (ат.) B и температуре 1000 °C существует фаза со структурой BCr. Данные о тетрагональной структуре MnB_4 (параметры решетки a = 0,5460, c = 0,7010 нм), сообщенные в работе [5], в дальнейшем не подтверждены [8]. Высший борид Mn (состав MnB_{10} или MnB_{12} с гексагональной структурой и параметрами решетки a = 1,099, c = 2,400 нм) [8, 12] в действительности является твердым раствором Mn в (B), его состав MnB_{-23} и параметры решетки a = 1,0988, c = 2,3994 нм [13].

Данные по растворимости компонентов в твердом состоянии приведены в работах [5, 13, 14]. Максимальная растворимость Mn в (B) составляет 4,2 % (ат.) [13]. При растворении B в (αMn) параметр решетки a последнего увеличивается от 0,89128 до 0,89204 нм [14].

Кристаллическая структура и параметры решетки соединений в системе B—Mn приведены в табл. 183.

Таблица 183. Кристаллическая структура соединений системы B—Mn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Mn_4B	Mn_4B	$oF48$, $Fddd$	1,45395	0,72914	0,42082	[15, 16]
Mn_2B	Al_2Cu	$tI12$, $I4/mcm$	0,51484	—	0,42081	[14, 15]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
MnB	FeB	oP8, Pnma	0,55064	0,29770	0,41458	[14, 15]
$Mn_{1-x}B$	CrB	oC8, Cmcm	0,3015	0,7680	0,2955	[11]
Mn_3B_4	Ta_3B_4	oI14, Immm	0,30365	1,28314	0,29616	[14, 15]
MnB_2	AlB_2	hP3, P6/mmm	0,30088	—	0,30359	[14]
MnB_4*	MnB_4	mC10, C2/m	0,5503	0,5367	0,2949	[8]

*β = 122,71°.

Литература

1. Марковский Л.Я., Безрук Е.Т.// Журнал прикладной химии. 1965. Т. 38. Вып. 8. С. 1677—1682.
2. Марковский Л.Я., Безрук Е.Т.// Высокотемпературные неорганические соединения. Киев: АН УССР, 1965. С. 433—436.
3. Марковский Л.Я., Безрук Е.Т.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. № 12. С. 2165—2169.
4. Безрук Е.Т., Марковский Л.Я.// Журнал прикладной химии. 1967. Т. 40. Вып. 4. С. 908—911.
5. Марковский Л.Я., Безрук Е.Т.// Журнал прикладной химии. 1967. Т. 40. Вып. 6. С. 1199—1203.
6. Fruchart R., Michel A.// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1960. V. 251. P. 2953—2955.
7. Телегус В.С., Кузьма Ю.Б.// Порошковая металлургия. 1969. № 2. С. 64—69.
8. Andersson S., Carlsson J.O.// Acta Chem. Scand. 1970. V. 24. N 5. P. 1791—1799.
9. Pradelli G., Gianoglio C.// Metallurgia Italiana. 1974. V. 66. N 5. P. 659—662.
10. Liao P.K., Spear K.E.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 6. P. 543—546.
11. Papesch G., Nowotny H., Benesovsky F.// Monatsh. Chem. 1973. Bd. 104. N 4. S. 933—942.
12. Aleonard S.// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1961. V. 253. N 11. P. 1213—1215.
13. Andersson S., Callmer B.// J. Solid State Chem. 1974. V. 10. N 3. P. 219—231.
14. Cely A., Tergenius L.-E., Lundström T.// J. Less-Common Met. 1978. V. 61. N 1. P. 193—198.
15. Kiessling R.// Acta Chem. Scand. 1950. V. 4. N 1. P. 146—159.
16. Tergenius L.-E.// J. Less-Common Met. 1981. V. 82. N 1—2. P. 335—340.

Ю.Б. Кузьма

B—Mo. БОР—МОЛИБДЕН

Сведения о строении диаграммы состояния B—Mo обобщены в справочниках [X, Э, Ш], и построенная там диаграмма базируется главным образом на данные работ [1, 2]. Результаты поздних работ [3, 4], довольно хорошо согласующиеся между собой, положены в основу диаграммы состояния, построенной в работе [5] и представленной на рис. 255. Наиболее значительные различия в диаграммах состояния, приведенных в работах [3] и [4], относятся к составу борида с наибольшим содержанием B. Согласно данным работы [4] в этой области образуется борид MoB_{12} [92 % (ат.) B], который плавится конгруэнтно. Согласно данным работы [3], а также работ [6, 7] богатое B соединение имеет формулу MoB_4 и образуется по перитектоидной реакции.

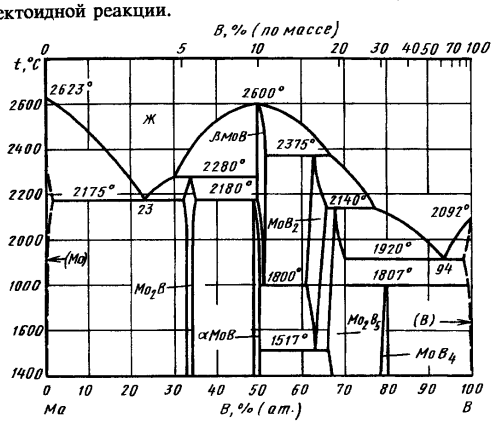


Рис. 255. B—Mo

Согласно данным работы [5] в системе образуются шесть боридов: Mo_2B, Mo_3B_2, MoB, MoB_2, Mo_2B_5 и MoB_4, причем о Mo_3B_2 сообщается только в работах [2, 6]. В исследованиях [3, 4] и ряде других работ, выполненных на чистых материалах, эта фаза не обнаружена. На приведенной диаграмме состояния она не нанесена. Соединение MoB имеет две модификации: высокотемпературную (βMoB) и низкотемпературную (αMoB), причем βMoB плавится конгруэнтно, а αMoB образуется по перитектоидной реакции. Соединения Mo_2B, MoB_2 и

Mo_2B_5 образуются по перитектическим реакциям. Все соединения имеют довольно большие области гомогенности, % (ат.) B: 33,9—34,0 [3] для Mo_2B; 48,5—50,0 [3] или 48,8—51,5 [1, 4] для βMoB; 49,0—52,0 [3] для αMoB; 61,0—66,0 [4] для MoB_2; 62,2—70,0 [1]; 70—77 [4]; 66,7—70 [3] для Mo_2B_5; 79±0,5 [3] для MoB_4. Реакции образования соединений, а также другие нонвариантные реакции, имеющие место в системе B—Mo, приведены в табл. 184.

Таблица 184. Моновариантные и нонвариантные реакции в системе B—Mo

Реакция	Содержание B в фазах, % (ат.)	Температура, °C	Источник
Ж + (βMoB) ⇌ Mo_2B	29; 49; 33,3	2280±12 2270±20	[3] [4]
Ж ⇌ βMoB	—; 50; —	2600±8 ~2550	[3] [4]
(βMoB) + Mo_2B ⇌ (αMoB)	50; 34; 49	2180±30	[3]
Ж + (βMoB) ⇌ MoB_2	67; 51,5; 66,7	2375±15 ~2350	[3] [4]
Ж + MoB_2 ⇌ Mo_2B_5	76; 66; 71,4	2140±15 ~2200	[3] [4]
Mo_2B_5 + (B) ⇌ MoB_4	70; ~99; 80	~1800 1807±50	[3] [8]
Ж ⇌ (Mo) + Mo_2B	23±1; ~1; 33 ~22; —; —	2175±6 2200±15	[3] [4]
Ж ⇌ Mo_2B_5 +(B)	94; 70; ~98	1920±25	[3]
(βMoB) ⇌ (αMoB) + MoB_2	51; 50; 61	1800±80	[3]
MoB_2 ⇌ (αMoB) + Mo_2B_5	63; 50; 66	1517±15	[3]

Растворимость B в (Mo) невелика. Максимальные значения растворимости, приводимые разными исследователями, различаются примерно в 2 раза:

при 2190 °C — 0,97 % (ат.) B [9]; при 2150 °C — 1,75 % (ат.) B [10]; при 2000 °C — 1,06 % (ат.) B [11].

При более низких температурах все исследователи дают более близкие значения: 0,53—0,62 % (ат.) B при 1400—1600 °C и ~0,04 % (ат.) B при 1100—1200 °C [9—11]. Максимальная растворимость Mo в (B) составляет ~1 % (ат.) [12].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 185.

Таблица 185. Кристаллическая структура соединений системы B—Mo

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	b	c	
Mo_2B	Al_2Cu	tI12, I4/mcm	0,5543 0,5547 0,5547	— — —	0,5435 0,4742 0,4740	[13] Со стороны Mo [3] Со стороны B [3]
βMoB	CrB	oC8, Cmcm	0,3151 0,3145	0,8470 0,8472	0,3082 0,3063	[10] Со стороны Mo [3]
αMoB	BMo	tI16, $I4_1/amd$	0,3103 0,3105	— —	1,695 1,697	[10] [13]
MoB_2	AlB_2	hP3, P6/mmm	0,3044 0,3041 0,3038 0,3040	— — — —	0,3062 0,3072 0,3062 0,3972	При концентрации 68 % (ат.) B [3] При концентрации 78 % (ат.) B [3] Со стороны Mo [8] Со стороны B [8]
Mo_2B_5	Mo_2B_5	hR7, $R\bar{3}m$	0,3011 0,3005 0,3012	— — —	2,093 2,100 2,092	[13] Со стороны Mo [3] Со стороны B [3]
MoB_4	WB_4	hP20, $P6_3/mmc$	0,5214 0,52033 0,52026	— — —	0,6358 0,63498 0,63489	[6] Со стороны Mo [7] Со стороны B [7]

В работе [14] дано подробное описание диаграммы B—Mo, приведенное на основе экспериментальных данных и термодинамических расчетов.

Литература

1. Steinitz R., Binder B.D., Moskovitz D.// Trans. AIME. 1952. V. 194. P. 983—987.
2. Gilles P.W., Pollock B.D.// Trans. AIME. 1953. V. 197. P. 1537—1539.
3. Rudy E., Windisch S.// Ternary Phase Equilibria in Transition Metal—Boron—Carbon—Silicon Systems. Part 1. V. 3. Sistems Mo—B and W—B. AFML-TR-65-2. Air Force Materials. Lab. Wright Patterson Air Force Base. Ohio. 1965.
4. Портной К.И., Левинский Ю.В., Ромашов В.М. и др.// Изв. АН СССР. Металлы. 1967. № 4. С. 171—176.

5. Brewer L., Lamoreaux R.H.// Atomic Energy Review. Special Issue N 7. "Molibdenum: Physico—Chemical Properties of its Compounds and Alloys." Vienna: International Atomic Energy Agency, 1980. P. 195—356.
6. Galasso F., Pinto J.// Trans. AIME. 1968. V. 242. P. 754—755.
7. Lundström T., Rosenberg I.// J. Solid State Chem. 1973. V. 6. P. 299—305.
8. Storms E., Mueller B.// J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 318—324.
9. Захаров А.М., Новиков И.И., Полькин В.С.// Изв. вузов. Цветная металлургия. 1971. № 6. С. 126—129.
10. Rudy E., Benesovsky F., Toth L.// Z. Metallkunde. 1963. Bd. 54. N 6. S. 345—353.
11. Шамрай Ф.И., Харитонов В.И.// Металловедение цветных металлов и сплавов: Сб. статей. М.: Наука, 1972. С. 22—27.
12. Seybolt T.U.// Trans. ASM. 1960. V. 52. P. 971—989.
13. Kiessling R.// Acta Chem. Scand. 1947. V. 1. P. 893—916.
14. Spear K.E., Liao P.K.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 4. P. 457—466.

К.Б. Поварова

B—N. БОР—АЗОТ

В системе B—N достоверно установлено соединение BN, температура плавления которого составляет 3000 °С (под давлением N) [1]. В зависимости от давления N борид BN обладает структурой типа графита (символ Пирсона *hP*4, пр. гр. $P6_3/mmc$), параметры решетки a = 0,25039, c = 0,66612 нм [2] и структурой типа сфалерита (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $F4\bar{3}m$), параметр решетки a = = 0,3615 нм [3]. В некоторых работах сообщается о нитриде B с неупорядоченной гексагональной структурой [4] и фазе $N_2B_2B_{48}$, обладающей структурой тетрагональной модификации B (параметры решетки a = 0,877, c = 0,507 нм) [5, 6].

Литература

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 375 с.
2. Wentorf R.H.// J. Chem. Phys. 1957. V. 26. N 5. P. 956—958.
3. Pease R.S.// Acta Crystallogr. 1952. V. 5. N 2. P. 356—361.
4. Никитина Т.П., Фельдгун Л.Н., Футергендлер С.И.// Кристаллография. 1970. Т. 15. № 3. С. 592—593.
5. Ploog K., Amberger E.// J. Less-Common Met. 1971. V. 23. N 1. P. 33—42.
6. Will G., Kossobutzki K.N.// J. Less-Common Met. 1976. V. 47. N 1. P. 33—38.

Ю.Б. Кузьма

B—Na. БОР—НАТРИЙ

Диаграмма состояния B—Na не построена. Сплавы B с Na были получены в инертной среде в молибденовых тиглях после длительных отжигов при 1000 °С [1, 2]. Синтезирован гексаборид Na, который устойчив при нагреве в вакууме до 800 °С. Соединение NaB_6 имеет сложную кристаллическую структуру, отличную от кубической структуры, характерной для других гексаборидов. При температуре 800 °С NaB_6 диссоциирует, образуя новое соединение состава NaB_{16}.

Литература

1. Hagenmuller P., Naslain R.// Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1963. V. 253. P. 1294—1296.
2. Hagenmuller P., Naslain R.// System of Alkali and Alkalaine Earth Metals. Proc. Int. Symp. on Alkali Metals. London: Chem. Special Publ., 1967. N 22. P. 207—221.

Л.Л. Зусман

B—Nb. БОР—НИОБИЙ

Основные сведения по этой системе обобщены в справочниках [Э, Ш]. Диаграмма состояния B—Nb, приведенная на рис. 256, основана на данных работы [1] в области составов от 0 до ~20 % (ат.) B и данных работы [2] в области составов от ~20 до 100 % (ат.) B.

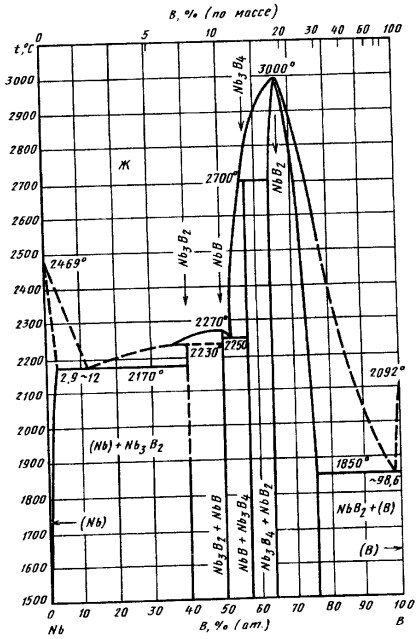


Рис. 256. B—Nb

Сплавы для исследования получали из порошка гидрида Nb и B чистотой 86 % (по массе) [2]. В работе [1] исходными материалами служили Nb электронно-лучевой плавки и B чистотой >99 % (по массе). Диаграмма характеризуется наличием четырех соединений, из которых Nb_3B_2 и Nb_3B_4 образуются по перитектическим реакциям, а NbB и NbB_2 плавятся конгруэнтно. Соединение NbB_2 имеет область гомогенности в интервале составов от ~64 до ~76 % (ат.) B. Согласно измерениям упругости паров (метод Кнудсена) содержание B в твердом растворе NbB_2 со стороны B составляет 67,5 % (ат.) [Ш]. Реакции образования соединений и другие нонвариантные реакции в системе B—Nb приведены в табл. 186.

Таблица 186. Моновариантные и нонвариантные реакции в системе B—Nb

Реакция	Температура, °C	Примечание
Ж ⇄ NbB	~2270	[2]
Ж ⇄ NbB_2	3000	[2]
Ж + NbB ⇄ Nb_3B_2	~2230 ~1800	[1] [2]
Ж + NbB_2 ⇄ Nb_3B_4	2700	[2]
Ж ⇄ (Nb) + Nb_3B_2	2170	При концентрации ~12,2 % (ат.) B [1]
	~1600	При концентрации 15 % (ат.) B [2]
Ж ⇄ NbB + Nb_3B_4	2250	[2]
Ж ⇄ NbB_2 + (B)	1850	При концентрации ~98,6 % (ат.) B [2]

Расхождение данных по температуре эвтектики (Nb) + Nb_3B_2 в работах [1, 2] связано с чистотой исходных материалов. В работе [2] исследования выполнены на более загрязненных O (NbO) и C (Nb_2C) сплавах. По этой же причине температура образования соединения Nb_3B_2 в работе [2] занижена.

Максимальная растворимость B в (Nb) при эвтектической температуре составляет около 2,9 % (ат.) и уменьшается с понижением температуры до 2,19 % (ат.) при 1950 °C, 1,28 % (ат.) при 1600 °C и 0,43 % (ат.) при 1200 °C [1]. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 187.

Таблица 187. Кристаллическая структура соединений системы B—Nb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
Nb_3B_2	U_3Si_2	*tP*10, *I*4/*mcm*	0,6185	—	0,3280	[2]
			0,6192	—	0,3289	[4]
NbB	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,3297	0,8717	0,3166	[2]
			0,3295	0,8717	0,3164	[4]
Nb_3B_4	Ta_3B_4	*oI*14, *Imm*m	0,3305	1,407	0,3138	[2]
NbB_2	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,3112	—	0,3264	При концентрации 65,5 % (ат.) B [4]
			0,3093	—	0,3306	При концентрации 70,2 % (ат.) B [4]
			0,3107	—	0,3282	При концентрации 66,6 % (ат.) B [5]

Литература

1. Пшокин В.П., Захаров А.М., Новиков И.И.// Изв. вузов. Цветная металлургия. 1971. № 1. С. 111—114.
2. Nowotny H., Benesovsky F., Kieffer F.// Z. Metallkunde. 1959. Bd. 50. N 7. S. 417—423.
3. Seybolt A.U.// Trans. ASM. 1960. V. 52. P. 971—989.
4. Rudy F., Benesovsky F., Toth L.// Z. Metallkunde. 1963. Bd. 54. S. 345—353.
5. Bernstein H.// Met. Soc. AIME. Inst. Met. Div. Spec. Rept. Sec. N 13. 1964. P. 609—629.

Е.Н. Шефтель

B—Nd. БОР—НЕОДИМ

Диаграмма состояния B—Nd построена по совокупности литературных данных и с учетом химического родства редкоземельных металлов (рис. 257) [1]. В системе образуются четыре борида. Соединение NdB_6 плавится конгруэнтно при 2610 °C и имеет область гомогенности, пределы концентрации которой не установлены. Все остальные бориды образуются по перитектическим реакциям:

Ж + NdB_4 ⇄ Nd_2B_5 при ~2000 °C;
Ж + NdB_6 ⇄ NdB_4 при ~2350 °C;
Ж + NdB_6 ⇄ NdB_{66} при 2150 °C.

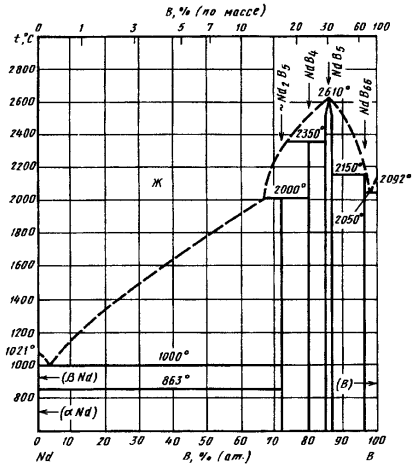


Рис. 257. B—Nd

В системе кристаллизуются две эвтектики при температурах ~1000 °C [(βNd) + Nd_2B_5] и ~2050 °C [NdB_{66} + (B)]. Взаимная растворимость компонентов друг в друге практически отсутствует. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 188 [1].

Таблица 188. **Кристаллическая структура соединений системы B—Nd**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Nd_2B_5*	—	—	—	—	[1]
NdB_{66}	YB_{66}	*cF*2064, $Fm\bar{3}c$	—	—	[1]
NdB_4	ThB_4	*tP*20, *P*4/*mbm*	0,7219	0,4102	[1]
NdB_6	CaB_6	*cP*7, $Pm\bar{3}m$	0,41260	—	[Э]

*Структура не определена.

Литература

1. Spear K.E.// Boron and Refractory Boriedes. Berlin: Springer-Verlag, 1977. P. 439—456.

Ю.Б. Кузьма

B—Ni. БОР—НИКЕЛЬ

Диаграмма состояния B—Ni (рис. 258) построена по результатам термического, микроструктурного и рентгеновского анализов с использованием исходных материалов B и Ni чистотой 99,4 и 99,8 % (по массе), соответственно [1]. B и Ni неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии. При кристаллизации образуется сложная система с пятью промежуточными фазами. Бориды Ni_3B,

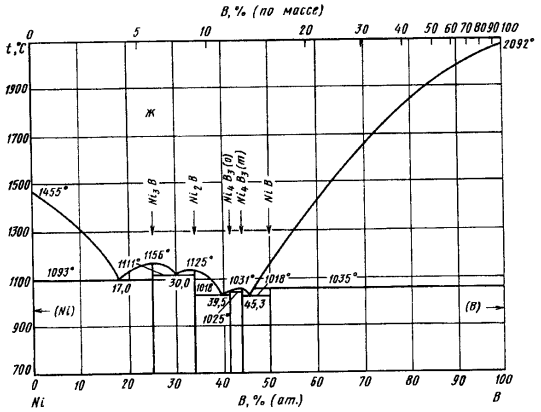


Рис. 258. B—Ni

Ni_2B, Ni_4B_3 (*m*) [43,6 % (ат.) B] плавятся конгруэнтно при температурах 1156, 1125 и 1031 °C, соответственно. Бориды Ni_4B_3(*o*) [41,48 % (ат.) B] и NiB образуются по перитектическим реакциям при температурах 1025 и 1035 °C, соответственно. В системе наблюдаются четыре эвтектических равновесия (табл. 189).

Таблица 189. Нонвариантные эвтектические реакции в системе B—Ni

Реакция	Содержание B в жидкой фазе, % (ат.)	Температура, °C
Ж ⇌ (Ni) + Ni_3B	18	1093
Ж ⇌ Ni_3B + Ni_2B	30	1111
Ж ⇌ Ni_2B + $Ni_4B_3(o)$	39,5	1018
Ж ⇌ $Ni_4B_3(m)$ + NiB	45,3	1018

В справочнике [Э] сообщается, что растворимость B в (Ni) не превышает 0,15 % (ат.). По данным работы [1] максимальная растворимость B в (Ni) при эвтектической температуре составляет 0,3 % (ат.). Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 190.

Таблица 190. Кристаллическая структура соединений системы B—Ni

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ni_3B	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,4389 0,4382	0,5211 0,5212	0,6619 0,6607	[Э] [2]
Ni_2B	Al_2Cu	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,4490 0,4970	— —	0,4245 0,4235	[Э] [2]
$Ni_4B_3(o)$*	—	—, *Pnma*	1,1953	0,2981	0,6569	[Э]
$Ni_4B_3(m)$**	—	—, *C*2/*c*	0,6430	0,4882	0,7818	[Э]
NiB	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,2925	0,7396	0,2966	[X]

*Ромбическая сингония.
**Моноклинная сингония, β = 103,3.

Литература

1. Schobel J.D., Stradelmaier H.H.// Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 12. S. 856—859.
2. Zudscheider E., Knotek O., Rumann H.// Monatsch. Chem. 1974. Bd. 105. N 1. S. 80—90.

В.П. Полякова

B—O. БОР—КИСЛОРОД

Диаграмма состояния системы B—O не изучена, установлено только образование ряда оксидов [Э, Ш]. Наиболее изучен низший оксид $B_{13}O_3$ и соединение B_2O_3. В работе [1] построена P—T-диаграмма при давлениях до 80×10^2 МПа и температурах 273—1473 K. При высоких давлениях и температурах установлено существование двух модификаций оксида B_2O_3: αB_2O_3 и βB_2O_3. В табл. 191 приведена кристаллическая структура изученных соединений.

Таблица 191. Кристаллическая структура соединений системы B—O

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$B_{13}O_3$	B_4C	*hR*29, $R\bar{3}m$	0,5395	—	1,2342	[2]
B_2O_3	B_2O_3	*hP*15, $P3_1$	0,4334	—	0,8334	[3]
			0,433	—	0,839	[4]
			0,4336	—	0,8340	[1]
αB_2O_3	B_2O_3	*oC*20, $Cmc2_1$	0,4613*	0,7803*	0,4129*	[5]
βB_2O_3	—	—	0,452**	0,414**	0,464**	[Ш]

*При давлении 6,5 ГПа и температуре 1100 °C.
**Моноклинная сингония, β = 120,42°; параметры получены при высоком давлении.

Литература

1. Gurr G.E., Montgomery P.W., Knutson C.D., Gorres B.T.// Acta Cryctallogr. B. 1970. V. 26. N 5. P. 906—914.
2. Rizzo H.F., Simmons W.C., Bielstein H.O.// J. Electrochem. Soc. 1962. V. 109. P. 1079—1082.
3. Berger S.V.// Acta Chem. Scand. 1953. V. 7. P. 611—612.
4. Strong S.L., Kaplow R.// Acta Crystallogr. B. 1968. V. 24. N 6. P. 1032—1036.
5. Prewitt C.T., Shannon R.D.// Acta Cryctallogr. B. 1968. V. 24. N 5. P. 869—874.

Ю.Б. Кузьма

B—Os. БОР—ОСМИЙ

Диаграмма состояния B—Os по совокупности литературных данных приведена в работе [1] (рис. 259). Установлено образование трех боридов: $OsB_{1,2}$, Os_2B_3, OsB_2. Бориды $OsB_{1,2}$ и OsB_2 плавятся конгруэнтно, соединение Os_2B_3 образуется по перитектической реакции. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 192.

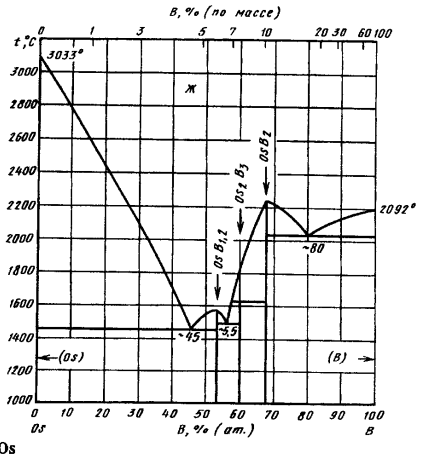


Рис. 259. B—Os

Таблица 192. Кристаллическая структура соединений системы B—Os

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$OsB_{1,2}$	WC	hP6, $P\bar{6}m2$	0,28761	—	0,28709	[2]
Os_2B_3	Ru_2B_3	hP10, $P6_3/mmc$	0,291	—	1,291	[2, 3]
OsB_2	RuB_2	oP6, Pmmn	0,46832	0,28717	0,40761	[4, 5]

Литература

1. Spear K.E.// U.S. Dep. Comnur. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. 1978. N 496/2. P. 744—762.
2. Kempter C.P., Fries R.G.// J. Chem. Phys. 1961. V. 34. N 6. P. 1994—1995.
3. Lundström T.// Arkiv Kemi. Mineral. Geol. 1969. Bd. 31. S. 227—266.
4. Roof R.B., Kempter C.P.// J. Chem. Phys. 1962. V. 37. N 7. P. 1473—1476.
5. Aronsson B.// Acta Chem. Scand. 1963. V. 17. N 10. P. 2040—2050.

Ю.Б. Кузьма

B—P. БОР—ФОСФОР

Диаграмма состояния B—P не построена. В литературе указывается на образование трех фосфидов: PB, PB_6 и PB_{14}. В работе [P] сообщается, что монофосфид (PB) претерпевает полиморфное превращение при температуре 825 °C и существует в двух модификациях: высокотемпературной (BT) и низкотемпературной (HT). В работе [Ш] отмечается, что PB диссоциирует с образованием P_2B_{13} и PB_6, которые существуют в одном интервале концентраций. Это может быть связано с наличием области гомогенности, в пределах которой происходит замещение P на B. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 193.

Таблица 193. Кристаллическая структура соединений системы B—P

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
PB(BT)	SZn	hP4, $P6_3mc$	0,3562	—	0,5900	[P]
PB(HT)	SZn	cF8, $F\bar{4}3m$	0,4538	—	—	[P]
PB_6	PB_6	hR14, $R\bar{3}m$	0,5984	—	1,1850	[Э]
PB_{14}^{*}	—	—, $B2/m$	0,844	0,526	0,596	[1]

*Моноклинная сингония.

Литература

1. Amberger E., Raub P.// J. Cryst. Growth. 1972. V. 16. N 3. P. 259—264.

Ю.Б. Кузьма

B—Pb. БОР—СВИНЕЦ

B не взаимодействует с Pb [Э, Ш]. На несмешиваемость компонентов в жидком и твердом состояниях указывается в работе [1].

Литература

1. Firtz W., Stormont R.W.// J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 6. P. 423—433.

Ю.Б. Кузьма

B—Pd. БОР—ПАЛЛАДИЙ

Диаграмма состояния B—Pd изучена многими авторами, однако данные, касающиеся строения этой системы, противоречивы. Согласно варианту диаграммы, приведенному в справочнике [Э], в сплавах до 50 % (ат.) B образуются три соединения: Pd_3B, Pd_5B_3, Pd_3B_2. При этом последнее образуется по перитектической реакции при температуре ~1020 °C, а характер образования двух других не установлен. В работе [1] диаграмма построена по совокупности литературных данных. Согласно этой версии соединение Pd_3B плавится конгруэнтно при ~1300 °C, а соединение Pd_5B_2 образуется по перитектической реакции (Ж + Pd_3B ⇌ Pd_5B_3) при ~1100 °C. Соединение Pd_3B_2 не обнаружено. Отмечено образование двух эвтектик: [Pd_3B + (Pd)] при температуре ~1200 °C и содержании ~18 % (ат.) B и [(B) + Pd_5B_2] при ~1000 °C и ~38 % (ат.) B.

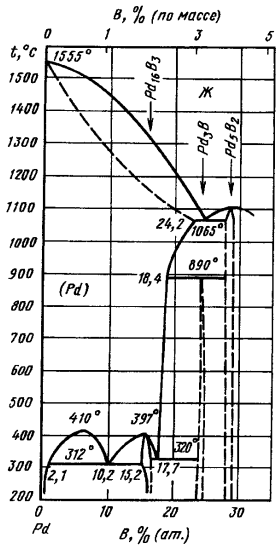


Рис. 260. B—Pd

На рис. 260 приведена богатая Pd часть диаграммы состояния B—Pd по работе [2]. Система исследована методами дифференциального термического и рентгеновского анализов, а также измерением электросопротивления в интервале температур 280—1450 °C. При концентрациях от 0 до 30 % (ат.) B существуют три соединения: $Pd_{16}B_3$, Pd_3B и Pd_5B_2 и широкая область твердого раствора (Pd). В системе, по-видимому, возможно существование еще двух соединений (PdB_2 и Pd_3B_2), которые указаны в работах [Э, 3], но характер их образования не установлен. Соединение Pd_5B_2 плавится конгруэнтно, его область гомогенности не определена. Соединения Pd_3B и $Pd_{16}B_3$ образуются в твердом состоянии: Pd_3B по перитектоидной реакции, а $Pd_{16}B_3$ конгруэнтно из (Pd). В системе согласно рис. 260 имеют место эвтектическое, эвтектоидное и монотектоидное равновесия. Реакции образования соединений и другие превращения в системе приведены в табл. 194 [2].

Таблица 194. Моновариантные и нонвариантные реакции в системе B—Pd

Реакция	Содержание B в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж ⇌ Pd_5B_2	—;	28,6;	—	1100
Pd_5B_2 + (Pd) ⇌ Pd_3B	28,6;	18,5;	28,6	890
(Pd) ⇌ $Pd_{16}B_3$	—;	15,8;	—	397
Ж ⇌ (Pd) + Pd_5B_2	~25,0;	24,2;	~28	1065
(Pd) ⇌ $Pd_{16}B_3$ + Pd_3B	17,7;	16,6;	~25	320
(Pd) ⇌ $(Pd)_1$ + $Pd_{16}B_3$	10,2;	2,1;	15,2	312

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 195.

Таблица 195. Кристаллическая структура соединений системы B—Pd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$Pd_{16}B_3$*1	—	—	0,8010	—	—	[2]
Pd_3B	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,5463	0,7567	0,4852	[Э]
Pd_5B_2*2	C_2Mn_5	*mC*28, *C*2/*c*	1,2787	0,4955	0,5472	[Э]
PdB_2*3	Анти-$CaCl_2$	—, *Pnnm*	0,46918	0,51271	0,31096	[3]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Pd_3B_2 *4	—	—	0,649	—	0,343	[X]

*1 Кубическая сингония.
*2 β = 97,2°.
*3 Ромбическая сингония.
*4 Гексагональная сингония.

В работе [4] приведены параметры решетки твердого раствора (Pd) при температуре 1150 °С: a = 1,09311, c = 2,38212 нм.

Литература

1. Spear K.E.// U.S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. 1978. N 496/2. P. 744—762.
2. Algasmi R.A., Brodowsky H., Schaller H.-J.// Z. Metallkunde. 1982. Bd. 73. N 5. S. 331—334.
3. Hassler E., Lundström T., Tergenius L.-E.// J. Less-Common Met. 1979. V. 67. N 2. P. 567—572.
4. Crespo A.J., Tergenius L.-E., Lundström T.// J. Less-Common Met. 1981. V. 77. N 1. P. 147—150.

Ю.Б. Кузьма

B—Pm. БОР—ПРОМЕТИЙ

Гипотетическая диаграмма состояния системы B—Pm построена с учетом химической родственности редкоземельных металлов (рис. 261) [1]. На диаграмме отображены четыре предполагаемых соединения, из них соединение PmB_6 плавится конгруэнтно

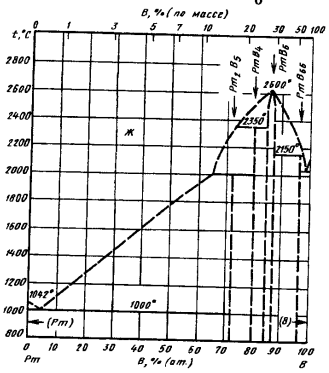


Рис. 261. B—Pm

при 2600 °С, а остальные образуются по перитектическим реакциям:

Ж + PmB_4 ⇄ Pm_5B_2, температура образования не приведена;
Ж + PmB_6 ⇄ PmB_4 при 2350 °С;
Ж + PmB_6 ⇄ PmB_{66} при 2150 °С.

В системе кристаллизуются две эвтектики. Соединение PmB_6 имеет структуру типа CaB_6 (символ Пирсона $cP7$, пр. гр. $Pm\bar{3}m$, a = 0,413 нм) [V—C].

Литература

1. Spear K.E.// Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer-Verlag, 1977. P. 439—456.

Ю.Б. Кузьма

B—Pr. БОР—ПРАЗЕОДИМ

Диаграмма состояния B—Pr построена по совокупности литературных данных и с учетом химического родства редкоземельных металлов (рис. 262) [1]. В системе образуются три соединения: PrB_x, PrB_4 и PrB_6. Соединение PrB_6 плавится конгруэнтно при 2610 °С и имеет область гомогенности, пределы концентраций которой не установлены. Бориды PrB_x и PrB_4 образуются по перитектическим реакциям:

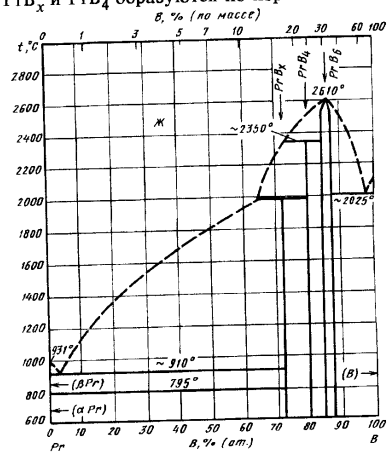


Рис. 262. B—Pr

Ж + PrB_4 ⇄ PrB_x при ~2000 °С;
Ж + PrB_6 ⇄ PrB_4 при ~2350 °С.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 196. Структура PrB_x точно не установлена: либо кубическая структура с a = 0,381 нм, либо тетрагональная структура, как у других аналогичных соединений [Э].

Таблица 196. Кристаллическая структура соединений системы B—Pr [Э]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	c
PrB_4	ThB_4	$tP20$, $P4/mbm$	0,7242	0,4119
PrB_6	CaB_6	$cP7$, $Pm3m$	0,4129	—

Литература

1. Spear K.E.// Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer-Verlag, 1977. P. 439—456.

Ю.Б. Кузьма

B—Pt. БОР—ПЛАТИНА

Наиболее достоверный вариант диаграммы B—Pt приведен в работе [1], авторами которой обнаружено существование трех соединений. Сплавы были приготовлены непосредственным сплавлением компонентов в атмосфере Ar чистотой 99,999 % (по массе) и B чистотой

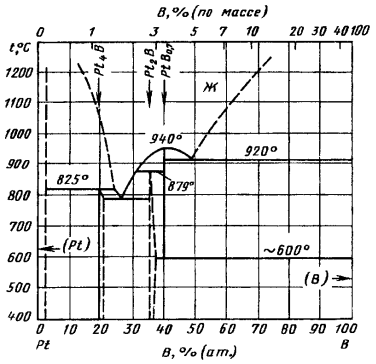


Рис. 263. B—Pt

99,9999 % (по массе). Исследование в [1] выполнено методами дифференциального термического, металлографического и рентгеновского анализов. Построенная в работе [1] диаграмма состояния B—Pt представлена на рис. 263. Составы боридов на диаграмме приведены согласно работам [2, 3], в которых была установлена кристаллическая структура этих соединений. Соединение $PtB_{0,7}$ плавится конгруэнтно при 940 °С и существует в ограниченной температурной области. При температуре ~600 °С борид $PtB_{0,7}$ эвтектоидно распадается на Pt_2B и (Pt). Два других борида Pt_2B и Pt_4B образуются по перитектическим реакциям при температурах 879 и 825 °С, соответственно [1]. В системе кристаллизуются две эвтектики при температурах 920 и ~800 °С. Кристаллическая структура боридов приведена в табл. 197.

Таблица 197. Кристаллическая структура соединений системы B—Pt

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$PtB_{0,7}$	Анти-NiAs	$hP4$, $P6_3/mmc$	0,3358	0,4058	[3]
Pt_2B	Анти-$MoSi_2$	$tI6$, $I4/mmm$	0,27936	1,0486	[2]
$Pt_{\sim 4}B$*	Pt_4B	—	0,75669(5)	—	[2]

*Кубическая сингония.

Твердый раствор Pt в (B) при температуре 925 °С имеет параметры решетки a = 1,09278, c = 2,38190 нм [4].

Литература

1. Wald F., Rozenberg A.J.// Trans. AIME. 1965. V. 233. N 7. P. 796—799.
2. Hassler E., Lundström, T., Tergenius L.-E.// J. Less-Common. Met. 1979. V. 67. N 2. P. 567—572.
3. Aronsson B., Stenberg E., Aselius J.// Acta Chem. Scand. 1960. V. 14. N 3. P. 733—741.
4. Crespo A.J., Tergenius L.-E., Lundström T.// J. Less-Common Met. 1981. V. 77. N 1. P. 147—150.

В.П. Полякова

B—Pu. БОР—ПЛУТОНИЙ

Гипотетическая диаграмма состояния B—Pu приведена на рис. 264 [M]. В системе установлено образование пяти промежуточных фаз: PuB_2, PuB_4, PuB_6, PuB_{12} и PuB_{66}. При этом соединения PuB_4 и PuB_{66} плавятся конгруэнтно, а остальные соединения образуются по пери-

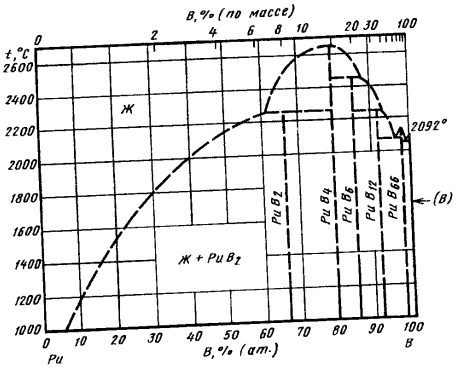


Рис. 264. B—Pu

тектическим реакциям. В работе [Ш] даны сведения о бориде с формулой PuB, указано на инконгруэнтный характер плавления соединения PuB_4 и на образование соединения PuB_2 в результате превращения в твердом состоянии. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 198.

Таблица 198. Кристаллическая структура соединений системы B—Pu

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
PuB	NaCl	cF8, $Fm\bar{3}m$	0,492	—	[Э]
PuB_2	AlB_2	hP3, $P6/mmm$	0,318	0,390	[Э]
PuB_4	ThB_4	tP20, $P4/mbm$	0,710	0,4014	[Э]
PuB_6	CaB_6	cP7, $Pm\bar{3}m$	0,4115—0,4140	—	[Э]
PuB_{12}	UB_{12}	cF52, $Fm\bar{3}m$	0,4112 0,74843	— —	[Ш] [V-C]
PuB_{66}	YB_{66}	cF2064, $Fm\bar{3}c$	2,343(6)	—	[1]

Литература

1. Schwetz K., Ettmayer P., Kieffer P. et al.// J. Less-Common Met. 1972. V. 26. N 1. P. 99—104.

В.П. Полякова

B—Re. БОР—РЕНИЙ

Диаграмма состояния B—Re приведена на рис. 265 [1].

Сплавы получали дуговой плавкой в Ar из предварительно спрессованных брикетов исходных порошков металлов в требуемых соотношениях. Исследование было проведено методами рентгеновского и микроструктурного анализов, определением температуры плавления сплавов и микротвердости фаз. Чистота исходных металлов составляет 99,9 % (по массе) [1].

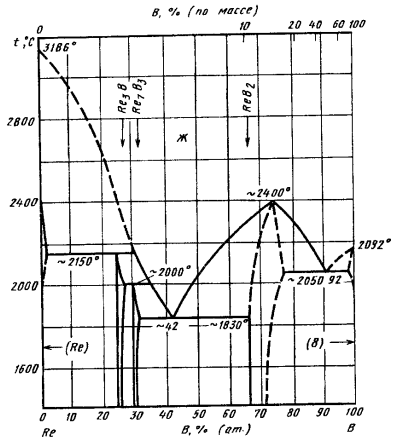


Рис. 265. B—Re

В системе образуются три борида Re_3B, Re_7B_3 и ReB_2, ранее установленных в [2, 3]. Соединения Re_3B и Re_7B_3 с узкими областями гомогенности образуются по перитектическим реакциям при температурах ~2150 и ~2000 °C, соответственно. Соединение ReB_2, плавящееся с открытым максимумом при ~2400 °C, имеет широкую область гомогенности, простирающуюся от 67 до 75 % (ат.) B. В системе образуются две эвтектики (табл. 199).

Таблица 199. **Эвтектические реакции в системе**

Реакция	Содержание B в жидкой фазе, % (ат.)	Температура, °C
Ж ⇄ Re_7B_3 + ReB_2	~42	1830
Ж ⇄ ReB_2 + (B)	~92	2050

Растворимость Re в B составляет <1 % (ат.).

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 200.

Таблица 200. **Кристаллическая структура соединений системы B—Re**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Re_3B*	—	—, *Cmcm*	0,2890	0,9313	0,7258	[2]
Re_7B_3	Th_7Fe_3	*hP*20, $P6_3mc$	0,7504	—	0,4722	[Э]
ReB_2**	—	—, *P*6/*mmc*	0,2900	—	0,7480	[Ш]

*Ромбическая сингония.
**Гексагональная сингония.

Литература

1. **Портной К.И., Ромашов В.М.**// Порошковая металлургия. 1968. № 2. С. 41—44.
2. **Aronsson B., Stenberg E., Aselins J.**// Acta Chem. Scand. 1960. V. 14. P. 733—741, 1001—1005.
3. **Placa S., Post B.**// Acta Crystallogr. 1962. V. 15. N 2. P. 97.

М.А. Тылкина

B—Rh. БОР—РОДИЙ

Диаграмма состояния B—Rh (рис. 266) построена по совокупности литературных данных [1], однако на ней не отображено соединение Rh_5B_4 [2]. Соединение $RhB_{1,1}$ плавится конгруэнтно при 1260 °C, соединение Rh_7B_3 образуется по перитектической реакции (Ж + Rh) ⇄ ⇄ Rh_7B_3 [1], однако в последнее время считают, что оно плавится конгруэнтно [M]. Существование соединения RhB_2 с ромбической структурой типа $PbCl_2$ [3] не подтверждено в работе [4].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 201.

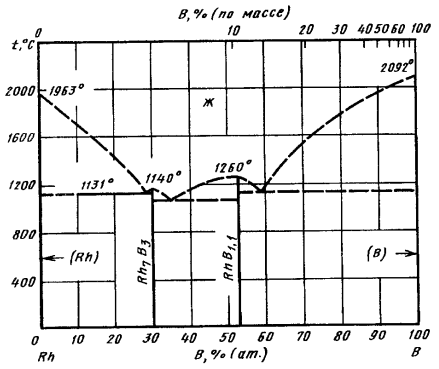


Рис. 266. B—Rh

Таблица 201. **Кристаллическая структура соединений системы B—Rh**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Rh_2B	$PbCl_2$	—	0,542	0,398	0,744	[3]
Rh_7B_3	Th_7Fe_3	*hP*20, $P6_3mc$	0,7471	—	0,4777	[6]
$RhB_{1,1}$	AsNi	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,3309	—	0,4224	[5]
Rh_5B_4	Rh_5B_4	$P6_3/mmc$	0,33058	—	2,0394	[2]
(B)*	—	—	1,09287	—	2,38156	[5]

*Гексагональная сингония, параметры решетки при температуре 1250 °C.

Литература

1. **Spear K.E.**// U.S. Dep Commer. Nat. Stand. Spec. Publ. 1978. N 496/2. P. 744—762.
2. **Nolang B.I., Tergenius L.-E., Westman I.**// J. Less-Common Met. 1981. V. 82. N 1—2. P. 303—308.
3. **Monney R.W., Welch A.J.E.**// Acta Crystallogr. 1954. V. 7. N 1. P. 49—53.
4. **Rundqvist S., Jellinek F.**// Acta Chem. Scand. 1959. V. 13. N 2. P. 425—432.

5. Crespo A.J., Tergenius L.-E., Lundström T.// J. Less-Common Met. 1981. V. 77. N 1. P. 147—150.
6. Aronsson B., Stenberg E., Aselins J.// Acta Chem. Scand. 1960. V. 14. P. 733—741.

Ю.Б. Кузьма

B—Ru. БОР—РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния B—Ru приведена на рис. 267 по данным работы [1]. Соединения RuB и Ru_2B_3 плавятся конгруэнтно при 1500 и 1550 °C, соответственно, бориды Ru_7B_3 и RuB_2 образуются по перитектическим реакциям при температурах 1660 и 1600 °C, соответственно. Кроме того, в сплавах кристаллизуются три эвтектики: Ru_7B_3 + RuB, RuB + Ru_2B_3, Ru_2B_3 + RuB_2 при температурах 1420, 1480 и ~1500 °C, соответственно.

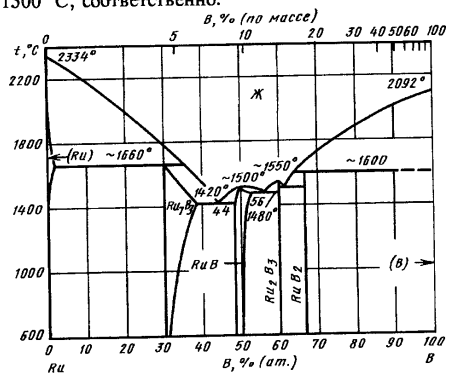


Рис. 267. B—Ru

Кристаллическая структура боридов приведена в табл. 202. Там же, помимо указанных выше боридов, даны сведения о бориде $Ru_{11}B_8$ согласно данным работы [Э].

Таблица 202. Кристаллическая структура соединений системы B—Ru

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ru_7B_3	Th_7Fe_3	*hP*20, $P6_3mc$	0,74669	—	0,47142	[3]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$Ru_{11}B_8$	$Ru_{11}B_8$	*oP*38, *Pbam*	1,160	1,134	0,283	[Э]
RuB	WC	*hP*2, $P\bar{6}m2$	0,28517	—	0,28548	[4, 5]
Ru_2B_3	Ru_2B_3	*hP*10, $P6_3/mmc$	0,29051	—	1,28125	[6]
RuB_2	RuB_2	*oP*6, *Pmmn*	0,46444	0,28668	0,40449	[Ш]
(B)	—	—	1,09281	—	2,38236	[2]

Литература

1. Obrowski W.// Metall. 1963. Bd. 17. N 2. S. 108—112.
2. Crespo A.J., Tergenius L.-E., Lundström T.// J. Less-Common Met. 1981. V. 77. N 1. P. 147—150.
3. Khachfi M., Bauer-Grosse E., Morniroli J.P.// Rev. Chimie. Minerale. 1984. V. 21. N 3. P. 370—382.
4. Kempter C.P., Fries R.G.// J. Chem. Phys. 1961. V. 34. N 6. P. 1994—1995.
5. Самсонов Г.В., Косенко В.А.// Журнал прикладной химии. 1973. Т. 46. Вып. 6 С. 1177—1188.
6. Lundström T.// Arkiv Kemi. Mineral. Geol. 1968. Bd. 30. N 1—2. S. 115—127.

Ю.Б. Кузьма

B—S. БОР—СЕРА

Методами спектроскопии, масс-спектроскопии и электронографии установлено, что твердые продукты, содержащие B и S в различных отношениях, образуют в газовой фазе сульфиды BS_2, B_2S_3 и BS, а также полимерные молекулы $(BS_2)_m$; $(BS_2)_n$ с различной степенью полимеризации [1].

Диаграмма состояния системы B—S в интервале S—BS_2 (рис. 268) исследована методами дифференциального термического и рентгенофазового анализов. Образцы получали в запаянных под вакуумом кварцевых ампулах из компонентов, содержащих не менее 99,9 % (по массе) основного вещества. Синтез проводили в качающейся печи или с вибрационным перемешиванием при температуре 600—700 °C в течение 24 ч с последующим охлаждением на протяжении 12 ч до комнатной температуры. Сплавы изучавшейся системы взаимодействуют с влагой воздуха. Соединение BS_2 плавится конгруэнтно при 417 °C и образует с S эвтектику при температуре, близкой к температуре плавления S. В системе B—S наблюдается термический эффект при 180—220 °C, зафиксированный также у чистой S, происхождение которого связывают с перестройкой молекул в расплаве S [2]. На

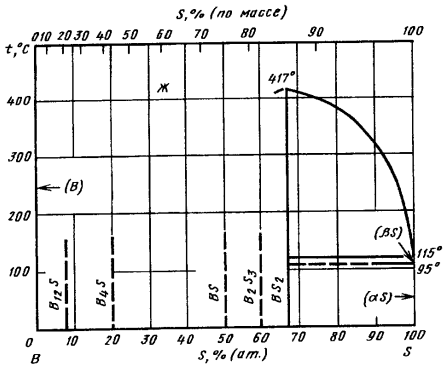


Рис. 268. B—S

рисунке указаны также другие соединения, которые могут образовываться в системе B—S.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 203.

Таблица 203. Кристаллическая структура соединений системы B—S

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	b	c	
BS_2	BS_2	$mP48$, $P2_1/c$	1,2158	0,4089	2,1962	β = 107,65° [V-C]
B_2S_3	B_2S_3	$mP40$, $P2_1/c$	0,4039	1,0722	1,8620	β = 96,23° [3]
$B_{12}S$*	—	—	0,519	—	—	α = 67,93° [Ш]

*Триклинная сингония, исходный материал содержит 1—2 % (по массе) C.

Литература

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 375 с.
2. Медведева З.С., Борякова В.А., Гринберг Я.Х. и др.// Журнал неорганической химии. 1968. Т. 13. Вып. 5. С. 1440—1443.
3. Dierks H., Krebs B.// Angew. Chem. 1977. V. 16. P. 313—316.

Ю.Б. Кузьма

B—Sb. БОР—СУРЬМА

Сурьма с бором не взаимодействует [1].

Литература

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 375 с.

Ю.Б. Кузьма

B—Sc. БОР—СКАНДИЙ

Диаграмма состояния B—Sc представлена на рис. 269 по совокупности литературных данных. Соединения ScB_2 и ScB_{12} плавятся конгруэнтно. В системе образуются три эвтектики (табл. 204). Весьма сомнительно существование соединения ScB_6 с кубической структурой типа CaB_6 [Э], которое не обнаружено авторами ряда работ [2, 3]. Высказано предположение, что соединение ScB_6 может существо-

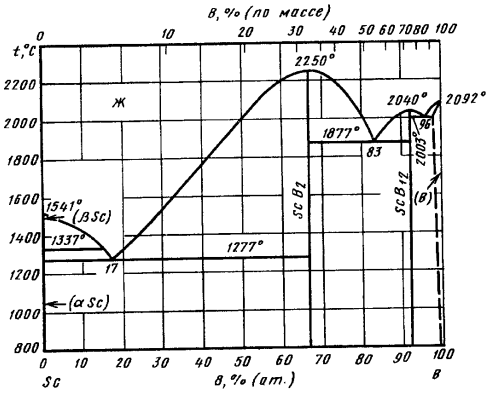


Рис. 269. B—Sc

вать при высоких давлениях [4]. Твердый раствор Sc в (B) простирается до состава $B_{\sim 28}Sc$ (параметры решетки a = 1,0966 нм, c = = 2,4088 нм) [5].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 205.

Таблица 204. Эвтектические реакции в системе B—Sc [1]

Реакция	Содержание B в жидкой фазе, % (ат.)	Температура, °C
Ж ⇄ (αSc) + ScB_2	17	1277
Ж ⇄ ScB_2 + ScB_{12}	~ 83	1877
Ж ⇄ ScB_{12} + B	~ 96	~ 2000

Таблица 205. Кристаллическая структура соединений системы B—Sc

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
ScB_2	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,3146	0,3517	[Э]
ScB_{12}	$B_{12}U$	*cF*52,	0,7422	—	[3]
		$Fm\bar{3}m$	0,7402*	—	[7]
	$B_{12}Sc$	*tI*26, *I*4/*mmm*	0,522	0,735	[1, 2, 6]

*Исследование монокристалла.

Литература

1. Spear K.E. // Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer-Verlag, 1977. P. 439—456.
2. Peshev P., Etourneau J., Naslain R. // Mater. Res. Bull. 1970. V. 5. N 5. P. 319—327.
3. Przybylska M., Reddoch A.H., Ritter G.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. N 5. P. 407—409.
4. Баранцева И.Г., Падерно Ю.Б // Порошковая металлургия. 1981. № 9. С. 56—60.
5. Callmer B. // J. Solid State Chem. 1978. V. 23. N 4. P. 391—398.
6. Matkovich V.I., Giese R.F., Barret R. // Acta Crystallogr. 1965. V. 19. N 7. P. 1056—1058.
7. Брусков В.А., Завалий Л.В., Кузьма Ю.Б. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24. № 3. С. 506.

Ю.Б. Кузьма

B—Se. БОР—СЕЛЕН

В справочнике [Ш] сообщается о получении соединения B_2Se_3 с низкосимметричной структурой. По результатам рентгенофазового и дифференциального термического анализов и инфракрасной спектроскопии построен участок диаграммы состояния B_2Se_3—Se, представленный на рис. 270. Соединение B_2Se_3 плавится конгруэнтно. Богатая

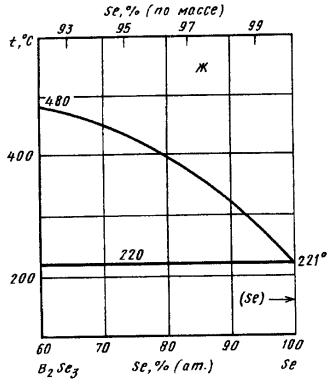


Рис. 270. B—Se

Se эвтектика практически совпадает с чистым Se [1]. Твердый раствор Se в (B) имеет параметры решетки a = 1,09607 нм, c = = 2,38752 нм [V-C]. Методы получения и свойства B_2Se_3 описаны в работе [2].

Литература

1. Борякова В.А., Гринберг Я.Х., Жуков Э.Г. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. № 3. С. 477—480.
2. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 375 с.

Ю.Б. Кузьма

B—Si. БОР—КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния B—Si (рис. 271) построена по совокупности литературных данных. Соединение SiB_6 кристаллизуется по перитектической реакции (Ж + SiB_n ⇄ SiB_6) при температуре 1850 °C. Область гомогенности фазы SiB_n не установлена; она образуется по перитектической реакции (Ж + B ⇄ SiB_n) при температуре 2020 °C. Соединение SiB_3 образуется по перитектоидной реакции (Si + SiB_6 ⇄ ⇄ SiB_3); область гомогенности не определена, однако она включает состав $Si_{11}B_{31}$ [1]. В исследованиях [2—5] уточнены области гомогенности и условия образования соединений и твердых растворов на основе Si и B. В работе [6] считают, что причиной образования фазы SiB_6 является C, и ее состав следует описывать формулой $Si_3B_{20}C_2$

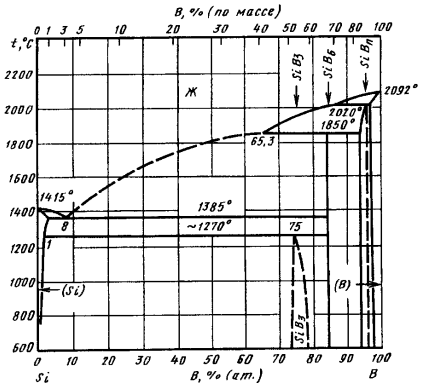


Рис. 271. B—Si

(пр. гр. *Pnnm*, a = 1,4346, b = 1,8226, c = 0,9848 нм). Богатая B фаза (SiB_{14} или SiB_n) в действительности является твердым раствором Si в (B) [7], ее состав SiB_{-36}, параметры решетки a = 1,101 нм, c = = 2,390 нм [8]. Максимальная растворимость B в (Si) при эвтектической температуре составляет 3,6 % (ат.) и уменьшается с температурой [Э].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 206.

Таблица 206. **Кристаллическая структура соединений системы B—Si**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
SiB_3	—	—, $R\bar{3}m$	0,6139	—	1,2713	[Ш, Э]
SiB_6	B_6Si	*oP*280, *Pnnm*	1,43920	1,82673	0,98852	[Э]

Литература

1. Olesinski R.W., Abbaschian G.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 5. P. 478—484.
2. Портной К.И., Ромашов В.М. // Порошковая металлургия. 1972. № 5. С. 48—56.
3. Luscheider E., Reiman H., Quadakkers W. // Berichte Deutschen Keram. Ges. 1979. Bd. 56. N 10. S. 301—305.

4. Male G., Salanoubat D. // Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 1981. V. 18. N 1. P. 109—120.
5. Арабей Б.Г. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 9. С. 1589—1592.
6. Giese R.F. // Electron Technol. 1970. V. 3. N 1—2. P. 151—157.
7. Giese R.F., Economy J., Matkovich V.I. // Z. Krist. 1965. Bd. 122. N 1—2. S. 144—147.
8. Vlasse M., Viala J.C. // J. Solid State Chem. 1981. V. 37. N 2. P. 181—188.

Ю.Б. Кузьма

B—Sm. БОР—САМАРИЙ

Диаграмма состояния B—Sm (рис. 272) построена по совокупности литературных данных и с учетом физико-химических особенностей взаимодействия РЗМ с B [1]. Соединение SmB_6 плавится конгруэнтно при 2580 °C; другие бориды Sm образуются по перитектическим реакциям:

Ж + SmB_4 ⇌ Sm_2B_5 при 2000 °C;
Ж + SmB_6 ⇌ SmB_4 при 2400 °C;
Ж + SmB_6 ⇌ SmB_{66} при 2150 °C.

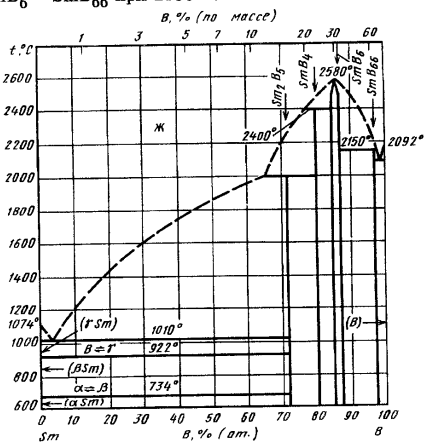


Рис. 272. B—Sm

В сплавах системы кристаллизуются две эвтектики (γSm) + Sm_2B_5 при 1010 °C и SmB_{66} + (B) при ~2050 °C. В образцах, полученных боротермическим восстановлением Sm_2O_3, обнаружены две изоструктурные фазы: SmB_6 (a = 0,41335 нм) и SmB_8 (a = 0,41280 нм), нахо-

дящиеся между собой в равновесии [2]. Эти данные не согласуются с работой [3], в которой указано на линейное изменение параметра решетки при переходе от SmB_6 (a = 0,41337 нм) к $Sm_{0,9}B_6$ (a = = 0,41276 нм).

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 207 по данным работ [4—7].

Таблица 207. **Кристаллическая структура соединений системы B—Sm**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
SmB_2^*	—	—	—	—	[4, 5]
SmB_4	ThB_4	$tP20$, $P4/mbm$	0,7174 0,7174 0,7132—0,7203	0,40696 0,4064 0,4026—0,4089	[Э] [6] [4]
SmB_6	CaB_6	$cP7$, $Pm\bar{3}m$	0,41333—0,41299	—	[4]
SmB_{66}	YB_{66}	$cF2064$, $Fm3c$	2,3487	—	[7]

*При давлении 6,5 ГПа и температуре 1240 °С получено соединение SmB_2, обладающее структурой типа AlB_2 (символ Пирсона $hP3$, пр. гр. $P6/mmm$), параметры решетки a = 0,3310 нм, c = 0,4019 нм [8].

Литература

1. Spear K.E. // Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer-Verlag, 1977. P. 439—456.
2. Айвазов М.И., Александрович С.В., Евсеев С.В. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16. № 1. С. 59—61.
3. Paderno Y.B., Lundström T. // Acta Chem. Scand. A. 1983. V. 37. N 7. P. 609—612.
4. Solovjev G.L., Spear K.E. // J. Am. Ceram. Soc. 1972. V. 55. № 9. P. 475—479.
5. Кузьма Ю.Б. Кристаллохимия боридов. Львов: Вища школа, 1983. 160 с.
6. Завалий Л.В., Брусков В.А., Кузьма Ю.Б. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24. № 9. С. 1576—1577.
7. Schwetz K., Ettmayer P., Kieffer R. et al. // J. Less-Common Met. 1972. V. 26. N 1. P. 99—104.
8. Cannon E.F., Hall T.H. // Rare Earths in Modern Science and Technology. New York. London. 1978. P. 219—224.

Ю.Б. Кузьма

B—Sn. БОР—ОЛОВО

Диаграмма состояния B—Sn не построена.

При температуре 1500—1600 °С B не взаимодействует с Sn. На несмешиваемость компонентов в жидком состоянии указано в работе [1].

Литература

1. Firtz W., Stormont R.W. // J. Less-Common Met. 1965. V. 9. № 6. P. 423—433.

Ю.Б. Кузьма

B—Sr. БОР—СТРОНЦИЙ

Диаграмма состояния B—Sr не изучена.

Синтезирован гексаборид стронция SrB_6 [1], имеющий температуру плавления 2235 °С [2].

Кубическая структура этого соединения (символ Пирсона $cP7$, пр. гр. $Pm\bar{3}m$) изотипна CaB_6 и имеет параметр a = 0,4187±0,0002 нм (при 20 °С) [3].

Литература

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И. // Журнал прикладной химии. Т. 33. № 3. С. 568—573.
2. Lafferty J.M. // J. Appl. Phys. 1951. V. 22. N 1. P. 299—309.
3. Журавлев Н.Н., Степанова А.А., Падерно Ю.Б., Самсонов Г.В. // Кристаллография. 1961. Т. 6. Вып. 5. С. 791—794.

Л.Л. Зусман

B—Ta. БОР—ТАНТАЛ

Первый вариант диаграммы состояния Ta—B [1] существенно дополнен в работах [2, 3]: уточнена богатая Ta область, в которой установлен эвтектоидный распад при температуре 2040 °С борида Ta_2B на смесь (Ta) + TaB; определено, что соединение Ta_3B_2 образуется по перитектоидной реакции при температуре ~1970 °С, а соединения TaB и TaB_2 плавятся конгруэнтно при ~3100 и 3050 °С, соответственно (рис. 273) [2, 3].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 208 по данным работ [Ш, 4].

Таблица 208. **Кристаллическая структура соединений системы B—Ta**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$Ta_2B_{0,83}$	Al_2Cu	$tI12$, $I4/mcm$	0,5780	—	0,4865	[Ш]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Ta_3B_2	U_3Si_2	*tP*10, *P*4/*mbm*	0,6184	—	0,3284	[III]
TaB	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,3275	0,8660	0,3153	[III]
Ta_3B_4	Ta_3B_4	*oI*14, *Immm*	0,3284	1,398	0,3129	[III]
$TaB_{1,97-2,70}$	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,3078	—	0,3265	[III]
(B)*	—	—	1,09205	—	2,38673	[4]

*При температуре 1980 °С, гексагональная сингония.

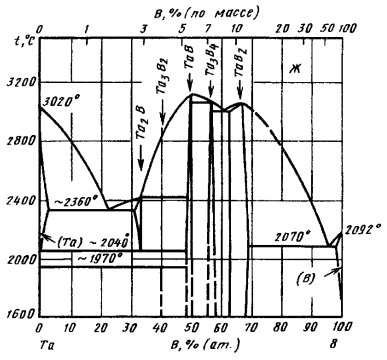


Рис. 273. B—Ta

Литература

1. Nowotny H., Benesovsky F., Kieffer R. // Z. Metallkunde. 1959. Bd. 50. S. 417—423.
2. Портной К.И., Ромашов В.М., Салибеков С.Е. // Порошковая металлургия. 1971. № 11. С. 89—91.
3. Портной К.И., Ромашов В.М. // Порошковая металлургия. 1972. № 5. С. 48—56.
4. Crespo A.J., Tergenius L.-E., Lundström T. // J. Less-Common Met. 1981. V. 77. N 1. P. 147—150.

Ю.Б. Кузьма

B—Tb. БОР—ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния B—Tb (рис. 274) построена по совокупности литературных данных с учетом физико-химических особенностей взаимодействия B с РЗМ. Соединения TbB_2 и TbB_4 плавятся конгруэнтно при ~2100 и ~2600 °С, соответственно, другие бориды TbB_6, TbB_{12} и TbB_{66} образуются по перитектическим реакциям:

Ж + TbB_4 ⇄ TbB_6 при 2340 °С;
Ж + TbB_6 ⇄ TbB_{12} при ~ 2200 °С;
Ж + TbB_{12} ⇄ TbB_{66} при ~ 2100 °С.

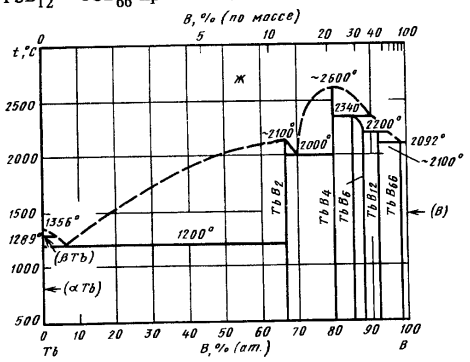


Рис. 274. B—Tb

Область гомогенности TbB_6 точно не определена и, очевидно, составляет > 3 % (ат.). B не оказывает влияния на температуру полиморфного превращения Tb. При температуре 1200 °С кристаллизуется эвтектика (αTb) + TbB_2, а при температуре ~ 2000 °С — вторая эвтектика TbB_2 + TbB_4 [1].

Кристаллическая структура соединений приведена по данным работ [2—5] (табл. 209).

Таблица 209. Кристаллическая структура соединений системы B—Tb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
TbB_2	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,328	0,386	[2, 3]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
TbB_4*	ThB_4	$tP20$, $P4/mbm$	0,7118	0,40286	[Э, 4]
TbB_6	CaB_6	$cP7$, $Pm\bar{3}m$	0,41020	—	[Э]
TbB_{12}	UB_{12}	$cF52$, $Fm\bar{3}m$	0,7504	—	[Ш]
TbB_{66}	YB_{66}	$cF2064$, $Fm\bar{3}c$	2,3457	—	[5]

*Нейтронографическим методом установлено, что структура не изменяется при охлаждении до 4,2 К [4].

Литература

1. Spear K.E. // Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer-Verlag, 1977. P. 439—456.
2. McMasters O.D., Gschneidner, Jr., K.A. Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology. NewYork: AIME. 1964. 93 p.
3. Will G., Bushov K.H.Y., Lehmann V. // Rare Earths and Actinides. 1977. Int. Conf. Durham. 1977. Bristol London. 1978. P. 255—262.
4. McCarthy C.M., Tompsoc C.W., Ross F.K. et al. // Neutron Statter Symp. Argonne. III. Augugst 12—14. 1981. New York. 1982. P. 327—329.
5. Schwetz K., Ettmayer P., Kieffer R. et al. // J. Less-Common Met. 1972. V. 26. N 1. P. 99—104.

Ю.Б. Кузьма

B—Tc. БОР—ТЕХНЕЦИЙ

На рис. 275 приведена диаграмма состояния B—Tc, построенная на основании опубликованных данных по диаграмме Re—B, расположения Tc в периодической системе и логики фазовых равновесий [1].

Методом рентгеновского анализа спеченных и отожженных сплавов в системе B—Tc найдено пять боридов технеция: Tc_3B, Tc_7B_3, TcB, Tc_3B_4, TcB_2 [2].

Растворимость B в (Tc) составляет 4,39—8,45 % (ат.). Параметры гексагональной решетки Tc увеличиваются от a = 0,274 нм и c = = 0,4398 нм для чистого Tc до a = 0,2749 нм и c = 0,4406 нм у твердого раствора на основе Tc, находящегося в равновесии с соединением Tc_3B.

Данные работы [2] по кристаллической структуре соединений приведены в табл. 210.

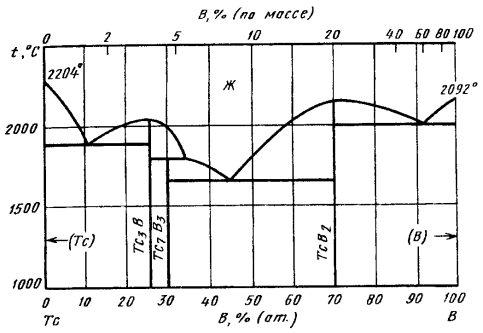


Рис. 275. B—Tc

Таблица 210. Кристаллическая структура соединений системы B—Tc

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
Tc_3B	Re_3B	$oC16$, $Cmcm$	0,289	0,916	0,724
Tc_7B_3	Th_7Fe_3	$hP20$, $P6_3mc$	0,741	—	0,477
TcB_2	ReB_2	$hP6$, $P6_3/mmc$	0,2892	—	0,7453

Литература

1. Spear K.E. // Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer-Verlag, 1977. P. 439—456.
2. Trzeintowski W., Rudzinski J. // J. Less-Common Met. 1964. V. 6. N 3. P. 244—245.

Ю.Б. Кузьма

B—Th. БОР—ТОРИЙ

Диаграмма состояния части системы B—Th (рис. 276) построена по результатам микроструктурного, рентгеновского и термического анализов [1]. Соединения ThB_4 и ThB_6 плавятся конгруэнтно. На диаграмме не отображены соединения ThB_{18} и ThB_{66}, обнаруженные рентгеновскими методами [2]; последнему в работе [3] приписан состав ThB_{77}. Гексаборид тория однофазен при составах $Th_{1-x}B_6$, где $x \leq 0,22$ [4].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 211.

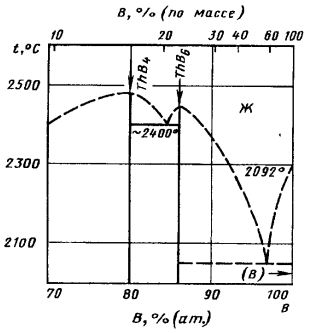


Рис. 276. B—Th

Таблица 211. **Кристаллическая структура соединений системы B—Th**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
ThB_4	B_4Th	$tP20$, $P4/mbm$	0,7257	0,4113	[X]
ThB_6	CaB_6	$cP7$, $Pm\bar{3}m$	0,41132	—	[X]
ThB_{66-77}	YB_{66}	$cF2064$, $Fm\bar{3}c$	2,3513	—	[3, 5]

При давлении 6,5 ГПа получен борид ThB_{12}, обладающий структурой типа UB_{12}: символ Пирсона $cF52$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 0{,}7611$ нм [6].

Литература

1. Stecher P., Benesovsky F., Nowotny H. // Planseeber. Pulvermet. 1965. Bd. 13. N 1. S. 36—46.
2. Etourneau J., Naslain R. // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1968. V. 266. N 19. P. 1452—1455.
3. Schwetz K., Ettmayer P., Kieffer R. et al. // J. Less-Common Met. 1972. V. 26. N 1. P. 99—104.
4. Etourneau J., Naslain R. // J. Less-Common Met. 1971. V. 24. N 2. P. 183—184.
5. Etourneau J., Naslain R., Kasper J.S. // J. Solid State Chem. 1971. V. 3. N 1. P. 101—111.
6. Cannon J.F., Hall H.T. // Rare Earths Modern Science and Technology. New York. London. 1978. P. 219—224.

Ю.Б. Кузьма

B—Ti. БОР—ТИТАН

Диаграмма состояния B—Ti приведена по данным работы [1]. Она построена на основании обобщения литературных данных по фазовым равновесиям в системе и расчета кривой ликвидуса с использованием оптимизированных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам (рис. 277).

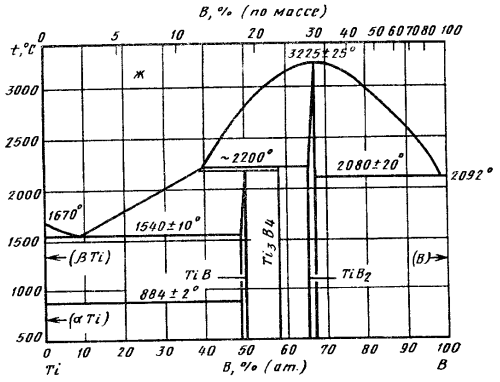


Рис. 277. B—Ti

В жидком состоянии компоненты неограниченно растворимы друг в друге. При кристаллизации образуется сложная система с тремя промежуточными фазами со стороны B: TiB, Ti_3B_4, TiB_2. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии практически отсутствует. При температуре 1540 ±10 °C кристаллизуется эвтектика (βTi) + TiB. Соединение TiB_2 плавится конгруэнтно при 3225 ±25 °C, имеет небольшую область гомогенности. Соединения Ti_3B_4 и TiB образуются по перитектическим реакциям при температурах ~2200 и 2180 °C, соответственно.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 212 по данным работы [Ш].

Таблица 212. **Кристаллическая структура соединений системы B—Ti**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
TiB_2	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,3030	—	0,3228
			$0,303_6$	—	$0,323_7$
			0,3034	—	0,3233
TiB	BFe	*oP*8, *Pnma*	0,7103	$0,304_8$	$0,455_1$

Литература

1. Murray J.L., Liao P.K., Spear K.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 6. P. 550—555.

В.П. Полякова

B—Tl. БОР—ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния B—Tl не изучена. В работе [1] сообщается, что Tl с B при температуре 1500—1600 °C не взаимодействует.

Литература

1. Giebelhausen H. // Z. Anorg. All. Chem. 1915. Bd. 91. N 2. S. 261—262.

Ю.Б. Кузьма

B—Tm. БОР—ТУЛИЙ

Диаграмма состояния B—Tm (рис. 278) построена по совокупности литературных данных с учетом особенностей физико-химического взаимодействия B с РЗМ. Соединение TmB_4 плавится конгруэнтно при 2550 °C, остальные бориды TmB_2, TmB_{12}, TmB_{66} образуются по перитектическим реакциям [1]:

Ж + TmB_4 ⇄ TmB_2 при 2250 °C;
Ж + TmB_4 ⇄ TmB_{12} при 2180 °C;
Ж + TmB_{12} ⇄ TmB_{66} при 2100 °C.

При температуре 1500 °C предполагается кристаллизация эвтектики (Tm) + TmB_2.

Кристаллическая структура соединений приведена по данным работ [2—4] (табл. 213).

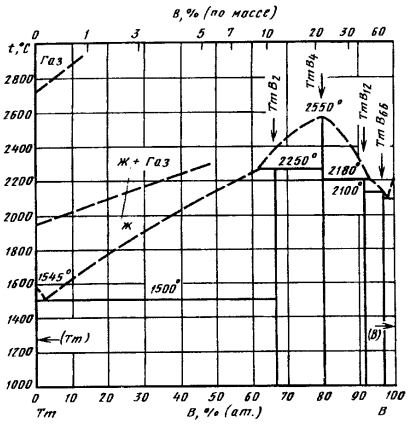


Рис. 278. B—Tm

Таблица 213. Кристаллическая структура соединений системы B—Tm

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
TmB_2	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,3250	0,3739	[2]
TmB_4	ThB_4	*tP*20, *P*4/*mbm*	0,7057	0,3987	[3]
TmB_{12}	UB_{12}	*cF*52, $Fm\bar{3}m$	0,7476	—	[Э]
TmB_{66}	YB_{66}	*cF*2064, $Fm\bar{3}c$	2,3433	—	[4]

Литература

1. Spear K.E. Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer-Verlag, 1977. P. 439—456.
2. Bauer J., Debuigne J. // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1973. V. 277. P. 851—853.
3. Fick Z., Cooper A.S., Schmidt P.H. // Mater. Res. Bull. 1972. V. 7. N 4. P. 285—288.
4. Schwetz K., Ettmayer P., Kieffer R. et al. // J. Less-Common Met. 1972. V. 26. N 1. P. 99—104.

Ю.Б. Кузьма

B—U. БОР—УРАН

Диаграмма состояния B—U (рис. 279) построена на основании результатов микроструктурного, рентгеновского и дилатометрического анализов. В сплавах системы образуются три интерметаллических соединения UB_2, UB_4, UB_{12}, все они плавятся конгруэнтно при температурах 2385, 2495 и 2235 °С, соответственно. Соединение UB_2

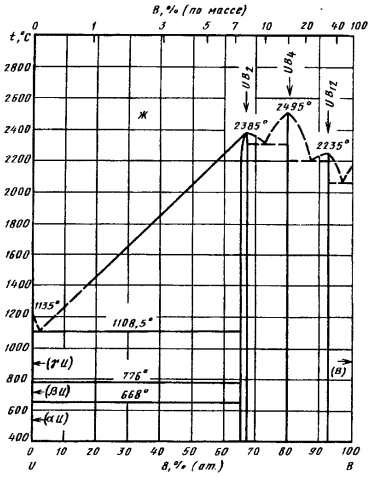


Рис. 279. B—U

обладает областью гомогенности. В сплавах системы кристаллизуются четыре эвтектики, одна из которых (γU) + UB_2 образуется при температуре ~1108 °С и содержании ~2 % (ат.) B [1].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 214.

Таблица 214. Кристаллическая структура соединений системы B—U

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
UB_2	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,31293	0,39893*	[Э]
			0,31314	0,39857**	[Э]
UB_4	ThB_4	*tP*20, *P*4/*mbm*	0,7075	0,3979	[X]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
UB_{12}	UB_{12}	*cF*52, $Fm\bar{3}m$	0,74773	—	[Э]

* При содержании в избытке B.
** При содержании в избытке U.

Литература

1. Mar R.W. // J. Am. Ceram. Soc. 1975. V. 58. N 3—4. P. 145—147.

Ю.Б. Кузьма

B—V. БОР—ВАНАДИЙ

На рис. 280 приведена обобщенная диаграмма состояния B—V с рассчитанной кривой ликвидуса и оптимизированными значениями температур нонвариантных равновесий по данным работы [1], в основу которой положены результаты работ [2, 3]. В сплавах системы образуется шесть соединений, из которых только одно — VB_2 плавится конгруэнтно при 2750 °С [3], четыре V_3B_2, VB, V_3B_4 и V_2B_3 образуются по перитектическим реакциям при температурах: 1900±12 °С; 2570±15 °С; 2610±12 °С (на рисунке принято по данным работы [1] — 2640 °С) и 2667 °С (на рисунке принято по данным

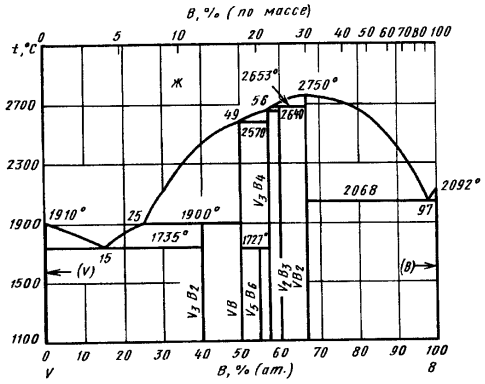


Рис. 280. B—V

работы [1] — 2653 °С), соответственно. Соединение V_5B_6 образуется по перитектоидной реакции при температуре 1727±27 °С [2]. Фаза VB_{26} со структурой тетрагонального В (a = 0,8824 нм, c = 0,5022 нм) получена в работе [5], и ее, по-видимому, следует рассматривать как твердый раствор V в (В). Не исключено, что образование VB_{26} связано с примесями С (аналогия с Ti) [6]. В системе кристаллизуются две эвтектики: (V) + V_3B_2 при 1735 °С; VB_2 + (В) при 2068 °С [1] или при 2035 °С [3]. Твердый раствор V в (В) имеет состав $VB_{\sim 165}$ [7].

Кристаллическая структура соединений по данным работы [2] приведена в табл. 215.

Таблица 215. **Кристаллическая структура соединений системы B—V [2]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
V_3B_2	U_3Si_2	$tP10$, $P4/mbm$	0,5739	—	0,3029
VB	CrB	$oC8$, $Cmcm$	0,3060	0,8048	0,2972
V_3B_4	Ta_3B_4	$oI14$, $Immm$	0,3058	1,3220	0,2981
V_5B_6	—	—, $Cmmm$	0,3058	2,125	0,2974
VB_2	AlB_2	$hP3$, $P6/mmm$	0,2998*	—	0,3056*
			0,2994**	—	0,3048**
V_2B_3	V_2B_3	—, $Cmcm$	0,3061	1,840	0,2984

*Со стороны V.
**Со стороны В.

Литература

1. Spear K.E., Liao P.K. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 5. P. 447—454, 497—498.
2. Spear K.E., Gilles P.W. // High Temp. Sci. 1969. V. 1, N 1. P. 86—97.
3. Rudy E., Progulski J. // Planseeber. Pulvermet. 1967. Bd. 15. S. 13—46.
4. Кузьма Ю.Б. Кристаллохимия боридов. Львов: Вища школа, 1983. 163 с.
5. Amberger E., Polborn K. // Acta Crystallogr. B. 1976. V. 32. N 3. P. 974—975.
6. Ploog K. // Acta Crystallogr. B. 1976. V. 32. N 3. P. 981—982.
7. Wong J., Slack G.A. // J. Solid State Chem. 1986. V. 61. N 2. P. 203—211.

Ю.Б. Кузьма

B—W. БОР—ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния B—W (рис. 281) построена по результатам работ [1, 2], которые хорошо согласуются с данными, приведенными в справочниках [X, Э, Ш]. В системе образуются четыре соединения: W_2B, WB, W_2B_5, WB_4 (или WB_{12}). Соединение WB имеет две полиморфные формы (α, β). Растворимость В в (W) согласно работе [3] составляет ~0,15 % (ат.) при температуре 2650 °С и ~0,025 % (ат.) при температуре 2000 °С, что практически отвечает линейной зависимости по уравнению $\lg x = 3{,}3 - 16600/T$, где x — В, % (ат.), T — температура, К.

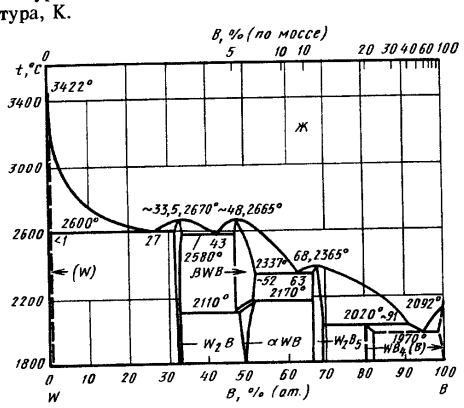


Рис. 281. B—W

Соединение W_2B (2,86 % (по массе) В) плавится конгруэнтно при 2740 °С [2] (2770±80 °С [X], 2780 °С [4], 2670±16 °С [1]). Соединение W_2B имеет узкий интервал гомогенности вблизи концентрации 33,5 % (ат.) В [1]. Эвтектика (W) + W_2B кристаллизуется при температуре 2650 °С и содержании 25 % (ат.) В [2] (2600 °С и 23 % (ат.) В [4] или 2600±12 °С и 27±0,5 % (ат.) В [1]). Соединение βWB (5,56 % (по массе) В) плавится конгруэнтно при 2800 °С [2] (2860±80 [X] или 2665±16 °С и 48 % (ат.) В [1]). Область гомогенности соединения находится в пределах 47,5—52 % (ат.) В [1, 2]. В работе [5] приведено значение 44,4 % (ат.) В и указан интервал гомогенности фазы 50—55 % (ат.) В. Температура α ⇌ β превращения возрастает с увеличением содержания В от 2300 до 2400 °С [2] или

от 2110±70 до 2170±70 °С [1] в сплавах, богатых W и B, соответственно. Эвтектика WB + W_2B кристаллизуется при температуре 2580±12 °С и содержании 43±1 % (ат.) B [1].

Соединение W_2B_5 (12,82 % (по массе) B) плавится конгруэнтно при температуре 2365±15 °С и содержании 68±1 % (ат.) B [1]. Эвтектика βWB + W_2B_5 образуется при температуре 2337±7 °С и содержании 63±1 % (ат.) B [1]. Согласно работе [2] высший борид в системе имеет состав WB_{12}, в то время как в работе [4] приведена формула соединения WB_4, образующегося при температурах выше 1600 °С по перитектоидной реакции между W_2B_5 и (B) [4] или по перитектической реакции при температуре 2020±30 °С из W_2B_5 и расплава с 91 % (ат.) B [1]. Эвтектика между WB_4 (или WB_{12}) и (B) кристаллизуется при температуре 1970 °С и содержании 95—96 % (ат.) B [1, 2] или при 2100 °С и 95 % (ат.) B [2]. Растворимость W в B незначительна. Кристаллическая структура соединений в сплавах системы B—W приведена в табл. 216.

Таблица 216. **Кристаллическая структура соединений системы B—W**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
W_2B	$CuAl_2$	*tI*12,	0,5566*	—	0,4748*	[3]
		$I\bar{4}$	0,5564**	—	0,4745**	[3]
βWB	CrB	*oC*8,	0,3124	0,8415	0,306	[6]
		Cmcm	0,3095*	—	1,688*	[2]
αWB	αMoB	*tI*16,	0,3097**	—	1,602**	[3]
		$I4_1/amd$				
W_2B_5	—	—	0,2977*	—	1,387*	[1]
			0,2984**	—	1,389**	[3]
			0,2977*	—	1,375*	[2]
			0,2980**	—	1,378**	[2]
WB_4	WB_4	*hP*20,	0,637	—	0,443	[X]
		$P6_3/mmc$	0,2993	—	0,3161	[2]
			0,3994	—	0,3174	[1]

*В области сплавов, богатых W.
**В области сплавов, богатых B.

Литература

1. Rudy E., Benesovski F., Toth L. // Z. Metallkunde. 1963. Bd. 54. N 6. S. 345—353.
2. Портной К.И., Романов В.М., Левинский Ю.В., Романович И.В. // Порошковая металлургия. 1967. № 5. С. 75—76.
3. Поварова К.Б., Толстобров Ю.О. // Изв. АН СССР. Металлы. 1988. № 4. С. 1—11.
4. Goldschmidt H.J., Catheral E.A., Ham W.M., Oliver D.A. // Techn. Rept. ASD—TDR—62—25. 1963. Part II (AD 418033). P. 1—36.
5. Post B., Glaser F.W., Moskowitz D. // Acta Metall. 1954. V. 2. P. 20—25.
6. Кузьма Ю.Б. // Кристаллохимия боридов. Львов: Вища школа, 1983. 163 с.

К.Б. Поварова

B—Y. БОР—ИТТРИЙ

Диаграмма состояния B—Y построена в работе [1] с использованием результатов работ [2, 3]. В системе установлено существование пяти соединений: YB_2, YB_4, YB_{66}, плавящихся конгруэнтно при 2100, 2800, 2100 °С (рис. 282), и YB_6, YB_{12}, образующихся по перитектическим реакциям при температурах 2600, 2200 °С, соответственно. По некоторым данным высшему бориду Y приписан состав YB_{30-70}, кристаллическая структура идентифицирована в тетрагональной

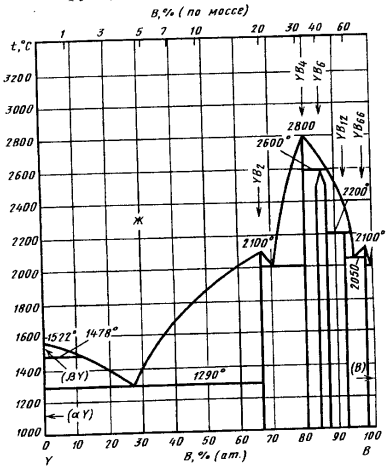


Рис. 282. B—Y

сингонии с параметрами решетки a = 1,175 нм, c = 1,262 нм. В работе [4] для соединения YB_{50} установлена кубическая структура. При наиболее тщательном исследовании высшего борида Y [2] уточнен его состав — YB_{66}. В справочнике [Э] сообщается о соединении YB_x ($x \approx 3$) с тетрагональной структурой, параметры решетки a = 0,373 нм, c = 0,355 нм, однако во всех последующих работах его существование не подтверждается, образование этого соединения вызвано, вероятно, примесями и прежде всего C по аналогии с соединением YB_2C_2 с близкими параметрами решетки в тройной системе Y—B—C [6].

Кристаллическая структура соединений в системе B—Y приведена в табл. 217.

Таблица 217. Кристаллическая структура соединений системы B—Y

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
YB_2	AlB_2	$hP3$, $P6/mmm$	0,33036	0,38427	[6, 7]
YB_4	ThB_4	$tP20$, $P4/mbm$	0,7111	0,4017	[8, 9]
YB_6	CaB_6	$cP7$, $Pm\bar{3}m$	0,41132	—	[Э]
YB_{12}	UB_{12}	$cF52$, $Fm\bar{3}m$	0,7500	—	[10]
YB_{66}	YB_{66}	$cF2064$, $Fm\bar{3}c$	2,3440	—	[2]

Литература

1. Spear K.E. // Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer-Verlag, 1977. P. 439—456.
2. Richard S.M., Casper S.J. // Acta Crystallogr. B. 1969. V. 25. N 2. P. 247—251.
3. Oliver D.W., Brower G.G. // J. Cryst. Growth. 1971. V. 11. P. 185—190.
4. Seyboult A.U. // Trans. ASM. 1960. V. 52. P. 971—989.
5. Bauer J., Nowotny H. // Monatsh. Chem. 1971. Bd. 102. N 4. S. 1129—1145.
6. Манелис Р.М., Телюкова Л.П., Гришина А.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. № 6. С. 1184—1185.
7. Марковский Л.Я., Векшина Н.В., Кондрашев Ю.Д. и др. // Журнал прикладной химии. 1969. Т. 42. Вып. 12. С. 2690—2695.
8. Giese R.F., Matkovich V.I., Economy J. // Z. Krist. 1965. Bd. 122. N 5—6. S. 423—432.
9. Guette A., Vlasse M., Etourneau J. et al. // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1980. V. 291. P. 145—148.
10. Matkovich V.I., Economy J., Giese R.F. et al. // Acta Crystallogr. 1965. V. 19. N 6. P. 1056—1058.

Ю.Б. Кузьма

B—Yb. БОР—ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния B—Yb (рис. 283) построена по совокупности литературных данных и с учетом кристаллохимической близости редкоземельных металлов. Соединения YB_{12} и YB_{66} образуются по перитектическим реакциям при температурах 2200 и 2150 °C, соответственно. Область гомогенности соединения YB_x не установлена [1]. Образование соединения YB_x с тетрагональной структурой (a = 0,377 нм, c = 0,356 нм) не подтверждено в работе [Ш]. В работе

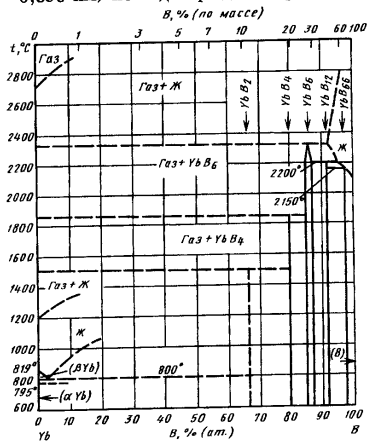


Рис. 283. B—Yb

[2] сообщается о получении соединения YbB_{100} с кубической структурой (a = 1,656 нм), в более поздних исследованиях состав этого соединения изменен на YbB_{66}. В табл. 218 приведена кристаллическая структура соединений системы B—Yb.

Таблица 218. Кристаллическая структура соединений системы B—Yb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
YbB_2	AlB_2	$hP3$, $P6/mmm$	0,32503	0,37315	[4]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
YbB_4	ThB_4	$tP20$, $P4/mbm$	0,7064	0,3989	[5, Э]
YbB_6	CaB_6	$cP7$, $Pm\bar{3}m$	0,41468	—	[Э]
YbB_{12}	UB_{12}	$cF52$, $Fm\bar{3}m$	0,7469	—	[Ш]
YbB_{66}	YB_{66}	$cF2064$, $Fm\bar{3}m$	2,3422	—	[3]

Литература

1. Spear K.E. // Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer-Verlag, 1977. P. 439—456.
2. Smith P., Kent G.P. // J. Inorg. Nuclear Chem. 1964. V. 26. N 8. P. 1465—1467.
3. Schwetz K., Ettmayer P., Kiffer R. et al. // J. Less-Common Met. 1972. V. 26. N 1. P. 99—104.
4. Bauer J. // Compt. Rend. Acad. Sci Paris. Ser. C. 1974. Paris. V. 279. P. 501—504.
5. Fisk Z., Copper A.S., Schmidt P.H. et al. // Mater. Res. Bull. 1962. V. 7. N 4. P. 285—288.

Ю.Б. Кузьма

B—Zn. БОР—ЦИНК

В работах [1, 2] указано на отсутствие взаимодействия между B и Zn. В работах [3, 4] сообщается о получении соединения ZnB_{22} (структура не расшифрована) и растворимости Zn в αB и βB. Растворимость Zn в αB составляет 7 % (по массе), параметры решетки при этом почти не меняются (для предельной концентрации твердого раствора a = 0,4910 нм, c = 1,2582 нм [4]). В βB растворяется 21 % (по массе) Zn, параметры решетки этого твердого раствора a = = 1,100 нм, c = 2,404 нм [4]. Предельная растворимость Zn в βB отвечает составу $ZnB_{\sim 25}$ (a = 1,0986 нм, c = 2,4016 нм). В работе [5] изучено распределение атомов Zn в твердом растворе указанного состава.

Литература

1. Giebelhausen H. // Z. Anorg. All. Chem. 1915. Bd. 91. N 2. S. 261—262.
2. Марковский Л.Я., Кондрашев Ю.Д. // Журнал неорганической химии. 1957. Т. 2. № 1. С. 34—41.
3. Корсукова М.М., Гурин В.Н., Козлова Н.Г. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. № 9. С. 1518—1522.
4. Корсукова М.М., Гурин В.Н., Кузьма Ю.Б. и др. // Кристаллография. 1977. Т. 22. Вып. 6. С. 1214—1218.
5. Кузьма Ю.Б., Гурин В.Н., Корсукова М.М. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1987. Т. 23. № 4. С. 566—569.

Ю.Б. Кузьма

B—Zr. БОР—ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния B—Zr приведена в справочнике [X]. Повторное исследование сплавов этой системы проведено в работе [1] с использованием Zr чистотой 99,99 % (по массе) и B чистотой 99,5 % (по массе), прокаленного в вакууме ($2{,}66 \cdot 10^{-4}$ Па) при 1600 °C для удаления летучих примесей. Сплавы, полученные спеканием в вакууме, а также после плавки в атмосфере He, исследовали методами микроструктурного, рентгеновского, термического и микрорентгеноспектрального анализов. Образование соединения ZrB в быстро охлажденных сплавах от температур 1500—2500 °C [X] в работе [1] подтверждено не было, как и в работе [2] при спекании прессовок из

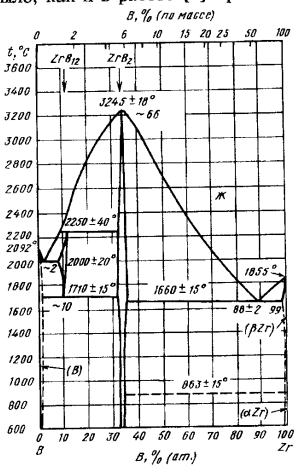


Рис. 284. B—Zr

Zr чистотой 99,6 % (по массе) и B чистотой 99,3—99,5 % (по массе) при 1900—2100 °C в течение 2—3 ч. Фаза ZrB_2 образуется конгруэнтно при температуре 3245 °C [3] и при температуре 1680 °C [1] участвует в эвтектической реакции Ж ⇄ ZrB_2 + βZr при содержании ~14 % (ат.) B (1760 °C и ~22 % (ат.) B [X], 1660 °C и 12 % (ат.) B [3]). Максимальная растворимость Zr в B несколько больше 1 % (ат.). В βZr растворяется не более 3 % (ат.) B [1], а в αZr около 2 %

(ат.) B [4]. При этом параметры решетки αZr увеличиваются: a от 0,3232 до 0,3253 нм, c от 0,5140 до 0,5191 нм. На рис. 284 приведена диаграмма состояния системы B—Zr. Соединение ZrB_2 имеет гексагональную структуру типа AlB_2 (символ Пирсона $hP3$, пр. гр. $P6/mmm$). Согласно работе [5] область гомогенности этой фазы отвечает составу $ZrB_{1,90-1,97}$, параметры решетки меняются в пределах a = 0,3168÷0,3170 нм, c = 0,3528÷5333 нм. Соединение ZrB_{12} имеет кубическую структуру типа UB_{12} (символ Пирсона $cF52$, пр. гр. $Fm3m$), a = 0,7408 нм.

Литература

1. Портной К.И., Ромашов В.М., Буробина Л.Н. // Порошковая металлургия. 1970. № 7. С. 68—71.
2. Эпельбаум В.А., Гуревич М.А. // Журнал физической химии. 1958. Т. 32. № 10. С. 2274—2281.
3. Rudy E., Progulsky I. // Planseeber. Pulvermet. 1967. Bd. 15. N 1. S. 13—45.
4. Эпельбаум В.А., Гуревич М.А. // Журнал физической химии. 1957. Т. 31. № 3. С. 708—711.
5. Leitnaker J.M., Bawman M.G. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. N 2. P. 350—358.

Л.А. Третьяченко

Ba—Be. БАРИЙ—БЕРИЛЛИЙ

Диаграмма состояния Ba—Be не построена. В работе [Э] приведены данные об исследовании сплавов со структурой высокотемпературной модификации Be, содержащих 0,1; 0,5 и 8 % (ат.) Ba. По данным термического анализа Ba расширяет область твердых растворов на основе Be с ОЦК решеткой и понижает температуру перехода $Be_{оцк} \rightleftarrows Be_{гк}$.

Л.Л. Зусман

Ba—Bi. БАРИЙ—ВИСМУТ

Методами термического и микроструктурного анализов исследована часть диаграммы состояния системы Ba—Bi в области сплавов, богатых Bi [X, 1—3] (рис. 285) [2]. Сплавы Ba с Bi получали из чистых компонентов в инертной среде в железных тиглях [1] либо в вакууме в кварцевых ампулах [2]. В системе образуется эвтектика при температуре 240 °C и содержании 12 % (ат.) Ba и происходит кристаллизация трех соединений. Соединение $BaBi_3$ с тетрагональной структурой (a = 0,5188 нм, c = 0,5157 нм) [4, 5] образуется по перитектической реакции при температуре ~625 °C. Соединение Ba_5Bi_3 имеет структуру, изотипную Mn_5Si_3 (символ Пирсона $hP16$, пр. гр. $P6_3/mcm$) [5]. Соединение Ba_2Bi кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/mmm$), элементарная ячейка содержит четыре атома и изотипно La_2Sb (a = 0,5263 нм, c = 0,8700 нм) [6].

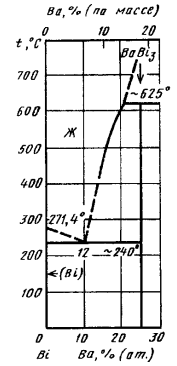


Рис. 285. Ba—Bi

Литература

1. Grube G., Dietrich A. // Z. Electrochemie. 1938. Bd. 44. S. 755—758.
2. Журавлев Н.Н., Смирнова Е.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2. № 4. С. 766—769.
3. Schweitzer D.G., Week J.R. // Trans. ASM. 1961. V. 54. P. 185—200.
4. Журавлев Н.Н., Мелик-Адамян В.П. // Кристаллография. 1961. Т. 6. С. 121—124.
5. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.

Л.Л. Зусман

Ba—C. БАРИЙ—УГЛЕРОД

Диаграмма состояния Ba—C не изучена. В системе установлено образование трех соединений Ba с C; соединения синтезированы из чистых компонентов в тиглях из коррозионно-стойкой стали в вакууме 1,33· 10^{-3} Па при температуре 575—700 °C [1—3]. Соединение BaC_2 при комнатной температуре имеет тетрагональную структуру типа CaC_2 (символ Пирсона $tI16$, пр. гр. $I4/mmm$) с параметрами решетки a = 0,623 нм, c = 0,707 нм [1], выше температуры 150 °C это соединение имеет ГЦК решетку с параметром a = 0,655 °C [4]. Соединение BaC_6 имеет слоистую структуру (пр. гр. $P6_3/mmm$) [3]. Согласно работе [2] соединение BaC_8 имеет также слоистую структуру, изотипную соединениям C_8 — щелочной металл с параметрами решетки a = 0,246 нм, c = 0,528 нм.

Литература

1. Stackelberg M. // Z. Physik. Chemie. 1930. Bd. 9. S. 437—440.
2. Girifalco L-A., Montelbano T.O. // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. N 6. P. 1036—1040.
3. Cuerard D., Chaabonni M., Lagrange P. et al. // Carbon. 1980. V. 18. N 4. P. 257—264.
4. Bredig M.A. // Z. Physik. Chemie. 1942. Bd. 46. N 4. S. 801—809.

Л.Л. Зусман

Ba—Ca. БАРИЙ—КАЛЬЦИЙ

Диаграмма состояния Ba—Ca, исследованная методами термического и рентгеновского анализов, представлена на рис. 286 [1]. Сплавы Ba с Ca получали из чистых компонентов в железных тиглях в среде Ar [X, 1]. Сплавы образуют непрерывный ряд растворов в жидком и твердом состояниях. Минимум на диаграмме плавкости

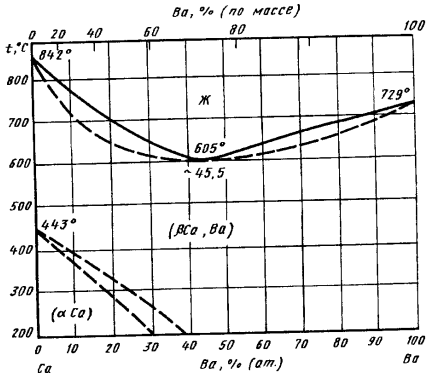


Рис. 286. Ba—Ca

соответствует ~45,5 % (ат.) Ba при температуре 605 °C. На рентгенограммах сплавов, содержащих 26—58 % (ат.) Ba, наблюдаются сверхструктурные линии решетки NaTl (символ Пирсона $cF16$, пр. гр. $Fd\bar{3}m$) [X].

Литература

1. Klemm W., Mika G. // Z. Anorg. All. Chem. 1941. Bd. 248. S. 155—166.

Л.Л. Зусман

Ba—Cd. БАРИЙ—КАДМИЙ

Диаграмма состояния Ba—Cd, исследованная методами термического и микроструктурного анализов, представлена на рис. 287. Сплавы системы Ba—Cd получали сплавлением компонентов в железных тиглях в атмосфере Ar [1]. В качестве исходных материалов использовали Ba чистотой 99,7 % (по массе) и Cd чистотой 99,999 % (по массе). В системе установлено образование пяти соединений, из которых $BaCd_{11}$, Ba_7Cd_{31}, $BaCd_2$, BaCd плавятся конгруэнтно при 672, 621, 643 и 581 °C, соответственно, Ba_2Cd образуется по перитектической реакции Ж + BaCd ⇌ Ba_2Cd при температуре 411 °C.

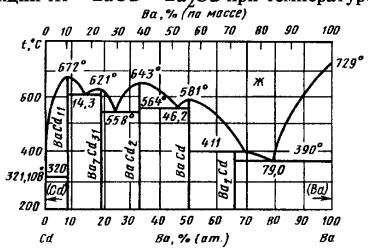


Рис. 287. Ba—Cd

В системе Ba—Cd реализуются пять превращений эвтектического типа при температурах 320 °C (эвтектика вырождена), ~600 °C и содержании 14,3 % (ат.) Ba, 558 °C и ~23 % (ат.) Ba, 564 °C и 46,2 % (ат.) Ba, 390 °C и 79,0 % (ат.) Ba. Фаза $BaCd_{11}$ кристаллизуется в тетрагональной структуре собственного типа (пр. гр. $I4_1/amd$), параметры решетки a = 1,202 нм, c = 0,774 нм [2].

Соединение Ba_7Cd_{31} имеет структуру также собственного типа (пр. гр. $P6/mmm$), a = 1,0740 нм, c = 1,0200 нм [3]. Структура фазы $BaCd_2$ изотипна $CeCu_2$ (символ Пирсона пр. гр. $Imma$) [3]. Фаза BaCd имеет кубическую структуру типа CsCl (символ Пирсона $cP2$, пр. гр. $Pm3m$), a = 0,4215 нм [4]. Структура Ba_2Cd относится к тетрагональной сингонии (тип $MoSi_2$, символ Пирсона $tI6$, пр. гр. $I4/mmm$), a = 0,420 нм, c = 1,520 нм [3].

Литература

1. Dirstine R.T. // J. Less-Common Met. 1975. V. 39. N 1. P. 181—183.
2. Sanderson M.L., Bruzzone G. // Acta Crystallogr. B. 1974. V. 30. N 2. P. 317—321.
3. Fornasini M.L., Bruzzone G. // Acta Crystallogr. B. 1974. V. 30. N 2. P. 317—321.
4. Ferro R. // Acta Crystallogr. 1954. V. 7. P. 781—784.

Л.Л. Зусман

Ba—Ce. БАРИЙ—ЦЕРИЙ

Экспериментально взаимодействие Ba с Ce не изучено. В работе [1] дан теоретический расчет диаграммы состояния Ba—Ce по методике, приведенной в работе [2] (рис. 288). Согласно работе [1] в

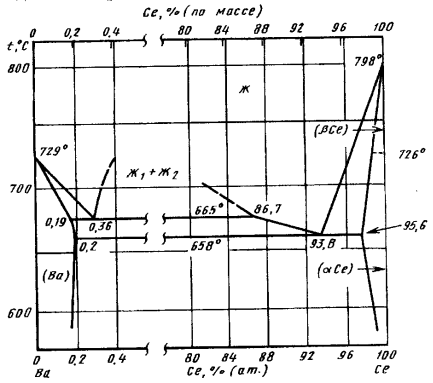


Рис. 288. Ba—Ce

системе Ba—Ce промежуточные фазы отсутствуют, жидкие расплавы Ba с Ce расслаиваются в интервале концентраций 0,36—86,7 % (ат.) Ce при температуре монотектики, равной 665 °C.

Литература

1. Вахобов А.В., Джураев Т.Д., Эшоков К.К. // О двойных диаграммах состояния бария с редкоземельными металлами / Изв. АН Тадж. ССР. Душанбе, 1976. 8 с. Деп. в ВИНИТИ 29.04.76, N 1476—76.
2. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М.: Металлургия, 1975. 223 с.

Л.Л. Зусман

Ba—Cs. БАРИЙ—ЦЕЗИЙ

Согласно работам [1, 2] Ba и Cs не смешиваются между собой в жидком и твердом состояниях.

Литература

1. Klemm W., Kunze D. in Proc. Int. Symp. on Alkali Metals, London Chem. Soc. Special Publication, 1967. N 22. P. 3—22.
2. Shpil'rain E.E., Kagan D.N. // High Temper.—High Pressures. 1970. V. 2. N 1. P. 63—68.

Л.Л. Зусман

Ba—Cu. БАРИЙ—МЕДЬ

Сплавы системы Ba—Cu изучены в работе [1] при концентрации до 75 % (по массе) Ba и в работе [2] во всем интервале концентраций. Результаты этих исследований хорошо согласуются между собой.

На рис. 289 приведена диаграмма состояния Ba—Cu, построенная по результатам термического, микроструктурного и рентгеновского анализов [2]. В качестве исходных материалов использовали Ba, очищенный возгонкой в вакууме, и Cu чистотой 99,999 % (по массе). Сплавы изготовляли в атмосфере Ar в железных тиглях (сплавы, содержащие свыше 60 % (ат.) Ba) и в молибденовых тиглях (сплавы, богатые Cu).

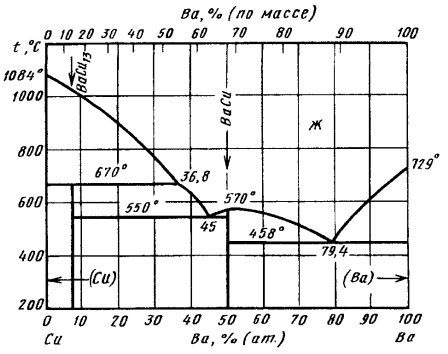


Рис. 289. Ba—Cu

В системе установлено образование двух соединений. BaCu плавится конгруэнтно при 570 °C, $BaCu_{13}$ образуется по перитектической реакции при 670 °C (Ж + (Cu) ⇌ $BaCu_{13}$). Эвтектические превращения реализуются при температуре 550 °C и содержании 45 % (ат.) Ba и температуре 458 °C и содержании 79,4 % (ат.) Ba с образованием смесей $BaCu_{13}$ + BaCu и BaCu + (Ba), соответственно. Cu и Ba практически не растворяются друг в друге в твердом состоянии. В работе [3] приведена кривая ликвидуса, рассчитанная с использованием термодинамических данных. Соединение $BaCu_{13}$ изотипно $NaZn_{13}$ (символ Пирсона *cF*112, пр. гр. *Fm*3*c*), параметр решетки a = 1,1754±0,0002 нм или a = 1,1719 нм [1]. Соединение BaCu имеет гексагональную решетку (пр. гр. $P6_3/mmc$), параметры решетки: a = 0,4495±0,0003 нм, c = 1,6230±0,0003 нм [2].

Литература

1. Braun P.B., Meijering J.L. // Rec. Trav. Chim. 1959. V. 78. N 1. P. 71—74.
2. Bruzzone G. // J. Less-Common Met. 1971. V. 25. N 4. P. 331—336.
3. Chakrabarty D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 6. P. 564—570.

Е.В. Лысова

Ba—Dy. БАРИЙ—ДИСПРОЗИЙ

Диаграмма состояния Ba—Dy (рис. 290) [1] построена по данным теоретического расчета по методике, приведенной в работе [2], экспериментально система не изучена. Согласно работе [1] в жидком состоянии в сплавах системы наблюдается расслаивание в широком интервале составов 0,40—94,5 % (ат.) Dy при 1365 °С. Соединений в системе не установлено.

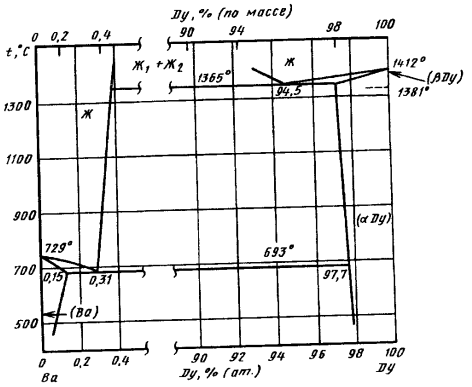


Рис. 290. Ba—Dy

Литература

1. Вахобов А.В., Джураев Т.Д., Эшонов К.К. О двойных диаграммах состояния бария с редкоземельными элементами / Изв. АН Тадж. ССР. Душанбе, 1976. 8 с. Деп. в ВИНИТИ 29.04.76, № 1476—76.
2. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М.: Металлургия, 1975. 223 с.

Л.Л. Зусман

Ba—Er. БАРИЙ—ЭРБИЙ

Взаимодействие Ba с Er экспериментально не изучено. Диаграмма состояния Ba—Er (рис. 291 [1]) построена на основании теоретического расчета по методике, приведенной в работе [2]. Согласно работе

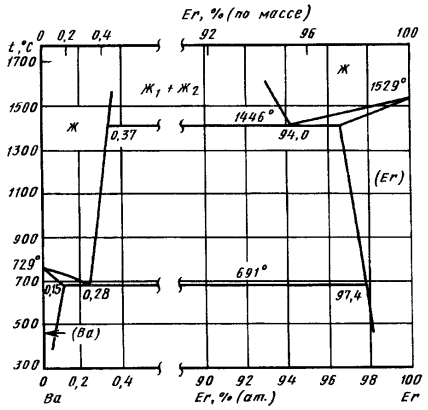


Рис. 291. Ba—Er

[1] в жидком состоянии наблюдается расслаивание в широком интервале составов от 0,37 до 94,0 % (ат.) Er при монотектической температуре 1446 °С.

Литература

1. Вахобов А.В., Джураев Т.Д., Эшонов К.К. О двойных диаграммах состояния бария с редкоземельными элементами / Изв. АН Тадж. ССР. Душанбе, 1976. 8 с. Деп. в ВИНИТИ 29.04.76, № 1476—76.
2. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М.: Металлургия, 1975. 223 с.

Л.Л. Зусман

Ba—Eu. БАРИЙ—ЕВРОПИЙ

Диаграмма состояния Ba—Eu (рис. 292) построена по данным термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Сплавы Ba с Eu получали из чистых компонентов: Ba чистотой 99,99 % (по массе) и Eu чистотой 98,6 % (по массе) [1]. Ba и Eu неограниченно растворимы в жидком и твердом состояниях.

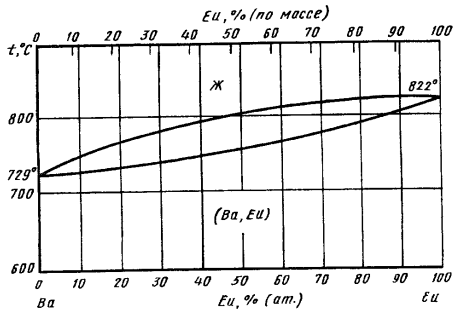


Рис. 292. Ba—Eu

Литература

1. Зухуритдинов М.А., Вахобов А.В., Джураев Т.Д. // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 2. С. 225—226.

Л.Л. Зусман

Ba—Fe. БАРИЙ—ЖЕЛЕЗО

Диаграмма состояния не изучена. По данным работ [1, 2] Ba практически не растворяется в твердом Fe при нагреве вплоть до 1200 °C.

Литература

1. Weber F. // Naturwissenschaften. 1929. Bd. 17. S. 304—309.
2. Агеев Н.В., Замоторин М.И. // Изв. Ленинградского политехнического института. Отделение физ.-мат. наук. 1928. Т. 31. С. 183—197.

Л.Л. Зусман

Ba—Ga. БАРИЙ—ГАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Ba—Ga приведена на рис. 293.

Сплавы системы Ba—Ga изготовляли в железных тиглях в среде инертного газа, используя в качестве шихтовых материалов Ba чистотой 99,6 % (по массе) и Ga чистотой 99,99 % (по массе). Исследование проводили методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов [1]. В системе образуются пять соединений, из которых $BaGa_4$ плавятся конгруэнтно при 1016 °C, другие $BaGa_2$, BaGa, Ba_3Ga_2, $Ba_{10}Ga$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 885, 584, 555 и 456 °C, соответственно. При температуре 29,5 °C кристаллизуется вырожденная эвтектика (Ga) +

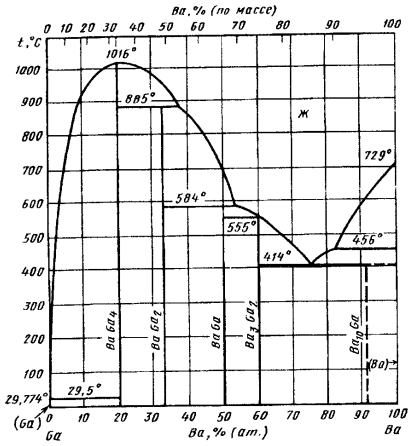


Рис. 293. Ba—Ga

+ $BaGa_4$. При температуре 414 °C и содержании ~75 % (ат.) Ba кристаллизуется эвтектика Ba_3Ga_2 + $Ba_{10}Ga$.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 219.

Таблица 219. Кристаллическая структура соединений системы Ba—Ga

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$BaGa_4$	$BaAl_4$	$tI10$, $I4/mmm$	0,4555	1,080	[1]
$BaGa_2$	AlB_2	$hP3$, $P6/mmm$	0,4429	0,5076	[1]
BaGa*	—	—	2,365	2,337	[1]
Ba_3Ga_2**	—	—	—	—	[1]
$Ba_{10}Ga$	αVAl_{10}	$cF176$, $Fd\bar{3}m$	—	—	[2]

*Гексагональная структура.
**Ромбоэдрическая структура.

Литература

1. Bruzzone G.I. // Bull. Scient. Fac. Chim. Industr. Bologna. 1966. V. 24. N 4. P. 113—132.
2. Bruzzone G.I., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.

Л.Л. Зусман

Ba—Gd. БАРИЙ—ГАДОЛИНИЙ

Взаимодействие Ba и Gd экспериментально не изучено. В работе [1] диаграмма состояния системы Ba—Gd построена на основании теоретических расчетов по методике, приведенной в работе [2] (рис. 294). Согласно работе [1] наблюдается несмешиваемость Ba и

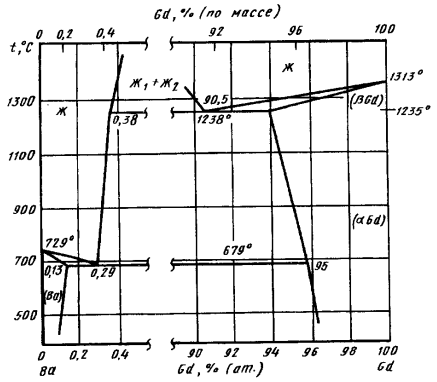


Рис. 294. Ba—Gd

Gd в жидком состоянии при 1238 °C в широком интервале концентраций от 0,38 до 90,5 % (ат.) Gd. Соединений в системе Ba—Gd не установлено.

Литература

1. Вахобов А.В., Джураев Т.Д., Эшонов К.К. О диаграммах состояния бария с редкоземельными металлами / Изв. АН Тадж. ССР, Душанбе, 1976. 8 с. Деп. в ВИНИТИ 29.04.76, № 1476—76.
2. Воздвиженский В.М. // Прогноз двойных диаграмм состояния. М.: Металлургия, 1975. 223 с.

Л.Л. Зусман

Ba—Ge. БАРИЙ—ГЕРМАНИЙ

Диаграмма состояния Ba—Ge исследована методами термического и рентгеновского анализов [1] и приведена на рис. 295. Сплавы синтезировали в контейнерах из коррозионно-стойкой стали в инертной среде. В качестве исходных материалов использовали Ba чистотой 99,99 % (по массе) и Ge полупроводниковой чистоты. В сплавах

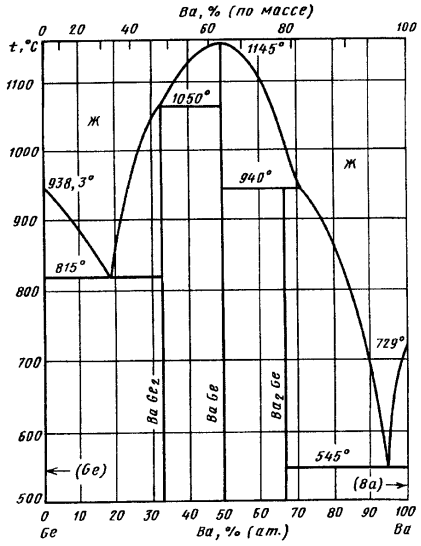


Рис. 295. Ba—Ge

В системы образуется одно конгруэнтно-плавящееся при 1145 °C соединение эквиатомного состава BaGe. Два других соединения $BaGe_2$ и Ba_2Ge плавятся инконгруэнтно при 1050 и 940 °C, соответственно. При температуре 815 °C и содержании ~18 % (ат.) Ba кристаллизуется эвтектика (Ge) + $BaGe_2$, а при температуре 545 °C и содержании [illegible] % (ат.) Ba образуется эвтектика Ba_2Ge + (Ba). Все соединения системы не обладают заметной областью гомогенности. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 220.

Таблица 220. Кристаллическая структура соединений системы Ba—Ge

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$BaGe_2^*$	—	—	1,452	—	—	[1]
BaGe	BCr	*oP*8, *Cmcm*	0,5058	1,1980	0,4300	[2]
Ba_2Ge	Cl_2Pb	*oP*12, *Pnma*	0,838	0,548	1,004	[3]

*Кубическая сингония.

При высоком давлении (4 ГПа) и высокой температуре (1000 °С) $BaGe_2$ имеет тетрагональную структуру типа ($\alpha ThSi_2$) (символ Пирсона *tI*12, пр. гр. $I4_1/amd$), параметры решетки a = 0,475, c = = 1,473 нм [4].

Литература

1. Андрианов В.Г., Большаков К.А., Соколов Е.Б. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2. № 11. С. 2064—2066.
2. Bruzzone G., Franceschi E., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1978. V. 57. N 2. P. 201—208.
3. Turbau K., Schafer H. // Z. Metallkunde. 1973. Bd. 28. N 3/4. S. 220—222.
4. Evers J., Oehlinger G., Weiss A. // Z. Naturforsch. B. 1980. Bd. 35. N 3. S. 397—399.

Л.Л. Зусман

Ba—H. БАРИЙ—ВОДОРОД

Диаграмма состояния Ba—H изучена в интервале концентраций от 0 до ~70 % (ат.) H и приведена на рис. 296 по данным работы [1]. Гидрид BaH_2 существует в двух модификациях. Низкотемпературная модификация (αBaH_2) имеет ромбическую структуру (a = 0,6802, c = = 0,4175 нм), а высокотемпературная модификация (βBaH_2) — кубическую структуру. Давление диссоциации $\alpha BaHg_2$ в интервале температур 470—550 °С описывается уравнением $\lg(1{,}3\cdot 10^{-4}p) = 12{,}52 - 9150/T$ [2], где p — в МПа, T — в К. В работах [1, 2] имеются противоречия в оценке термодинамических параметров BaH_2. Так, температура его разложения по данным этих работ различается на 80 °С. Необходимо отметить высокую адсорбционную способность Ba по отношению к H, что делает его незаменимым геттером в вакуумных приборах.

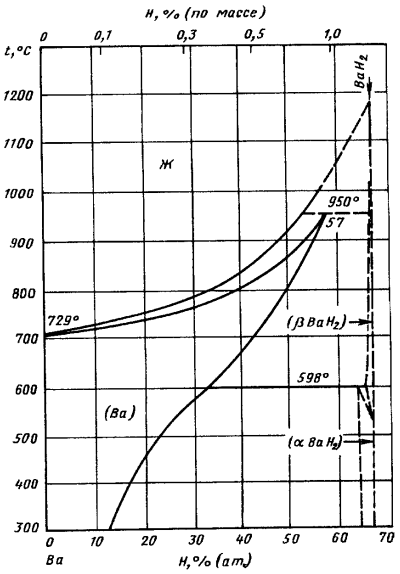


Рис. 296. Ba—H

Литература

1. Peterson D.T., Jndig M. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 5645—5646.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.

В.И. Шаповалов

Ba—Hg. БАРИЙ—РТУТЬ

Диаграмма состояния Ba—Hg, исследованная методами термического, рентгеновского и микроструктурного анализов, приведена на рис. 297 [1]. Сплавы синтезировали в железных тиглях в среде инертного газа. В качестве исходных материалов использовали Ba чистотой 99,6 % (по массе) и Hg чистотой 99,99 % (по массе). В системе Ba—Hg образуется восемь соединений, из которых три (BaHg, $BaHg_2$, $BaHg_4$), плавятся конгруэнтно, а остальные ($BaHg_x$, $BaHg_{11}$,

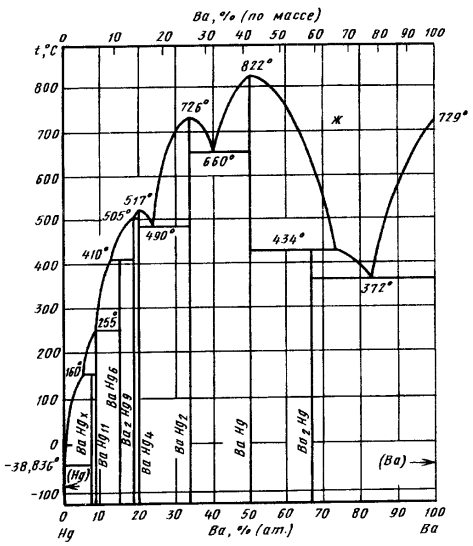


Рис. 297. Ba—Hg

$BaHg_6$, Ba_2Hg_9, Ba_2Hg) образуются по перитектическим реакциям. Стехиометрический состав фазы $BaHg_x$, наиболее богатой Hg, точно не установлен, вероятно, он описывается формулой $BaHg_{\sim 13}$. Реакции образования соединений и нонвариантные реакции приведены в табл. 221 [1].

Растворимость Ba в (Hg) не исследована. Растворимость Hg в (Ba) при комнатной температуре практически отсутствует [1]. Кристаллическая структура некоторых соединений Ba с Hg приведена в табл. 222.

Таблица 221. Моновариантные и нонвариантные реакции в системе Ba—Hg

Реакция	Температура, °C	Примечание
Ж ⇌ $BaHg_4$	517	—
Ж ⇌ $BaHg_2$	726	—
Ж ⇌ BaHg	822	—

Реакция	Температура, °C	Примечание
Ж + $BaHg_{11}$ ⇌ $BaHg_x$	160	—
Ж + $BaHg_6$ ⇌ $BaHg_{11}$	255	—
Ж + Ba_2Hg_9 ⇌ $BaHg_6$	410	—
Ж + $BaHg_4$ ⇌ Ba_2Hg_9	505	—
Ж + BaHg ⇌ Ba_2Hg	434	—
Ж ⇌ (Ba) + Ba_2Hg	372	При концентрации 83 % (ат.) Ba в жидкой фазе
Ж ⇌ BaHg + $BaHg_2$	660	При концентрации 40 % (ат.) Ba в жидкой фазе
Ж ⇌ $BaHg_2$ + $BaHg_4$	490	При концентрации 24 % (ат.) Ba в жидкой фазе
Ж ⇌ $BaHg_x$ + (Hg)	−38,8	—

Таблица 222. Кристаллическая структура соединений системы Ba—H

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$BaHg_{11}$	$BaHg_{11}$	*cP*36, $Pm\bar{3}m$	0,9586	—	—
Ba_2Hg_9	Ba_7Cd_{31}	*hP*41, *P*6/*mmm*	1,0778	—	1,0189
$BaHg_2$	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,5144	0,8072	0,8717
BaHg	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,4131	—	—
Ba_2Hg	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,4220	—	1,517

Литература

1. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1975. V. 39. № 2. P. 271—276.

Л.Л. Зусман

Ba—Ho. БАРИЙ—ГОЛЬМИЙ

Взаимодействие Ba с Ho экспериментально не изучено. В работе [1] диаграмма состояния системы Ba—Ho (рис. 298) построена на основании теоретических расчетов с использованием критериев и рекомендаций, описанных в работе [2]. Жидкие сплавы Ba и Ho расслаиваются в широком диапазоне концентраций: от 0,40 до 93 % (ат.) Ho. Монотектическая реакция протекает при температуре 1405 °C и содержании 93 % (ат.) Ho. При температуре 689 °C и

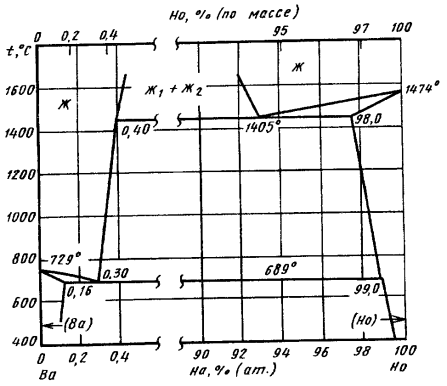


Рис. 298. Ba—Ho

содержании 0,3 % (ат.) Ho кристаллизуется эвтектика (Ba) + (Ho). Максимальная растворимость Ho в (Ba) составляет 0,16 % (ат.), а Ba в (Ho) — 1,0 % (ат.).

Литература

1. Вахобов А.В., Джураев Т.Д., Эшонов К.К. О двойных диаграммах состояния бария с редкоземельными элементами. Изв. АН Тадж. ССР. Душанбе, 1976. 8 с. Деп. в ВИНИТИ 29.04.76. № 1476—76.

2. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М.: Металлургия, 1975. 233 с.

Л.Л. Зусман

Ba—In. БАРИЙ—ИНДИЙ

Диаграмма состояния Ba—In представлена на рис. 299. Система Ba—In была исследована методами термического, рентгеновского и микроструктурного анализов. Сплавы синтезировали в железных тиглях в атмосфере Ar. В качестве исходных материалов использовали Ba чистотой 99,5 % (по массе) и In чистотой 99,9 % (по массе).

Согласно работе [1] в системе Ba—In при температуре 542 °C по перитектической реакции образуется соединение $Ba_{13}In$. Понижение температуры ликвидуса до 478 °C приводит к образованию эвтектики, содержащей 80 % (ат.) Ba между $Ba_{13}In$ и Ba_3In. Соединение Ba_2In образуется по перитектической реакции при температуре 583 °C и имеет аллотропическое превращение при температуре

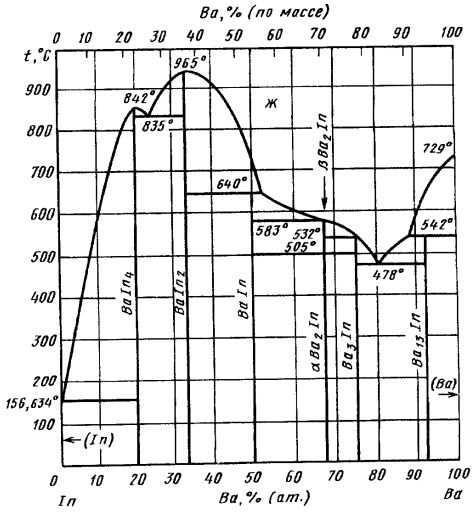


Рис. 299. Ba—In

505 °C. Соединение BaIn также образуется по перитектической реакции при 640 °C. Соединения $BaIn_2$ и $BaIn_4$ плавятся с открытым максимумом, соответственно, при 965 и 842 °C и образуют между собой эвтектику при температуре 835 °C.

Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в табл. 223.

Таблица 223. Кристаллическая структура соединений системы Ba—In

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$BaIn_4$	$BaAl_4$	*tI*10, *I*4/*mmm*	0,4963	—	1,1905	[1]
$BaIn_2$	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,594	0,594	0,5225	[1]

Структура соединений Ba_2In, Ba_3In и $Ba_{13}In$ неизвестна.

Литература

1 Bruzzone G. // J. Less-Common Met 1966 V 11 N 4 P 249—258.

Л.Л. Зусман

Ba—K. БАРИЙ—КАЛИЙ

Диаграмма состояния не изучена.

Согласно работе [1] Ba и K не смешиваются между собой в жидком и твердом состоянии.

Литература

1 Klemm W., Kunze D. // Systems of Alkali and Alkaline Earth Metals Proc Int Symp on Alkali Metals London Chem Soc Special Publ 1967 N 22. P 3—22.

Л.Л. Зусман

Ba—La. БАРИЙ—ЛАНТАН

Диаграмма состояния Ba—La (рис 300) построена на основании результатов термического и металлографического анализов, а также измерения микротвердости [1]. Сплавы массой до 20 г получали в печи сопротивления в атмосфере очищенного Ar.

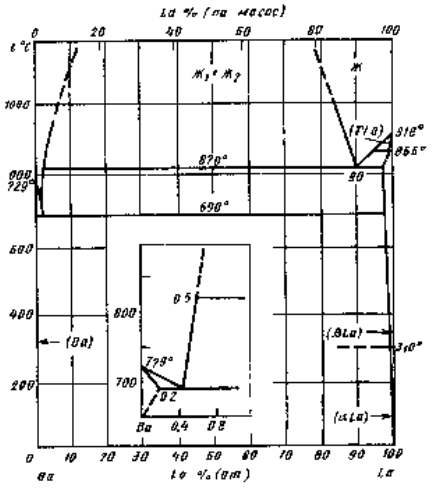


Рис 300 Ba—La

Система характеризуется ограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях. В жидком состоянии несмешиваемость обнаружена в пределах 0,55—90,0 % (ат) при температуре монотектики 820 °C. Растворимость Ba в (βLa) при температуре 500 °C составляет 0,4—0,5 % (ат) и достигает максимального значения 1,0 % (ат) при температуре монотектического равновесия. Растворимость La в (Ba) согласно расчету при температуре эвтектического равновесия (690 °C) составляет 0,2 % (ат) и достигает 0,5 % (ат) при 820 °C

Литература

1. Пягай И.Н., Хайритдинов С.Х., Вахобов А.В. // Изв АН СССР Металлы 1986. № 3 С 216—217

Л.Л. Зусман

Ba—Li. БАРИЙ—ЛИТИЙ

Диаграмма состояния Ba—Li (рис 301) построена по результатам термического и рентгеновского анализов [1] Сплавы синтезировали в инертной среде в стальных тиглях

В системе обнаружена эвтектика (Li + Li_4Ba) при температуре 143 °C и содержании 10,5 % (ат.) Ba.

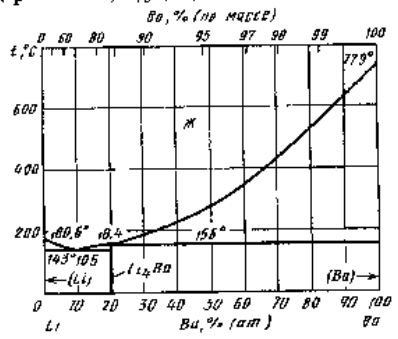


Рис. 301. Ba—Li

Соединение Li_4Ba образуется по перитектической реакции при температуре 156 °C, имеет гексагональную структуру (символ Пирсона $hP30$, пр гр. $P6_3/mmc$), параметры решетки a = 1,1026 нм, c = 0,8891 нм [3] Проведя оптимизацию диаграммы состояния с использованием модели субрегулярных растворов, авторы работы [2] подтвердили данные работы [1]

Литература

1 Keller D.V., Kanda F.A., King A.J. // J Phys Chem 1958 V 62 N 4 P 732—733
2 Pelton A.D. // Bull Alloy Phase Diagrams 1984 V 5 N 5 P 452—454

Н Д Зусман

Ba—Lu. БАРИЙ—ЛЮТЕЦИЙ

Взаимодействие Ba и Lu экспериментально не изучено В работе [1] диаграмма состояния Ba—Lu построена на основании теоретических расчетов с использованием критериев и рекомендаций, описанных в работе [2] (рис 302)

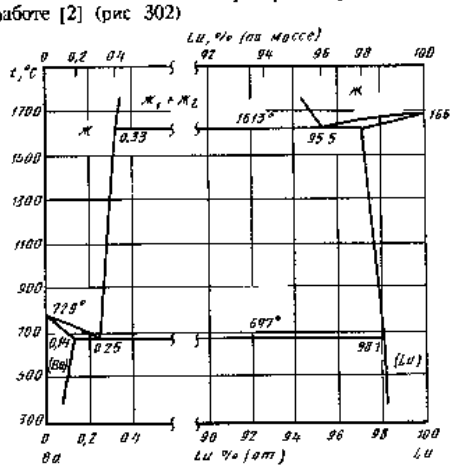


Рис 302. Ba—Lu

Жидкие сплавы Ba и Lu расслаиваются в широком диапазоне концентраций от 0,33 до 95,5 % (ат) Lu и не образуют при затвердевании химических соединений.

Литература

1 Вахобов А.В., Джураев Т Д., Эшонов К.К О двойных диаграммах состояния бария с редкоземельными элементами / Изв АН Тадж. ССР Душанбе, 1976 8 с. Деп в ВИНИТИ, 29.04.76, № 1476—76
2. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния М Металлургия 1975. 223 с

Н Д Зусман

Ba—Mg. БАРИЙ—МАГНИЙ

Система Ba—Mg исследована методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов [1—4]. Результаты этих исследований дополнены термодинамическим расчетом и обобщены в работе [5] (рис 303) Сплавы Ba с Mg синтезировали в железных тиглях в атмосфере проточного Ar [1] В качестве исходных материалов использовали сублимированный Mg и Ba чистотой 99,5 % (по массе).

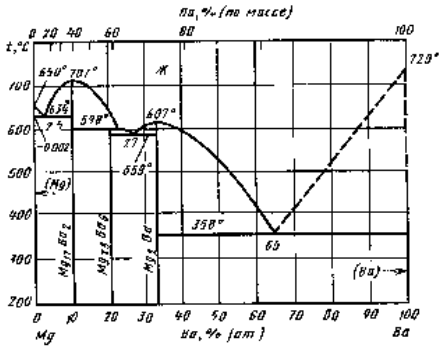


Рис. 303 Ba—Mg

В системе образуется три химических соединения: $Mg_{17}Ba_2$, Mg_2Ba и $Mg_{23}Ba_6$. Соединения $Mg_{17}Ba_2$ и Mg_2Ba плавятся конгруэнтно при 707 и 607 °C, соответственно, а соединение $Mg_{23}Ba_6$ плавится инконгруэнтно при 598 °C.

В сплавах системы кристаллизуются три эвтектики при температурах 634, 589 и 358 °C и содержаниях 2,5, 27 и 65 % (ат) Ba, соответственно.

В (Mg) при температуре 634 °C растворяется 0,002 % (ат) Ba

Сведения о кристаллической структуре приведены в табл. 224

Таблица 224 Кристаллическая структура соединений системы Ba—Mg

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр гр	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$Mg_{17}Ba_2$	$Zn_{17}Th_2$	hR19, $R\bar{3}m$	1,0664	1,5593	[4]
$Mg_{23}Ba_6$	$Mn_{23}Th_6$	cF116 $Fm\bar{3}m$	1,5263	—	[III]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
Mg_2Ba	$MgZn_2$	hP12, $P6_3/mmc$	0,6663	1,0557	[2]

Литература

1. Anderko K. // J. Metals. AIME. 1957. V. 9. N 4. P. 17—22.
2. Zeek W.C. // Ph. D. Thesis. Syracuse University. 1957. Dissertation Abstract. 1957. V. 17. P. 1209.
3. Klemm W., Dancke|acker F. // Z. Anorg. All. Chem. 1947. Bd. 255. S. 2—12.
4. Wang F.E., Kanda F.A., Miskell C.F., King A.J. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 697—698.
5. Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 2. P. 144—149.

Л.Л. Зусман

Ba—Mn. БАРИЙ—МАРГАНЕЦ

Диаграмма состояния Ba—Mn (рис. 304) построена по результатам термического и микроструктурного анализов. Сплавы Ba с Mn из Ba чистотой 99,9 % (по массе) и электролитического Mn чистотой

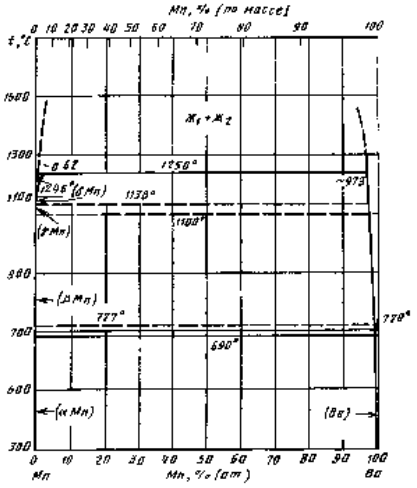


Рис. 304. Ba—Mn

99,9 % (по массе) получали дуговой плавкой на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере Ar [1].

В системе существует широкая область несмешиваемости в жидком состоянии от 0,25 до 97,3 % (ат.) Ba при монотектической температуре, равной 1250 °C. Растворимость Ba в твердом (Mn) изменяется от 0,1 % (ат.) при 800 °C до 0,25 % (ат.) при 1250 °C. Растворимость Mn в жидком Ba в том же диапазоне температур возрастает от 2,1 до ~6,5 % (ат.).

Литература

1. Obinata I., Takeuchi V., Kirihara K., Watanabe M. // Metall. 1965. Bd. 19. N 1. S. 21—25.

Л.Л. Зусман

Ba—Mo. БАРИЙ—МОЛИБДЕН

Экспериментальных данных о системе Ba—Mo нет. На основании термодинамических расчетов растворимость Mo в (Ba) оценена как $\ln x = -23190\ T^{-1} + 22$ и в жидком Ba как $\ln x = 8\times10^{10}:6\times10^{-5}$ (1002—1950 K) с фактором неопределенности, равным 5, где x — атомная доля Mo [1].

Литература

1. Brewer L., Lamoreaux R.H. // Atomic Energy Review. Special Issue. N 7. "Molybdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys". Vienna: International Atomic Energy Agency. 1980. P. 195—356.

К.Б. Новикова

Ba—N. БАРИЙ—АЗОТ

Диаграмма состояния Ba—N не построена. В системе установлено существование пяти химических соединений Ba_2N, Ba_3N_2, Ba_3N_4, BaN_2 и $Ba(N_3)_2$.

Соединение Ba_2N [4,85 % (по массе) N] — субнитрид Ba, получено разложением Ba_3N_2 в вакууме (0,133 Па) при температуре 450—500 °C [1].

Соединение Ba_3N_2 [9,25 % (по массе) N] — нитрид Ba получено нагревом металлического Ba на воздухе в интервале температур 260—600 °C [2].

Соединение Ba_3N_4 [6,93 % (по массе) N] имеет гексагональную структуру с параметрами решетки $a = 0,522$ нм, $c = 0,550$ нм [3].

Соединение BaN_2 [16,94 % (по массе) N] — пернитрид Ba получено взаимодействием нитрида Ba_3N_2 с N при температуре 400—500 °C и давлении 20—32 МПа, а также разложением азида Ba $Ba(N_3)_2$ в тех же условиях [1].

Соединение $Ba(N_3)_2$ [38,12 % (по массе) N] — азид Ba получено взаимодействием гидроокиси Ba с HN_3, оно имеет моноклинную структуру с параметрами a = 0,623 нм, b = 2,935 нм, c = 0,703 нм, β = 105°14′ [4], символ Пирсона $mP14$, пр. гр. $P2_1/m$

Литература

1. Арин С.М., Прокофьева Е.А., Матвеева И.И. // Журнал общей химии. 1955. Т. 25. № 5. С.849—854.
2. Бусев А. // Ученые записки Ленинградского государственного педагогического института. 1940. Т. 29. С. 303—310.
3. Okamoto V., Goswami J.C. // Inorg. Chem. 1966. N 5. P. 1281—1283.
4. Günther P., Porger J., Rosbaud P. // Z. Phys. Chem. (Leipzig). 1929. Bd. 6. S. 459—480.

Л.Л. Зусман

Ba—Na. БАРИЙ—НАТРИЙ

Диаграмма состояния Ba—Na (рис. 305) построена по результатам термического, рентгеновского анализов и измерения плотности сплавов и уточненная термодинамическими расчетами [1, 2].

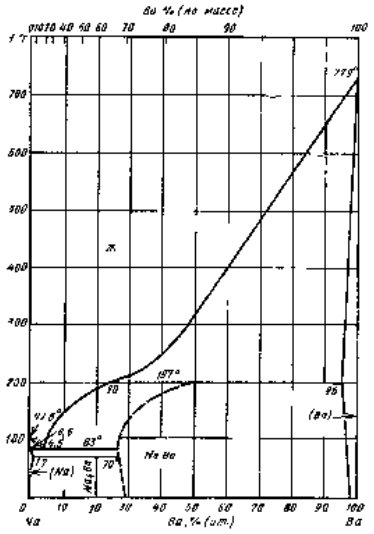


Рис. 305. Ba—Na

Сплавы Na с Ba получали в инертной среде в тиглях из коррозионно-стойкой стали.

В системе существуют два химических соединения. Na_4Ba, образующееся по перитектоидной реакции при 70 °C, и NaBa, образующееся по перитектической реакции при 197 °C.

Эвтектика (Na + NaBa) кристаллизуется при 83 °C и содержании 4,5 % (ат.) Ba [1].

Растворимость Ba в (Na) составляет 0,5 % (ат.) при 35 °C, 0,8 % (ат.) при 52 °C и 1,0 % (ат.) при 60 °C, растворимость Na в (Ba) равна 3 % (ат.) при 22 °C, а при 197 °C — 5 % (ат.) [Ш].

Структурм эквиатомного соединения NaBa и соединения Na_4Ba пока не установлены, однако параметры их кристаллической решетки известны: a = 0,424 нм, b = 0,586 нм, c = 0,965 нм для соединения NaBa и a = 0,919 нм, b = 0,919 нм, c = 1,720 нм для соединения Na_4Ba [Э].

Литература

1. Addison C.C., Creffield G.K., Hobberstey P., Pulham R.J. // J. Chem. Soc. A. 1971. V. 16. N 12. P. 2688—2691.
2. Pelton A.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. № 1. P. 26—29.

Л.Л. Зусман

Ba—Nd. БАРИЙ—НЕОДИМ

Диаграмма состояния Ba—Nd (рис. 306) построена по результатам термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Сплавы Ba с Nd синтезировали в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамо-

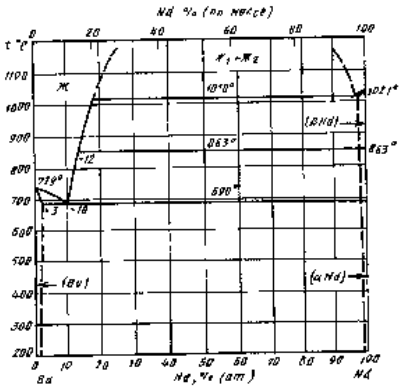


Рис. 306. Ba—Nd

вым электродом в атмосфере очищенного Ar с трехкратным переплавом [1]. Ba и Nd не смешиваются в жидком состоянии в широком интервале концентраций (примерно от 18 до 96 % (ат.) Nd) при температуре монотектики 1010 °С. Химические соединения в системе Ba—Nd отсутствуют. Авторы работы [2] приводят обобщенную диаграмму этой системы, несколько изменены температуры нонвариантных превращений, в частности, температура монотектической реакции равна ~1017 °С, а эвтектической 727 °С, а не 1010 и 690 °С, как указано в работе [1].

Максимальная растворимость Nd в (Ba) составляет ~3 % (ат.), а растворимость Ba в (βNd) — около 2,5 % (ат.).

Литература

1. Эшонов К.К., Зухуритдинов М.А., Вахобов А.В., Джураев Т.Д. // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 1. С. 191—192.
2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 3. P. 220—221. P. 295—296.

Л.Л. Зусман

Ba—Ni. БАРИЙ—НИКЕЛЬ

Диаграмма состояния Ba—Ni изучена не полностью. Согласно данным работ [1, 2] в системе Ba—Ni не образуется интерметаллических соединений и имеется широкая область несмешиваемости компонентов в жидком состоянии (рис. 307).

Исследования в работе [1] выполнены методами микроскопического, рентгеновского и термического анализов. В качестве исходных

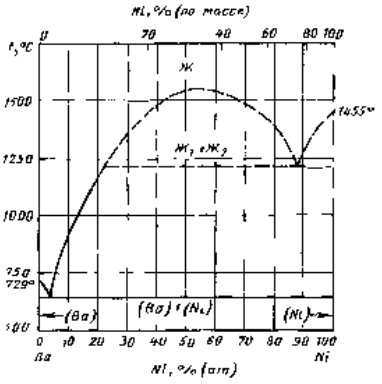


Рис. 307. Ba—Ni

материалов использованы Ba чистотой 99,9 % (по массе) и Ni чистотой 99,9 % (по массе). Установлена растворимость Ba в твердом (Ni) и растворимость Ni в твердом (Ba). Растворимость Ba в твердом (Ni) в интервале температур 800—1200 °С изменяется соответственно от 0,02 до 0,10 % (по массе). В том же диапазоне температур растворимость Ni в жидком Ba увеличивается от 7 до 21 % (ат.) [1].

Литература

1. Takeuchi Y., Motodzuki K., Watanabe M., Obinata I. // J. Japan Inst. Metals. 1965. V. 29. N 8. P. 801—806.
2. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.

Л.Л. Зусман

Ba—O. БАРИЙ—КИСЛОРОД

Диаграмма состояния Ba—O не изучена. В системе установлено существование ряда химических соединений Ba с O.

BaO [оксид; 89,57 % (по массе) Ba] образуется непосредственным взаимодействием элементов, температура плавления 2017±20 °С [1]. При давлении 9,2±0,5 ГПа происходит полиморфное превращение BaO (I) в BaO (II) и при давлении 14±1 ГПа — в BaO (III) [2].

BaO_2 [пероксид, 84,11 % (по массе) Ba] получают нагревом BaO в атмосфере O при температуре до 500 °С [Э].

$Ba(O_2)_2$ [супероксид; 68,22 % (по массе) Ba] получают взаимодействием BaO_2 и O в течение 19 ч при 210 °С и давлении O ~330 МПа [3].

Сведения о кристаллической структуре соединений системы приведены в табл. 225.

Таблица 225. Кристаллическая структура соединений системы Ba—O

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
BaO (I)	NaCl	cF8, $Fm\bar{3}m$	0,553912*	—	[1]
BaO (II)**	—	—	0,4459	0,3606	[2]
BaO (III)	PbO	tP4, $P4/nmm$	0,4397	0,3196	[2]
BaO_2	CaC_2	tI16, $I4/mmm$	0,53958 0,5384	0,68513 0,684	[Э] [4]

*При 25 °С.
**Тетрагональная сингония.

Литература

1 Zollweg R. // Phys. Rev 1955. V. 100 P 671—673.
2 Lui L., Bassett W.A // J Geophysical Res. 1972 V. 77 N 12. P. 4934—4940
3 Вольнов И.И., Шятунина А.Н. // Доклады АН СССР. 1956. Т. 110 С 87—88
4 Abrahams S.C., Kalnajs J. // Acta Crystallogr. 1954. V 7. N 12 P 838—842.

Л.Л Зусман

Ba—P. БАРИЙ—ФОСФОР

На рис 308 представлена диаграмма состояния Ba—P при температуре выше 500 °C и давлении Ar, равном 0,1 МПа Сплавы синтезировали в специальном реакторе, в качестве исходных материалов использовали Ba в виде стружки и пары P. Исследования были выполнены методами микроструктурного, термического, рентгеновского и химического анализов [1].

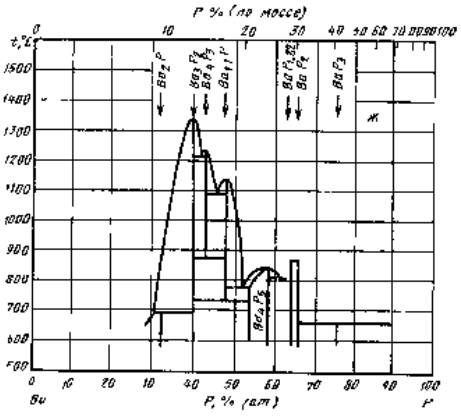


Рис. 308. Ba—P

В системе установлено существование следующих фосфидов: BaP_3, BaP_2, $BaP_{1,82}$, Ba_4P_5, $Ba_{1,1}P$, Ba_4P_3, Ba_3P_2 и Ba_2P. Самым тугоплавкны из этих фосфидов является Ba_3P_2, конгруэнтно плавящийся при 1340±20 °C Фосфид Ba_4P_3 плавится с открытым максимумом при 1230 °C. Фосфид $Ba_{1,1}P$ существует в интервале температур 1150—740 °C, при температуре ниже 740 °C наблюдается эвтектоидный распад на смесь Ba_3P_2 + Ba_4P_5 Фосфиды BaP_2 и BaP_3, образующиеся

при температурах < 700 °C, являются метастабильными Фосфид Ba_3P_2 обладает кубической ОЦ структурой типа анти-Tb_4P_4 (символ Пирсона *cI*28, пр гр. $I\bar{4}3d$) с параметром решетки a = 0,9775 нм [1].

Литература

1 Maass K E. // Z Anorg Allg Chem 1970 Bd 374 N 1 S 1—18

Л Л Зусман

Ba—Pb. БАРИЙ—СВИНЕЦ

Диаграмма состояния системы Ba—Pb, исследованной методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, приведена на рис 309 [1] Сплавы синтезировали в герметичных стальных тиглях в среде инертного газа В качестве исходных материалов использовали Ba чистотой 99,6 % (по массе) и Pb чистотой 99,999 % (по массе).

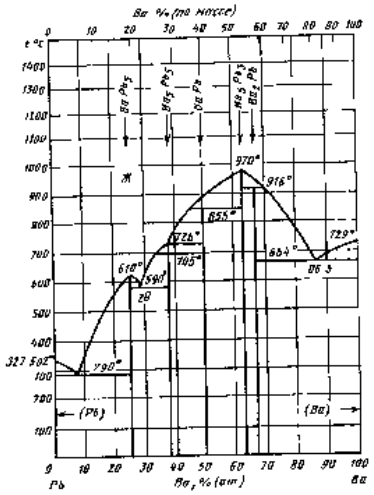


Рис. 309. Ba—Pb

В сплавах системы образуется пять химических соединений, из которых Ba_5Pb_3 и $BaPb_3$ плавятся конгруэнтно при температурах 970 и 610 °C, соответственно Остальные три соединения Ba_3Pb_5, BaPb и

Ba_2Pb образуются по перитектическим реакциям при температурах 726, 855 и 916 °С, соответственно, причем фаза Ba_3Pb_5 претерпевает полиморфное превращение при 705 °С. Нонвариантные эвтектические превращения в системе реализуются при температурах 290 °С [93 % (ат.) Pb] и 654 °С [86,5 % (ат.) Ba].

Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в табл. 226.

Таблица 226. Кристаллическая структура соединений системы Ba—Pb [1]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
Ba_2Pb	Анти-$PbCl_2$	oP12, Pnma	0.864	0,571	1.061
Ba_5Pb_3	Cr_5B_3	tI32, I4/mcm	0.9040	—	1,6816
(αBa_3Pb_5)	Pu_3Pd_5	oC32, Cmcm	1,1148	0.9049	1,1368
$BaPb_3$	$BaPb_3$	hR12, $R\bar{3}m$	0.7298	—	2.4765

Литература

1. Bruzzone G., Franceschi E. // J. Less Common Met. 1977. V. 52. N 2. P. 211—216.

Л.Л. Зусман

Ba—Pd. БАРИЙ—ПАЛЛАДИЙ

Диаграмма состояния Ba—Pd (рис. 310) построена лишь частично со стороны Pd [1]. Система исследована методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов [1—3].

Согласно данным работ [1, 2] в сплавах системы Ba—Pd существуют два соединения $BaPd_5$ и $BaPd_2$. В работе [3] установлено образование в этой системе соединения BaPd.

В табл. 227 приведены сведения о кристаллической структуре соединений.

Таблица 227. Кристаллическая структура соединений системы Ba—Pd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона пр.гр	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$BaPd_5$	$CaCu_5$	hP6, P6/mmm	0.554	0.433	[1]
$BaPd_2$	$MgCu_2$	cF24, $Fd\bar{3}m$	0,7953	—	[2]
BaPd	CrB	oC8, Cmcm	—	—	[3]

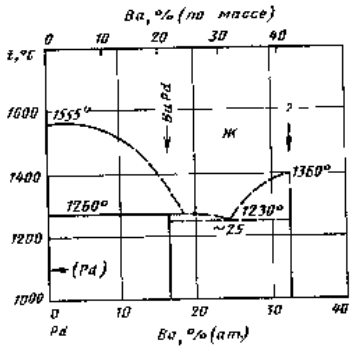


Рис. 310. Ba—Pd

Литература

1. Дмитриева В.Н., Есаулов Н.П., Журавлев Н.Н., Рождественский В.М. // Тр. Института физики металлов УНЦ АН СССР, 1971. Вып. 28. С. 58—68.
2. Wood E.A., Compton V.B. // Acta Crystallogr. 1958. V. 11. N 6. P. 429—433.
3. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.

Л.Л. Зусман

Ba—Po. БАРИЙ—ПОЛОНИЙ

Диаграмма состояния Ba—Po не изучена.

В системе Ba—Po существует эквиатомное соединение BaPo, имеющее ГЦК решетку типа NaCl (символ Пирсона cF8, пр.гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром 0,7119 нм [1].

Литература

1. Willemin W.G., Giorgi A.L., Vier D.T. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. N 4. P. 434—440.

Л.Л. Зусман

Ba—Pr. БАРИЙ—ПРАЗЕОДИМ

Диаграмма состояния Ba—Pr экспериментально установлена лишь для сплавов на основе Pr [1] (рис. 311).

Сплавы Ba с Pr получали из компонентов: Ba чистотой 99,95 % и Pr чистотой 99,9 % в Ta тиглях в атмосфере He [1].

Ba с Pr образует широкую область несмешиваемости двух жидких растворов [1]. Монотектическая реакция протекает при температуре

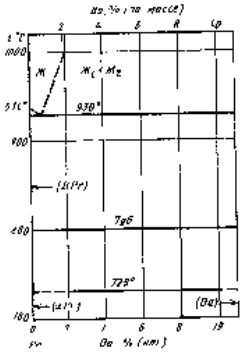


Рис. 311 Ba—Pr [1]

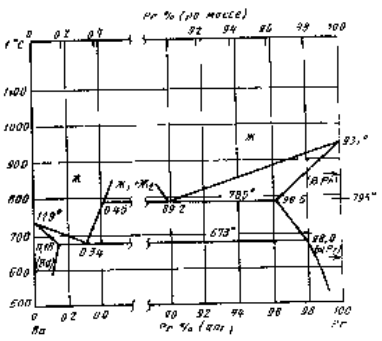


Рис 312 Ba—Pr [3]

930 °C. Ba очень незначительно снижает температуру плавления Pr и на 1° температуру β ⇄ α-превращения Pr. При температуре ниже 730 °C все исследованные сплавы состоят из смеси αPr + Ba. При температуре 1000 °C растворимость Ba в Pr не превышает 4 % (ат.) [2], что согласуется с данными работы [1].

Следует отметить, что общий вид диаграммы состояния, рассчитанный в работе [3] (рис. 312) по критериям [4], подтверждает результаты экспериментов [1, 2], хотя численные значения интервала несмешиваемости компонентов заметно отличаются в теории и в эксперименте.

Литература

1. Griffin R.H., Gschneidner, Jr., K.A. // Metall. Trans. 1971. V. 2. N. 9. P. 2517—2524.
2. Obinata I., Takeuchi Y., Kurihara K., Watanabe M. // Nippon Kinzoku Gakkai Shi. 1964. V. 28. N. 2. P. 568—576.
3. Вахобов А.В., Джураев Т.Д., Эшонов К.К. О двойных диаграммах состояния бария с редкоземельными элементами / Изв. АН Тадж. ССР, Душанбе. 1976. 8 с. Деп. в ВИНИТИ 29.04.76. № 1476—76.
4. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М.: Металлургия, 1975. 223 с.

Л.Л. Бусыгин

Ba—Pt. БАРИЙ—ПЛАТИНА

Диаграмма состояния Ba—Pt (рис. 313) изучена для сплавов на основе Pt [1].

Сплавы Ba с Pt были получены в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду в среде

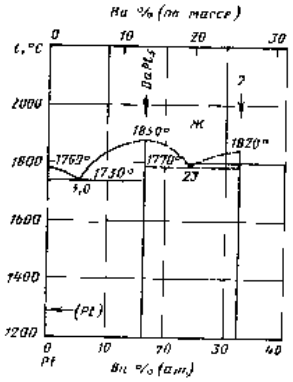


Рис 313 Ba—Pt

инертного газа при избыточном давлении [1]. В качестве исходных материалов использовали Ba чистотой 99,9 % и Pt чистотой 99,9 %.

В системе установлено существование двух соединений: $BaPt_5$ и $BaPt_2$.

Соединение $BaPt_5$ плавится конгруэнтно при 1850 °C [1] или 1825 °C [2].

Соединение $BaPt_2$ образуется с открытым максимумом при температуре 1820 °C [1] или инконгруэнтно при 1750 °C согласно работе [2].

Соединение $BaPt_5$ имеет гексагональную решетку типа $CaCu_5$ (символ Пирсона $hP6$, пр.гр. $P6/mmm$), a = 0,5505 нм, c = 0,4342 нм, c/a = 0,789 [3].

Соединение $BaPt_2$ обладает ГЦК решеткой типа $MgCu_2$ (символ Пирсона $cF24$, пр.гр. $Fd3m$), a = 0,7920 нм [4].

Литература

1. Дмитриева В.П., Есаулов Н.П., Журавлев Н.Н., Рождественский В.М. // Труды Института физики металлов УНЦ АН СССР. 1971. Вып. 28. С. 58—68.
2. Савицкий Е.М., Поликова В.П., Хорлин Е.М. // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 1. С. 157—159.
3. Neumann T. // Nachr. Akad. Wiss. Göttingen. 1950. Bd. 2. S. 1—6.
4. Wood E.A., Compton V.B. // Acta crystallogr. 1958. V. 11. P. 423—435.

Т.Л. Бусыгин

Ba—Pu. БАРИЙ—ПЛУТОНИЙ

Исследование небольшого числа сплавов Ba с Pu показывает, что в этой системе полностью отсутствует взаимная растворимость компонентов как в жидком, так и в твердом состояниях [Э]

Л Л Зуева

Ba—Rb. БАРИЙ—РУБИДИЙ

Диаграмма состояния Ba—Rb не изучена.

В работе [1] указывается, что Ba и Rb полностью не смешиваются между собой ни в твердом, ни в жидком состояниях

Литература

1 King H V // Bull Alloy Phase Diagrams 1981 V 2 N 3 P 402

Л Л Зуева

Ba—Rh. БАРИЙ—РОДИЙ

Диаграмма состояния Ba—Rh не изучена В атмосфере Ar синтезировано соединение $BaRh_2$, имеющее ГЦК решетку типа $MgCu_2$ (символ Пирсона *cF*24, пр.гр. *Fd3m*), $a = 0,7852$ нм [1, 2]

Литература

1 Matthias B.T., Corenzwit E // Phys Rev. 1957 V 107 N 11 P 1558
2 Wood E.A., Compton V.B // Acta crystallogr 1958 V 11 N 2 P 429—433

Л Л Зуева

Ba—S. БАРИЙ—СЕРА

Сульфиды Ba получают различными способами BaS синтезируют нагревом порошка $BaSO_4$ в восстановительной атмосфере при 1200 °C, а также взаимодействием H_2S или CS_2 с нагретым докрасна кристаллическим $Ba(OH)_2$ или $BaCO_3$. Полисульфиды Ba образуются при сравнительно низкой температуре при совместном нагревании смеси BaS и S [1].

Диаграмма состояния Ba—S (рис 314) построена лишь частично на основе результатов термического анализа [2] В системе установлено существование трех соединений BaS (81,07 % Ba), BaS_2 (68,17 % Ba) и BaS_3 (58,81 % Ba). Соединение BaS плавится при температуре выше 2200 °C [3], имеет кубическую структуру типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр.гр *Fm3m*) с параметром $a = 0,63877$ [4]

При давлении 6,5 ГПа и температуре 20 °C наблюдается обратимый переход BaS(I) ⇄ BaS(II) Фаза BaS(II) имеет ОЦК структуру, структурный тип CsCl (символ Пирсона *cP*2, пр.гр. *Pm3m*) с параметром $a = 0,3693$ нм [5]

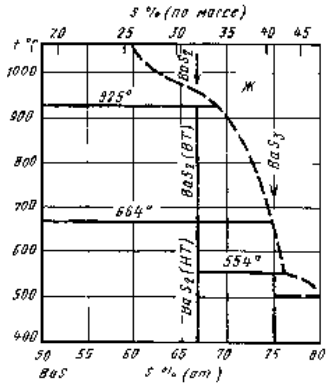


Рис. 314. Ba—S

Соединение BaS_3 образуется по перитектической реакции при температуре 554 °C, его структура является прототипом структур типа DO_{17} (параметры $a = 0,834$ нм, $b = 0,966$ нм, $c = 0,483$ нм, 16 атомов в элементарной ячейке) [6]

В работе [2] предполагают, что соединение BaS_2 имеет полиморфное превращение при температуре 664 °C.

Литература

1 Holgersson S. // Z Anorg All Chem. 1923 Bd 126. S. 179—187
2 Robinson R.L. Scott W.E. // J Chem. Soc 1931 V. 134. P 693—709
3 Kasjman E.A., Brewer L.A., Brumley P W et al // J Am Ceram Soc 1951 V 34. P. 128—138.
4. Guntert O.J., Faessler A.Z // Z Krist. 1956 Bd 107 S 357—361.
5 Yamaoka S., Shimomura O., Nakazawa H., Fukunaga O. // Solid State Commun 1980 V 33. N 1 P 87—93
6 Miller W.S., King A.J. // Z Krist A 1936 Bd 94 S 439—446

Л Л Зуева

Ba—Sb. БАРИЙ—СУРЬМА

Диаграмма состояния сплавов Ba—Sb не изучена.

В системе установлено образование нескольких соединений Ba_5Sb_3 со структурой типа Mn_5Si_3 (символ Пирсона *hP*16, пр.гр $P6_3/mcm$); Ba_2Sb со структурой типа La_2Sb (пр.гр $I4/mmm$) и $BaSb_3$ со структурой типа $SrAs_3$ (пр.гр. $C2/m$) [1]

В работе [2] сообщается об образовании соединения Ba_5Sb_4 с орторомбической структурой, изотипной Gd_5Si_4 (символ Пирсона $oP36$, пр.гр $Pnma$), a = 0,9012 нм, b = 1,7823 нм, c = 0,904 нм

Литература

1 Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.
2 Schaefer H., Janson K.H., Weiss A. // Angew. Chem. 1963. Bd. 75. N 3. S. 451—452.

А.Л. Зусман

Ba—Se. БАРИЙ—СЕЛЕН

Диаграмма состояния Ba—Se (рис. 315) построена по результатам термического, рентгеновского и микроструктурного анализов [1].

В системе установлено существование четырех соединений, из которых BaSe плавится конгруэнтно при температуре 1780±15 °С, а Ba_2Se_3, $BaSe_2$ и $BaSe_3$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 930, 870 и 760 °С, соответственно. Состав эвтектики со стороны Ba отвечает 99,1 % (ат.) Ba (700 °С), со стороны Se — 99,87 % (ат.) Se (215 °С) [1].

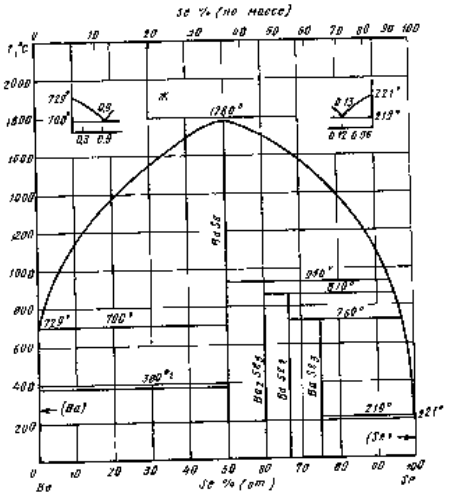


Рис. 315. Ba—Se

На диаграмме указана реакция при 380 °С, соответствующая полиморфному превращению бария. Наличие этой реакции вызывает сомнение, так как при атмосферном давлении в барии не установлено полиморфное превращение [M].

На диаграмме указана скорректированная температура нонвариантного превращения со стороны Se — 219 °С вместо значения 215 °С, приведенного в работе [1], в соответствии с принятой температурой плавления Se 221 °С [3].

Кристаллическая решетка соединений указана в табл. 228.

Таблица 228. Кристаллическая решетка соединений системы Ba—Se

Соединение	Прототип	Символ Пирсона пр.гр	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
BaSe	NaCl	$cF8$, $Fm3m$	0,658	—	—	[1]
$BaSe_2$*	BaS_2	$mC12$, C/c	0,9820	0,4929	0,9335	[2]
$BaSe_3$	BaS_3	$tP8$, $P42_1m$	0,72802	—	0,42495	[2]

* β = 118,48°

Под давлением порядка 6,0 ГПа фаза BaSe претерпевает аллотропическое превращение, ее кубическая структура становится изотипной CsCl (символ Пирсона $cP2$, пр.гр $Pm3m$) [3].

Литература

1 Лысова Ю.Б., Вахобов А.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11. № 11. С. 2079—2080.
2 Holliger P., Siegrest T. // Z. Naturforsch. B. 1981. Bd. 36. N 19. S. 14—15.
3 Grzybowski T.A., Ruoff A.L. // Phys. Rev. B. Condens. Matter. 1983. V. 27. N 10. P. 6502—6503.

А.Л. Зусман

Ba—Si. БАРИЙ—КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния Ba—Si (рис. 316) построена по результатам термического, рентгеновского и металлографического анализов [1].

Сплавы Ba с Si получали на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере Ar. В качестве исходных материалов использовали Ba чистотой 99,9 % и Si чистотой 99,4 %.

В системе образуется два соединения $BaSi_2$ и BaSi. Соединение $BaSi_2$ плавится конгруэнтно при температуре 1180 °С, соединение

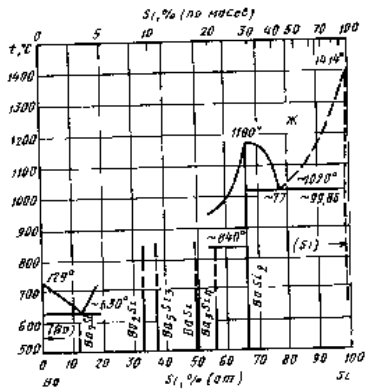


Рис. 316. Ba—Si

$BaSi_2$ образуется по перитектической реакции при температуре ~840 °C

Однако, по-видимому, диаграмма состояния Ba—Si, представленная в работе [1], не точна, так как при взаимодействии Ba с Si образуются еще четыре химических соединения не указанные в работе [1]: Ba_7Si, Ba_2Si, Ba_5Si_3 и Ba_3Si_4 [2].

Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в табл 229

Таблица 229 **Кристаллическая структура соединений системы Ba—Si**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр гр	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Ba_2Si	Анти-$PbCl_2$	—, *Pnma*	0,844	0,520	0,963	[3]
$BaSi_2$	$BaSi_2$	*oP*24, *Pnma*	0,8942	0,6733	1,1555	[1]
Ba_7Si	$MgPt_7$	*cF*32, *Fm3m*	—	—	—	[2]
Ba_3Si_4	Ba_3Si_4	*tP*28, $P4_2/mnm$	—	—	—	[2]
Ba_5Si_3	Ba_5Si_3	*tP*32, *P4/ncc*	—	—	—	[2]

Указанную в таблице кристаллическую структуру фаза $BaSi_2$ имеет при нормальном давлении (модификация $BaSi_2$ (I)). Температура ее плавления 1180±10 °C [1] При увеличении давления наблюдаются еще две модификации этой фазы $BaSi_2$ (II) и $BaSi_2$ (III).

При давлении 1,1 ГПа и температуре 925 °C зафиксировано тройное равновесие $BaSi_2$ (I) — $BaSi_2$ (II) — $BaSi_2$ (III) Линия фазового перехода $BaSi_2$ (III) — $BaSi_2$ (II) имеет наклон – 3,8 К/0,1 ГПа [5] Фаза $BaSi_2$ (II) обладает ромбоэдрической структурой (пр.гр $R\bar{3}m1$), параметры a = 0,4047 нм, c = 0,5330 нм. Модификация $BaSi_2$ (III) имеет кубическую структуру, изотипную $SrSi_2$ (символ Пирсона *cP*12), a = 0,6715 нм

Литература

1 Obinata I, Takeuchi Y., Kurihara K., Watanabe M // Metall 1965 Bd 19 N 1 S 21—35
2 Bruzzone G., Merlo F. // J Less-Common Met 1982 V. 85. N 2 P 285—306
3 Martinez Ripoll M Haase A, Braver G. // Acta crystallogr B 1974 V 30 N 8 P 2003—2004.
4 Ruger W, Parthe E. // Acta crystallogr 1967 V 22. N 4 P 919—927
5 Evers J. // J Solid State Chem 1980 V 32 N 1 P 77—86

Д Ч Зуг ман

Ba—Sm. БАРИЙ—САМАРИЙ

Диаграмма состояния Ba—Sm (рис. 317) приведена в работе [1] Жидкие расплавы Ba и Sm расслаиваются в широком диапазоне концентраций при температуре монотектики 1070 °C и не образуют

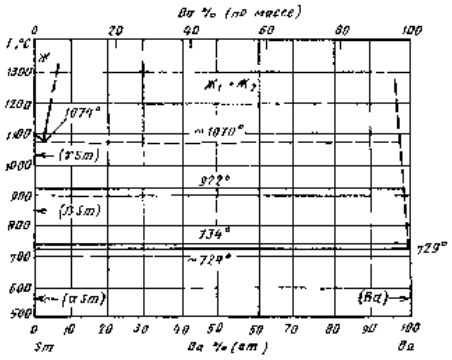


Рис. 317 Ba—Sm

при затвердевании химических соединений. Температура нонвариантного превращения со стороны Ba скорректирована в соответствии с принятой температурой плавления бария 729 °C

Литература

1. Cschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 3. P. 223—224. S. 299—300

С.П. Алисова

Ba—Sn. БАРИЙ—ОЛОВО

Система Ba—Sn исследована методами термического, рентгеновского и микроскопического анализов [1—5].

Диаграмма состояния сплавов системы, изученная со стороны Sn при содержании Ba до 25 % (ат.), показана на рис. 318.

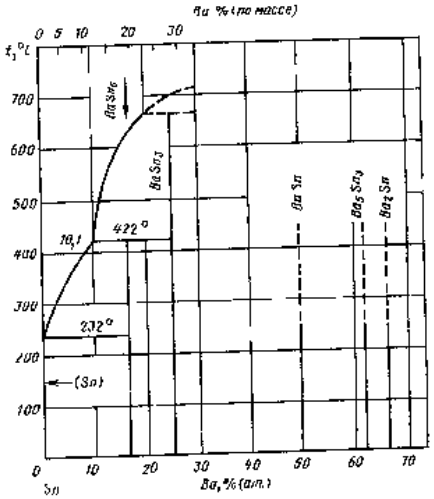


Рис. 318. Ba—Sn

Установлено, что со стороны Sn существует вырожденная эвтектика при температуре 232 °C. Соединение $BaSn_5$ образуется по перитектической реакции при температуре 422 °C.

Согласно работе [3] соединение Ba_2Sn имеет ромбическую синго-

нию (пр.гр. *Pnma*), тип структуры антиизоморфный $PbCl_2$, параметры a = 0,8648 нм, b = 0,5691 нм, c = 1,0588 нм.

Соединение Ba_5Sn_3 относится к тетрагональной сингонии (символ Пирсона *tI*32, пр.гр. *I*4/*mcm*), структура типа Cr_5B_3, параметры a = 0,8959 нм, c = 1,6941 нм [4].

Структура фазы BaSn изотипна CrB (символ Пирсона *oC*8, пр.гр. *Cmcm* [5]). Соединение $BaSn_3$ образует кристаллическую решетку типа Ni_3Sn (символ Пирсона *hP*8, пр.гр. $P6_3/mmc$ [5]).

Литература

1. Ray K.W., Thompson R.G. // Metals and Alloys. 1930. V. 1. P. 314—316.
2. Kubaschewski O., Villa H. // Z. Elektrochemie. 1949. Bd. 53. S. 32—40.
3. Bruzzone G., Franceschi R. // J. Less-Common Met. 1978. V. 57. N 2. P. 201—208.
4. Bruzzone G., Franceschi R., Merlo F. // J. Less Common Met. 1978. V. 60. N 1. P. 59—63.
5. Bruzzone G., Merlo F. // J. Lesson-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.

Л.Л. Зусман

Ba—Sr. БАРИЙ—СТРОНЦИЙ

Диаграмма состояния Ba—Sr исследована в работах [1, 2] методами термического и рентгеновского анализов. Сплавы Ba с Sr чистотой 98—99,5 % (по массе) выплавляли в железных тиглях в атмосфере

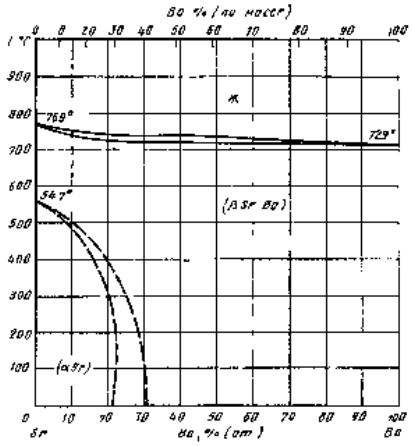


Рис. 319. Ba—Sr

Ar [1, 2]. Температура плавления Sr 768 °C практически совпадает со стандартной (769 °C), что свидетельствует о незначительной роли присутствовавших примесей в Sr. Авторы отмечают существование трех аллотропических модификации Sr (αSr — ГЦК, εSr — ГПУ и βSr — ОЦК) и одной Ba (ОЦК). Двухфазная область (Ba + αSr) при комнатной температуре простирается от ~22 до 30.7 % (ат.) Ba.

Однако согласно современным данным Sr имеет две модификации αSr (ГЦК) и βSr (ОЦК) с температурой перехода 547 °C. Это было учтено при построении диаграммы состояния Ba—Sr, приведенной на рис. 319. Кривые ликвидуса и солидуса проведены согласно данным [1, 2]. Превращения в твердом состоянии показаны ориентировочно.

Литература

1. Klemm W., Mika G. // Z. Anorg. All. Chem. 1941. Bd 248. S. 155—166.
2. Hirst G. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 302—304.

Л.Л. Зусман

Ba—Tb. БАРИЙ—ТЕРБИЙ

Взаимодействие Ba с Tb экспериментально не изучено.

Диаграмма состояния Ba—Tb (рис. 320) рассчитана и построена в работе [1] с использованием критериев и рекомендаций, данных в работе [2].

В жидком состоянии Ba и Tb не смешиваются при содержании Tb от 0,37 до 92,5 % (ат.) (температура монотектики 1294 °C) и не образуют в твердом состоянии химических соединений.

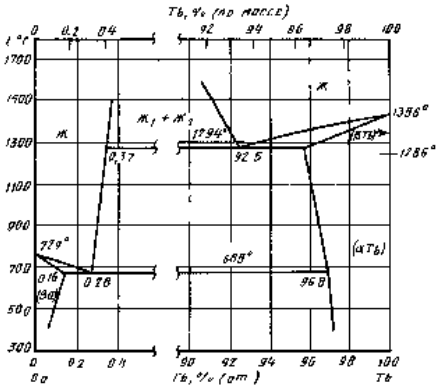


Рис. 320. Ba—Tb

Литература

1. Вахобов А.Б., Джураев Т.Д., Эшонов К.К. О двойных диаграммах состояния бария с редкоземельными элементами: Изв. АН Тадж. ССР, Душанбе, 1976. 8 с. Деп. в ВИНИТИ 29.04.76. № 1476—76.
2. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М.: Металлургия, 1975. 223 с.

Л.Л. Зусман

Ba—Te. БАРИЙ—ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Ba—Te (рис. 321) [1] построена по результатам исследования системы методами дифференциального термического, рентгеновского и микроструктурного анализов и расчетов по уравнению, указанному в работе [2].

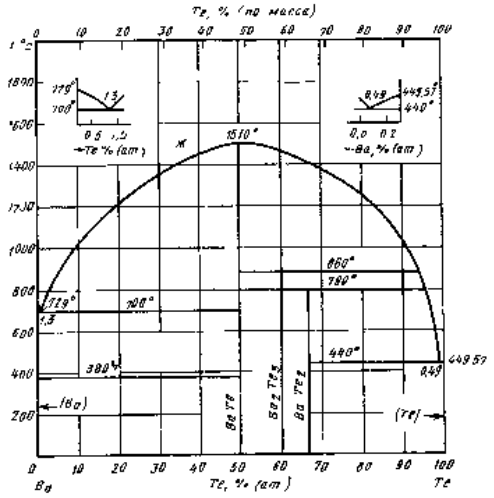


Рис. 321. Ba—Te

В работе [1] для получения сплавов Ba с Te использовали Ba высокой чистоты.

В интервале концентраций 0—50 % (ат.) Te при температуре 380 °C имеет место нонвариантное превращение, связанное с полиморфным превращением αBa ⇌ βBa [1]. Наличие этого нонвариантно-

го превращения вызывает сомнение ввиду того, что при атмосферном давлении у Ba не обнаружено полиморфного превращения [M]. Эквиатомное соединение BaTe плавится конгруэнтно при температуре 1510 °C [3], что близко к температуре ~1460 °C, установленной в работе [1]. В системе Ba—Te имеются перитектические горизонтали при температурах 860 и 790 °C, соответствующие образованию соединений Ba_2Te_3 и $BaTe_2$. Эвтектика со стороны Ba содержит 1,3 % (ат.) Te, со стороны Te — 0,49 % (ат.) Ba.

Соединение BaTe обладает решеткой типа NaCl (*cF*8, пр. гр. *Fm*3*m*) с параметром a = 0,689 нм [1]. При повышении давления до 4,5 ГПа при температуре 25 °C у соединения BaTe наблюдается фазовый переход [4].

Литература

1. Лыскова Ю. Б., Вахобов А. В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11. № 11. С. 2079—2080.
2. Васильев М. В. // Журнал физической химии. 1970. Т. 44. № 12. С. 2170—2175.
3. Lapeyre C.J., Hensley E.B. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. N 11. P. 2054—2063.
4. Bridgman P.W. // Phys. Rev. 1940. V. 57. N 2. P. 237—242.

Л. Л. Зусман

Ba—Ti. БАРИЙ—ТИТАН

Диаграмма состояния Ba—Ti (рис. 322) построена в работе [1] по результатам микроскопического и химического анализов с учетом данных работы [2].

При изучении взаимодействия Ba с Ti использовали Ba высокой чистоты и дегазированный Ti [1]. Синтез сплавов проводили при избыточном давлении в атмосфере He.

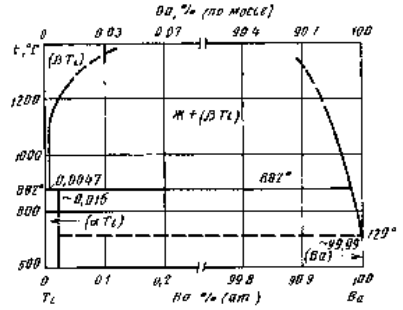


Рис. 322. Ba—Ti

Ba и Ti не смешиваются друг с другом в жидком состоянии в широком диапазоне концентраций и не образуют химических соединений при кристаллизации [1].

Литература

1. Алиджанов Ф. Н., Вахобов А. В., Джураев Г. Д. // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 2. С. 223—224.
2. Новодворский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М.: Металлургия, 1975. 223 с.

Л. Л. Зусман

Ba—Tl. БАРИЙ—ТАЛЛИЙ

В обзоре [3] приведен общий вид диаграммы состояния Ba—Tl (рис. 323).

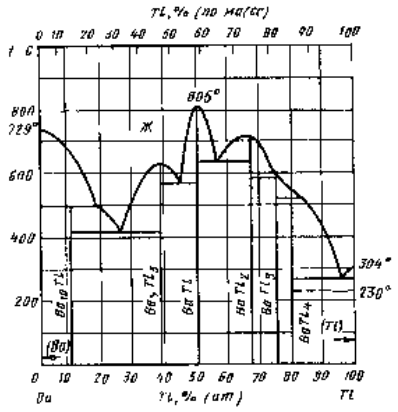


Рис. 323. Ba—Tl

В системе Ba—Tl известно шесть химических соединений $Ba_{10}Tl$, Ba_5Tl_3, BaTl, $BaTl_2$, $BaTl_3$ и $BaTl_4$ [3]. Из них три соединения плавятся конгруэнтно (Ba_5Tl_3, BaTl и $BaTl_2$). Три других соединения в этой системе кристаллизуются из жидкости по перитектическим реакциям (в обзоре [3] температуры этих реакций не указаны). Эвтектические нонвариантные превращения происходят в сплавах, содержащих (примерно) 25 % Tl (Ж ⇌ $Ba_{10}Tl$ + Ba_5Tl_3), 45 % (ат.) Tl (Ж ⇌ Ba_5Tl_3 + BaTl) и 96 % (ат.) Tl (Ж ⇌ $BaTl_4$ + Tl).

В системе Ba—Tl до сих пор установлена лишь структура соединения $BaTl_2$, которое имеет гексагональную решетку, изотипную $CaIn_2$ (символ Пирсона $hP6$, пр.гр. $P6_3/mmc$), параметры $a = 0{,}5220$ нм, $c = 0{,}8437$ нм; на элементарную ячейку приходятся две формульные единицы [1]. Известно также, что эквиатомное соединение BaTl не относится ни к типу β латуни (символ Пирсона $cP2$, пр.гр. $Pm3m$), ни к типу NaTl (символ Пирсона $cF16$, пр.гр. $Fd3m$) [2].

Литература

1. Iandelli A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1964. Bd. 330. S. 221—232.
2. Zintl E., Brauer G. // Z. physik. Chemie. B. 1933. Bd. 20. S. 245—271.
3. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 290—306.

Л.П. Зуевич

Ba—Tm. БАРИЙ—ТУЛИЙ

Взаимодействие Ba с Tm экспериментально не изучено.

Диаграмма состояния Ba—Tm, рассчитанная с использованием критериев [1], показана на рис. 324 [2].

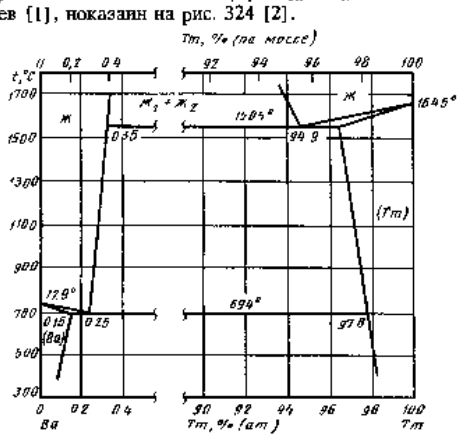


Рис. 324. Ba—Tm

Согласно расчету [2] в жидком состоянии Ba и Tm не смешиваются при содержании Tm от 0,35 до 94,9 % (ат.) (температура монотектики 1505 °С) и не образуют в твердом состоянии химических соединений.

Литература

1. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М.: Металлургия, 1975. 223 с.
2. Вахобов А.В., Джураев Т.Д., Эшонов К.К. О двойных диаграммах состояния бария с редкоземельными элементами: Изв. АН Тадж. ССР. Душанбе, 1976. 8 с. Деп. в ВИНИТИ 29.04.76. № 1476—76.

Л.П. Зуевич

Ba—V. БАРИЙ—ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Ba—V построена на основании термодинамического расчета при давлении 0,1 МПа (рис. 325) [M]. В системе установлено образование широкой области несмешиваемости в жидком и твердом состояниях.

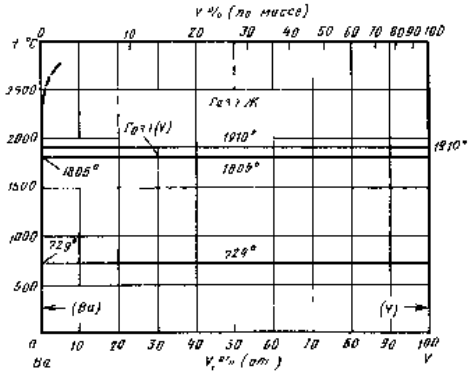


Рис. 325. Ba—V

Н.П. Абрукина

Ba—Yb. БАРИЙ—ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Ba—Yb приведена на рис. 326. Исследование проведено методами ДТА, микроскопического и рентгеновского анализов [1].

Сплавы Ba с Yb выплавляли в вакуумной электрической печи сопротивления в атмосфере He, в откачанных кварцевых ампулах [1]. В качестве исходных компонентов использовали Ba чистотой 99,9 % (по массе) и Yb чистотой 98,7 % (по массе).

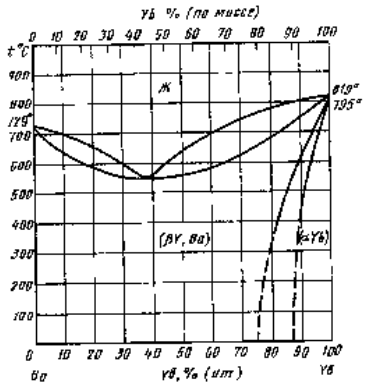


Рис. 326. Ba—Yb

Ba и Yb имеют неограниченную взаимную растворимость в жидком и твердом состояниях.

Минимальная температура плавления сплавов Ba с Yb составляет 560 °C при содержании 35—45 % (ат.) Yb Двухфазная область (α + + β) при температуре 20 °C ограничена интервалом 12—25 % (ат.) Ba и сужается с повышением температуры до 795 °C при 100 % Yb [2]

Литература

1 Зухуритдинов М.А., Вахобов А В, Джураев Т Д // Изв АН СССР Металлы 1978 № 2. С 225—226

2 Jullien R., Jerome D // J Phys Chem Solids 1971 V 32 N 1 P 257—265

Л Л Зусман

Ba—Zn. БАРИЙ—ЦИНК

Диаграмма состояния Ba—Zn (рис 327) построена по результатам ДТА, микроскопического и рентгеновского анализов [1]

Сплавы Ba с Zn получали нагревом компонентов (Ba чистотой 99,5 % и Zn чистотой 99,999 %) в среде Ar в Mo контейнерах переплавляли в дуговой печи в атмосфере Ar и гомогенизировали в индукционной печи

В системе установлено существование пяти соединений. Ba_2Zn BaZn, $BaZn_2$, $BaZn_5$ и $BaZn_{13}$. Соединения Ba_2Zn, BaZn и $BaZn_{13}$ плавятся конгруэнтно при температурах 360, 340 и 885 °C, соответственно, соединения $BaZn_2$ и $BaZn_5$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 380 и 635 °C, соответственно

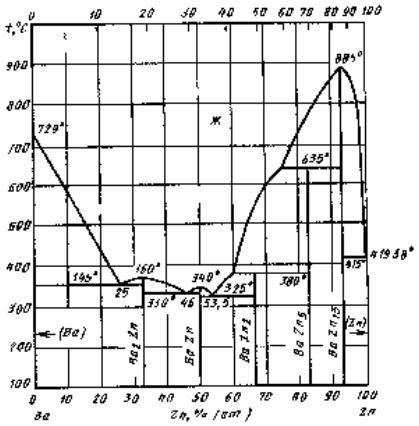


Рис. 327 Ba—Zn

Эвтектические нонвариантные превращения происходят в сплавах, содержащих 25,0, 46,0 и 53,5 % (ат.) Zn при температурах 345, 330 и 325 °C, соответственно, со стороны Zn при температуре 415 °C существует вырожденная автектика.

Сведения о кристаллической структуре химических соединений приведены в табл. 230.

Таблица 230 Кристаллическая структура химических соединений системы Ba—Zn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона пр гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
Ba_2Zn	$MoSi_2$	tI6, 14/mmm	0,4175	—	0,1496
BaZn	CsCl	cP2, Pm3m	0,4093	—	—
$BaZn_2$	$CeCu_2$	oI12 Imma	0,5009	0 8104	0,7800
$BaZn_5$	$BaZn_5$	oC24 Cmcm	1 0788	0,8441	0,5318
$BaZn_{13}$	$NaZn_{13}$	cF112, Fm3c	1,2359	—	—

Литература

1. Bruzzone G., Ferrero M., Merlo F. // J. Less Common Met. 1985. V. 114. N 2. P. 305—316.

Л.Л. Зуевич

Be—Bi. БЕРИЛЛИЙ—ВИСМУТ

Диаграмма состояния Be—Bi не построена. В работе [1] предполагается существование монотектики.

Взаимная растворимость Be и Bi как в жидком, так и в твердом состояниях крайне незначительна [Э, 1, 2]. В твердом состоянии в Bi растворяется ~0,004 % (ат.) Bi. При температуре 1000 °С в жидком Bi растворяется < 0,23 % (ат.) Be [Э].

В работе [2] построена кривая ограниченной растворимости Be в жидком Bi в интервале температур от 700 до 1000 °С и дано ее аналитическое описание. $\lg$ [% (мас.) Be· 10^{-4}] = 6,85 — 6140/T.

Литература

1. Weeks J.R. // Trans. Quart., ASM. 1965. V. 58. P. 302—321.
2. Horsley G.W., Maskrey J.T. // J. Inst. Met. 1958. V. 86. N 8. P. 401—402.

Л.В. Молчанова

Be—C. БЕРИЛЛИЙ—УГЛЕРОД

Диаграмма состояния Be—C не построена, хотя взаимодействие Be с C изучено в работах [X, Э, Ш].

В системе установлено существование двух соединений: Be_2C и BeC_2. Соединение Be_2C получали прокаливанием смеси окиси Be с C при 1950—2100 °С в течение 8 ч или методом порошковой металлургии, а соединение BeC_2 — пропусканием сухого ацетилена над порошком Be [Ш].

Карбид Be_2C имеет ГЦК решетку типа CaF_2 (символ Пирсона *cF*12, пр.гр. *Fm*3*m*) с параметром a = 0,433÷0,434 нм [1]. Структура BeC_2 не установлена.

Предположительно растворимость C в Be составляет менее 0,1 % (ат.).

Литература

1. Напиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 368 с.

Л.В. Молчанова

Be—Ca. БЕРИЛЛИЙ—КАЛЬЦИЙ

Сплавы Be с Ca могут быть получены как восстановлением BeO Ca [1], так и синтезом из компонентов в среде инертного газа, например, при температуре 1300 °С в течение 30 мин [2].

Часть диаграммы состояния Be—Ca со стороны Be, построенная по результатам термического, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов, приведена на рис. 328 [3]. При этом температура плавления и температура полиморфного превращения Be приняты по [B]. Соответственно этим температурам скорректированы температуры эвтектического и эвтектоидного превращения, которые равны 1270 °С (1261 °С по [3]) и 1260 °С (1250 °С по [3]).

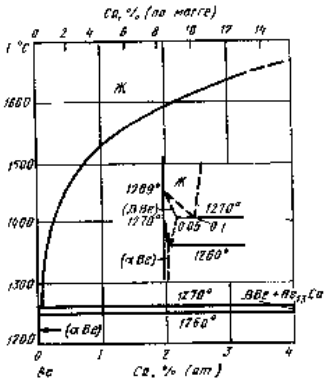


Рис. 328. Be—Ca

В работе [4] установлено, что растворимость Ca в твердом Be незначительна.

В системе Be—Ca известно одно соединение состава $Be_{13}Ca$, которое имеет ГЦК решетку, изотипную $NaZn_{13}$ (символ Пирсона *cF*112, пр.гр. *Fm*3*c*), a = 1,0312 нм [5].

Литература

1. Bridgery J.H., Thackray R.W. // J. Inorg. Nuclear Chem. 1956. V. 3. P. 190—193.
2. Наконечников А.И., Румянцев В.Н., Трифонов Н.С., Фролов А.В. // Теплофизика высоких температур. 1977. Т. 15. № 6. С. 1311—1315.
3. Pouard C., Blanvenu G., Shaub B. // Proc. Symposium on Thermodynamic of Nuclear Materials. Vienna. Sept. 1967. Vienna. 1968. P. 795—807.
4. Hindle E.D., Slattery G.F. // Institute of Metals Conference on Metallurgy of Beryllium. London. 1961. Preprint N 58. P. 8.
5. Baker T.W., Williams J. // Acta crystallogr. 1955. V. 8.

Л.Л. Зуевич

Be—Cd. БЕРИЛЛИЙ—КАДМИЙ

Диаграмма состояния Be—Cd не построена, что, по-видимому, связано со сложностями получения сплавов.

Как при совместном выдавливании порошков компонентов, так и при спекании порошков Be с покрытием Cd отсутствуют доказательства наличия Cd в сплавах [Э, 1].

Литература

1. Напиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 368 с.

Л.В. Молчанова

Be—Ce. БЕРИЛЛИЙ—ЦЕРИЙ

Диаграмма состояния Be—Ce не построена. В системе установлено существование соединения $CeBe_{13}$, имеющего ГЦК решетку типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона $cF112$, $Fm3c$) с параметром a = 1,037 нм [1]. По данным работ [2, 3] параметр решетки $CeBe_{13}$ равен 1,038 и 1,0372 нм, соответственно. Авторами работ [4—6] исследована растворимость Ce и Be при различных температурах, но полученные значения неоднозначны.

В работе [Э] предполагается, что Ce понижает температуру полиморфного превращения β ⇄ α в Be.

Литература

1. Baenziger N.C., Rundle R.E. // Acta Crystallogr. 1949. V. 2. P. 258.
2. Borsa F., Olcese G. // Phys. Status Solidi (a). 1973. V. 17. P. 631—642.
3. Bucher E., Maita J.P., Hull G.W. et al. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. P. 440—449.
4. Ананьин В.М., Гладков В.П., Зотов В.С. и др. // Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1973. С. 184—185.
5. Панфилов И.И., Смирнов Ю.Н., Тюшинский Г.Ф. и др. // Украинский физический журнал. 1966. Т. 11. С. 922—923.
6. Ананьин В.М., Гладков В.П., Светлов А.В. и др. // Атомная энергия. 1976. Т. 40. С. 256—257.

Л.В. Молчанова

Be—Co. БЕРИЛЛИЙ—КОБАЛЬТ

Систему Be—Co исследовали методами микроскопического, термического, рентгеновского, магнитного и дилатометрического анализов [X, Э, 1, 2].

На рис. 329 приведена диаграмма состояния Be—Co, построенная по данным работы [2]. В сплавах системы реализуются четыре перитектические реакции при температурах 1262, 1224, 1280 и 1310 °С, три эвтектоидных превращения при температурах 1032, 1118 и 993 °С и перитектоидная реакция при температуре 1092 °С. Соединение CoBe образуется конгруэнтно и имеет широкую область гомогенности. Область существования "$CoBe_9$" по данным работы [2] соответствует фазовым областям Co_5Be_{21} [3] и $CoBe_{12}$ [3], а "$CoBe_7$" — Co_2Be_{17} [4], полученным также в работе [1]. Однако структура и наличие области гомогенности соединений в работах [1—5] существенно различны, так, в отличие от работы [1] в работе [2] не обнаружен фазовый переход у соединения $CoBe_3$. Максимальная растворимость Co в αBe определена равной 3,7 % (ат.) при температуре 1095 °С, а в βBe ~5,8 % (ат.) [1], при температуре эвтектоидного превращения 993 °С в αBe растворяется 2,75 % (ат.) Co [2]. Растворимость Be в Co при 20 °С составляет 6—6,8 % (ат.) [X].

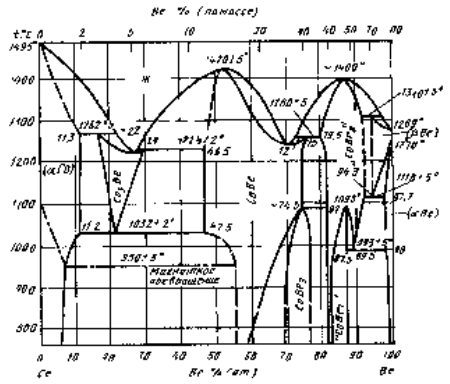


Рис. 329. Be—Co

Соединение CoBe изотипно CsCl (символ Пирсона $cP2$, пр. гр. $Pm3m$) [X], по данным работы [6] существует γ-метастабильная модификация CoBe с ОЦ тетрагональной структурой. Структура $CoBe_{12}$ [1], ("$CoBe_9$" [2]) определены как тетрагональная изотипная $ThMn_{12}$ (символ Пирсона $tI26$, пр.гр. $I4/mmm$), параметры a = 0,7237 нм, c = 0,4249 нм [Э, 3]; фаза Co_2Be_{17} [1], ("$CoBe_7$" [2]) имеет гексагональную структуру [4].

В работе [7] диаграмма состояния Be—Co построена расчетным путем.

Литература

1. Пугачев Н.С., Верхоробин Л.С., Матюшенко М.М. и др. // Доклады АН УССР. 1977. Сер. А. № 12. С. 1135—1137.
2. Aldinger F., Jonsson S. // Z. Metallkunde. 1977. Bd. 68. N 5. S. 362—367.
3. Batchelder F.W., Raeuchle R.F. // Acta Crystallogr. 1957. V. 10. N. 10. P. 648—649.
4. Becher H.J., Neidhard H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1966. Bd. 344. N 3/4. S. 125—139.
5. Johnson Q., Smith G.S., Krikorian O.H. // Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26. N 2. P. 109—113.
6. Захарова М.И., Корчажкин В.В., Мирнов В.Н. // Доклады АН СССР. 1971. Т. 201. № 4. С. 894—896.
7. Kaufman L., Tanner L.P. // Calphad. 1984. V. 8. N 2. P. 121—133.

Л.В. Молчанова

Be—Cr. БЕРИЛЛИЙ—ХРОМ

Взаимодействие Be с Cr изучено рядом исследователей [X, Э, Ш 1—6]. Обобщенная диаграмма состояния Be—Cr [6] приведена на рис. 330. В системе установлено образование двух соединений. $CrBe_2$, $CrBe_{12}$. Максимальная растворимость Be в Cr достигает 9,2 % (ат.) (1,7 % по массе) при эвтектической температуре 1514 °C; параметр кристаллической решетки уменьшается с увеличением содержания Be (положительное отклонение от правила аддитивности) [1].

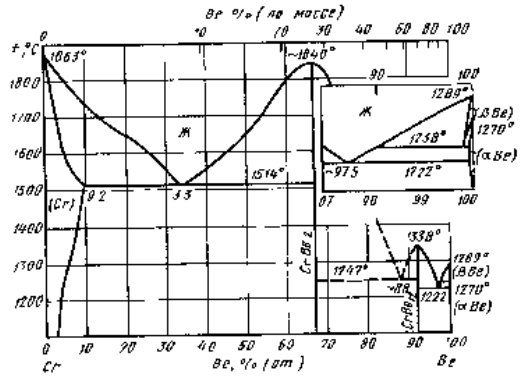


Рис. 330. Be—Cr

Соединение $CrBe_2$ образуется конгруэнтно при ~1840 °C и гомогенно в интервале содержаний 66,7—67 % (ат.) Be [1]. Эвтектическое превращение Ж = (Cr) + $CrBe_2$ протекает при температуре 1514 °C и содержания ~33 % (ат.) Be [1, 6].

Соединение $CrBe_{12}$ образуется конгруэнтно при температуре 1338 °C [7]. Эвтектическое превращение Ж = $CrBe_{12}$ + (Be) происходит при температуре 1222 °C и содержании 97,5 % (ат.) Be [5], а Ж = $CrBe_{12}$ + (Cr) — при температуре 1247 °C и содержании ~88 % (ат.) Be [5, 6].

По результатам анализа диффузионных пар Be/Be + $CrBe_{12}$ кривая ограниченной растворимости Cr в (Be) проходит через концентрации 0,028; 0,036, 0,042; 0,056 % (ат.) Cr при температурах 1025, 1050, 1100, 1150 °C соответственно [4], значение растворимости Cr в (Be) при эвтектической температуре 1220 °C, полученное экстраполяцией, составляет 0,076 % (ат.). Кататектическая реакция

(βBe) (~0,2 % (ат.) Cr) = Ж (~2 % (ат.) Cr) + (αBe) (~0,1 % (ат.) Cr) имеет место при температуре 1238 °C [5, 6]. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 231.

Таблица 231. Кристаллическая структура соединений системы Be—Cr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$CrBe_2$	$MgZn_2$	hP12, $P6_3/шес$	0,42	0,69	[1, 6]
$CrBe_{12}$	$ThMn_{12}$	tI26, I4/mmm	0,7233	0,4174	[2, 3, 6]

Литература

1. *Edwards A.R., Johnstone S.I.* // J. Inst. Met. 1956. V. 8. N 8. P. 313—317.
2. Черкашин Е.Е., Гладышевский Е.И., Крипякевич П.И., Кузьма Ю.Б. // Журнал неорганической химии. 1958. Т. 3. № 3. С. 650—653.
3. Крипякевич П.И., Гладышевский Е.И. // Доклады Львовского Госуниверситета. 1957. Т. 7. Вып. 3. С. 180—183.
4. Hindle E.D., Slattery G.F. // Monograph. Rept. Ser. N 28. The Metallurgy of Beryllium. London: Inst. of Metals, 1963. P. 651—664.
5. Пугачев М.С., Верхоробин Л.Ф., Матюшенко М.М. и др. // Доклады АН УССР. 1981. № 2. С. 88—91.
6. Venkatraman M., Nekeванп J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. P. 15—18.

К.Б. Новарова

Be—Cs. БЕРИЛЛИЙ—ЦЕЗИЙ

Диаграмма состояния Be—Cs не изучена.

Как установлено в работе [1], Be и Cs не образуют интерметаллические соединения.

После выдержки сплавов в течение 40 ч в железных контейнерах растворимость Be в расплавленном Cs составляет 0,18 % (ат.) при 600 °C [1].

Литература

1. Klemm W., Kunze O. Systems of Alkali and Alkaline Earth Metals. Proc. Int. Symp. on Alkali Metals. London: Chem. Soc. Special Publ. 1967. N 22. P. 3—22.

Л.Л. Зусман

Be—Cu. БЕРИЛЛИЙ—МЕДЬ

Результаты исследований диаграммы состояния Be—Cu приведены в работах [X, Э, Ш, 1, 2]. На рис. 331 представлена обобщенная диаграмма состояния Be—Cu [1].

Граница твердого раствора Be в Cu определена во многих работах на основании данных микроскопического, рентгеновского, дилатомет-

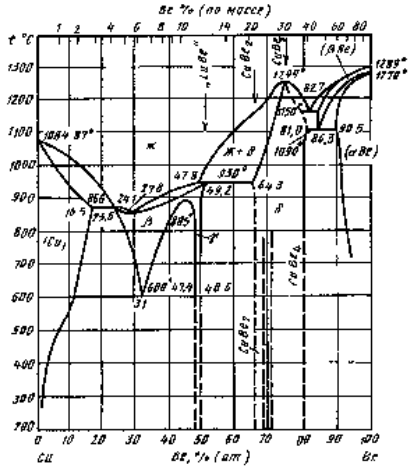


Рис. 331 Be—Cu

рического анализов, измерения твердости и электрических свойств Растворимость Be в Cu при эвтектоидной температуре (600 °C) составляет 10 % (ат.), а при перитектической температуре (866 °C) — 16,5 % (ат.)

Растворимость Cu в Be изучена в нескольких работах [Э, 3—5] Установлено, что со стороны Be в системе имеет место эвтектоидное превращение, соответствующее β ⇄ α-превращению Be. Его температура находится в пределах 1100—1120 °C В работах [Э, 2, 3] приводятся значения 1115 °C [Э], 1109 °C [2] и 1090 °C [3] Концентрация эвтектоидной точки на представленной диаграмме соответствует установленному в работе [3] значению 13,7 % (ат.) Cu (в работе [Э] приводится значение 14,2 % (ат.) Cu)

Максимальная растворимость Cu в αBe равна 9,5 % (ат.) при 1090 °C и уменьшается с понижением температуры до значений 7,5, 7,0; 6,0 и 4,5 % (ат.), соответственно, при 1000, 900, 800 и 700 °C [3] Методом микроскопического анализа ранее [4] были установлены следующие значения растворимости Cu в Be: 7,3; 6,3, 5,2 и 4,6 % (ат.), соответственно, при температурах 1100, 1000, 800 и 600 °C. В работе [5] растворимость Cu в Be изучали, вводя Cu в Be методом

ионной имплантации и отжигом сплавов в интервале температур 320—1290 °C. Полученные результаты согласуются с представленными в работе [Ш].

Кроме твердых растворов на основе чистых металлов компонентов в системе существуют следующие фазы β, γ, δ Фазе β иногда приписывают формулу Cu_2Be, а фазе γ — формулу CuBe, но чаще эти фазы рассматривают как упорядоченные твердые растворы Be в Cu с разной степенью упорядоченности Фаза β имеет неупорядоченную ОЦК структуру [X], фаза γ обладает ОЦК структурой типа CsCl [X, 1]. Данные о структуре фазы δ неоднозначны Структура фазы δ определялась как кубическая, так и гексагональная [X, 1] Согласно данным работы [6] в области существования фазы δ имеются два соединения: $CuBe_3$ и $CuBe_2$ Соединение $CuBe_3$ имеет гексагональную структуру типа $CuZn_3$ [6, 7]. Соединение $CuBe_2$ обладает кубической решеткой, изотипной $MgCu_2$ [6] Соединения должны быть разделены гетерогенной областью существования двух фаз ($CuBe_3$ + $CuBe_2$), но так как положение соответствующих фазовых границ точно не установлено, на диаграмме состояния эти области показаны штриховыми линиями. То, что соединение $CuBe_3$ имеет гексагональную решетку, вызывает определенные сомнения, так как соединение $CuZn_3$ в системе Cu—Zn обычно рассматривается как фаза δ, существующая только при повышенных температурах и имеющая ОЦК решетку типа CsCl При температурах, близких к комнатной, составу Cu_3Zn в системе Cu—Zn отвечает двухфазная смесь, состоящая из кубической фазы γ и гексагональной плотноупакованной фазы ε

Согласно работе [8] фаза δ плавится конгруэнтно и образует эвтектику с βBe при температуре 1150 °C и содержании 17,3 % (ат.) Cu Фаза δ имеет широкую область гомогенности, располагающуюся в пределах концентраций Be_4Cu — Be_2Cu, и плавится конгруэнтно при 1219 °C [8]. Точка максимума на кривых ликвидуса и солидуса отвечает 22 % (ат.) Cu. Предполагается, что фаза на основе Be_3Cu является метастабильной.

Максимальная растворимость Cu в βBe при эвтектической температуре 1199 °C составляет 17,3 % (ат.), а в αBe при эвтектоидной температуре 1109 °C — 9,5 % (ат.)

Кристаллическая структура промежуточных фаз указана в табл 232.

В работе [9] диаграмма состояния системы построена расчетным путем

Таблица 2.3.2. Кристаллическая структура соединений системы Be—Cu

Соединение	Прототип	Символ Пирсона пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
β	W	$cI2$, $Im\bar{3}m$	0,2798*	—	[X]
γ	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,2689—0,272**	—	[X, 1]
$CuBe_2(\delta)$	$MgCu_2$	$cF24$, $Fd\bar{3}m$	0,5969	—	[6]
$CuBe_2(\delta)$	$MgCu_2$	$cF24$, $Fd\bar{3}m$	0,5957—0,5977***	—	[8]
$CuBe_3(\delta)$	Mg?	$hP2$,? $P6_3/mmm$	0,2555—0,2557	0,4178—0,4179	[6, 7]

*При концентрации 64,6 % (ат.) Cu
**При температуре 570 °C
***При концентрации 19—25 % (ат.) Cu

Литература

1. Панаров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 367 с.
2. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E., Tanner L.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 3. P. 269—282.
3. Jacobson M.L., Hammond M.L. // Trans. AIMP. 1968. V. 242. P. 1385—1381.
4. Кауфман А.Р., Гордон П., Лилли Д.У. // Бериллий. Ч. 2. Металлургия бериллия. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. С. 46—94.
5. Myers S.M., Smugeresky J.E. // Metall. A. Trans. 1977. V. 8. N 4. P. 609.
6. Пацхверова Л.С. // Изв. вузов. Физика. 1969. № 5. С. 122—123.
7. Магомедова Л.С., Давыдов Г.В. // Ученые записки Дагестанского Государственного педагогического института. Сер. математическая. 1966. Т. 5. Вып. 2. С. 39—42.
8. Jönsson S., Kallenbach K., Petzow G. // Z. Metallkunde. 1982. Bd. 73. N 8. S. 534—539.
9. Kaufman L., Tanner L.E. // Calphad. 1984. V. 8. N 2. P. 121—133.

Л.В. Молчанова

Be—Dy. БЕРИЛЛИЙ—ДИСПРОЗИЙ

Диаграмма состояния Be—Dy не построена.

В системе установлено существование соединения $DyBe_{13}$, имеющего ГЦК решетку типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона $cF112$, пр.гр. $Fm3c$) [Ш]. Значения параметра a элементарной ячейки составляют 1,0238 нм [1], 1,0233 нм [2] и 1,024 нм [3]. Соединение получено

как путем непосредственного сплавления Be с Dy, так и предварительным восстановлением окиси Dy Be с последующим сплавлением компонентов.

Литература

1. Гладышевский Е.И., Крипякевич П.И., Францевич Д.П. // Кристаллография. 1963. Т. 8. № 5. С. 788—789.
2. Bucher T., Maita J.P., Hull G.W. et al. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 1. P. 440—449.
3. Матюшенко Н.Н., Карев В.Н., Свинаренко О.П. // Украинский физический журнал. 1963. Т. 8. № 11. С. 1266—1267.

Л.В. Молчанова

Be—Er. БЕРИЛЛИЙ—ЭРБИЙ

Диаграмма состояния Be—Er не построена. В системе установлено существование соединения $ErBe_{13}$, имеющего ГЦК решетку типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона $cF112$, пр.гр. $Fm3c$) с параметром a = 1,020 нм [Э], a = 1,0203—1,0215 [1—3]. Соединение $ErBe_{13}$ получено как путем непосредственного сплавления компонентов, так и предварительным восстановлением окиси Er бериллием с последующим сплавлением [Э, 1—3].

Литература

1. Bucher E., Maita J.P., Hull G.W. et al. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 1. P. 440—449.
2. Гладышевский Е.И., Крипякевич П.И., Францевич Д.П. // Кристаллография. 1963. Т. 8. № 5. С. 788—789.
3. Матюшенко Н.Н., Карев В.Н., Сикоаренко О.П. // Украинский физический журнал. 1963. Т. 8. № 11. С. 1266—1267.

Л.В. Молчанова

Be—Eu. БЕРИЛЛИЙ—ЕВРОПИЙ

Диаграмма состояния Be—Eu не построена. В системе установлено существование соединения $EuBe_{13}$, имеющего ГЦК решетку типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона $cF112$, пр.гр. $Fm3c$) с параметром a = 1,0300 нм [1], a = 1,0288 нм [2] или a = 1,0286 нм [3]. Соединение синтезировано [1] из Be чистотой 99,8 % и Eu чистотой 99,7 % непосредственным сплавлением компонентов. Одновременно в работе [2] соединение $EuBe_{13}$ получено путем восстановления окиси Eu лантаном с последующим взаимодействием паров Eu и фольги из Be.

Литература

1. Гладышевский Е.И., Крипякевич П.И., Францевич Д.П. // Кристаллография. 1963. Т. 8. № 5. С. 788—789.
2. Матюшенко Н.Н., Карев В.Н., Верхоробин Д.Ф. // Журнал неорганической химии. 1963. Т. 8. № 7. С. 1788.
3. Bucher E., Maita J.P., Hull G.W. et al. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 1. P. 440—449.

Л.В. Молчанова

Be—Fe. БЕРИЛЛИЙ—ЖЕЛЕЗО

Результаты исследований сплавов Be—Fe приведены в справочниках [X, Э, Ш, 1, 2]. Диаграмма состояния (рис. 332) построена в работе [1] по обобщенным данным. Она характеризуется образованием четырех соединений Fe_3Be, $FeBe_2$, $FeBe_5$, $FeBe_7$.

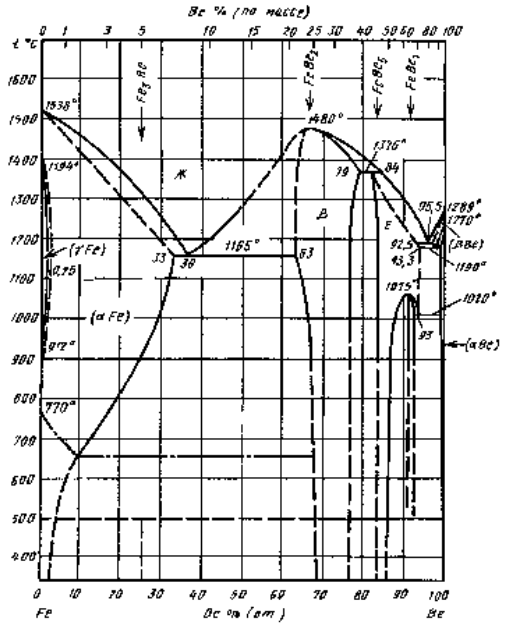


Рис. 332. Be—Fe

С увеличением содержания Fe в сплавах температура превращения βBe ⇄ αBe понижается до ~ 1190 °C. Растворимость Fe в αBe определена в интервале температур 850—1200 °C [Э, III, 2]. Максимальная растворимость Fe в Be составляет 0,92 % (ат.) при эвтектической температуре и падает до 0,2 % (ат.) при температуре 850 °C. Согласно данным работы [3] растворимость Fe в Be при температуре

1225 °C менее 0,4 % (ат.) [0,86 % (ат.) Fe при 1190 °C [1]] и быстро уменьшается с понижением температуры. Растворимость Be в Fe составляет ~25 % (ат.) при температуре 1165 °C (33 % (ат.) Be [1]). По данным работ [4, 5] растворимость Be в Fe существенно снижается с температурой, от 33 % (ат.) при 1165 °C до менее 1 % (ат.) при 200 °C.

Соединение $FeBe_2(\beta)$ плавится конгруэнтно при 1400 °C [2] (1480 °C [1]) и при температуре 1165 °C и содержание 36 % (ат.) Be образует эвтектику с αFe. При температуре ниже 1075 °C фаза ε($FeBe_5$) претерпевает фазовое превращение в твердом состоянии. При этом образуется соединение $FeBe_7$, состав и структура которого окончательно не установлены. В работе [3] это соединение определено как $FeBe_{11}$ с гексагональной структурой. Соединение $FeBe_{11}$ образуется при температуре 1171 °C в сплавах, содержащих от 7 до 18 % (ат.) Fe, и имеет гексагональную структуру [6]. В работе [7] на основании рентгеновского исследования монокристаллов высший бериллид Fe обозначен формулой $FeBe_{12}$ с ОЦ тетрагональной решеткой типа $ThMn_{12}$. В работе [8] этой фазе подобно другим аналогичным соединениям с Co, Rh и Ir приписан состав и структурный тип $RhBe_{6,6}$. Согласно работе [9] эта фаза обозначена как $FeBe_7$ (см. рис. 332).

В табл. 233 приведены кристаллические структуры промежуточных фаз в системе Be—Fe.

В работе [10] приведен расчетный вариант диаграммы состояния системы Be—Fe.

Таблица 233. Кристаллическая структура соединений системы Be—Fe

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, пм		Источник
			a	c	
$FeBe_2$	$MgZn_2$	$hP12$, $P6_3/mmc$	0,4223*	0,6827*	[1]
			0,4215	0,6823	[6]
$FeBe_5$ (ε)	$MgCu_2$	$cF24$, $Fd3m$	0,5878**	–	[X]
			0,5884***	–	[X]
			0,5869	–	[Э]
			0,5862	–	[Ш]
$FeBe_{12}$	$ThMn_{12}$	$tI26$, $I4/mmm$	0,7253	0,4232	[7]
$FeBe_{11}$	Mg	$hP2$, $P6_3/mmc$	0,7151	1,0725	[6]

*При концентрации 68 % (ат.) Be
**При концентрации 16 % (ат.) Fe
***При концентрации 16,7 % (ат.) Fe

Литература

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Пер с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. Паниров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 368 с.
3. Teitel R.J., Cohen M. // Trans. AIME. 1949. V. 185. P. 285—296.
4. Le Hazif R., Edelin G., Dupouy J.M. // Metall. Trans. 1973. V. 4. N. 5. P. 1275—1281.
5. Kohei Yagisawa, Hideniko Joshida // Japan J. Appl. Phys. 1969. V. 8. P. 179—190.
6. Jönsson S., Kaßbach K., Petzow G. // Z. Metallkunde. 1982. Bd. 3. N. 8. S. 534—539.
7. Batcheider F.W., Raeuchle R.F. // Acta Crystallogr. 1957. V. 10. N. 10. P. 648—649.
8. Johnson D., Smith G.S., Kokotailo G.H. // Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26. N. 2. P. 109—113.
9. Аллингер Ф., Петцов Г. // Бериллий, наука и технология. М.: Металлургия, 1984. С. 186—224.
10. Kaufman L., Tanner L.E. // Calphad. 1984. V. 8. N. 2. P. 121—132.

С.Н. Алиханян

Be—Ga. БЕРИЛЛИЙ—ГАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Be—Ga (рис. 333) построена по результатам термического анализа и анализа жидких проб [1]. Растворимость Be в Ga составляет 0,03 и 0,17 % (по массе), соответственно, при темпе-

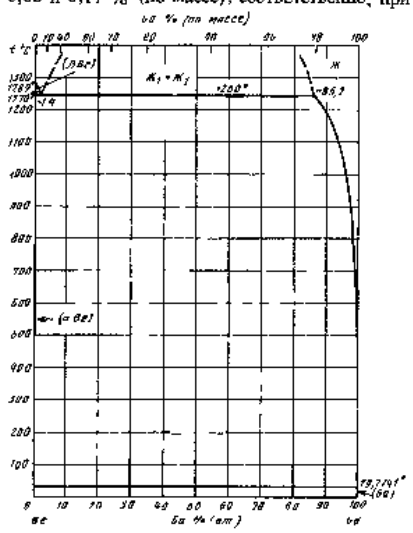


Рис. 333. Be—Ga

ратурах 600 и 800 °С. Растворимость Ga в Be в твердом состоянии не установлена. В сплавах системы при температуре 1250 °С и содержании 1,4 % (ат.) Ga протекает монотектическая реакция с участием двух жидких фаз. $Ж_1$ и $Ж_2$. Существование в системе химического соединения, которое предполагалось ранее в работе [X], не подтверждено. Наличие сверхпроводимости в сплавах Be с 10—25 % (ат.) Ga в работе [1] связывают с образованием по границам зерен Be сверхпроводящей фазы $GaBe_3$, структура которой, однако, не была определена.

Литература

1. Алексеевский Н.Е., Закосаренко Н.М. // Доклады АН СССР. 1973. Т. 208. № 1. С. 303—306.

Л.В. Молчанова

Be—Gd. БЕРИЛЛИЙ—ГАДОЛИНИЙ

Диаграмма состояния Be—Gd не построена, в системе установлено существование соединения $GdBe_{13}$, имеющего ГЦК решетку типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона *cF*112, пр.гр. *Fm*3*c*) с параметром a = = 1,0271 нм [1], a = 1,0280 нм [2] или a = 1,0273 нм [3]. Полученные экспериментально значения параметра решетки $GdBe_{13}$ практически совпадают со значением параметра решетки, вычисленным путем экстраполяции данных для других бериллидов редкоземельных металлов (a = 1,027 нм) [3]. Соединение получено спеканием смеси порошков компонентов, отвечающей стехиометрическому составу соединения $GdBe_{13}$.

Литература

1. Круглых А.А., Матюшенко Н.Н., Павлов В.С. и др. // Журнал неорганической химии. 1965. Т. 10. № 1. С. 285—287.
2. Borsa F., Olcese G. // Phys. Stat. Solidi (a). 1973. V. 17. N. 2. P. 631—642.
3. Bucher E., Maita J.P., Hull G.W. et al. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N. 1. P. 440—449.

Л.В. Молчанова

Be—Ge. БЕРИЛЛИЙ—ГЕРМАНИЙ

Сплавы Be—Ge исследовали методами микроструктурного, рентгеноского, термического и локального рентгеноспектрального анализов [1]. Для приготовления сплавов использовали монокристаллический Ge и Be чистотой 99,6 % (по массе).

В сплавах системы протекает монотектическая реакция (1210 °С), соответствующая расслоению жидкой фазы на два несмешивающих жидких слоя (рис. 334). Область расслоения расположена в широком интервале концентраций, начиная с ~32 % (ат.) Be. При температу-

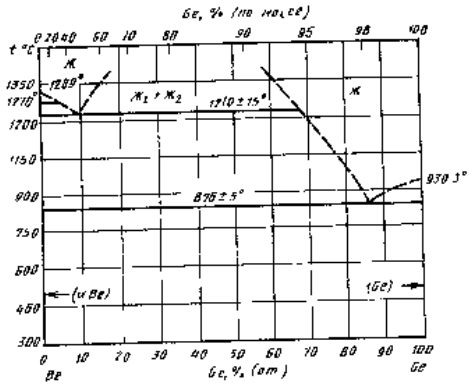


Рис. 334. Be—Ge

ре 875±5 °С и содержании ~14 % (ат.) Be кристаллизуется эвтектика: (Be) +(Ge). По данным работы [2] при температуре эвтектики растворимость Be в Ge составляет 10^{19} атом/см^3 (0,022 % (ат.) Be). В работе [3] приведены результаты определения растворимости Be в Ge при температурах 720—920 °С. Растворимость в указанном интервале мало зависит от температуры: (1,8—6,9) 10^{-5} % (ат.) Be, но существенно отличается от данных работы [2].

Литература

1. Молчанова Л.В., Кабетова Е.Т., Абдуллаев Г. // Вестник Московского Университета. Сер. 2. Химия. 1981. № 3. С. 308—311.
2. Ланхарев В.Е., Бондаренко Р.Н., Добровольский В.М. и др. // Украинский физический журнал. 1959. Т. 4. № 3. С. 372—375.
3. Беляев Ю.И., Жидков В.А. // Физика твердого тела. 1961. Т. 3. № 1. С. 182—184.

Л.В. Молчанова

Be—H. БЕРИЛЛИЙ—ВОДОРОД

Согласно измерениям [1] растворимость H в αBe в интервале температур 250—850 °С подчиняется закону:

$$\lg x = 0{,}5\lg p_{H_2} - 5{,}66 + 95/T,$$

где x — H, % (ат.); p — давление, Па, T — температура, К. Гидриды BeH_2 и BeH нестабильны. BeH_2 разлагается при температуре > 125 °С, а BeH является в обычных условиях неустойчивым газом.

Авторы работы [2] на дистиллированном Be (99,9 %) определили растворимость H в более широком диапазоне температур (400—1300 °С) и давлении (0—12 МПа), чем в работе [1], используя метод равновесного насыщения и закалки с последующей вакуумной экстракцией. Растворимость H в αBe и βBe может быть выражена следующими уравнениями:

$$\lg x = 0{,}5\lg p_{H_2} - 4.24 - 873/T,$$

$$\lg x = 0{,}5\lg p_{H_2} - 3.95 - 1130/T$$

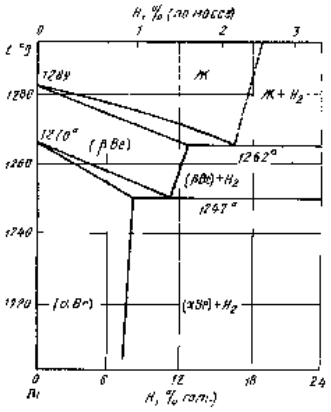


Рис. 335. Be—H (p = 5 МПа)

Водород понижает температуру плавления Be и несколько снижает температуру полиморфного превращения α ⇌ β [2]. Диаграмма состояния Be—H (рис. 335), построенная для давления H_2, равного 5 МПа, свидетельствует о наличии в системе газоэвтектического и газоэвтектоидного равновесий при температурах 1262 и 1247 °С, соответственно.

Литература

1. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—326.
2. Шаповалов В.И., Дукельский Ю.М. // Доклады АН УССР. 1988. Сер. А. № 6. С. 84—85.

В.И. Шаповалов

Be—Hf. БЕРИЛЛИЙ—ГАФНИЙ

Диаграмма состояния Be—Hf (рис. 336), построенная по результатам рентгеновского анализа и определения температуры плавления сплавов, представлена в работе [Э]. Для приготовления сплавов использовали Hf и Be чистотой, соответственно, 99 и 98,5 %.

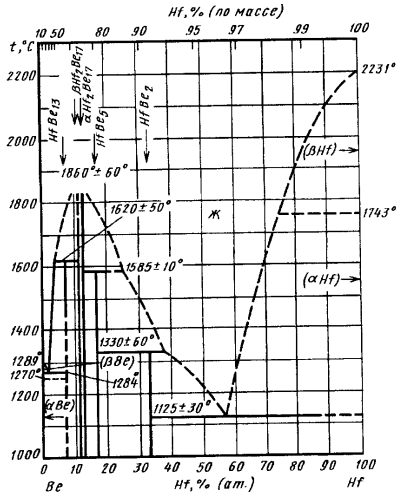


Рис. 336. Be—Hf [Э]

В сплавах системы образуется пять интерметаллических соединений: $HfBe_{13}$, α- и βHf_2Be_{17}, $HfBe_5$ и $HfBe_2$ [1—4]. Соединения $HfBe_{13}$, $HfBe_5$ и $HfBe_2$ плавятся инконгруэнтно; характер плавления соединений α- и βHf_2Be_{17} не определен. Температура кристаллизации эвтектики: Ж ⇌ (Be) + $HfBe_{13}$ составляет ~1284 °C; другая предполагаемая эвтектика $HfBe_2$ + αHf образуется при температуре 1125± ±30 °C. Растворимость Hf в Be незначительна. В табл. 234 приведена кристаллическая структура соединений Be—Hf.

Таблица 234. Кристаллическая структура соединений системы Be—Hf

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$HfBe_{13}$	$NaZn_{13}$	*cF*112, *Fm*3*c*	1,000—1,0010	—	[1—4]
αHf_2Be_{17}	Nb_2Be_{17}	*hR*19, $R\bar{3}m$	0,7494	1,093	[3]
βHf_2Be_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,744	0,738	[3]
Hf_2Be_{17}	U_2Zn_{17}	*hP*114, $C\bar{6}m2$	0,7499	2,1905	[2, Э]
$HfBe_5$	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,4534	0,3471	[1, 2]
			0,4519	0,3465	[3]
$HfBe_2$	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,3783—0,3788	0,3159—0,3168	[2, 3]

Сведения относительно соединения Hf_2Be_{17} неоднозначны: по данным работ [3, 5] обнаружено две модификации с разной структурой: αHf_2Be_{17} и βHf_2Be_{17}, а по данным работ [1, 2] существует только одна модификация с прототипом U_2Zn_{17} (символ Пирсона *hP*114, пр.гр. $C\bar{6}m2$), которая имеет параметр *c* приблизительно в 3

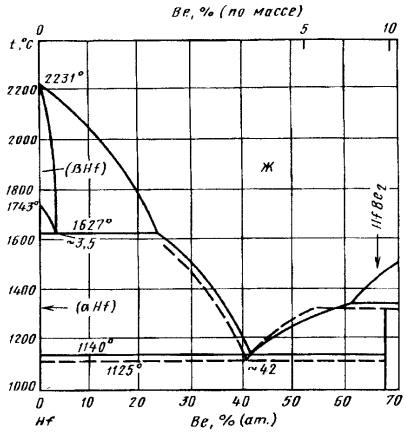


Рис. 337. Be—Hf [5]

раза больший, чем модификация βHf_2Be_{17}. В работе [8], однако, высказывается сомнение в существовании оригинальной решетки у соединения U_2Zn_{17}.

На рис. 337 представлена часть диаграммы состояния системы Hf—Be в области концентраций от 0 до 70 % (ат.) Be по данным [5]. Штриховые линии — экспериментальные результаты, сплошные линии — данные расчета [6]. Расчет этой системы приведен в работе [7], однако он не вносит принципиально новых данных.

В работе [5] диаграмма состояния системы (до 70 % (ат.) Be) построена по данным рентгеновского, ДТА, микроскопического анализов и измерения микротвердости сплавов, полученных сверхбыстрой (~10^5 К/с) закалкой из жидкого состояния. В сплавах, содержащих 30—60 % (ат.) Be, образуется метастабильная фаза *m*HfBe, которая имеет упорядоченную кристаллическую решетку типа CrB; параметры ромбической решетки: a = 0,334 нм, b = = 1,000 нм, c = 0,372 нм.

В работах [6, 7] проведен термодинамический расчет системы Be—Hf; получено хорошее совпадение с экспериментальными результатами.

Литература

1. **Крипякевич П.И., Тылкина М.А., Савицкий Е.М.** // Журнал структурной химии. 1961. Т. 2. № 1. С. 424—433.
2. **Крипякевич П.И., Тылкина М.А., Савицкий Е.М.** // Кристаллография. 1961. Т. 6. С. 117—118.
3. **Zalkin A., Sands D.E., Berford R.G.** et al. // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. P. 63—65.
4. **Rudy E., Benesovsky F., Nowotny H.** et al. // Monatsh. Chem. 1961. Bd. 92. S. 692—700.
5. **Tanner L.** // Acta metall. 1980. V. 28. N 12. P. 1805—1816.
6. **Kaufman L., Tanner L.** // Calphad. 1979. V. 3. N 2. P. 91—107.
7. **Saunders N.** // Calphad. 1985. V. 9. N 4. P. 297—309.
8. **Пирсон У.** Кристаллохимия и физика металлов и сплавов: Пер. с англ. / Под ред. С.Н. Горина. М.: Мир. 1977. Ч. 2. 471 с.

Л.В. Молчанова

Be—Hg. БЕРИЛЛИЙ—РТУТЬ

Диаграмма состояния системы не установлена. Известна растворимость Be в Hg [X], значения которой возрастают от $0{,}22\cdot 10^{-4}$ % (ат.) при температуре 100 °С до $8{,}9\cdot 10^{-4}$ % (ат.) при температуре 800 °С. При электролизе смеси солей NaCl + $BeCl_2$ на Hg катоде получена амальгама. Амальгама неустойчива на воздухе и превращается в черный порошок, содержащий 75 % (масс.) Be. В работе [Э] высказано предположение о существовании соединений $BeHg_2$.

Л.В. Молчанова

Be—Ho. БЕРИЛЛИЙ—ГОЛЬМИЙ

Диаграмма состояния не установлена. Имеются сведения о существовании соединения $HoBe_{13}$, обладающего ГЦК структурой типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона *cF*112, пр.гр. *Fm*3*c*) с параметром элементарной ячейки a = 1,0219÷1,0225 нм [1—3]. Соединение получено как путем непосредственного сплавления компонентов, так и путем предварительного восстановления окиси HoBe с последующим сплавлением.

Литература

1. **Гладышевский Е.И., Крипякевич П.И., Францевич Д.П.** // Кристаллография. 1963. Т. 8. С. 788—789.
2. **Матюшенко Н.Н., Карев В.Н., Свииаренко О.П.** // Украинский физический журнал. 1963. Т. 8. С. 1266—1267.
3. **Bucher E., Majta J.P., Hull G.W.** et al. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. P. 440—449.

Л.В. Молчанова

Be—In. БЕРИЛЛИЙ—ИНДИЙ

Диаграмма состояния (рис. 338) построена по данным термического и химического анализов жидких проб [Э]. В сплавах системы протекает монотектическое (при 1280 °С) и эвтектическое (при

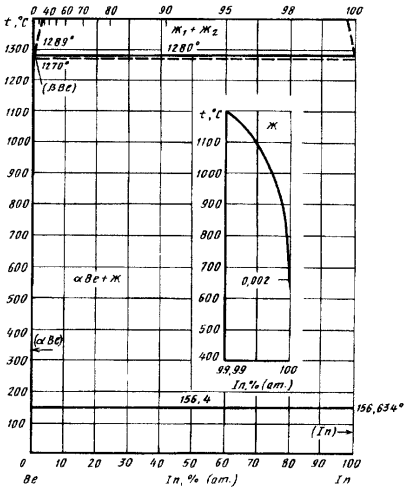


Рис. 338. Be—In

156,4 °С) превращения. Эвтектическая точка близка к чистому In, а монотектическая — к чистому Be. Какой-либо взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии не установлено. Растворимость Be в жидком In незначительна: 0,01 и 0,002 % (ат.), соответственно, при температурах 1200 и 700 °С.

Л.В. Молчанова

Be—Ir. БЕРИЛЛИЙ—ИРИДИЙ

Диаграмма состояния системы не установлена. Имеются сведения [1] о существовании нескольких соединений Be с Ir. В системе образуется соединение $IrBe_2$; рентгенограмма порошка этого соединения аналогична рентгенограмме $RhBe_2$ [2]. Структура соединения IrBe — кубическая типа CsCl, а соединения Ir_5Be_{22} — кубическая типа Pb_5Li_{22} [3]. В работе [4] описана фаза $IrBe_x$, по составу близкая к $IrBe_{6,6}$. Согласно работе [5] этой фазе более точно соответствует соединение Ir_2Be_{17} с гексагональной структурой типа Ru_2Be_{17} или Th_2Ni_{17}. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 235.

Таблица 235. Кристаллическая структура соединений системы Be—Ir

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$IrBe_2$	$RhBe_2$	—	—	—	[2]
IrBe	CsCl	*cP*2, *Pm3m*	0,2782	—	[3]
Ir_5Be_{22}	Pb_5Li_{22}	*cF*432, *F*23	1,587	—	[3]
Ir_2Be_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,4193	1,089	[5]

Литература

1. Папиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 368 с.
2. Misch L. // Metallwirtschaft. 1936. Bd. 15. S. 163—166.
3. Матюшенко Н.Н. Кристаллические структуры двойных соединений. М.: Металлургия, 1969. 302 с.
4. Johnson O., Smith G.S., Krikorian O.H. // Acta Crystallogr. 1970. V. 26. P. 109—113.
5. Верхоробин Л.Ф., Ковтун Г.П., Круглых А.А. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 6. С. 168—171.

Л.В. Молчанова

Be—K. БЕРИЛЛИЙ—КАЛИЙ

Как установлено в работе [1], Be и K не образуют интерметаллических соединений.

После выдержки в течение 40 ч растворимость Be в расплавленном K при температуре 600 °С составляет 0,095 % (ат.).

Литература

1. Klemm W., Kunze D. / Systems of Alkali and Alkaline Earth Metals. Proc. Int. Symp. on Alkali Metals. London Chem. Soc. Special Publ. 1967. N 22. P. 3—22.

Л.Л. Зусман

Be—La. БЕРИЛЛИЙ—ЛАНТАН

Диаграмма состояния Be—La не построена. В системе установлено существование соединения $LaBe_{13}$, обладающего ГЦК структурой типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона *cF*112, пр.гр. *Fm3c*) с параметром элементарной ячейки $a = 1{,}0440 \div 1{,}0460$ нм [Э, Ш, 1—4]. Соединение получали как путем непосредственного сплавления компонентов, так и путем предварительного восстановления La_2O_3 Be с последующим сплавлением.

На основании результатов микроструктурного, термического и дюрометрического анализов сплавов, содержащих от 1 до 52,2 % (по массе) La, установлено, что при температуре, близкой к температуре плавления чистого Be и содержании 0,13 % (ат.) La, кристаллизуется эвтектика: (Be) + $LaBe_{13}$. Растворимость La в Be < 0,065 % (ат.) как при температуре 1000 °С, так и при комнатной температуре. Предположительно La понижает температуру $\beta \rightarrow \alpha$-превращения Be [Э].

Литература

1. Paine R.M., Carrabine J.A. // Acta Crystallogr. 1960. V. 13. P. 680—681.
2. Гладышевский Е.И., Крипякевич П.И., Францевич Д.П. // Кристаллография. 1963. Т. 8. С. 788—789.
3. Матюшенко Н.Н., Карев В.Н., Свинаренко О.П. // Украинский физический журнал. 1963. Т. 8. С. 1266—1267.
4. Bucher E., Majta J.P., Hull G.W. et al. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. P. 440—449.

Л.В. Молчанова

Be—Li. БЕРИЛЛИЙ—ЛИТИЙ

Диаграмма состояния построена в работе [1] на основе обобщения имеющихся экспериментальных данных различных авторов [Э, Ш, 2, 3].

Диаграмма состояния Be—Li (рис. 339) характеризуется наличием при высоких температурах области несмешиваемости компонентов, находящихся в жидком состоянии. При температуре 1289 °С

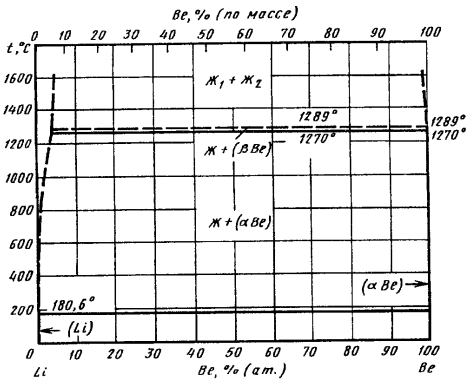


Рис. 339. Be—Li

(~1260 °C [2]) в системе протекает монотектическая реакция. При температуре 180,6 °C (179 °C [2]) в системе кристаллизуется вырожденная эвтектика. Интерметаллические соединения в системе не образуются.

Относительно растворимости Be в жидком Li в интервале температур 500—1200 °C имеются противоречивые данные. Это, по-видимому, обусловлено различием в чистоте используемых металлов, степени равновесности полученных сплавов, а также различии методик определения растворимости. Так в работе [3] установлено, что растворимость Be в жидком Li при температуре 1000 °C составляет ~0,17 % (ат.). Значения растворимости 0,23 % (ат.) Be при температуре 723 °C и 1,08 % (ат.) Be при температуре 1016 °C получены в работе [Ш]. Наиболее высокие значения растворимости Be: 14 % (ат.) при температуре ~1260 °C определены в работе [2].

Литература

1. Pelton A.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 1. P. 30—32.
2. Klemm W., Kunze D. // Proc. Int. Symp. on Alkali Metals. London. Chem. Soc. Spec. Pub. 1967. N 22. P. 3—12.
3. Бычков Ю.Ф., Розанов А.Н., Яковлева В.Б. // Атомная энергия. 1959. Т. 7. № 6. С. 531—536.

Н.П. Абрукина

Be—Lu. БЕРИЛЛИЙ—ЛЮТЕЦИЙ

Диаграмма состояния Be—Lu не известна. В системе установлено существование соединения $LuBe_{13}$, обладающего ГЦК структурой типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона *cF*112, пр.гр. *Fm*3*c*) с параметром элементарной ячейки a = 1,0170÷1,0177 нм [1—3]. Соединение получали как путем непосредственного сплавления компонентов, так и путем предварительного восстановления Lu_2O_3 Be с последующим сплавлением.

Литература

1. Гладышевский Е.И., Крипякевич П.И., Францевич Д.П. // Кристаллография. 1963. Т. 8. С. 788—789.
2. Матюшенко Н.Н., Карев В.Н., Свинаренко О.П. // Украинский физический журнал. 1963. Т. 8. С. 1266—1267.
3. Bucher E., Majta J.P., Hull G.W. et al. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. P. 440—449.

Л.В. Молчанова

Be—Mg. БЕРИЛЛИЙ—МАГНИЙ

Методом порошковой металлургии синтезировано соединение $MgBe_{13}$, обладающее ГЦК структурой типа $NaZn_{13}$ с параметром элементарной ячейки a = 1,0166 нм [1]. Возможный вариант диаграммы состояния приведен на рис. 340 [2]. Предположительно $MgBe_{13}$ образует с Mg эвтектику с координатами, близкими к чистому Mg. При нагреве в вакууме при 700 °C соединение $MgBe_{13}$ диссоциирует.

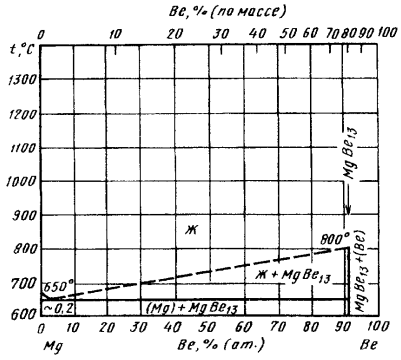


Рис. 340. Be—Mg

Растворимость Be в Mg, определенная методом спектрального анализа проб расплава, при температуре 700 °C составляет 0,027—0,040 % (ат.); при температуре 780 °C — 0,081—0,11 % (ат.) [Э]. Примерно на порядок ниже значения, полученные в работе [3] в интервале температур 680—930 °C.

Литература

1. Baker T.W., Williams J. // Acta crystallogr. 1955. V. 8. P. 519.
2. Папиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 368 с.
3. Вилькомирский И.Е., Родякин В.В., Кончус А.Д. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1975. № 5. С. 59—63.

Л.В. Молчанова

Be—Mn. БЕРИЛЛИЙ—МАРГАНЕЦ

Диаграмма состояния системы не известна. В литературе имеются сведения о существовании следующих соединений: $MnBe_{12}$, $MnBe_8$ и $MnBe_2$ [X, Э].

Соединения $MnBe_2$ и $MnBe_8$ принадлежат к семейству фаз Лавеса; $MnBe_2$ имеет гексагональную структуру типа $MgZn_2$ [1, 2]. В результате закалки от 1427 °C со скоростью 10^7 °C/с сплава, содержащего 32 % (ат.) Be, обнаружена [3] метастабильная гексагональная фаза с параметрами решетки a = 0,8578 нм, c = 0,7650 нм. После отжига при 1000 °C эта фаза переходит в фазу $MgBe_2$.

Соединение $MnBe_8$ обладает кубической структурой типа $MgCu_2$ [Э,4,5]. По-видимому, более точно состав соединения отвечает формуле Mn_2Be_{17}, но формально в пределах области гомогенности состав соединения может быть обозначен как $MnBe_{3-13}$. Установлено [5], что при температуре 1000 °C соединение имеет область однородности от 75 до 92,8 % (ат.) Be, а при температуре 400 °C — от 89 до 89,8 % (ат.) Be. По данным работы [6] в системе существует соединение $MnBe_{12}$, обладающее ОЦ тетрагональной структурой типа $MoBe_{12}$ или $ThMn_{12}$.

Растворимость Mn в Be, определенная из соотношения удельных активностей твердого раствора и слоя-источника диффузии, составляет 3,8; 0,6 и 0,4 % при температуре 1000, 900 и 800 °C, соответственно [7]. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 236.

Таблица 236. Кристаллическая структура соединений системы Be—Mn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$MnBe_2$	$MgZn_2$	$hP12$, $P6_3/mmc$	0,4240 0,4231	0,6924 0,6909	[1] [2]
$MnBe_8$	$MgCu_2$	$cF24$, $Fd3m$	0,5931	—	[Э, 4, 5]
$MnBe_{12}$	$ThMn_{12}$	$tI26$, $I4/mmm$	0,7276	0,4256	[6]

Литература

1. Misch L. // Metallwirtschaft. 1936. Bd. 15. S. 163—166.
2. Чжоу Ши-чан, Мальцев М.В. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1959. № 5. С. 133—142.
3. Варич Н.И., Петрунина А.Н., Савич В.И. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1976. № 5. С. 158—159.
4. Крипякевич П.И., Гладышевский Е.И. // Доклады АН УССР. 1955. № 2. С. 154—155.
5. Черкашин Е.Е., Гладышевский Е.И., Крипякевич П.И. и др. // Журнал неорганической химии. 1958. Т. 3. С. 650—653.
6. Batchelder F.W., Raeuchle R.F. // Acta Crystallogr. 1957. V. 10. P. 648—649.
7. Папиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат. 1981. 368 с.

Л.В. Молчанова

Be—Mo. БЕРИЛЛИЙ—МОЛИБДЕН

Равновесная диаграмма состояния Be—Mo (рис. 341) построена в работе [1] и суммирует данные предыдущих исследований [X, Э, Ш]. В работе [2] на основании термодинамических данных рассчитано положение линий ликвидуса и солидуса в системе. В сплавах существуют три промежуточные фазы и области твердых растворов на основе молибдена (Mo) и бериллия (Be).

Растворимость Be в (Mo) при эвтектической температуре, 1740 и 1480 °C составляет 0,53; 0,42 и 0,2 % (ат.), соответственно [X]. Растворимость Mo в (Be) контролируется количеством дефектов [2]. Соединение $MoBe_2$ плавится конгруэнтно при 2027±20 °C [1] или 1840 °C [3]. Между (Mo) и $MoBe_2$ образуется эвтектика при температуре 1827±50 °C и содержании 42,5 % (ат.) Be [1]. Соединение $MoBe_{12}$ плавится при ~1700 °C [3] и образует эвтектику с $MoBe_2$ при температуре 1690±10 °C [1]. Соединение $MoBe_{22}$ (а не $MoBe_{20}$ [3] или $MoBe_{28}$ [4], как вначале предполагали), кристаллизуется при

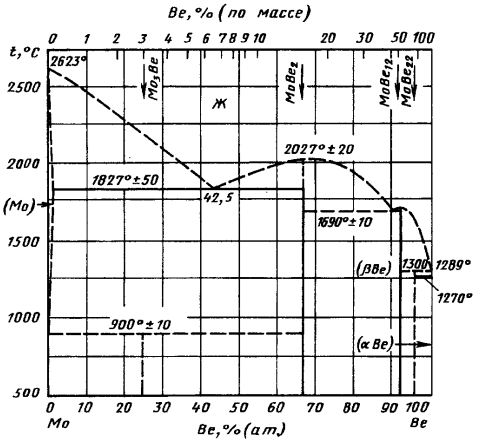


Рис. 341. Be—Mo

температуре ~1300 °C перитектически из Ж + $MoBe_{12}$ и образует с (Be) вырожденную эвтектику [1]. В работе [4] установлено также образование соединения Mo_3Be по перитектоидной реакции при температуре 900±100 °C, что, однако, не подтверждено в более поздних работах. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 237.

Таблица 237. Кристаллическая структура соединений системы Be—Mo

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Mo_3Be?	Cr_3Si	*cP*8, *Pm*3*n*	0,489	—	[3]
$MoBe_2$	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,4433	0,7341	[4]
$MoBe_{12}$	$ThMn_2$	*tI*26, *I*4/*mmm*	0,725—0,728	0,4234—0,4264	[5—7]
$MoBe_{22}$	$ZrZn_{22}$	*cF*184, *Fd*3*m*	1,1634—1,1640	—	[7, 8]

Литература

1. Von Goldbeck O. // Atomic Energy Review. Special Issue. N 4. Beryllium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy. Agency, 1973. P. 45—61.
2. Brewer L., Lamoreaux R.H. // Atomic Energy Review Special Issue. N 7. Molybdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency. 1980. P. 195—356.
3. Paine R.M., Carrabine J.A. // Acta Crystallogr. 1960. V. 13. P. 680.
4. Gordon S.G., McGuerty J.A., Klein G.E., Koshuba W.J. // J. Met. 1951. V. 3. P. 637.
5. Аржаный П.М. // Исследования жаропрочных сплавов: Сб. статей. М.: Изд-во АН СССР, 1959. Вып. 4. С. 343—345; 1959. Вып. 5. С. 199—200.
6. Raeuchle R.F., Batchelder von F.W. // Acta Crystallogr. 1955. V. 8. P. 691—694.
7. Крипякевич П.И., Гладышевский Е.И. // Кристаллография. 1963. Т. 8. С. 449—451.
8. Матюшенко Н.Н. // Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело. 1964. № 2. С. 167.

К.Б. Поварова

Be—N. БЕРИЛЛИЙ—АЗОТ

Результаты исследований системы Be—N приведены в справочниках [Х, Э, Ш], а также в работах [1, 2].

Диаграмма состояния системы не построена. В системе установлено образование соединения Be_3N_2, существующего в двух модификациях. Соединение αBe_3N_2 обладает ОЦК структурой типа анти-Mn_2O_3 (*cI*80) с параметром решетки *a* = 0,8150 нм. Выше температуры 1400 °C происходит полиморфное превращение αBe_3N_2 в гексагональную βBe_3N_2 модификацию собственного типа (*hP*10) с параметрами решетки *a* = 0,2814 нм, *c* = 0,9693 нм [Х, Э].

Химическим путем можно получить азид $Be—Be(N_3)_2$. Однако выделить его в твердом состоянии не удается из-за склонности $Be(N_3)_2$ к гидролизу.

По данным химического и микроструктурного анализов растворимость N в Be в твердом состоянии равна $(30—47)10^{-4}$ % (ат.) и практически не зависит от температуры. Введение N понижает температуру плавления и фазового превращения в твердом Be [Ш].

Литература

1. Папиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 367 с.
2. Wriedt H.A., Okamoto H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 2. P. 136—139.

Л.В. Молчанова

Be—Na. БЕРИЛЛИЙ—НАТРИЙ

Диаграмма состояния Be—Na приведена на рис. 342 [1].

В жидком состоянии Be и Na не смешиваются в широком диапазоне концентраций. При температуре плавления Be (1289 °C) его растворимость в Na достигает 4,55 % (ат.). Добавки Be к Na снижа-

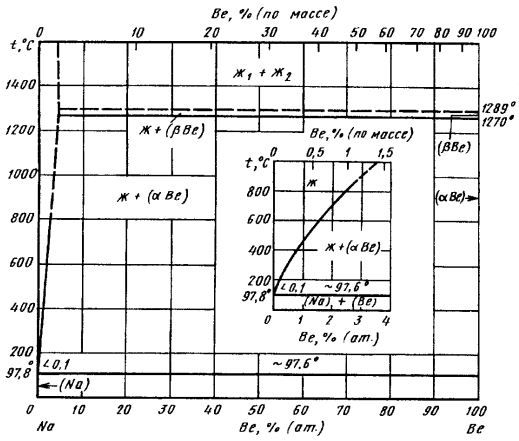


Рис. 342. Be—Na

ют температуру плавления последнего на 0,2 °С (с 97,8 °С до 97,6 °С); содержание Be в эвтектике — 0,2 % (ат.). В работе [2] обобщены все имеющиеся сведения по системе Be—Na.

Литература

1. Klemm W., Kunze D. / Systems of Alkali and Alkaline Earth Metals. Proc. Int. Symp. on Alkali Metals. London. Chem. Soc. Special Publ. 1967. N 22. P. 3—22.
2. Pelton A.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 1. P. 32—35.

Л.Л. Зусман

Be—Nb. БЕРИЛЛИЙ—НИОБИЙ

На рис. 343 представлен обобщенный вариант диаграммы состояния согласно работе [Ш]. В системе образуются пять соединений: Nb_3Be_2, $NbBe_2$, $NbBe_3$, Nb_2Be_{17} и $NbBe_{12}$. В основу обобщения положен критический анализ сведений, приведенных в исследованиях [1—4]. Соединения Nb_3Be_2, $NbBe_3$ и Nb_2Be_{17} плавятся конгруэнтно при температуре >1700, >1650±50, 1800±50 °С, соответственно. Соединения $NbBe_2$ и Nb_2Be_{17} образуются по перитектическим реакциям при температурах 1630±30 и 1672±5 °С. В сплавах системы кристаллизуются четыре эвтектики (Nb) + Nb_3Be_2, Nb_3Be_2 + $NbBe_2$, $NbBe_3$ + Nb_2Be_{17}, $NbBe_{12}$ + (αBe) при температурах 1600±30,

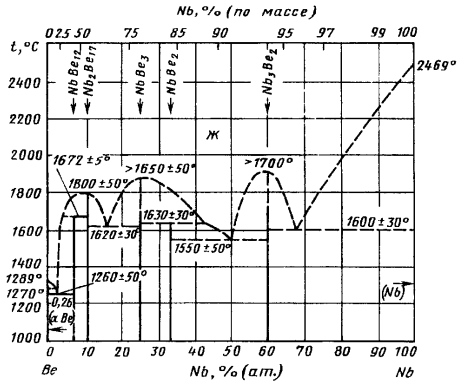


Рис. 343. Be—Nb

1550±50, 1620±30 и ~ 1260 °С, соответственно. Последняя из указанных эвтектик по существу является вырожденной, так как эвтектическая точка располагается при содержании 0,25 % (ат.) Nb.

Растворимость Nb в Be составляет при температуре 1100 °С менее 0,1, а при температуре 850 °С менее 0,07 % (ат.) [3]. В работе [4] приведены еще более низкие значения растворимости Nb в Be: 0,015 и 0,039 % (ат.), соответственно, при 900 и 1150 °С. Для растворимости Be в Nb можно принять значения от ~1,8 % (масс.) при температуре 1590 °С до ~1 % (масс.) при температуре 700 °С [2]. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 238.

Таблица 238. Кристаллическая структура соединений системы Be—Nb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Nb_3Be_2	U_3Si_2	*tP*10, *P*4/*mbm*	0,642—0,650	0,335—0,336	[5, 6]
$NbBe_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,6355—0,6542	—	[6—8]
$NbBe_3$	$NbBe_3$	*hR*12, $R\bar{3}m$	0,4561	2,105	[6, 7]
Nb_2Be_{17}	Nb_2Be_{17}	*hR*19, $R\bar{3}m$	0,749	1,084	[9]
$NbBe_{12}$	$ThMn_{12}$	*tI*26, *I*4/*mmm*	0,729—0,7381	0,421—0,4289	[6, 9]

Литература

1. Аржаный П.М., Волкова Р.М., Прокошкин Д.А. // Доклады АН СССР. 1963. Т. 150. № 1. С. 96—98.
2. Раевский И.И., Григорьев А.Т. // Изв. АН СССР. Металлы. 1968. № 5. С. 198—202.
3. Нагорская Н.Д., Молчанова Л.В., Раевская М.В. и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1964. № 6. С. 12—15.
4. Ананьин В.М., Гладков В.П., Светлов А.В. и др. // Атомная энергия. 1976. Т. 40. С. 256—257.
5. Zalkin A., Sands D.E., Krikorian H. // Acta Crystallogr. 1960. V. 13. P. 160.
6. Бадаева Т.А., Алексеенко Г.К., Кузнецова Р.И. // Физико-химия сплавов и тугоплавких соединений с торием и ураном. Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 122—136.
7. Sands D.E., Zalkin A., Krikorian H. // Acta Crystallogr. 1959. V. 12. P. 713—715.
8. Stûmke M., Petzow G. // Z. Metallkunde. 1975. Bd. 66. S. 292—295.
9. Zalkin A., Sands D.E., Krikorian H. // Acta Crystallogr. 1959. V. 12. P. 713—715.
10. Крипякевич П.И., Гладышевский Е.И. // Доклады АН СССР. 1955. Т. 104. С. 82—84.

Л.В. Молчанова

Be—Nd. БЕРИЛЛИЙ—НЕОДИМ

Диаграмма состояния Be—Nd не известна. В системе установлено существование соединения $NdBe_{13}$, имеющего ГЦК структуру типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона *cF*112, пр.гр. *Fm*3*c*) с параметром ячейки a = 1,0356 нм [1, 2]. Изменение параметра решетки a от 1,0352 до 1,0374 нм дало основание считать, что соединение $NdBe_{13}$ имеет переменный состав.

Соединение получено как методом непосредственного сплавления компонентов, так и путем предварительного восстановления Nd_2O_3 Be. Повторно структура, а также некоторые свойства соединения исследованы в работах [3, 4].

Литература

1. Гладышевский Е.И., Крипякевич П.И., Францевич Д.П. // Кристаллография. 1963. Т. 8. С. 788—789.
2. Матюшенко Н.Н., Карев В.Н., Свинаренко О.П. // Украинский физический журнал. 1963. Т. 8. С. 1266—1267.
3. Borsa F., Olcese G. // Phys. Status Solidi. 1973. V. 17. P. 631—642.
4. Bucher E., Majta J.P., Hull G.W. et al. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. P. 440—449.

Л.В. Молчанова

Be—Ni. БЕРИЛЛИЙ—НИКЕЛЬ

Диаграмма состояния Be—Ni изучена многими исследователями. Результаты этих исследований суммированы в работах [X, Э, Ш], а также в работе [1]. На рис. 344 показана обобщенная диаграмма состояния системы, построенная по данным, приведенным в работах [X, 2, 3]. В сплавах системы образуются две промежуточные фазы переменного состава на основе соединений NiBe и Ni_5Be_{21}, указанные фазы плавятся конгруэнтно при 1472 и 1264 °С, соответственно. В сплавах кристаллизуются три эвтектики (Ni) + NiBe, NiBe + Ni_5Be_{21}

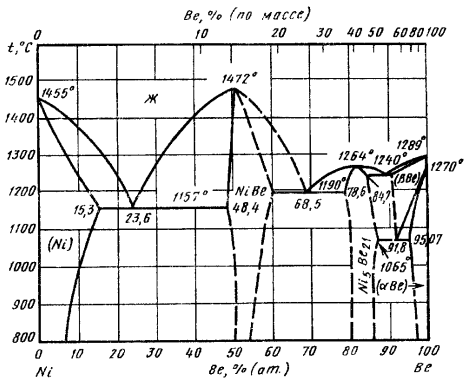


Рис. 344. Be—Ni

и Ni_5Be_{21} + (βBe) при температурах 1157, 1190 и 1240 °С, эвтектические точки расположены при содержаниях 23,6; 68,5 и 89 % (ат.) Be, соответственно. При температуре 1065 °С протекает эвтектоидный распад βBe на смесь αBe + Ni_5Be_{21}. Эвтектоидная точка расположена при 91,8 % (ат.) Be. При температуре 800 °С область гомогенности фазы на основе NiBe имеет протяженность около 4 % (ат.), а на основе Ni_5Be_{21} — около 5 % (ат.). Ni один из немногих элементов, который значительно снижает температуру полиморфного превращения βBe ⇌ αBe.

Для растворимости Ni в Be (по данным разных авторов) указаны следующие значения: 5, 4 и 3 % (ат.) при температурах 1080, 600 и 500 °С, соответственно, а для растворимости Be в Ni: 15,3 % (ат.), 11,7; 7,3; 3,7 и 1,8 % (ат.) при температурах 1150, 1000, 800, 600 и 440 °С, соответственно [1]. В работе [4] методом вторичной ионной эмиссии растворимость Ni в Be определена равной 1,3±0,27 % (ат.) при 20 °С.

Соединение NiBe (β-фаза) обладает структурой типа CsCl (символ Пирсона *cP*2, пр.гр. *Pm*3*m*) с параметром элементарной ячейки a = = 0,262 нм (49,8 % (ат.) Ni) [X] или a = 0,2604÷0,2631 нм [2]; по данным работы [5] a = 0,2621 нм (при 50,2 % (ат.) Be). Соединение Ni_5Be_{21} имеет деформированную решетку типа γ-латуни (символ Пирсона *cI*52, пр.гр. $I\bar{4}3m$) с параметром псевдокубической ячейки a = 0,758 нм при содержании 81,9—82,5 % (ат.) Be [5].

Литература

1. Папиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 367 с.
2. Friederich K.N., Jönsson S., Aldinger F. // Z. Metallkunde. 1980. Bd. 71. N 9. S. 584—587.
3. Kaufman L., Tanner L.E. // Calphad. 1984. V. 8. N 12. P. 121—123.
4. Пистряк В.М., Козлов В.Ф., Тихинский Г.Ф. и др. // Украинский физический журнал. 1976. Т. 21. С. 1247—1251.
5. Losana L., Goria C. // Alluminio. 1942. V. 11. P. 17—22.

Л.В. Молчанова

Be—Np. БЕРИЛЛИЙ—НЕПТУНИЙ

В системе установлено существование соединения $NpBe_{13}$, имеющего ГЦК структуру типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона *cF*112, пр.гр. *Fm*3*c*) [X, 1]. Соединение обладает, по-видимому, областью гомогенности, на что указывает изменение параметра решетки от 1,0266 нм (максимальное содержание Be) до 1,0256 нм (максимальное содержание Np). Соединение получено методом восстановления NpF_3 Be в вакууме при температуре 1100—1200 °С. Температура плавления соединения $NpBe_{13}$ > 1400 °С.

Литература

1. Runnals O.J.C. // Acta Crystallogr. 1954. V. 7. P. 222—223.

Л.В. Молчанова

Be—O. БЕРИЛЛИЙ—КИСЛОРОД

Диаграмма состояния Be—O полностью не построена, хотя имеется значительное число работ, посвященных изучению взаимодействия Be со [X, Э, Ш].

В системе образуются соединения BeO, Be_2O и BeO_2 [X, Э], хотя есть сведения, что Be_2O является разновидностью газовой фазы, которая находится в равновесии с кристаллической окисью BeO [1]. Оксид Be (BeO) существует в двух модификациях; температура $\alpha \rightleftarrows \beta$-превращения определена равной 2100 °С [Ш]. Структура αBeO (низкотемпературная модификация) — гексагональная типа ZnS (символ Пирсона *hP*4, пр.гр. $P6_3mc$) с параметрами решетки a = 0,2697÷0,2698 нм, c = 0,4377÷0,4378 нм [X, Э, Ш]. βBeO имеет тетрагональную структуру (пр.гр. $P4_2/mnm$) с параметрами a = 0,475 нм, c = 0,274 нм [Ш].

Кристаллическая структура Be_2O ГЦК типа CaF_2 с параметром элементарной ячейки a = 0,5402 нм [Э, 1]. Соединение BeO_2 образуется при —65 °С в результате взаимодействия озона, растворенного в фреоне и $Be(OH)_2$ [2]. Структура и свойства его не изучены. На

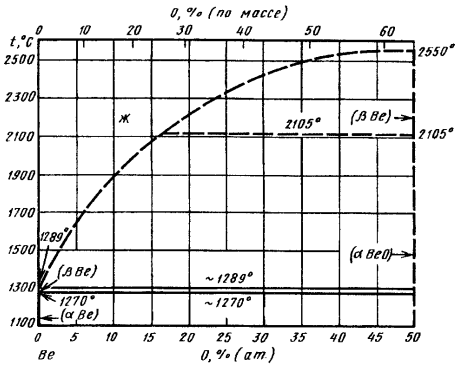


Рис. 345. Be—O (p = 0,1 МПа)

рис. 345 представлен один из наиболее вероятных вариантов части диаграммы состояния системы Be—O (до 50 % (ат.)) при P = 0,1 МПа [M]. На диаграмме приведены температуры плавления BeO (2550 °С) и полиморфного превращения (2105 °С).

Литература

1. Амоненко В.М., Рябчиков Л.Н., Тихинский Г.Ф. и др. // Доклады АН СССР. 1959. Т. 128. С. 977—978.
2. Вольнов И.И., Токарева С.А., Латышева Е.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. химическая. 1967. № 10. С. 2365.

Л.В. Молчанова

Be—Os. БЕРИЛЛИЙ—ОСМИЙ

Диаграмма состояния Be—Os не построена.

Методами оптического и рентгеновского исследований установлено [X, 1] существование соединения $OsBe_2$, рентгенограмма которого аналогична рентгенограмме $RuBe_2$. Однако структура соединения не расшифрована. Согласно данным работ [2, 3] в сплавах системы образуются еще два соединения: Os_3Be_{17} и Os_2Be_{17}. В работе [3] соединение Os_2Be_{17} получено путем отжига порошков Os и Be при 1150 °С в течение 50 ч.

Кристаллическая структура соединений указана в табл. 239. Приведенный в ней тип кристаллической решетки $OsBe_2$ соответствует типу кристаллической решетки $RuBe_2$, установленному в работе [4].

Таблица 239. Кристаллическая структура соединений системы Be—Os

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$OsBe_2$	$MgZn_2$	$hP12$, $P6_3/mmc$	—	—	[1, 4]
Os_3Be_{17}	Ru_3Be_{17}	$cI160$, $Im3$	1,1342	—	[2]
Os_2Be_{17}	Th_2Ni_{17}	$hP38$, $P6_3/mmc$	0,4228	1,095	[3]

Литература

1. Misch L. // Metallwirtschaft. 1936. Bd. 15. S. 163—166.
2. Sands D.E., Johnson Q.C., Krikorian O.M. et al. // Acta Crystallogr. 1962. V. 15. N 10. P. 1191—1195.
3. Верхоробин Л.Ф., Ковтун Г.П., Круглых А.А. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 6. С. 168—171.
4. Obrowski W. // Metall. 1963. Bd. 17. N 2. S. 108—112.

Л.В. Молчанова

Be—P. БЕРИЛЛИЙ—ФОСФОР

Диаграмма состояния Be—P не построена. В системе установлено существование двух соединений Be с P: Be_3P_2 и BeP_2 [X, 1]. Соединение Be_3P_2 образуется с воспламенением при взаимодействии Be с PH_3 или с газообразным P; соединение BeP_2 — при взаимодействии Be с P при температуре 800—1000 °C. Соединение Be_3P_2 имеет ОЦК решетку типа βMn_2O_3 (символ Пирсона $cI80$, пр.гр. $Ia\bar{3}$) с параметром элементарной ячейки a = 1,0173 нм [X], а BeP_2 — тетрагональную решетку типа алмаза с параметрами a = 0,708 нм, c = 1,506 нм [1, 2].

Литература

1. Папиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 367 с.
2. Brice J.F., Gerardin R., Zaune M. et al. // Mater. Res. Bull. 1975. V. 10. P. 1237—1242.

Л.В. Молчанова

Be—Pa. БЕРИЛЛИЙ—ПРОТАКТИНИЙ

В системе установлено [1] существование соединения $PaBe_{13}$, имеющего ГЦК решетку типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона $cF112$, пр.гр. $Fm3c$) с параметром элементарной ячейки a = 1,0267 нм. Соединение получено путем восстановления $^{231}Pa_2O_5$ Be при температуре 1277 °C. Полнота протекания реакции контролировалась по выходу нейтронов.

Литература

1. Benedict U., Buijs K., Dufour C. et al. // J. Less-Common Met. 1975. V. 42. N 3. P. 345—354.

Л.В. Молчанова

Be—Pb. БЕРИЛЛИЙ—СВИНЕЦ

Диаграмма состояния Be—Pb в литературе отсутствует. Имеются данные, что Be обладает хорошей коррозионной стойкостью в жидком Pb при температуре 1100 °C (выдержка в течение 40 ч). Растворимость Be в Pb после выдержки в течение 5 ч при температуре 1000 °C ниже 0,01 % [1].

Литература

1. Папиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 367 с.

Л.В. Молчанова

Be—Pd. БЕРИЛЛИЙ—ПАЛЛАДИЙ

На основании исследования системы методами микроскопического и термического анализов построена диаграмма состояния в области концентраций от 0 до 50 % (ат.) Be (рис. 346) [X, 1]. Сплавы выплавляли из прессованных порошков компонентов в восстановительной водородной атмосфере. Состав сплавов определен с точностью до 1 % (ат.) [X].

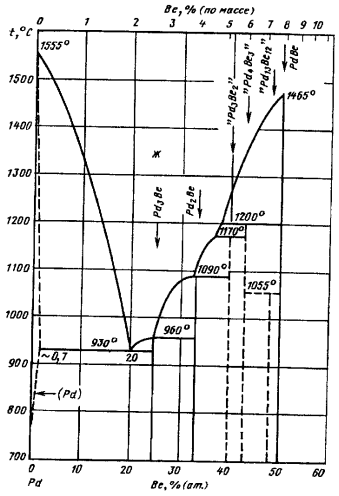


Рис. 346. Be—Pd

Характер взаимодействия компонентов в этом интервале концентраций определяется образованием соединений состава: Pd_3Be, Pd_2Be и PdBe; составы остальных трех соединений: Pd_3Be_2, Pd_4Be_3 и $Pd_{1,08}Be$ ($Pd_{13}Be_{12}$) нанесены на диаграмму условно и нуждаются в подтверждении.

Фазы на основе соединений Pd_3Be и Pd_2Be плавятся инконгруэнтно при температурах 960 и 1090 °С, соответственно; фаза на основе PdBe — конгруэнтно при температуре 1465 °С. При температуре 930 °С и содержании 20 % (ат.) Be кристаллизуется эвтектика Pd + + Pd_3Be.

Растворимость Be в Pd в твердом состоянии составляет 0,6—1,0 % (ат.) при температуре 950 °С и менее 0,6 % (ат.) при температуре 400 °С [X, 1]. По данным измерения параметров решетки и микроскопического анализа ориентировочная растворимость Pd в Be составляет: в % (ат.): 3,2; 1,4; 0,9 и 0,7, соответственно, при 1200, 1000, 800 и 600 °С [2]. Pd понижает температуру полиморфного $\beta \rightleftarrows \alpha$-превращения в Be [Э]. Согласно справочнику [M] это дает основание предполагать, что реакция с участием αBe и βBe при небольших количествах Pd является кататектической. На бериллиевой стороне диаграммы идентифицированы соединения $PdBe_5$ [3, 4] и $PdBe_{12}$ [4]. Структура этих соединений, а также соединения PdBe установлена достаточно надежно.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 240.

Вызывает некоторые сомнения несоответствие формулы соединения $PdBe_5$ и его прототипа $MgCu_2$.

Таблица 240. Кристаллическая структура соединений системы Be—Pd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
PdBe	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	0,2189	—	[5]
$PdBe_5$	$MgCu_2$	*cF*24, *Fd*3*m*	0,5994	—	[X, 3]
			0,5969	—	[4]
$PdBe_{12}$	$ThMn_{12}$	*tI*26, *I*4/*mmm*	0,7271	0,4251	[4]

Литература

1. Winkler O. // Z. Metallkunde. 1938. Bd. 30. S. 162—173.
2. Кауфманн А.Р., Гордон П., Лилли Д.У. // Бериллий. Ч. 2. Металлургия бериллия / Под ред. М.Б. Борисова. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. С. 46—94.
3. Misch L. // Metallwirtschaft. 1935. Bd. 14. S. 897—899.
4. Batchelder E.W., Raeuchle R.E. // Acta Cryst. 1958. V. 11. N 2. P. 122.
5. Misch L. // Metallwirtschaft. 1936. Bd. 15. S. 163—166.

Л.В. Молчанова

Be—Pm. БЕРИЛЛИЙ—ПРОМЕТИЙ

В системе предполагается существование соединения $PmBe_{13}$, имеющего ГЦК решетку типа $NaZn_{13}$ (*cF*112, пр.гр. *Fm*3*c*) по аналогии с существованием таких же соединений между другими редкоземельными металлами и Be [Ш]. Параметр элементарной ячейки, вычисленный путем экстраполяции данных, известных для бериллидов редкоземельных металлов, равен 1,033 нм [1].

Литература

1. Матюшенко Н.Н., Карев В.Н., Свинаренко О.П. // Украинский физический журнал. 1963. Т. 8. № 11. С. 1266—1267.

Л.В. Молчанова

Be—Po. БЕРИЛЛИЙ—ПОЛОНИЙ

Согласно данным работ [Э, 1] в системе существует соединение PoBe, имеющее ГЦК решетку типа ZnS (*cF*8, пр.гр. $F\bar{4}3m$) с параметром элементарной ячейки a = 0,5838 нм.

Литература

1. Witteman W.C., Georgi A.L., Vier D.T. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. N 4. P. 434—440.

Л.В. Молчанова

Be—Pr. БЕРИЛЛИЙ—ПРАЗЕОДИМ

Диаграмма состояния Be—Pr не построена. В системе установлено существование соединения $PrBe_{13}$, имеющего ГЦК решетку типа $NaZn_{13}$ (*cF*112, пр.гр. *Fm*3*c*) [Ш]. Согласно работе [1] соединение имеет переменный состав, о чем свидетельствуют данные измерения параметра решетки: a = 1,0370÷1,0398 нм. В работе [2] для кристаллической решетки этого соединения указан параметр a = 1,0367 нм. Соединение $PrBe_{13}$ получено как при непосредственном сплавлении компонентов, так и путем восстановления Pr_2O_3 Be [1, 2]. Образование соединения подтверждено в последующих работах [M].

Литература

1. Гладышевский Е.И., Крипякевич П.И., Францевич Д.П. // Кристаллография. 1963. Т. 8. № 5. С. 788—789.
2. Матюшенко Н.Н., Карев В.Н., Свинаренко О.П. // Украинский физический журнал. 1963. Т. 8. № 11. С. 1266—1267.

Л.В. Молчанова

Be—Pt. БЕРИЛЛИЙ—ПЛАТИНА

Диаграмма состояния Be—Pt не построена, хотя имеется ряд работ по изучению взаимодействия элементов [X, Э, Ш].

Исследование взаимной диффузии компонентов при температуре 900—1100 °С проведено в работе [1] методом локального рентгеноспектрального анализа. Предельная растворимость Pt в Be равна 0,63 % (ат.) при температуре 1100 °С и резко уменьшается с понижением температуры; растворимость Be в Pt составляет 0,86—1,0 % (ат.) (0,04—0,05 %) и практически не меняется с температурой в интервале температур 1100—900 °С. В зоне взаимодействия компонентов обнаружено существование трех соединений, содержащих, соответственно, 6,5; 20,7—23,6; 42,0 % (ат.) Pt. Соединение, имеющее область гомогенности 20,7—23,6 % (ат.) (85—87 %) Pt, отвечает составу соединения Pt_5Be_{21}, на существование которого указывалось в работах [X, Э]. Соединение Pt_5Be_{21} однотипно с соединением γNi_5Zn_{21} (фазой типа γ-латуни с ОЦК решеткой) [X, Э]. Остальные соединения в работе [1] не идентифицированы. В сплавах системы обнаружено существование, кроме Pt_5Be_{21}, соединений: $PtBe_{12}$, $PtBe_5$, $PtBe_3$, PtBe [Э, М, 2—4]. Соединение $PtBe_{12}$ имеет тетрагональную решетку типа $ThMn_{12}$ [2].

Согласно работам [2, 3] соединение $PtBe_5$ относится к семейству фаз Лавеса со структурой типа $MgCu_2$. Согласно работе [М] решетка этого соединения типа $AuBe_5$, что более точно. По данным работы [4] соединение $PtBe_3$ существует в неупорядоченном состоянии. Оно имеет ГЦК решетку (сверхструктура $AuCu_3$). В работе [4] рентгенографически идентифицирована гексагональная фаза с параметрами решетки a = 2,213 нм, c = 2,712 нм. Предположительно такую структуру может иметь фаза состава $Pt_{15}Be$. На существование соединения PtBe с ОЦК решеткой типа CsCl указывается в работе [М].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 241.

Таблица 241. Кристаллическая структура соединений системы Be—Pt

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
Pt_5Be_{21}	γ-латунь	$cI52$, $I\bar{4}3m$	—	—	[X, Э]
$PtBe_{12}$	$ThMn_{12}$	$tI26$, $I4/mmm$	0,7237	0,4252	[2]
$PtBe_5$	$AuBe_5$	$cF24$, $F\bar{4}3m$	0,5974—0,600	—	[2, 3]
$Pt_{15}Be$*?	—	—	2,213	2,712	[4]
PtBe	CsCl	$cP2$, $Pm3m$	—	—	[М]

*Гексагональная сингония.

Литература

1. Матвеева М.П., Волкова Р.М., Марчукова И.Д. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1975. № 5. С. 196—202.
2. Batchelder E.W., Raeuchle R.E // Acta Crystallogr. 1958. V. 11. N 2. P. 122.
3. Делимарский Ю.А., Хандрос Э.Л., Бараненко В.М. // Украинский химический журнал. 1976. Т. 42. С. 3—6.
4. Bronger W., Klemm W. // Z. Anorg. All. Chem. 1962. Bd. 319. N 1/2. S. 58—81.

Л.В. Молчанова

Be—Pu. БЕРИЛЛИЙ—ПЛУТОНИЙ

Результаты изучения строения сплавов системы Be—Pu обобщены в справочниках [X, Э], а также в работе [1]. Диаграмма состояния Be—Pu представлена также в работе [М]. Экспериментальные исследования диаграммы проведены методами микроскопического, дилатометрического и рентгеновского анализов [2].

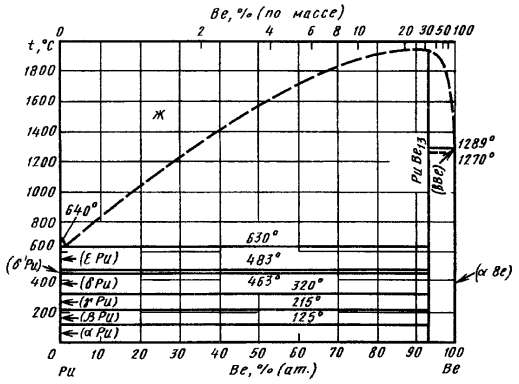


Рис. 347. Be—Pu

Различия диаграмм, представленных в разных работах, состоят лишь в температурах фазовых превращений и форме кривой ликвидуса. Диаграмма состояния Be—Pu (рис. 347) построена по наиболее поздним данным, приведенным в работе [М].

В системе установлено существование одного соединения $PuBe_{13}$, имеющего ГЦК решетку типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона $cF112$, пр.гр. $Fm3c$). Параметр элементарной ячейки a = 1,0274 нм [2] или a = = 1,0284 нм (при максимальном содержании Be) и a = 1,0278 нм (при

максимальном содержании Pu) [3]. Очевидно, соединение обладает некоторой областью гомогенности [X, Э, 1]. Составы эвтектики отвечают почти чистым элементам. Предполагается, что между соединением $PuBe_{13}$ и Be в жидком состоянии имеется область несмешиваемости [Э, 1]. Исследователи отмечают малую взаимную растворимость Be и Pu [Э].

Литература

1. Папиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 367 с.
2. Конобеевский С.Т. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии: Сб. статей. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 363—376.
3. Runnals O.J.C. // Canad. J. Chem. 1956. V. 34. P. 133—145.

Л.В. Молчанова

Be—Rb. БЕРИЛЛИЙ—РУБИДИЙ

Диаграммы состояния Be—Rb не изучены.

Как установлено в работе [1], Be и Rb не образуют интерметаллидные фазы. Растворимость Be в жидком Rb приведена в справочнике [M]. Она составляет 0,16 % (ат.) при температуре 600 °C и неизмеримо мала при температуре ниже 400 °C. Эти данные, однако, являются завышенными вследствие возможности взаимодействия Be с кислородом, растворенным в Rb.

В этом же справочнике [M] приведены другие значения растворимости Be в Rb, составляющие ≤ 0,001 % (ат.), которые были получены при температурах от 540 до 760 °C после длительной выдержки образцов в запаянных танталовых контейнерах.

Литература

1. Klemm W., Kunze D. // Systems of Alkali and Alkaline Earth Metals. Proc. Int. Symp. on Alkali Metals. London. Chem. Soc. Special Publ. 1967. N 22. P. 3—22.

Л.Л. Зусман, Л.Л. Рохлин

Be—Re. БЕРИЛЛИЙ—РЕНИЙ

В системе, изученной в работах [1—6], обнаружено наличие трех соединений: Be_2Re [1], $Be_{20}Re$ [2] или $Be_{22}Re$ [3]. Исследованием системы [4] во всем интервале концентраций методами микроструктурного и рентгеноструктурного анализов и измерением твердости подтверждено наличие в то же время только одного соединения — Be_2Re — с областью гомогенности 32—40 % (ат.) Re. Растворимость Re в Be 0,5—1 % (ат.), а Be в Re — 10 % (ат.). Добавление Re к Be повышает температуру плавления от 1280 до 1840 °C для сплава с 5 % (ат.) Re.

В работе [5] изучена богатая Be часть системы в интервале от 0 до 3,79 % (ат.) Re методами микроструктурного анализа и измерением твердости литых и отожженных сплавов (отжиг при 600 и 1200 °C

в течение 500 и 12 ч, соответственно) с последующей их закалкой. Чистота металлов: Be — 99,5 % (по массе), Re — 99,95 % (по массе). Подтверждено образование соединения $Be_{20}Re$. Кристаллизация сплавов этой части системы протекает по эвтектическому типу. Эвтектике Be—$Be_{20}Re$ соответствует 0,45 % (ат.) Re. Растворимость Re в Be при эвтектической температуре составляет 0,048 % (ат.). Диаграмма состояния не построена.

В работе [6] высказывается предположение, что наиболее вероятно наличие в системе соединений Be_2Re и $Be_{22}Re$ (с температурой плавления примерно 2000 и 1800 °C, соответственно).

Кристаллическая структура фаз указана в табл. 242.

Таблица 242. Кристаллическая структура соединений системы Be—Re

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Be_2Re	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,4345	0,7101	[1]
$Be_{20}Re$	—	*cF*, $Fd\bar{3}m$	1,154	—	[2]
$Be_{22}Re$	$ZrZn_{22}$	*cF*184, $Fd\bar{3}m$	1,1561	—	[Ш, 3]

Литература

1. Misch L., Laves F. // Metallwirtschaft. 1936. Bd. 5. N 7. S. 163—166.
2. Paine R.M., Carrabine J.A. // Acta Crystallogr. 1960. V. 13. N 8. P. 680—681.
3. Sands D.E., Johnson Q.C., Zalkin A. et al. // Acta Crystallogr. 1962. V. 15. N 9. P. 832—834.
4. Буланов В.Н., Францевич И.Н. // Вопросы порошковой металлургии. Изд-во АН УССР, 1958. № 6. С. 31—35.
5. Нагорская Н.Д., Симанов Ю.П., Николаева В.В. и др. / Рений. Сб. статей . М.: Наука, 1964. С. 172—175.
6. Папиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 367 с.

М.А. Тылкина

Be—Rh. БЕРИЛЛИЙ—РОДИЙ

Диаграмма состояния Be—Rh не построена. В сплавах системы обнаружено образование нескольких промежуточных фаз [X, 1]. Бериллиды получены как при непосредственном сплавлении компонентов, так и в результате диффузионного насыщения Rh Be. В работе [2] на основании данных оптических и рентгеновских исследований предполагается существование соединения $RhBe_2$. Структура соединения не определена. Авторы работ [3—6] полагают, что помимо

соединения $RhBe_2$ в системе образуются еще четыре соединения: RhBe, Rh_5Be_{22}, Rh_2Be_{17} и $RhBe_{49}$. Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в табл. 243.

У соединения RhBe, по-видимому, имеется область гомогенности. В работе [6] соединение Rh_2Be_{17} интерпретировано как $RhBe_{6,6}$ с гексагональной решеткой и практически такими же параметрами, какие приведены для этого соединения в работе [5]. Согласно работе [7] в сплаве Be с 0,96 % (ат.) Rh после кристаллизации наблюдается двухфазная структура с эвтектической составляющей.

Таблица 243. **Кристаллическая структура соединения системы Be—Rh**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
RhBe	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	0,2739	—	[3]
Rh_5Be_{22}	Pb_5Li_{22}	*cF*432, *F*23	1,5814	—	[4]
Rh_2Be_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,419	1,088	[5]
$RhBe_{6,6}^{*}$	—	—	0,4191	1,0886	[6]
$RhBe_{49}^{**}$	—	—	1,1841	—	[1]

*Гексагональная сингония.
**Кубическая сингония.

Литература

1. **Папиров И.И.** Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 367 с.
2. **Misch L.** // Metallwirtschaft. 1936. Bd. 15. S. 163—166.
3. **Круглых А.А., Матюшенко Н.Н., Тихинский Г.Ф.** // Украинский физический журнал. 1968. Т. 13. № 7. С. 1107—1110.
4. **Матюшенко Н.Н.** Кристаллические структуры двойных соединений. М.: Металлургия, 1969. 302 с.
5. **Верхоробин Л.Ф., Ковтун Г.П., Круглых А.А.** и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 6. С. 168—171.
6. **Johnson Q., Smith G.S., Krikorian O.H.** // Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26. P. 109—113.
7. **Kaufman A.R., Gordon P., Lillie D.B.** // Trans. ASM. 1950. V. 42. P. 785—844.

Л.В. Молчанова

Be—Ru. БЕРИЛЛИЙ—РУТЕНИЙ

Ориентировочная диаграмма состояния Be—Ru, обобщающая результаты исследований, приведена на рис. 348 [Ш]. В ее основу положены данные металлографического, рентгеновского и термического анализов литых сплавов, приготовленных из Be и Ru, чистотой, соответственно, 99,8 и 99 % [1]. Характер взаимодействия компонентов определяется образованием в системе соединений состава Ru_2Be_3, $RuBe_2$, Ru_3Be_{10} и $RuBe_{13}$. Только соединение $RuBe_2$, обнаруженное ранее [2], образуется по перитектической реакции: Ж + + Ru_3Be_{10} ⇄ $RuBe_2$ при температуре 1520 °С. Остальные соединения плавятся конгруэнтно. Определены координаты эвтектических реакций: Ж ⇄ Ru_2Be_3 + (Ru) — 1420±10 °С, 55 % (ат.) Ru и Ж ⇄ $RuBe_2$ + + Ru_2Be_3 — 1500 °С, 35 % (ат.) Ru.

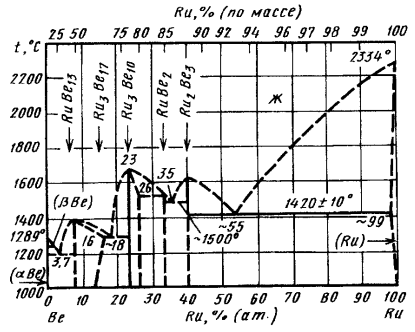


Рис. 348. Be—Ru

Область гомогенности фазы на основе соединения Ru_3Be_{10} находится между 23 и 26 % (ат.) Ru, а фазы на основе соединения $RuBe_{13}$ — между 7 и 16 % (ат.) Ru.

Концентрации Ru в жидкой фазе для эвтектических реакций: Ж ⇄ ⇄ Ru_3Be_{10} + $RuBe_{13}$ и Ж ⇄ $RuBe_{13}$ + (Be) составляют, соответственно, 18 и 3,7 % (ат.). Растворимость Ru в твердом Be оценена равной ~1 % (ат.), но температура при этом не указана.

Состав и структура соединений Ru_3Be_{10} и Ru_2Be_3 в работе [1] определены как ориентировочные.

Существование соединения $RuBe_{13}$ оспаривается в работе [3]. По мнению авторов этой работы в области содержания Ru 7—16 % (ат.)

образуется соединение Ru_2Be_{17}, изоморфное с аналогичными бериллидами Rh, Ir и Os.

На основании рентгеновского анализа монокристаллов, выделенных из сплава с содержанием Ru 14,3 % (ат.), установлено [4] существование еще одного соединения — Ru_3Be_{17}, имеющего ОЦК решетку (табл. 244).

Таблица 244. Кристаллическая структура соединений системы Be—Ru

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Ru_3Be_{10}	γ-латунь	*cI*52, $I\bar{4}3m$	1,103	—	[1]
Ru_2Be_3	Mn_2O_3	*cI*80, *Ia*3	1,142	—	[1]
$RuBe_2$	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,596	0,918	[1]
Ru_2Be_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,4203	1,090	[3]
Ru_3Be_{17}	Ru_3Be_{17}	*cI*160, *Im*3	1,1337	—	[4]

Литература

1. Obrowski W. // Metall. 1963. Bd. 17. N 2. S. 108—112.
2. Misch L. // Metallwirtschaft. 1936. Bd. 15. S. 163—166.
3. Верхоробин Л.Ф., Ковтун Г.П., Круглых А.А. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 6. С. 168—171.
4. Sands D.E., Johnson G.R., Krikorian O.N. et al. // Acta Crystallogr. 1962. V. 15. N 12. P. 1191—1195.

Л.В. Молчанова

Be—S. БЕРИЛЛИЙ—СЕРА

В системе установлено образование соединения BeS, имеющего ГЦК решетку типа ZnS (символ Пирсона *cF*8, пр.гр. $F\bar{4}3m$) [X, 1, 2]. Параметр элементарной ячейки имеет значение в пределах: a = = 0,4853÷0,4865 нм.

Соединение получено при сжигании порошка Be в парах S, а также в результате взаимодействия Be с сероводородом или карбида бериллия и S при температуре более 900 °С.

Литература

1. Дарвин Д., Баддери Д. Бериллий: Пер. с англ. / Под ред. М.Б. Рейфмана. М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. 324 с.
2. Папиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 367 с.

Л.В. Молчанова

Be—Sb. БЕРИЛЛИЙ—СУРЬМА

Диаграмма состояния Be—Sb не построена.

При измерении электрического сопротивления пленки, в которой содержание Sb менялось от 0 до 100 %, сделано предположение, что в системе образуется единственное соединение Sb_2Be_3, обладающее не металлическими свойствами [Ш, 1]. Согласно данным работы [2] в системе существует еще одно соединение $SbBe_{13}$ с кубической решеткой типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона *cF*112, пр.гр. *Fm*3*c*).

Литература

1. Угай Ю.А., Годин В.Л., Анохин В.З. // Журнал неорганической химии. 1964. Т. 9. № 1. С. 218—220.
2. Haase A., Martinez-Ripoll M. // Acta Crystallogr. B. 1977. V. 33. N 2. P. 555—557.

Л.В. Молчанова

Be—Sc. БЕРИЛЛИЙ—СКАНДИЙ

В системе установлено образование трех промежуточных соединений: $ScBe_{13}$, Sc_2Be_{17} и $ScBe_5$ [Ш]. Кристаллическая структура этих соединений указана в табл. 245.

В более ранней, чем работе [4], работе Е.И. Гладышевского [2] относительно соединения Sc_2Be_{17} сообщается, что оно обладает гексагональной решеткой одного из типов R_2X_{17} с параметрами a = = 0,761 нм, c = 0,750 нм (или другое кратное 0,375 нм значение).

Таблица 245. Кристаллическая структура соединений системы Be—Sc

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$ScBe_{13}$	$NaZn_{13}$	*cF*112, *Fm*3*c*	1,010	—	[1]
Sc_2Be_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,761	0,750	[4]
$ScBe_5$	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,455	0,350	[2, 3]

Литература

1. Laube E., Nowotny H. // Monatsh. Chem. 1962. Bd. 93. S. 681—683.
2. Протасов В.С., Гладышевский Е.И. // Кристаллография. 1964. Т. 9. № 9. С. 267—268.
3. Гладышевский Е.И., Крипякевич П.И., Кузьма Ю.Б., Протасов В.С. // Вопросы теории и применения редкоземельных металлов: Сб. статей. М.: АН СССР, 1964. С. 153—154.
4. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. // Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Л.В. Молчанова

Be—Se. БЕРИЛЛИЙ—СЕЛЕН

Диаграмма состояния Be—Se не построена. В системе установлено существование соединения BeSe [X, 1, 2], которое имеет кубическую решетку типа ZnS (символ Пирсона *cF*8, пр.гр. $F\bar{4}3m$) с параметром элементарной ячейки a = 0,5139 нм. Проведенные в работе [3] опыты свидетельствуют о возможности получения сплавов Be, содержащих 0,05 % (масс.) (0,006 % (ат.)) Se.

Литература

1. Папиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 367 с.
2. Zachariasen W. // Z. physik Chemie. 1926. Bd. 119. S. 436.
3. Kaufmann A.R., Gordon P., Lillie D.W. // Trans. ASM. 1950. V. 42. P. 785—844.

Л.В. Молчанова

Be—Si. БЕРИЛЛИЙ—КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния Be—Si (рис. 349) приведена в справочнике [X] по данным работы [1]. Она относится к простому эвтектическому типу и свидетельствует об отсутствии в системе промежуточных фаз.

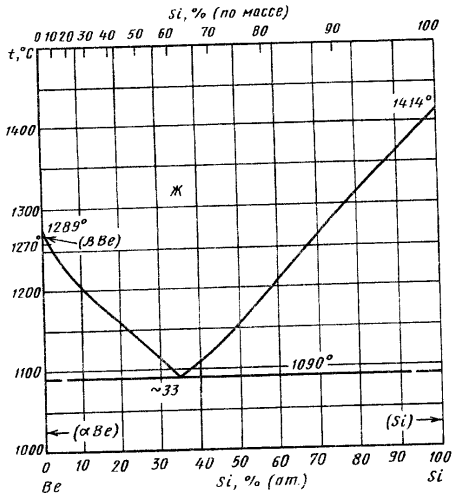


Рис. 349. Be—Si

Отсутствие промежуточных фаз подтверждено в ряде работ [X, Э]. Эвтектическая реакция Ж ⇌ (Be) + (Si) протекает при температуре 1090 °C и содержании ~33 или 38,5 % (ат.) Si [X]. По данным микроскопического и рентгеновского методов анализа взаимная растворимость компонентов незначительна [X, Э, Ш]. Предполагается, что в присутствии Si переход βBe в αBe происходит по перитектической реакции Ж + βBe ⇌ αBe [Э].

Литература

1. Masing G., Dahl O. // Wiss. Veroff. Siemens-Konzern. 1929. Bd. 8. S. 248—256.

Л.В. Молчанова

Be—Sm. БЕРИЛЛИЙ—САМАРИЙ

Диаграмма состояния не построена. В системе установлено существование соединения $SmBe_{13}$, имеющего ГЦК решетку типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона *cF*112, пр.гр. *Fm*3*c*) с параметром элементарной ячейки a = 1,0251÷1,0325 нм [1—3]. Соединение синтезировалось как путем непосредственного сплавления компонентов, так и путем предварительного восстановления Sm_2O_3 La с последующим взаимодействием паров Sm с бериллиевой фольгой.

Литература

1. Гладышевский Е.И., Крипякевич П.И., Францевич Д.П. // Кристаллография. 1963. Т. 8. № 5. С. 788—789.
2. Матюшенко Н.Н., Карев В.Н., Верхоробин Л.Ф. // Журнал неорганической химии. 1963. Т. 8. № 7. С. 1788.
3. Bucher E., Majta J.P., Hull G.W. et al. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 1. P. 440—449.

Л.В. Молчанова

Be—Sn. БЕРИЛЛИЙ—ОЛОВО

Информация о взаимодействии Be с Sn приведена в работах [X, Э, 1]. На рис. 350 представлена диаграмма состояния системы Be—Sn по данным работы [Э], которая относится к числу систем с монотектическим (при 1280 °C) и эвтектическим (при 231,9 °C) превращениями. По составу эвтектика близка к чистому Sn. В твердом состоянии растворимость компонентов друг в друге близка к нулю. В жидком Sn растворимость бериллия возрастает от 0,0006 % (по массе) при 540 °C до 0,21 % (по массе) при 1200 °C. Растворимость Be в жидком Sn при температурах 600—820 °C определена в работе [1]. Полученные результаты аппроксимированы уравнением $\lg x = 0{,}93 - 3800/T$, где x — Be, % (по массе); T — температура, K.

10 Зак. 1534

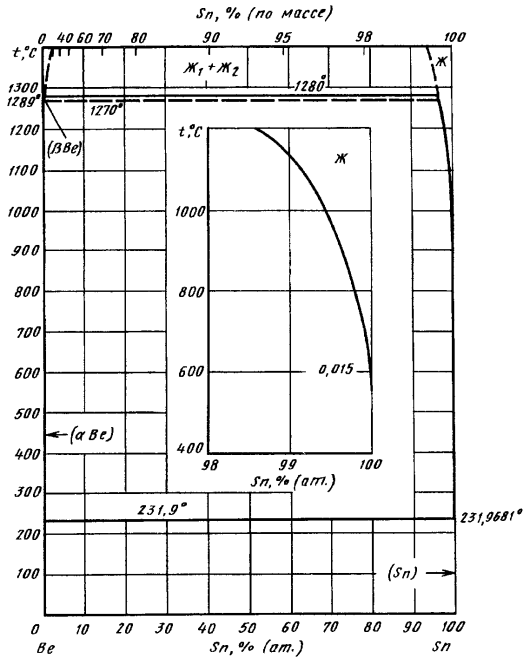


Рис. 350. Be—Sn

Литература

1. Кобер В.И., Лебедев В.А., Ничков И.Ф. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 3. С. 104—106.

Л.В. Молчанова

Be—Sr. БЕРИЛЛИЙ—СТРОНЦИЙ

Диаграмма состояния Be—Sr не построена. По данным работ [Ш, 1] при нагреве в вакууме до 1200—1250 °С окиси Sr и Be было получено соединение $SrBe_{13}$, которое имеет ГЦК решетку типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона *cF*112, пр.гр. *Fm*3*c*), a = 1,0157±0,0001 нм.

Литература

1. Матюшенко Н.Н., Верхоробин Л.Ф., Карев В.Н. // Кристаллография. 1964. Т. 9. № 2. С. 273—275.

С.П. Алисова

Be—Ta. БЕРИЛЛИЙ—ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Be—Ta не построена. В системе установлено существование шести соединений: Ta_2Be, Ta_3Be_2, $TaBe_2$, $TaBe_3$, Ta_2Be_{17} и $TaBe_{12}$ [Э, 1] (табл. 246). По данным работы [Э] температура плавления Ta_2Be_{17} равна 1980 °С, а $TaBe_{12}$ — 1850 °С.

Таблица 246. Кристаллическая структура соединений системы Be—Ta

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Ta_2Be	Al_2Cu	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,600—0,601	0,489—0,490	[2—4]
Ta_3Be_2	U_3Si_2	*tP*10, *P*4/*mbm*	0,650	0,332	[5]
$TaBe_2$	$MgCu_2$	*cF*24, *Fd*3*m*	0,651 0,6507	— —	[5] [6]
$TaBe_3$	$NbBe_3$	*hR*12, $R\bar{3}m$	0,453	0,295	[5]
Ta_2Be_{17}	Nb_2Be_{17}	*hR*19, $R\bar{3}m$	0,7388 0,739	1,074 1,076	[5] [7]
$TaBe_{12}$	$ThMn_{12}$	*tI*26, *I*4/*mmm*	0,7330—0,7337	0,4256—0,4267	[Э, 1]

Литература

1. Папиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 367 с.
2. Ganglberger E., Nowotny H., Benesovsky F. // Monatsh. Chem. 1965. Bd. 94. S. 1206—1208.
3. Havinga E.E., Damsa H., Kannis J.M. // J. Less-Common Met. 1972. V. 27. N 3. P. 281—291.
4. Gangleberger E., Laube E., Nowotny H. // Monatsh. Chem. 1965. Bd. 96. S. 242—245.
5. Zalkin A., Sands D.E., Bedford R.G., Krikorian O.H. // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. N 1. P. 63—65.
6. Stumke M., Petzow G. // Z. Metallkunde. 1975. Bd. 66. N 4. S. 292—295.
7. Paine R.M., Carabine J.A. // Acta Crystallogr. 1960. V. 13. N 8. P. 680—681.

Л.В. Молчанова

Be—Tb. БЕРИЛЛИЙ—ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Be—Tb не построена. По данным работ [Ш, 1—3] в системе установлено существование соединения $TbBe_{13}$, имеющего ГЦК решетку типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона *cF*112, пр.гр. *Fm3c*) с параметром элементарной ячейки a = 1,0247÷1,0254 нм. Соединение $TbBe_{13}$ получено как непосредственным сплавлением компонентов, так и предварительным восстановлением окиси тербия бериллием с последующим сплавлением.

Литература

1. Bucher E., Majta J.P., Hull G.W. et al. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 1. P. 440—449.
2. Гладышевский Е.И., Крипякевич П.И., Францевич Д.П. // Кристаллография. 1963. Т. 8. № 5. С. 788—789.
3. Матюшенко Н.Н., Карев В.Н., Свинаренко О.П. // Украинский физический журнал. 1963. Т. 8. № 11. С. 1266—1267.

Л.В. Молчанова

Be—Tc. БЕРИЛЛИЙ-ТЕХНЕЦИЙ

Диаграмма состояния Be—Tc не построена. Авторы работы [1] предположили наличие соединения $Be_{22}Tc$ с кристаллической структурой, аналогичной структуре $Be_{22}Re$, а именно то, что соединение $Be_{22}Tc$ изотипно соединению $ZrZn_{22}$ (символ Пирсона *cF*184, пр.гр. *Fd3m*). Предсказано [1] существование стабильного или метастабильного соединения BeTc с кристаллической структурой типа CsCl (символ Пирсона *cP*2, пр.гр. *Pm3m*).

Литература

1. Okamoto H., Tanner L.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 4. P. 355—356.

Г.К. Алексеенко

Be—Te. БЕРИЛЛИЙ—ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Be—Te не построена. В системе установлено существование соединения BeTe, имеющего ГЦК решетку типа ZnS (символ Пирсона *cF*8, пр.гр. $F\bar{4}3m$) с параметром элементарной ячейки a = 0,5626(6) нм [X]. Некоторые свойства соединения описаны в работах [1, 2].

Литература

1. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Теллур и теллуриды. М.: Наука, 1966. 219 с.
2. Sakar R.L., Chatterjee S. // J. Physics C. 1977. V. 10. P. 57—62.

Л.В. Молчанова

Be—Th. БЕРИЛЛИЙ—ТОРИЙ

Взаимодействие Be с Th рассмотрено в справочниках [X, Э, Ш]. На рис. 351 приведена ориентировочная диаграмма состояния системы, построенная на основании результатов микроскопического, рентгеновского, термического анализов, а также измерения твердости сплавов по данным работы [1] с поправкой температур плавления Be и Th и превращения αBe = βBe согласно принятому стандарту. В системе существует единственное соединение $ThBe_{13}$, структура которого указана в работе [X]. Соединение плавится конгруэнтно при ~1930 °C. При температуре 1240 °C и содержании 38,5 % (ат.) Be кристаллизуется эвтектика: Ж = $ThBe_{13}$ + (αTh). Характер взаимодействия между $ThBe_{13}$ и Be окончательно не установлен. Предположительно при температуре 1330 °C и содержании 0,03 % (ат.) Th протекает перитектическое превращение: Ж + $ThBe_{13}$ = (βBe). Растворимость Th в Be в интервале температур 20—1250 °C не превыша-

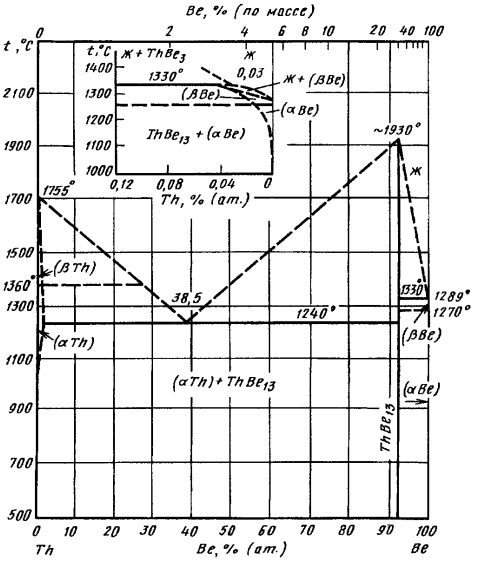


Рис. 351. Be—Th

ет 0,01 % (ат.). Соединение $ThBe_{13}$ имеет ГЦК решетку типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона *cF*112, пр.гр. *Fm*3*c*) с параметром элементарной ячейки a = 1,0383÷1,0399 нм [X, Э, Ш, 2].

Литература

1. Бадаева Т.А., Кузнецова Р.И. // Строение сплавов некоторых систем с ураном и торием: Сб. статей. М.: Госатомиздат, 1961. С. 358—368, 423—427.
2. Bucher E., Majta J.P., Hull G.W. et al. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 1. P. 440—449.

Л.В. Молчанова

Be—Ti. БЕРИЛЛИЙ—ТИТАН

Взаимодействие Be с Ti описано в работах [X, Э, Ш, 1—3]. На рис. 352 приведен обобщенный гипотетический вариант диаграммы состояния Be—Ti [4]. Бериллий заметно понижает температуру β ⇄ ⇄ α-превращения Ti, расширяя область существования фазы β. Значе-

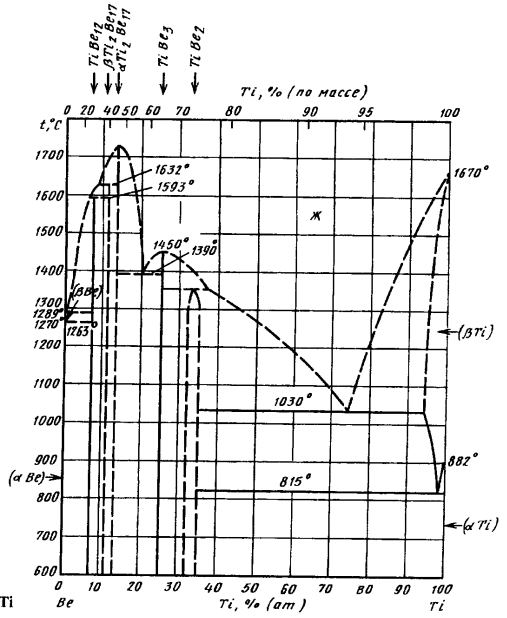


Рис. 352. Be—Ti

ния растворимости Be в αTi и βTi не однозначны. По данным работы [1] максимальная растворимость Be в βTi и αTi составляет, соответственно, 2 % (ат.) при 980 °C и 0,2 % (ат.) при 810 °C, а по данным работы [2] растворимость Be в βTi — 5,1 % (ат.) при 1030 °C и в αTi менее 0,05 % (ат.). Растворимость Ti в Be очень мала. При температуре 900—1000 °C она составляет 0,01—0,02 % (ат.) Ti [4]. В системе установлено существование соединений: $TiBe_{12}$, Ti_2Be_{17} (модификации α и β), $TiBe_3$ и $TiBe_2$. Относительно образования соединения $TiBe(Ti_4Be_3)$ [X, Э] нет единого мнения. Если в работе [1] показано образование соединения TiBe с гексагональной структурой, то в других работах [2, 3] данные о наличии в системе соединения TiBe не получили подтверждения. Характер образования соединений в системе окончательно не установлен. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 247. Соединение Ti_2Be_{17} существует в двух полиморфных модификациях [Э, 4]: αTi_2Be_{17} (модификация, богатая Ti) и βTi_2Be_{17} (модификация, богатая Be). Обе модификации могут существовать совместно в широком диапазоне температур.

Таблица 247. Кристаллическая структура соединений системы Be—Ti

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$TiBe_2$	$MgCu_2$	*cF*24, *Fd*3*m*	0,6427—0,6451	—	[X, 4]
$TiBe_3$	$NbBe_3$	*hR*12, $R\bar{3}m$	0,449	2,132	[Э, 5]
αTi_2Be_{17}	Nb_2Be_{17} (Th_2Zn_{17})	*hR*19, $R\bar{3}m$	0,7392	1,079	[Э]
βTi_2Be_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,736	0,730	[Э, П]
$TiBe_{12}$	$ThMn_{12}$	*tI*26, *I*4/*mmm*	0,735	0,419	[5]

В работе [6] сообщается о метастабильной фазе (η), полученной при закалке от 1700 °C сплава, содержащего 36 % (ат.) Be, со скоростью 10^7 °C/с. Эта фаза имеет гексагональную структуру с параметрами a = 0,8609 нм, c = 0,7836 нм. В работе [7] диаграмма состояния системы построена расчетным путем.

Литература

1. Обината Итизи, Курихара Кэнсукэ, Симура Мунзаки // Титаниуму. 1962. Т. 10. № 7. С. 160—166.
2. Hunter D.B. // Trans. AIME. 1966. V. 236. P. 900—902.
3. Aldinger F., Wellner P. // Z. Metallkunde. 1970. Bd. 61. N 5. S. 344—349.
4. Папиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 367 с.

5. Von Goldbeck O. // Atomic Energy Review. Special. Issue N 4. Beryllium: Physico—Chemical properties of its Compounds and Alloys. Vienna. International Atomic Energy Agency, 1973. P. 45—61.
6. Варич Н.И., Петрунина А.Н., Савич В.И. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1976. № 5. С. 158—159.
7. Kaufman L., Tanner L.K. // Calphad. 1979. V. 3. N 2. P. 91—107.

Л.В. Молчанова

Be—Tm. БЕРИЛЛИЙ—ТУЛИЙ

Диаграмма состояния не построена. По данным работ [Ш, 1—3] в системе установлено существование соединения $TmBe_{13}$, обладающего ГЦК решеткой типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона *cF*112, пр.гр. *Fm3c*) с параметром элементарной ячейки a = 1,0189÷1,0199. Соединение получено как путем непосредственного сплавления компонентов, так и путем предварительного восстановления окиси Tm бериллием с последующим сплавлением. В работе [3] определено, что $TmBe_{13}$ плавится конгруэнтно при ~1900 °С.

Литература

1. Матюшенко Н.Н., Карев В.Н., Свинаренко О.П. // Украинский физический журнал. 1963. Т. 8. № 11. С. 1266—1267.
2. Гладышевский Е.И., Крипякевич П.И., Францевич Д.П. // Кристаллография. 1963. Т. 8. № 5. С. 788—789.
3. Bucher E., Majta J.P., Hull G.W. et al. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 1. P 440—449.

Л.В. Молчанова

Be—U. БЕРИЛЛИЙ—УРАН

На рис. 353 приведена диаграмма состояния Be—U, построенная по результатам термического и микроскопического анализов литых образцов [X, 1]. Система характеризуется образованием одного соединения и наличием области несмешиваемости в жидком состоянии. Соединение UBe_{13} плавится конгруэнтно при ~2000 °С. При температуре ~1090 °С и содержании 97,0 % (ат.)U соединение UBe_{13} образует эвтектику с γU. Монотектическая точка находится при температуре 1590 °С и содержании 97,5 % (ат.) Be. Растворимость Be в γU составляет 1,6 % (ат.) при 1075 °С и практически отсутствует в βU и αU. Соединение имеет ГЦК решетку типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона *cF*112, пр.гр. *Fm3c*). Значения параметра элементарной ячейки по данным различных исследований различаются между собой, что, по-видимому, связано с некоторой областью гомогенности этого соединения: a = 1,024÷1,037 нм [1—5].

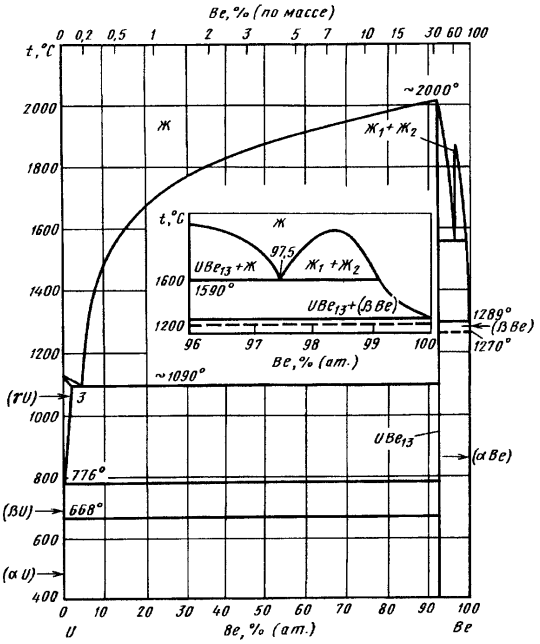


Рис. 353. Be—U

Литература

1. Папиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 367 с.
2. Baenziger N.C., Rundle R.E. // Acta Crystallogr. 1949. V. 2. P. 258.
3. Бадаева Т.А., Алексеенко Г.К., Кузнецова Р.И. // Физико-химия сплавов и тугоплавких соединений с торием и ураном: Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 128—136.
4. Иванов М.И., Тумбаков В.А. // Атомная энергия. 1959. Т. 7. № 1. С. 33—36.
5. Koehler W.C., Singler J., Coffinberry A.S. // Acta Crystallogr. 1952. V. 5. N 3. P. 394.

Л.В. Молчанова

Be—V. БЕРИЛЛИЙ—ВАНАДИЙ

Взаимодействие Be с V рассмотрено в работах [X, Э, Ш, 1]. Ориентировочная диаграмма состояния системы Be—V приведена на рис. 354 [1]. В системе образуются два соединения: VBe_2 с температурой плавления ~1980 °C [X] и VBe_{12} с температурой плавления ~1700 °C [Э, Ш]. Эвтектика VBe_2 + (V) кристаллизуется при содержании 49,9 % (ат.) V и температуре 1680 °C [1], 1650 °C [X] и 1630±50 °C [M].

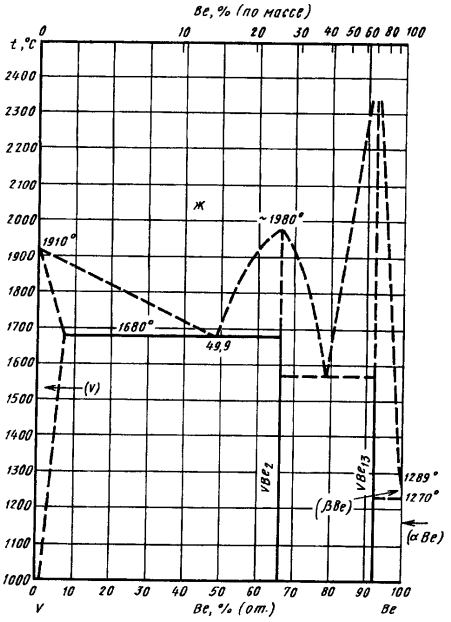


Рис. 354. Be—V

Ванадий не растворяется в заметных количествах в βBe [Э].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 248.

В работе [6] предположено существование стабильной или метастабильной фазы BeV, изотипной CsCl или CrB.

Таблица 248. Кристаллическая структура соединений системы Be—V

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
VBe_2	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,4394	0,7144	[X]
VBe_{12}	$ThMn_{12}$	*tI*26, $I4/mmm$	0,7266	0,4184	[Э, 2, 3]
			0,7278	0,4212	[Э, 4]
			0,735	0,424	[Ш, 5]

Литература

1. Ефимов Ю.В., Барон В.В., Савицкий Е.М. Ванадий и его сплавы. М.: Наука, 1969. 254 с.
2. Крипякевич П.И., Гладышевский Е.И. // Доклады АН СССР. 1955. Т. 104. № 1. С. 82—84.
3. Черкашин Е.Е., Гладышевский Е.И., Крипякевич П.И. и др. // Журнал неорганической химии. 1958. Т. 3. № 3. С. 650—653.
4. Batchelder F.W., Rabuchle R.F. // Acta Crystallogr. 1957. V. 10. P. 648—649.
5. Gillam E., Rooksey H.P. // Acta Crystallogr. 1964. V. 17. P. 762—763.
6. Tanner L.E. // Acta Metall. 1980. V. 28. N 12. P. 1805—1816.

Л.В. Молчанова

Be—W. БЕРИЛЛИЙ—ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния Be—W (рис. 355) построена на основании данных работ [X, Э, Ш, 1—7]. В системе существуют три промежуточные фазы: WBe_2, WBe_{12}, WBe_{22} и твердые растворы на основе чистых компонентов: (W), (αBe) и (βBe). Растворимость W в (βBe) составляла 0,05 % (ат.), растворимость Be в (W) — ~5 % (ат.) при эвтектической температуре ~2100 °C и 3 % (ат.) при температуре 1000—1300 °C [1]. Фаза WBe_2 плавится конгруэнтно при ~2250 °C [7], интервал гомогенности 28—36 % (ат.) W. Между (W) и (WBe_2) образуется эвтектика при температуре 2100±50 °C и содержании 60 % (ат.) W [1]. Фаза WBe_{12} (7,7 %) (ат.) W) образуется по перитектической реакции при взаимодействии расплава и WBe_2 при температуре < 1750 °C [7]. Фаза WBe_{22} (4,3 % (ат.) W) образуется по перитектической реакции при взаимодействии расплава и WBe_{12}. Температура этой реакции не установлена [2, 3]. В работе [1] последнему соединению приписана формула WBe_{20}. Фаза WBe_{24} (4 % (ат.) W), стабильная в узком концентраций интервале, обнаружена методом диффузионных пар при температуре 900— 1200 °C [4]. Существование этой фазы как равновесной вызывает сомнение

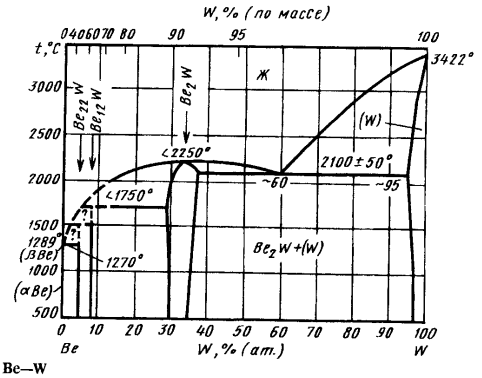


Рис. 355. Be—W

и она не показана на диаграмме. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 249.

Кроме того, предполагается существование в системе метастабильной фазы WBe со структурой типа CsCl или CrB [8].

Таблица 249. Кристаллическая структура соединений системы Be—W

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
WBe_2	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,4559	0,7339	[1]
WBe_{12} (< 1000 °C)	$ThMn_{12}$	*tI*26, $I4/mmm$	0,7234—0,7362	0,4216—0,4232	[4—6]
WBe_{22}	$Zn_{22}Zr$	*cF*184, $Fd3m$	1,1628—1,1640	—	[6, 7]
WBe_{24}^{*}	—	—	0,7865	1,2755	[4]

*Тетрагональная сингония.

Литература

1. Goldshmidt H.J., Ham W.M. // J. Less-Common Met. 1966. V. 10. N 1. P. 57—65.
2. Самсонов Г.В. // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 5. С. 779—822.
3. Васина Е.А., Панов А.С. // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 1. С. 119—121.
4. Аржаный П.М., Волкова Р.М., Прокошкин Д.А. // Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. 1962. № 6. С. 162—166.

5. Крипякевич П.И., Гладышевский Е.И. // Кристаллография. 1963. № 3. С. 449.
6. Von Batchelder F.W., Raeuchle R.F. // Acta Crystallogr. 1960. V. 13. N 8. P. 680—681.
7. Okamoto H., Tanner L.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 4. P. 356—358.
8. Tanner L.E. // Acta Metall. 1980. V. 28. N 15. P. 1805—1816.

К.Б. Поварова

Be—Y. БЕРИЛЛИЙ—ИТТРИЙ

Взаимодействие Be с Y рассмотрено в работах [Э, Ш, 1, 2]. Ориентировочная диаграмма состояния Be—Y приведена на рис. 356 [Э]. В сплавах системы существует единственное соединение YBe_{13}, которое образует две эвтектики: с иттрием и бериллием, соответственно, при температурах 1070 и ~1284 °C.

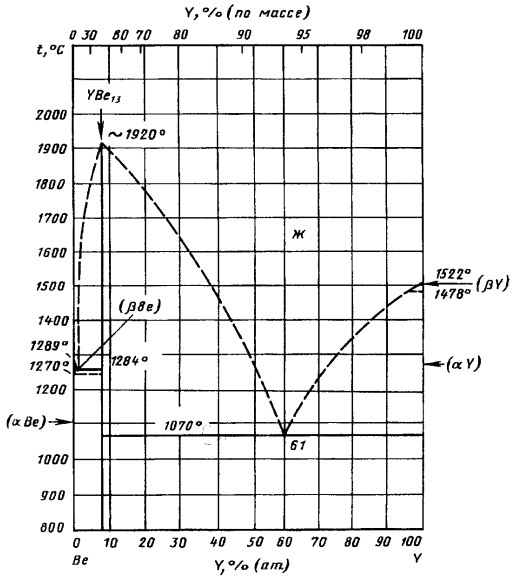


Рис. 356. Be—Y

Растворимость Y в (Be) изучена в работах [1, 2] с помощью высокотемпературной рентгенографии и активационного анализа диффузионно-насыщенных слоев с применением изотопа ^{90}Y. Не наблюдалось увеличения параметров решетки Be в сплаве с содержанием иттрия 0,1 % (ат.), что свидетельствует о незначительной растворимости Y в Be в твердом состоянии [1]. Согласно данным работы [2] растворимость Y в Be уменьшается от 0,025 % (ат.) при температуре 1220 °C до 0,008 % при температуре 1100 °C.

Соединение YBe_{13} обладает ГЦК решеткой типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона *cF*112, пр.гр. *Fm*3*c*) с параметром элементарной ячейки a = 1,0237÷1,0254 нм [Э, Ш].

Литература

1. **Ананьин В.М., Гладков В.П., Зотов В.С.** и др. // Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1973. С. 184—185.

2. **Амоненко В.М., Иванов В.Е., Тихвинский Г.Ф.** и др. // Физика металлов и металловедение. 1962. Т. 14. № 6. С. 852—856.

Л.В. Молчанова

Be—Yb. БЕРИЛЛИЙ—ИТТЕРБИЙ

Взаимодействие Be с Yb рассмотрено в работах [Э, Ш, М, 1—3]. Предполагаемая диаграмма состояния приведена на рис. 357 по данным работы [М].

Методами металлографического, термического и рентгеновского анализов установлено существование в системе соединения $YbBe_{13}$,

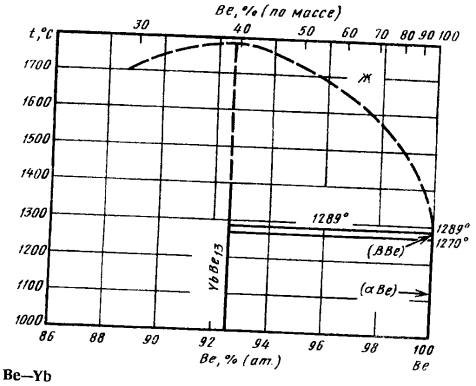


Рис. 357. Be—Yb

плавящегося конгруэнтно при ~1900 °C. Предполагается небольшая растворимость Yb в Be [Э]. Соединение $YbBe_{13}$ относится к структурному типу $NaZn_{13}$ (символ Пирсона *cF*112, пр.гр. *Fm*3*c*) с параметром элементарной ячейки a = 1,0182 [Ш, 2], a = 1,019 нм [Ш, 1].

Литература

1. **Гладышевский Е.И., Крипякевич П.И., Францевич Д.П.** // Кристаллография. 1963. Т. 8. № 5. С. 788—789.

2. **Матюшенко Н.Н., Карев В.Н., Верхоробин Л.Ф.** // Журнал неорганической химии. 1963. Т. 8. № 7. С. 1788.

3. **Bucher E., Majta J.P., Hull G.W.** et al. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 1. P. 440—449.

Л.В. Молчанова

Be—Zn. БЕРИЛЛИЙ—ЦИНК

Информация о взаимодействии Be с Zn приведена в работах [Х, Э, Ш]. Диаграмма состояния системы не построена из-за трудности получения сплавов. Высокая летучесть цинка препятствует сплавлению его с бериллием даже в атмосфере аргона под давлением. При спекании порошков Be и Zn (1 % (по массе) Zn) при температуре до 1000 °C не было обнаружено каких-либо других фаз, кроме исходных компонентов [Э, Ш, 1]. Растворимость бериллия в жидком цинке составляет 1 % (ат.) при температуре 780 °C и уменьшается до 0,25 % (ат.) при температуре 600 °C [2, 3].

Литература

1. **Папиров И.И.** Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 367 с.

2. **Волкович А.В., Дубинин В.А., Кобер В.И.** и др. // Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1969. С. 236—240.

3. **Дубинин В.А., Лебедев В.А., Ничков И.Ф.** и др. // Журнал физической химии. 1968. Т. 42. № 3. С. 678—681.

Л.В. Молчанова

Be—Zr. БЕРИЛЛИЙ—ЦИРКОНИЙ

Существует несколько вариантов диаграммы состояния Be—Zr [Х, Э, 1], имеющих существенные различия. Они касаются количества, состава и областей гомогенности соединений, образующихся в системе.

На рис. 358 приведена диаграмма состояния, обобщающая результаты исследований. В ее основу положены данные работы [2] с некоторыми уточнениями. В работе [2] исследование проведено методами микроскопического, термического, рентгеновского анализов и измерения твердости сплавов. Для приготовления сплавов исполь-

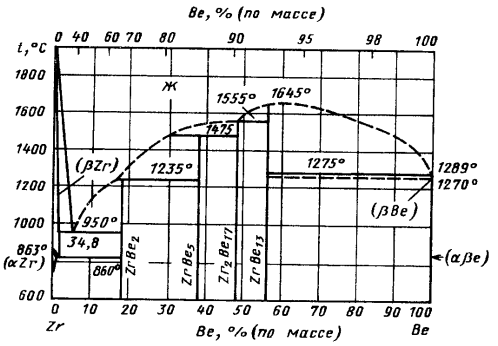


Рис. 358. Be—Zr

зованы Be и Zr чистотой, соответственно, 99,4 и 99,7 %. Из четырех соединений, образующихся в системе, только относительно соединения $ZrBe_2$ существует единое мнение. Соединения $ZrBe_6$ и $ZrBe_9$, обнаруженные в работе [2], на диаграмме (рис. 358) показаны как $ZrBe_5$ и Zr_2Be_{17}, что сделано с учетом последующих тщательных исследований кристаллической структуры соединений. Отдано также предпочтение соединению $ZrBe_{13}$, а не соединению $ZrBe_{12}$ [Э, 1]. Соединения $ZrBe_2$, $ZrBe_5$ и Zr_2Be_{17} образуются по перитектическим реакциям при температурах 1235, 1475 и 1555 °C, соответственно. При температуре 950 °C и содержании 34,8 % (ат.) или 5 % (по массе) Be кристаллизуется эвтектика $ZrBe_2$ + (αZr); в работе [M] температура эвтектики указана 975 °C. Реакция между твердым раствором (βBe) и соединением $ZrBe_{13}$ с участием жидкой фазы протекает при температуре 1275 °C. Учитывая температуру плавления бериллия, равную 1289 °C, следует считать, что эта реакция является эвтектической. Так как при температуре 1270 °C имеет место полиморфное превращение в чистом бериллии, то следует предполагать, что при температуре ниже 1275 °C со стороны Be имеет место еще одно нонвариантное превращение (указано штриховой линией).

Максимальная растворимость бериллия в (βZr) составляет 2,96 % (ат.) или 0,3 % (по массе) при температуре 965 °C, а бериллия в (αZr) — менее 1,0 % (ат.) или 0,1 % (по массе). Максимальная растворимость циркония в (αBe) — 0,03 % (ат.) или 0,3 % (по массе) [2]. Циркониевая сторона диаграммы состояния уточнена в работе

[3], в которой установлено, что Be повышает температуру полиморфного превращения циркония. Максимальная растворимость Be в (βZr) наблюдается при температуре 970—980 °C и составляет 0,6 % (по массе). Растворимость Be в (αZr) при температуре 860—865 °C равна 0,55 % (по массе). Согласно работе [1] растворимость Zr в Be не превышает 0,1—0,3 % (по массе). Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 250.

В работах [6, 7] приведены диаграммы состояния, построенные расчетным путем.

Таблица 250. Кристаллическая структура соединений системы Be—Zr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$ZrBe_2$	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,382	0,324	[X]
			0,3814	0,3230	[1]
$ZrBe_5$	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,456—0,4564	0,347—0,348	[4, 5]
Zr_2Be_{17}	Th_2Zn_{17}	*hR*19, $R\bar{3}m$	0,733	1,076	[4]
			0,7458	1,0997	[5]
$ZrBe_{13}$	$NaZn_{13}$	*cF*112, *Fm*3*c*	1,0028—1,009	—	[X, 2, 4]

Литература

1. Папиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. М.: Энергоиздат, 1981. 367 с.
2. Емельянов В.С., Годин Ю.Г., Евстюхин А.И., Русаков А.А. // Атомная энергия. 1960. Т. 9. № 1. С. 33—38.
3. Адамова А.С., Иванов О.С. // Физико-химия сплавов циркония: Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 30—36.
4. Бадаева Т.А., Алексеенко Г.К., Кузнецова Р.И. // Физико-химия сплавов и тугоплавких соединений с торием и ураном: Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 128—136.
5. Zalkin A., Bedford R.G., Sands D.E. // Acta Crystallogr. 1959. V. 12. N 9. P. 700.
6. Kaufman L., Tanner L. // Calfad. 1979. V. 3. N 2. P. 91—107.
7. Sanders N. // Calphad. V. 9. N 4. P. 297—309.

Л.В. Молчанова

Bi—Br. ВИСМУТ—БРОМ

Диаграмма состояния Bi—Br построена частично в интервале Bi—$BiBr_3$ в работе [1] и приведена на рис. 359. При проведении исследований [1] соединение $BiBr_3$ было синтезировано в эвакуированных ампулах из специального стекла при взаимодействии Bi с

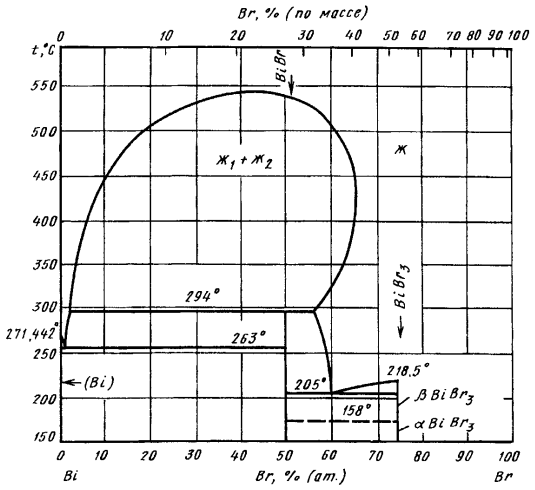


Рис. 359. Bi—Br

парами Br. Затем были приготовлены сплавы Bi с $BiBr_3$ путем нагрева соответствующих смесей в тех же условиях, что и соединение $BiBr_3$, с использованием очищенного Bi и $BiBr_3$, содержащего 45,6 % (по массе) Bi. Исследование [1] выполнено методами дифференциального термического анализа, визуального наблюдения и декантации.

Точка максимума на кривой расслоения жидкого Bi и BiBr имеет координаты: 538 °C и 50 % (ат.) Bi. Эвтектика $BiBr_3$ + BiBr содержит 60 % (ат.) Bi и плавится при температуре 205 °C, а эвтектика BiBr + + Bi — при температуре 263 °C и содержит 99,9 % (ат.) Bi. При температуре 158 °C $BiBr_3$ претерпевает полиморфное превращение.

В работе [2] имеются сведения о структуре трех модификаций $BiBr_3$, а также о существовании и структуре еще одного соединения $BiBr_{1,167}$, состав которого не подчиняется правилам валентности. Данные о кристаллической структуре соединений приведены в табл. 251.

Таблица 251. **Кристаллическая структура соединений системы Bi—Br [2]**

Соединение	Прототип	Пр.гр., сингония	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$BiBr_3$	$BiCl_3$	$P2_13$, кубическая	0,923	—	—
$\alpha BiBr_3$*	$\alpha BiBr_3$	$P2_1/a$, моноклинная	0,8429	0,9848	0,6756
$\beta BiBr_3$**	$AlCl_3$	$C2/m$, моноклинная	0,7249	1,2528	0,6849
$BiBr_{1,167}$	$BiCl_{1,167}$	$Pnnm$, ромбическая	2,3852	1,5622	0,9139
BiBr***	BiI	$C2/m$, моноклинная	1,3064	0,4338	2,0061

* β = 109,65 °.
** β = 110,68 °.
*** β = 107,42 °.

Литература

1. **Yosim S.J., Ransom P.L.D., Gallach R.A.** et al. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. N 1. P. 28—31.
2. **Benda H.** // Z. Krist. 1980. Bd. 51. P. 271—285.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—C. ВИСМУТ—УГЛЕРОД

Диаграмма системы Bi—C не построена. Сведения о взаимодействии Bi с углеродом опубликованы в обзоре [X] только по данным работ [1, 2], в которых была изучена растворимость углерода в жидком висмуте. При исследовании [1] жидкий металл (99,98 % (по массе) Bi), содержащий в ходе опыта примеси, % (по массе): < 0,005Si, < 0,005Pb, < 0,0001O, < 0,0001C, выдерживали в контакте с графитом до насыщения в интервале температур 300—750 °C в течение 1—3 ч, а затем быстро охлаждали, закаливая в холодной воде. При этом растворенный углерод выделялся в виде мелких кристаллов графита. Концентрацию углерода в образце определяли путем нагрева его в смеси с Bi_2O_3 при 750 °C и анализа выделившихся газов на содержание CO и CO_2. Результаты исследований представлены ниже:

Температура, °C	300	400	500	750
Растворимость углерода в жидком висмуте, % (по массе)	0,00016	0,00020	0,00024	0,00030

Значения растворимости углерода в жидком висмуте могут быть аппроксимированы уравнением

$$\lg x,\ \% = -(360/T) - 3{,}17,$$

где x — C, % (по массе); T — температура, K.

В работе [2] оценена растворимость углерода в расплавленном Bi. При температурах 1385, 1408 и 1490 °C она составляет 0,012, 0,0168, 0,023 % (по массе) C, соответственно [X]. По мнению авторов работы [1] метод определения углерода, использованный в работе [2], был недостаточно чувствительным, а техника эксперимента сомнительна. Теплота растворения углерода в жидком Bi составляет 6860±840 Дж/моль [1].

Литература

1. Griffith C.B., Mallett M.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. N 8. P. 1832—1834.
2. Ruff O., Bergdahl B. // Z. Anorg. All. Chem. 1919. Bd. 106. S. 91.

Т.Я. Великанова

Bi—Ca. ВИСМУТ—КАЛЬЦИЙ

Информация о взаимодействии Bi с Ca приведена в работах [X, Э, Ш, 1—4]. Диаграмма состояния системы Bi—Ca (рис. 360), исследованная методами термического и микроструктурного анализа, опубликована в справочнике [Ш]. Она построена на основе экспериментальных данных работы [3]. Окончательный вид диаграммы состояния Bi—Ca следует считать еще не установленным.

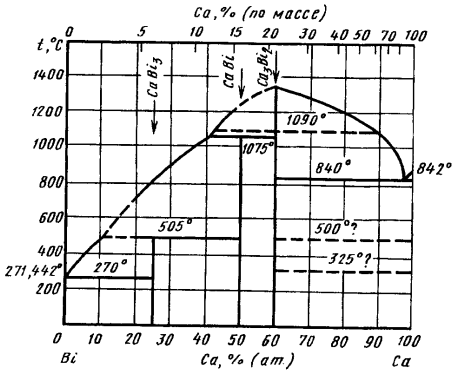


Рис. 360. Bi—Ca

Согласно представленной диаграмме в системе существует конгруэнтно плавящееся приблизительно при 1350 °C соединение Ca_3Bi_2, претерпевающее полиморфное превращение при температуре 1090 °C. Согласно работам [Э, 5] стехиометрический состав соединения Ca_3Bi_2 следует изменить на Ca_7Bi_4. Фаза $CaBi_3$ образуется по перитектической реакции при 505 °C. Эвтектика со стороны Ca содержит до 98 % (ат.) Ca и плавится при 840 °C [3] или 88 % (ат.) Ca и 814 °C [4]. Горизонтали при температурах 500 и 325 °C отвечают по данным работы [3] полиморфным превращениям в Ca. В некоторых работах указывается также на образование соединения Ca_5Bi_3 [2] и Ca_2Bi [6]. Данные о кристаллической структуре соединений приведена в табл. 252.

Таблица 252. Кристаллическая структура соединений системы Bi—Ca

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ca_7Bi_4*	—	—, *Pnma*	0,846	0,969	1,274	[5]
Ca_5Sb_3	Ca_5Sb_3	*oP*32, *Pnma*	1,2722	0,9666	0,8432	[3]
Ca_2Bi	La_2Sb	*tI*12, *I*4/*mmm*	—	—	—	[6]

*Ромбическая сингония.

Литература

1. Weeks J.R. // Trans. ASM. 1965. V. 58. N 2. P. 302—322.
2. Martinez-Ripoll M., Haase A., Braver G. // Acta Crystallogr. B. 1974. V. 30. N 8. P. 2004—2006.
3. Смирнов М.П., Рудниченко В.Е. // Журнал неорганической химии. 1963. Т. 8. № 6. С. 1402—1405.
4. Hoesel S. // Z. Phys. Chem. (Leipzig). 1962. B. 219. S. 205—223.
5. Braver G., Muller O. // Angew. Chem. 1961. Bd. 73. S. 169—175.
6. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.

Л.Л. Зусман

Bi—Cd. ВИСМУТ—КАДМИЙ

Диаграмма состояния Bi—Cd описана в работе [X]. Дальнейшие исследования, сведения о которых имеются в работах [Ш, 1], подтверждают общий вид диаграммы состояния, приведенной в работе [X]. Диаграмма состояния Bi—Cd относится к простому эвтектическому типу с температурой эвтектики около 145 °C и концентрацией эвтектической точки около 45 % (ат.) Bi. Интерметаллические соединения в системе не обнаружены. Представленная на рис. 361

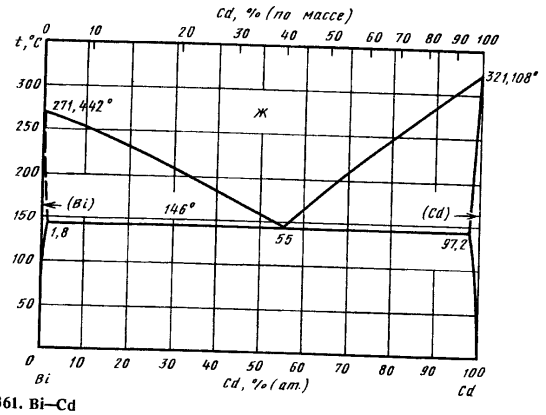


Рис. 361. Bi—Cd

диаграмма состояния Bi—Cd построена по данным работы [1], в которой учтены результаты исследований границ областей твердых растворов на основе Bi и Cd, определенных путем измерения твердости и микротвердости [2, 3].

Растворимость Bi в твердом Cd по данным работы [3] при отдельных температурах приведена ниже:

Температура, °C	20	100	130
Растворимость Bi:			
% (ат.)	0,2—0,3	0,9—1,0	1,9—2,0
% (по массе)	(0,4—0,5)	(1,7—1,8)	(3,5—3,6)

Максимальная растворимость Bi в твердом Cd принята 2,8 % (ат.) или 5 % (по массе) [2]. Максимальная растворимость Cd в Bi составляет около 1,8 % (ат.) или 1 % (по массе) [2].

На основании исследований эффекта Холла и других электрических свойств в работе [4] делают вывод, что растворимость Cd в твердом Bi при температурах, близких к комнатной, составляет около 0,01 % (ат.). Для температуры эвтектического превращения в литературе приведены значения: 144 °C [X], 145,5 °C [Ш, 5]. Концентрация Bi в эвтектической точке по данным работ [1, 5, X, Ш] равна 45 % (ат.).

Литература

1. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1962. Т. 2. 984 с.
2. Новиков И.И. // Технология цветных металлов: Сб. научных трудов Московского института цветных металлов и золота и ВНИТО металлургов. М.: Металлургиздат, 1952. Т. 23. С. 24—34.
3. Глазов В.М., Корольков Г.А., Чистяков Ю.Д. // Изв. АН СССР ОТН. 1955. № 12. С. 131—135.
4. Иванов Г.А., Регель А.Р. // Журнал технической физики. Т. 25. № 1. С. 39—48.
5. Dobovisek B., Straus B. // Rudarsko-Met. Zbornik. 1960. N 3. P. 273—279.

Л.Л. Рохлин

Bi—Ce. ВИСМУТ—ЦЕРИЙ

Информация о взаимодействии Bi с Ce собрана в обзорах [X, Э, M]. Диаграмма состояния Bi—Ce приведена на рис. 362 по данным работы [M]. Она построена на основе данных обзора [X] и уточнена в области концентраций 76—100 % (ат.) Bi в соответствии с обзором [Э].

Система Bi—Ce характеризуется наличием следующих интерметаллических соединений: Ce_2Bi, Ce_5Bi_3, Ce_4Bi_3, CeBi, $CeBi_2$. Лишь одно из них — Ce_4Bi_3 образуется из расплава (при температуре 1740 °C), остальные получаются по перитектическим реакциям. Для двух реакций Ж + CeBi ⇌ $CeBi_2$ и Ж + Ce_4Bi_3 ⇌ CeBi установлены температуры 910 и 1630 °C, соответственно. Температуры протекания

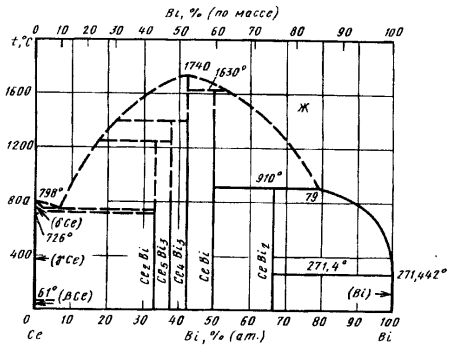


Рис. 362. Bi—Ce

двух других перитектических реакций с образованием соединений Ce_5Bi_3 и Ce_2Bi не установлены. В системе кристаллизуются две эвтектики. Если со стороны Bi температура эвтектической реакции установлена и равна 271,4 °С, то со стороны Ce эвтектическая линия проведена на диаграмме ориентировочно.

Кристаллическая структура двойных соединений системы Bi—Ce приведена в табл. 253.

Таблица 253. **Кристаллическая структура соединений системы Bi—Ce [V-C]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ce_2Bi	La_2Sb	*tI*12, *I*4/*mmm*	0,45911	—	1,81539
Ce_5Bi_3	Mn_5Si_3	*hP*16, *P*6$_3$/*mcm*	0,95313	—	0,65871
Ce_4Be_3	Th_3P_4	*cI*28, *I*$\bar{4}$3*d*	0,9672	—	—
CeBi	NaCl	*cF*8, *Fm*3*m*	0,65055	—	—
$CeBi_2$*	$CeBi_2$	*aP*1, *P*1	0,65280	1,30564	1,18516

* α = 91,87°; β = 103,05°; γ = 92,33°.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Co. ВИСМУТ—КОБАЛЬТ

Диаграмма состояния Bi—Co характеризуется несмешиваемостью в жидком состоянии [X]. На рис. 363 приведена диаграмма состояния Bi—Co, при построении которой учтены результаты работ [1—2]. Температуры плавления Bi, Co и полиморфного превращения αCo = εCo указаны согласно данным работы [M]. По результатам термического анализа с использованием Co чистотой 98 % (по массе) определены температуры монотектической и эвтектической реакций 1345 и 258 °С, соответственно [1]. Положение линии ликвидус в богатых Bi сплавах и температура эвтектики уточнены в работах [2—3]. По данным измерения магнитной восприимчивости с использованием Bi чистотой 99,99 % (по массе) определена растворимость Co в расплаве Bi [2]:

Температура, °С	780	675	600	440	320
Растворимость Co, % (ат.)	0,56	0,31	0,21	0,10	0,05

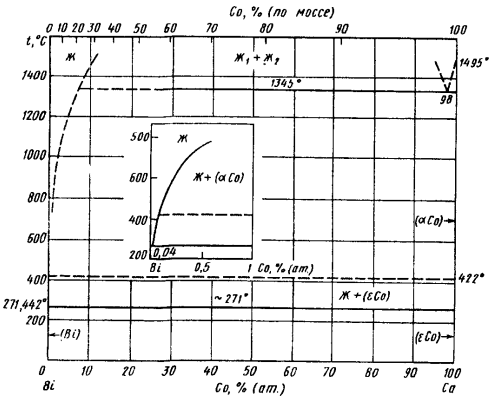


Рис. 363. Bi—Co

Полученная кривая приведена на рис. 363 (см. вставку). Согласно расчету содержание Co в эвтектике составляет 0,04 % (ат.), а температура эвтектики 271,2 °С [2]. Химическим анализом жидкости, приведенной в равновесие с избытком Co при различных температурах (чистота 99,4 % Co, 99,999 % Bi), определена более низкая растворимость Co в Bi: ~0,35 % (ат.) при ~730 °С и ~0,035 % (ат.) при ~370 °С. Экстраполяцией определено содержание Co в эвтектике 0,007—0,012 % (ат.); термическим анализом сплава Bi, содержащего 0,5 % (ат.) Co, установлена температура эвтектики 271,5 °С [3]. По данным магнитных измерений определена максимальная растворимость Co в твердом Bi, равная 0,025—0,028 % (ат.) [4]. Магнитными же измерениями показано практическое отсутствие растворимости Bi в Co [5].

Литература

1. **Lewkonja K.** // Z. Anorg. All. Chem. 1908. Bd. 59. N 3. S. 293—345.
2. **Damm R., Scheil E., Wachtel E.** // Z. Metallkunde. 1962. Bd. 53. N 3. S. 196—203.
3. **Week J.R.** // Trans. ASM. 1965. V. 58. N 3. P. 302—322.
4. **Tammann G., Oelsen W.** // Z. Anorg. All. Chem. 1930. Bd. 186. N 3—4. S. 257—288.
5. **Koster W., Horn E.** // Z. Metallkunde. 1942. Bd. 43. N 9. S. 333—334.

Л.Л. Гузей

Bi—Cr. ВИСМУТ—ХРОМ

Информация о взаимодействии Cr с Bi собрана в справочниках [Х, Э, Ш]. По результатам микроструктурного и термического анализов, проведенных на сплавах Cr чистотой 98,97 % ($T_{пл}$ = = 1553 °С, т.е. на 300 °С ниже истинного значения), установлено, что Bi и Cr не смешиваются ни в жидком, ни в твердом состояниях [1]. На рис. 364 приведена диаграмма состояния Bi—Cr, обобщенная в

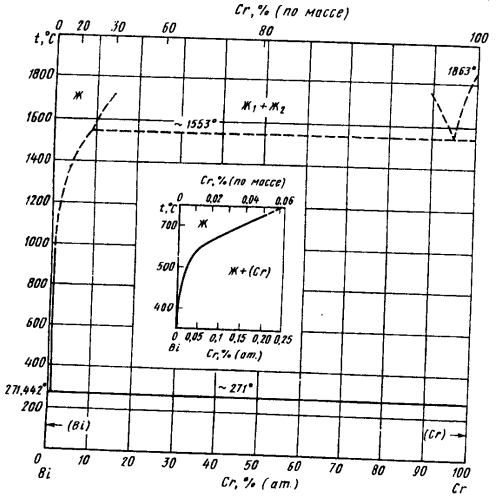


Рис. 364. Bi—Cr

работе [2], которая характеризуется наличием большой области несмешиваемости в жидком состоянии. Предполагается, что при температуре ~1553 °С протекает монотектическая реакция, а при температуре ~271 °С — эвтектическая реакция. Растворимость Cr в жидком Bi, содержащем 0,05 % Mg, определена в работе [3] и представлена на рис. 364 (см. вставку). По данным работы [4] растворимость Cr в жидком Bi в интервале температур 482—1010 °С составляет ~$3{,}6\cdot 10^{-3}$ % Cr (ат.) на каждые 100 °С, т.е. ниже, чем в работе [3].

Литература

1. **Willifms R.S.** // Z. Anorg. All. Chem. 1907. Bd. 55. N 1. S. 23—24.
2. **Venkatraman M., Neumann J.P.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 3. P. 271—273.
3. **Week J.R.** // Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva. 1955. V. 9. P. 341—355.
4. **Johnson J.W., Jesseman D.S.** // Nuclear Sci. Abstr. 1962. V. 16. P. 6716.

К.Б. Поварова

Bi—Cs. ВИСМУТ—ЦЕЗИЙ

Диаграмма состояния Bi—Cs (рис. 365) построена на основании результатов термического и рентгеновского анализов [1]. В системе Bi—Cs существует четыре интерметаллических соединения. Соединения Cs_3Bi и $CsBi_2$ плавятся конгруэнтно при температурах 635 и 595 °С, соответственно; Cs_3Bi_2 и Cs_5Bi_4 образуются по перитектическим реакциям при температурах 501 и 418 °С [1]. В работе [2] температуры образования Cs_3Bi и $CsBi_2$ приведены равными ~660 и 630 °С, соответственно. Кроме того, предполагается образование соединения Cs_2Bi по перитектической реакции при 490 °С.

В системе со стороны Cs предполагается эвтектика, два других нонвариантных эвтектических превращения происходят при температурах 390 и 270 °С в сплавах при содержании 50 и 97 % (ат.) Bi, соответственно [1]. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 254.

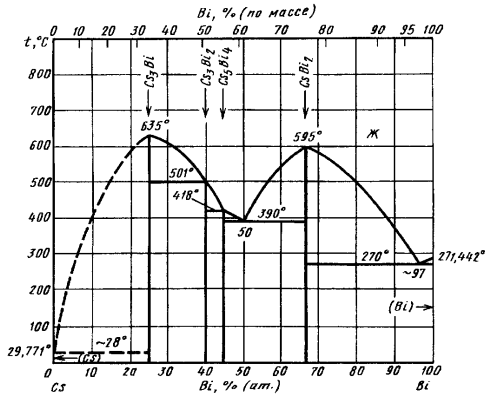


Рис. 365. Bi—Cs

Таблица 254. Кристаллическая структура соединений системы Bi—Cs

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметр решетки a, нм	Источник
$CsBi_2$	$MgCu_2$	$cF24$, $Fd\bar{3}m$	0,9760	[1]
Cs_3Bi	Cu_3Au	$cP4$, $Pm\bar{3}m$	0,931	[3]
			0,9305	[4]

Литература

1. Gnutzmann G., Klemm W. // Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 309. N 3. S. 181—188.
2. Журавлев Н.Н. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1958. Т. 34. № 4. С. 827—829.
3. Gnutzmann G., Dorn F.W., Klemm W. // Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 309. N 3. S. 210—225.
4. Журавлев Н.Н., Смирнов В.А. // Кристаллография. 1959. Т. 4. С. 534—537.

Л.Л. Зусман

Bi—Cu. ВИСМУТ—МЕДЬ

Диаграмма состояния Bi—Cu, описанная в обзоре [X], уточнена в более поздних работах [1—4] и обобщена в работе [5].

На рис. 366 приведена диаграмма, построенная по данным работы [4]. В работе использован Bi и Cu чистотой 99,999 % (по массе). Кривая ликвидус построена по результатам химического анализа

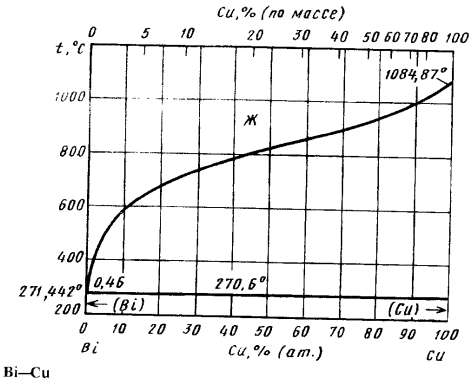


Рис. 366. Bi—Cu

проб, взятых из расплава при различных температурах. При исследовании использован также термический анализ.

Система Bi—Cu представляет собой простую систему эвтектического типа. Температура эвтектики составляет 270,6 °С, эвтектическая точка лежит близко к координате чистого Bi и соответствует 0,46 % (ат.), 0,14 % (по массе) Cu [4].

В работе [3] вычислено, что эвтектика содержит 0,69 % (ат.) Cu и плавится при 270 °С. Растворимость Bi в Cu в твердом состоянии очень мала. В работе [1] металлографически определено, что при температуре 900 °С растворимость Bi в Cu составляет ~0,006 % (ат.), 0,025 % (по массе). С помощью непрямых методов анализа (механические испытания) установлен ретроградный характер солидуса и определено, что растворимость Bi в Cu составляет 0,003 и 0,0003 % (ат.) при температурах 800 и 600 °С, соответственно [6]. В сплавах Bi—Cu обнаружено присутствие метастабильного соединения, которое образуется при температуре ниже 300 °С [7]. Указанное соединение можно наблюдать металлографически, закаливая сплавы, содержащие 25—75 % (ат.) Cu, после выдержки в течение 200 ч при различных температурах. Определить структуру соединения рентгенографически не представляется возможным. Методом микрорентгеноспектрального анализа установлен вероятный состав метастабильного соединения Cu_5Bi_2 [6].

Литература

1. Bassi G. // Z. Metallkunde. 1957. Bd. 48. S. 394—395.
2. Taylor J.W. // Rev. Metall. 1957. Bd. 54. P. 960—970.
3. Oelsen W., Schurmann E., Buchholz D. // Arch. Eisenhuettenwes. 1961. Bd. 32. N 1. S. 39—46.
4. Nathans V.W., Leider M. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 2012—2015.
5. Chakrabarty D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloys Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 2. P. 148—151.
6. Voce T., Hallowes A.P.C. // J. Inst. Met. 1947. V. 73. P. 323—376.
7. Covington A.K., Groenwolt K., Howlett B.W. // J. Inst. Met. 1960. V. 89. P. 291—292.

Н.Р. Бочвар

Bi—Dy. ВИСМУТ—ДИСПРОЗИЙ

Диаграмма состояния Bi—Dy построена в интервале концентраций 0—60 % (ат.) Bi по результатам ДТА, рентгено- и микроструктурного анализов и представлена на рис. 367 [1]. Для построения диаграммы состояния использован Bi чистотой 99,999 % (по массе) и Dy чистотой 99,9 % (по массе).

В системе установлено существование двух соединений. Соединение DyBi образуется конгруэнтно при температуре 2050 °С. Соединению, которое образуется по перитектической реакции при температу-

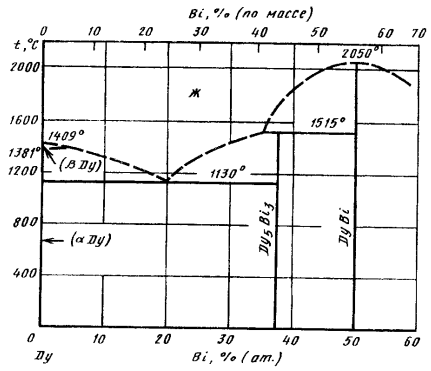


Рис. 367. Bi—Dy

ре 1515 °C, приписана формула Dy_3Bi_2. Поскольку фаза с формулой R_3Bi_2 в других системах Bi—РЗМ не обнаружена [2], указанное соединение, вероятно, имеет формулу Dy_5Bi_3 (37,5 % (ат.) Bi). При температуре 1130 °C в системе кристаллизуется эвтектика, состав которой находится между 15 и 25 % (ат.) Bi. Растворимость Bi в Dy практически отсутствует. Кристаллическая структура соединений системы Bi—Dy приведена ниже (табл. 255).

Таблица 255. Кристаллическая структура соединений системы Bi—Dy

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
DyBi	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,62491	—	—	Закалка на воздухе от 700 °C
			0,62485	—	—	Закалка на воздухе от 900 °C [2]
Dy_5Bi_3	Y_5Bi_3	*oP*32, *Pnma*	1,19341	0,94214	0,81603	[M, V-C]

Литература

1. Cambino R.J. // J. Less-Common Met. 1967. V. 12. N 5. P. 344—352.
2. Yoshihara K., Taylor J.B., Calvert L.D., Despault J.G. // J. Less-Common Met. 1975. V. 41. N 2. P. 329—337.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Er. ВИСМУТ—ЭРБИЙ

Диаграмма состояния Bi—Er не построена. В системе установлено существование двух соединений ErBi и Er_5Bi_3. В работах [1—2] определена растворимость Er в жидком Bi в интервале температур 500—825 °C. Данные работ [1, 2] по растворимости Er в Bi приведены ниже:

Температура, °C	525	625	725	825
Растворимость Er % (ат.):				
[1]	0,29	0,62	1,14	1,89
[2]	0,24	0,64	1,41	2,67

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 256.

Таблица 256. Кристаллическая структура соединений системы Bi—Er

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
ErBi	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,62023	—	—	Закалка от 700 °C [3]
			0,62082	—	—	Закалка от 900 °C [3]
			0,622	—	—	[4]
Er_5Bi_3	Y_5Bi_3	*oP*32, *Pnma*	1,18134	0,93402	0,80930	[M, V-C]

Литература

1. Ямщиков Л.Ф., Лебедев В.А., Ничков И.Ф. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1982. № 5. С. 98—99.
2. Петрашкевич С.Е., Дегтяр В.А., Внучкова Л.А. и др. // Научные сообщения II Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических шлаковых расплавов. Свердловск. 1976. Ч. 2. С. 12.
3. Yoshihara K., Taylor J.B., Calvert L.D., Despault J.G. // J. Less-Common Met. 1975. V. 41. N 2. P. 329—337.
4. Кузьмин Р.Н., Никитина С.В. // Кристаллография. 1963. Т. 8. С. 453—454.

Н.Р. Бочвар

Bi—Eu. ВИСМУТ—ЕВРОПИЙ

Диаграмма состояния Bi—Eu не построена. Растворимость Eu в жидком Bi исследована в интервале температур 350—550 °C [1]. Установлено, что растворимость Er в Bi описывается уравнением log [% по массе] = 4,4823—2973/*T* (где *T* в K) и составляет 0,51; 2,34; 7,38 % (по массе) при температурах 350, 450, 550 °C, соответствен-

но. В работе [2] указано на существование трех соединений: Eu_5Bi_3, Eu_4Bi_3 и $Eu_{11}Bi_{10}$, кристаллическая структура которых приведена в табл. 257.

Таблица 257. Кристаллическая структура соединений системы Bi—Eu

Соединение	Bi, ат. %	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.
Eu_5Bi_3	37,5	Y_5Sb_3	*oP*32, *Pnma*
Eu_4Bi_3	42,9	Анти-Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$
$Eu_{11}Bi_{10}$	47,6	$Ho_{11}Ge_{10}$	*tI*84, *I*4/*mmm*

Литература

1. **Smith F.J.** // J. Less-Common Met. 1972. V. 29. N 1. P. 73—79.
2. **Taylor J.B., Calvert L.D., Wang Y.** // J. Appl. Crystallogr. 1979. V. 12. P. 249—251.

Н.Р. Бочвар

Bi—Fe. ВИСМУТ—ЖЕЛЕЗО

В системе Bi—Fe стабильные интерметаллические соединения не образуются, взаимная растворимость в жидком и твердом состоянии очень мала [X]. Как сообщается в работе [1], надежные данные по растворимости Fe в жидком Bi получены на сплавах, приготовленных

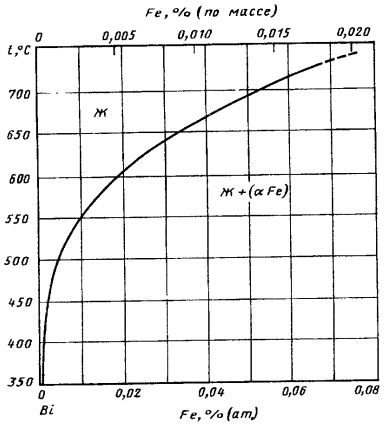


Рис. 368. Bi—Fe

из высокочистого Fe и Bi (чистота 99,999 %). Полученные данные описываются уравнением [2]

$$\lg x = 2{,}26 - 3490/T,$$

где x — Fe, % (ат.). Абсолютные значения растворимости Fe в жидком Bi приведены ниже, % (ат.) [2]:

Температура, °C	400	450	500	550	600	650	700
Растворимость Fe, %	0,0012	0,0028	0,0056	0,0105	0,0183	0,030	0,047

Кривая растворимости Fe в жидком Bi показана на рис. 368 [Э].

Литература

1. **Кубашевски О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. **Weeks J.R.** // Trans. ASM. 1965. V. 58. N 1. P. 302—322.

Н.Р. Бочвар

Bi—Ga. ВИСМУТ—ГАЛЛИЙ

Изучению системы Bi—Ga посвящено значительное число работ [X, Э, Ш]. Диаграмма состояния (рис. 369) построена методом ДТА [1] с использованием Bi чистотой 99,95 % (по массе) и Ga чистотой 99,999 % (по массе).

В работе [2] приведена расчетная диаграмма системы Bi—Ga,

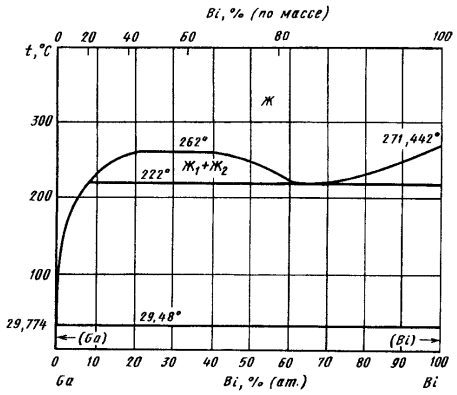


Рис. 369. Bi—Ga

которая в основном подтверждает экспериментальные результаты, полученные в работе [1]. В системе двойные соединения не обнаружены. В жидком состоянии наблюдается расслаивание, критическая точка на кривой расслаивания соответствует 262 °С. При температуре монотектики 222 °С расслаивание жидкостей сохраняется при содержании Bi от 8,5 до 61,5 % (ат.). При температуре 29,48 °С и концентрации 0,22 % (ат.) Bi в системе кристаллизуется эвтектика. Взаимная растворимость компонентов практически отсутствует.

Литература

1. Predel B. // Z. physik Chemie. 1960. Bd. 24. N 3—4. S. 206—216.
2. Girard L., Bros J.P., Arden J.f.j. // Calphad. 1985. V. 9. N 2. P. 129—141.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Gd. ВИСМУТ—ГАДОЛИНИЙ

Диаграмма состояния Bi—Gd (рис. 370) построена в интервале концентраций 0—60 ат. % Bi по результатам ДТА, металлографического и рентгеновского анализов [1] с использованием: Bi чистотой 99,999 % (по массе) и Gd чистотой 99,9 % (по массе).

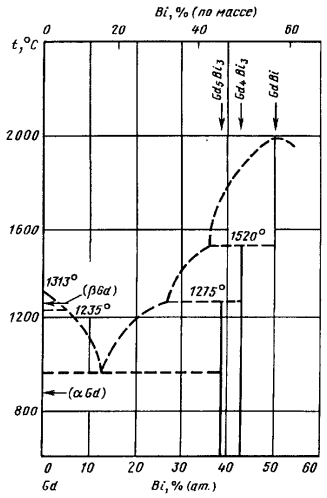


Рис. 370. Bi—Gd

В системе установлено существование трех соединений: GdBi, Gd_4Bi_3 и Gd_2Bi. Соединение GdBi образуется из расплава при температуре ~2000 °С. Соединения Gd_4Bi_3 и Gd_2Bi образуются по перитектическим реакциям при температурах 1520 и 1275 °С, соответственно. В противоположность работе [1] в работе [2] отрицается образование фаз типа R_2Bi при взаимодействии Bi с тяжелыми редкоземельными металлами, но указывается на образование соединения Gd_5Bi_3. По аналогии с другими Bi-лантаноидными системами последнее соединение является предпочтительным. В работе [2] указывается на существование еще одной фазы, обозначенной $Gd_{5+x}Bi_3$ и несколько отличающейся по составу от фазы Gd_5Bi_3.

При содержании Bi ~12 % (ат.) и температуре ≈975 °С в системе кристаллизуется эвтектика.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 258.

Таблица 258. **Кристаллическая структура соединений системы Bi—Gd**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
GdBi	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,6316	—	—	[Э]
			0,63108	—	—	[2]
Gd_4Bi_3	Анти-Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,9383	—	—	[1]
			0,9385	—	—	[3]
			0,93858	—	—	[2]
Gd_5Bi_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,9182	—	0,6426	[4]
			0,91580	—	0,64186	[2]
$Gd_{5+x}Bi_3$	Y_5Bi_3	*oP*32, *Pnma*	0,82267	0,95313	1,20814	[2]

Литература

1. Cambino R.I. // J. Less-Common Met. 1967. V. 12. N 5. P. 344—352.
2. Yjshihara K., Taylor J.B., Calvert L.D., Despault J.G. // J. Less-Common Met. 1975. V. 41. N 2. P. 329—337.
3. Hohnke D., Parthe E. // Acta Crystallogr. 1966. V. 21. P. 435.
4. Hohnke D., Parthe E. // J. Less-Common Met. 1969. V. 17. P. 291—296.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.Л. Печарский

Bi—Ge. ВИСМУТ—ГЕРМАНИЙ

Диаграмма состояния Bi—Ge (рис. 371) построена в работе [1] на основании данных работ [2—4]. Система Bi—Ge является простой эвтектической системой. Температура эвтектики близка к температуре плавления Bi. Согласно расчетам эвтектика содержит 0,02 [2] или

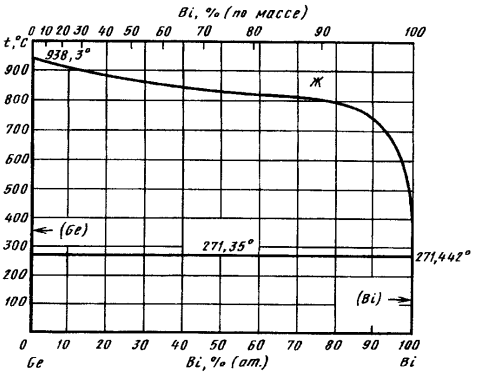


Рис. 371. Bi—Ge

0,03 % Ge (ат.) [3]. Взаимная растворимость Ge и Bi в твердом состоянии незначительна. Значения растворимости Bi в Ge приведены ниже [4]:

Температура, °C	760	865	910	936
Растворимость Bi, 10^5 % (ат.)	2,3	~8	14	2,3

Согласно приведенным данным солидус имеет ретроградный характер.

Литература

1. Olesinski R.W., Abbaschian E.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 6. P. 535—540.
2. Thurmond C.D., Kowalchik M. // Bell System Technical J. 1960. V. 39. P. 169—204.
3. Schweitzer D.G., Weeks J.R. // Trans. ASM. 1961. V. 54. P. 185—200.
4. Trumbore F.A., Spitzer W.G., Logan R.A., Luke C.L. // J. Elektrochem. Soc. 1962. V. 109. P. 734—738.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—H. ВИСМУТ—ВОДОРОД

Растворимость водорода в жидком и твердом Bi практически отсутствует [X, 1, 2]. Доказано, что химическое взаимодействие в этой системе приводит к образованию газообразных гидридов BiH и BiH_3, очень токсичных и термически нестабильных. Теплота образования BiH_3 составляет 168 кДж/моль. В работе [1] сообщается также о возможном существовании твердого гидрида Bi_2H_2, который при нагреве на воздухе разлагается и быстро окисляется.

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.

В.И. Шаповалов

Bi—Hf. ВИСМУТ—ГАФНИЙ

Диаграмма состояния Bi—Hf (рис. 372) построена в работе [1].

Сплавы синтезировали в графитовых тиглях в атмосфере инертного газа, приводили в равновесное состояние в течение 18 ч. Температуру ликвидус определяли многократной записью кривых нагрева и охлаждения. Для получения сплавов использовали: Bi чистотой 99,999 %, Hf чистотой 98,8 % (по массе), содержание Zr в котором составляло свыше 1 %. Линия ликвидус системы Hf—Bi в интервале температур 300—700 °C (рис. 372) описывается уравнением

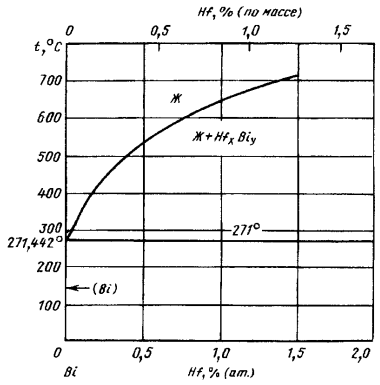


Рис. 372. Bi—Hf

$$\lg x = 2{,}166 - 2000/T,$$

где x — Hf, % (ат.); T — температура, K.
Растворимость Hf в жидком Bi приведена ниже:

Температура, °C	300	400	500	600	700
Растворимость Hf, % (ат.)	0,047	0,156	0,370	0,750	1,291

Предположительно в равновесии с жидкой фазой находится соединение Hf_xBi_y.

Литература

1. Weeks J.R. // Trans. ASM. 1965. V. 58. N 1. P. 302—322.

С.П. Алисова

Bi—Hg. ВИСМУТ—РТУТЬ

Диаграмма состояния Bi—Hg (рис. 373) построена на основании результатов ДТА, микроструктурного и рентгеновского анализов. Сплавы синтезировали электролитическим способом или путем растворения в Hg соответствующих количеств Bi чистотой 99,998 %, Hg очищали химически и дважды перегоняли в вакууме.

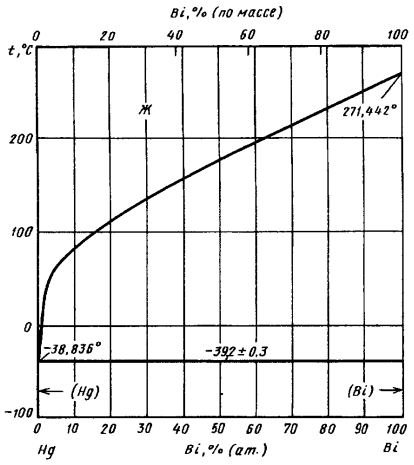


Рис. 373. Bi—Hg

В системе Bi—Hg наблюдается образование эвтектики при температуре ниже температуры замерзания Hg не более чем на 0,6 °C. Растворимость Hg в Bi > 0,5 % (ат.). Растворимость Bi в Hg равна 1,65 и 1,85 % (ат.) при температуре 18 и 25 °C, соответственно.

Литература

1. Носек М.В., Ян-Шо-Сян // Изв. АН КазССР. Сер. химическая 1965. № 4. С. 26—32.

С.П. Алисова

Bi—Ho. ВИСМУТ—ГОЛЬМИЙ

Диаграмма состояния Bi—Ho не построена. В литературе имеются данные о существовании в системе двух соединений, кристаллическая структура которых приведена в табл. 259 [1]. В работе [2] установлена температура плавления соединения HoBi, которая равна 1772 °C.

Таблица 259. **Кристаллическая структура соединений системы Bi—Ho**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
HoBi	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,62291	—	—
$Ho_{5+x}Bi_5$	Y_5Bi_3	*oP*32, *Pnma*	0,81328	0,93820	1,18744

Литература

1. Yoshihara K., Taylor J.B., Calvert L.D., Despault J.G. // J. Less-Common Met. 1975. V. 41. N 2. P. 329—337.
2. Ковенская В.А., Авдусалимова М.Н., Абулкаев В.Н. // Теплофизика высоких температур. 1977. Т. 15. С. 1000.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—I. ВИСМУТ—ИОД

Диаграмма состояния Bi—I (рис. 374) построена в интервале концентраций 0—80 % (ат.) I по результатам ДТА, рентгеновского анализа, визуального наблюдения и декантации [1]. При исследовании использовали очищенный Bi и BiI_3, содержащий 35,9 % (по массе) Bi. Соединение BiI_3 синтезировали в вакуумированных ампулах из специального стекла при взаимодействии Bi с парами I. После удаления избытка I соединение BiI_3 подвергали сублимации при пониженном давлении. Сплавы Bi с BiI_3 готовили нагревом соответствующих смесей тем же способом, что и соединение.

Система Bi—I характеризуется наличием области несмешиваемости в жидком состоянии и образованием двух соединений BiI и BiI_3. Точка максимума на кривой расслоения имеет координаты 458 °C и

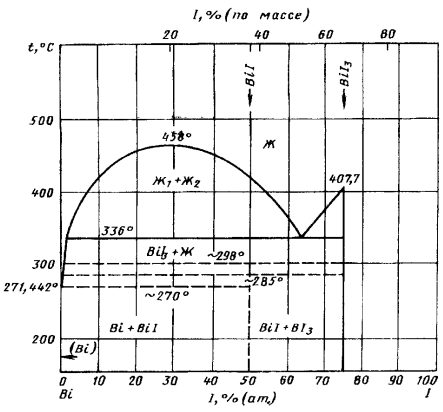


Рис. 374. Bi—I

64 % (ат.) Bi. Температура плавления BiI_3 равна 407,7 °С. Предполагается, что BiI диспропорционирует при температуре 298 °С, а при температуре 285 °С претерпевает полиморфное превращение.

Кристаллическая структура BiI_3 и трех модификаций BiI приведена в табл. 260 [2, V-C].

Таблица 260. **Кристаллическая структура соединений системы Bi—I**

Соединение	Прототип	Пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
BiI_3*	—	—	0,750	—	2,068	—
	AsI	*R*3	0,7522	—	2,073	—
αBiI	BiI	*C*2/*m*	1,4245	0,4428	1,9968	β = 92,96°
βBiI	BiI	*C*2/*m*	1,4386	0,4430	1,0493	β = 107,87°
			1,4444	0,4456	1,0538	β = 107,64°
γBiI**	—	*C*2/*m*	—	—	—	—

*Гексагональная сингония.
**Моноклинная сингония.

Литература

1. Yosim S.J., Ransom P.L.D., Gallach R.A. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. N 1. P. 28—31.
2. Schnering H.G., Benda H., Kalveram Ch. // Z. Anorg. All. Chem. 1980. Bd. 438. S. 35—52.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—In. ВИСМУТ—ИНДИЙ

Построенная по данным работ [1—2] диаграмма состояния Bi—In приведена в работах [X, 3—4]. В работе [5] предложен гипотетический вариант диаграммы в связи с обнаружением нового соединения Bi_3In_5. Экспериментально уточнено строение диаграммы в области концентраций 0—33 % Bi (ат.) [6] и 33—38 % Bi (ат.) [7]; в работе [6] установлена новая фаза α_1, а в работе [7] подтверждено существование соединения Bi_3In_5. С помощью оптимизированных литературных данных по термодинамическим свойствам компонентов в работе [8] рассчитана диаграмма Bi—In и подтверждены результаты работ [6—7]. Обобщенная диаграмма системы Bi—In приведена на рис. 375.

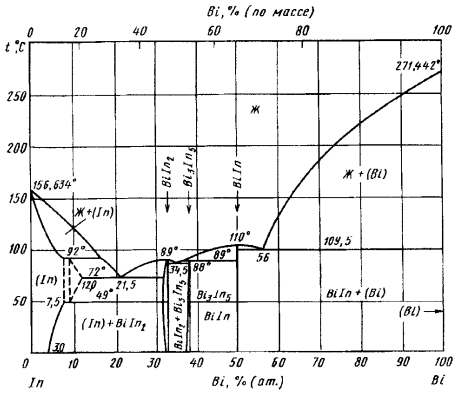


Рис. 375. Bi—In

В системе существуют четыре соединения, два из которых BiIn и $BiIn_2$ плавятся конгруэнтно при 89 и 110 °С. Соединение $BiIn_2$ имеет область гомогенности, ширина которой составляет 32—33,3 % Bi (ат.)

при температуре 49 °С и 33,0—33,3 % Bi (ат.) при температуре 0 °С [6]. Соединение Bi_3In_5 образуется по перитектической реакции при температуре 89 °С и имеет область гомогенности, ширина которой составляет около 0,1—0,2 % Bi (ат.) при температуре 20 °С. Фаза α_1 образуется по перитектоидной реакции при температуре 92,5±0,5 °С, существует в узком интервале температур (92,5—49 °С) и имеет область гомогенности, которая при температуре 72 °С простирается от ~9 до 12 % Bi (ат.). В системе кристаллизуются три эвтектики: при 21,5, 34,5 и 56 % Bi (ат.) и температурах 72, 88 и 109,5 °С, соответственно.

Растворимость Bi в In в твердом состоянии уменьшается от 7,5 % Bi (ат.) при температуре 49 °С до 3 % Bi (ат.) при температуре 0 °С. Максимальная растворимость In в Bi соответствует 0,01 % (ат.) [9—12].

В работах [9—12] рассмотрено влияние давления (до 6 ГПа) на фазовые равновесия в системе Bi—In [9—12]. Сведения о метастабильных фазах, полученных быстрым охлаждением, даны в работе [5]. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 261.

Таблица 261. **Кристаллическая структура соединений системы Bi—In**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
α_1	—	*tI*2, *I*4/*mmm*	0,4910*1	—	0,4495*1	[6]
			0,4944*2	—	0,4479*2	[6]
$BiIn_2$	Анти-Ni_2In	*hP*6, $P6_3/mmc$	0,5496	—	0,6579	[13]
Bi_3In_5	Cr_5B_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	0,8544*3	—	1,268*3	[5]
BiIn	PbO	*tP*4, *P*4/*nmm*	0,5015	—	0,4781	[14]
			0,5000	—	0,4773	[15]
γ	$HgSn_{6-10}$	*hP*1, *P*6/*mmm*	0,3315*4	—	0,3105*4	[11, 12]
			0,331	—	0,311	[5]
γ_1	—	—	0,3359*5	0,5660*5	0,6212*5	[12]
		—, *Immb*	0,330	0,603	0,626	[5]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
γ_2	—	—, *Immb*	0,3356*6	0,5656*6	0,6202*6	[12]
x	—	—, *Immb*	0,350*7	0,650*7	0,562*7	[11]
β	βSn	*tI*4, $I4_1/amd$	0,6150*8	—	0,3305*8	[13]
			$0,614_5$	—	$0,329_6$	[5]

*1 При концентрации 10 % (ат.) Bi и температуре 70 °С.
*2 При концентрации 12 % (ат.) Bi и температуре 70 °С.
*3 При температуре —190 °С.
*4 При концентрации 46—80 % (ат.) Bi, температуре 220—300 °С и давлении 5—8 ГПа.
*5 При концентрации 50 % (ат.) Bi, температуре 150 °С и давлении 3 ГПа.
*6 При концентрации 50—70 % (ат.) Bi, температуре 100 °С и давлении 6 ГПа.
*7 При концентрации 50—70 % (ат.) Bi, температуре 200—220 °С и давлении 50 ГПа.
*8 При концентрации 80 % (ат.) Bi, температуре 200 °С и давлении 50 ГПа.

Литература

1. **Henry O.H., Badwick E.L.** // Trans. AIME. 1947. V. 71. P. 389—393.
2. **Peretti E.A., Carapella S.C.** // Trans. ASM. 1949. V. 41. P. 947—958.
3. **Магомедов А.-М.А., Омаров А.М.** // Журнал физической химии. 1973. Т. 47. № 6. С. 1556—1558.
4. **Корольков В.А., Малов Ю.И., Марков А.А.** // Физика металлов и металловедение. 1975. Т. 40. № 6. С. 1312—1314.
5. **Giessen B.C., Morris M., Grant N.J.** // Trans. AIME. 1969. V. 239. P. 883—889.
6. **Currie P.D., Finlayson T.R., Smith T.F.** // J. Less-Common Met. 1978. V. 62. N 1. P. 13—24.
7. **Schreurs L.M.W., Weijers H.M.** // J. Cryst. Growth. 1985. V. 71. N 1. P. 155—162.
8. **Chevalier P.Y.** // Calphad. 1988. V. 12. N 4. P.383—391.
9. **Иванов Г.Н., Регель А.Р.** // Журнал технической физики. 1955. Т. 25. С. 39.
10. **Richter P.W., Rapoport E., Clark J.B.** // J. Less-Common Met. 1978. V. 60. N 2. P. 195—207.
11. **Понятовский Е.Г., Дегтярева В.Ф.** // Физика и технология высоких давлений. 1981. № 6. С. 3—24.
12. **Дегтярева В.Ф., Ивахненко С.А., Понятовский Е.Г., Ращупкин В.И.** // Физика твердого тела. 1982. Т. 24. № 5. С. 1360—1367.
13. **Макаров Е.С.** // Доклады АН СССР. 1948. Т. 59. С. 899.
14. **Binnie W.P.** // Acta Crystallogr. 1956. V. 9. P. 686.
15. **Макаров Е.С.** // Доклады АН СССР. 1949. Т. 68. С. 509—510.

Н.Р. Бочвар

Bi—Ir. ВИСМУТ—ИРИДИЙ

В ряде работ исследователи пришли к выводу об отсутствии взаимодействия в системе Bi—Ir, так как для получения сплавов требовалась длительная выдержка при температурах, превышающих температуру кипения Bi [X]. Однако в этой системе достаточно надежно установлено существование по крайней мере двух соединений: BiIr с температурой плавления ~1420 °C и $BiIr_2$, образующегося при температуре ~1440 °C конгруэнтно или по перитектической реакции вблизи стехиометрического состава [X]. Необычный ход кривой ликвидуса в области составов Bi—BiIr (рис. 376) основан на единственном экспериментальном измерении и вызывает сомнение [X]. В работе [1] при длительных выдержках Ir в расплаве Bi в запаянных кварцевых ампулах обнаружены еще два соединения Bi_2Ir и Bi_3Ir, образующихся при температурах 700—900 и 400—700 °C, соответственно; положение их на фазовой диаграмме не ясно. Соединение Bi_2Ir имеет ромбическую решетку с параметрами: a = 0,58 нм, b = 0,69 нм, c = 0,73 нм [1].

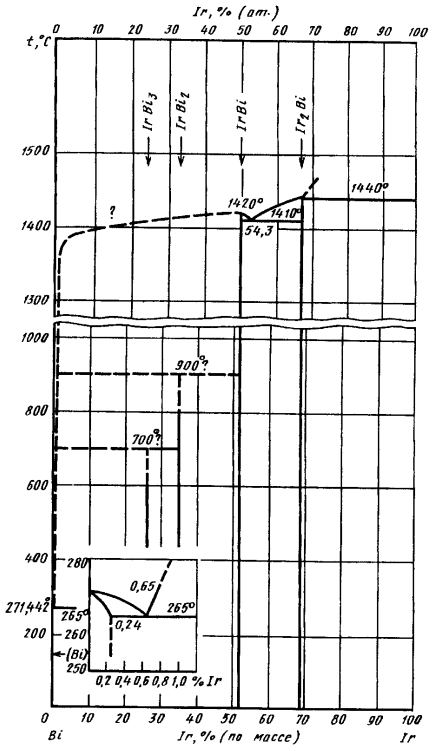


Рис. 376. Bi—Ir

Литература

1. Журавлев Н.Н., Смирнова Е.М. // Кристаллография. 1965. Т. 10. № 6. С. 828—832.

В.Н. Кузнецов

Bi—K. ВИСМУТ—КАЛИЙ

Диаграмма состояния Bi—K (рис. 377) построена по результатам термического анализа сплавов, приготовленных из K и Bi высокой чистоты [1]. В системе Bi—K обнаружено четыре химических соединения, из которых K_3Bi и KBi_2 плавятся конгруэнтно при температурах 671 и 565 °C, соответственно. Соединения K_2Bi_3 и K_5Bi_4 образу-

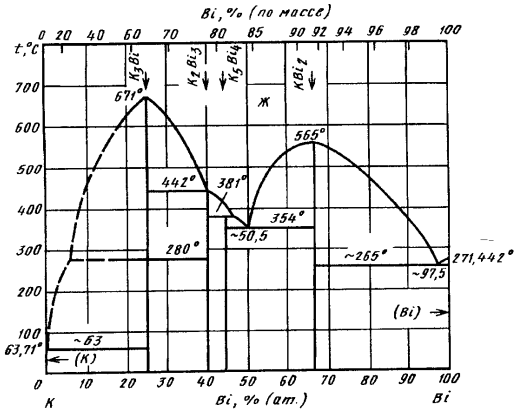


Рис. 377. Bi—K

ются по перитектическим реакциям при температурах 442 и 381 °С, соответственно. Соединение K_3Bi имеет аллотропическое превращение при температуре 280 °С. В системе кристаллизуются три эвтектики при температурах ~63, 354 и ~265 °С. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 262.

Таблица 262. **Кристаллическая структура соединений системы Bi—K**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
KBi_2	$MgCu_2$	*cF*24, *Fdm*	0,5901	—	[2]
K_3Bi(НТ)	Na_3As	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,6191	1,0955	[3]
K_3Bi(ВТ)	BiF_3	*cF*16, *Fmm*	0,8805	—	[3]

Литература

1. **Gnutzmann G., Klemm W.** // Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 309. N 2. S. 181—188.
2. **Журавлев Н.Н., Жданов Г.С., Кузьмин Р.Н.** // Кристаллография. 1960. Т. 5. № 4. С. 553—562.
3. **Sands D.E., Wood D.H., Ramsey W.J.** // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. N 2. P. 316—321.

Л.Л. Зусман

Bi—La. ВИСМУТ—ЛАНТАН

Диаграмма состояния Bi—La приведена на рис. 378 по результатам ДТА, рентгеновского и металлографического анализов [1]. Для получения сплавов использовали порошок Bi чистотой 99,999 % (по массе) и La чистотой 99,9 % (по массе). Сплавы синтезировали в танталовых тиглях в атмосфере очищенного аргона.

В системе установлено существование пяти соединений, одно из которых La_4Bi_3 плавится конгруэнтно при 1670±30 °С. Соединения $LaBi_2$, LaBi, La_5Bi_3 и La_2Bi образуются по перитектическим реакциям (содержание Bi в жидкости дано в %, ат.):

Ж(~52 % Bi) + La_4Bi_3 ⇄ LaBi при 1615±15 °С;
Ж(~32 % Bi) + La_4Bi_3 ⇄ La_5Bi_3 при 1350±20 °С;
Ж(~30 % Bi) + La_5Bi_3 ⇄ La_2Bi при 1252±10 °С;
Ж(~75 % Bi) + LaBi ⇄ $LaBi_2$ при 932±10 °С.

В системе протекают два эвтектических превращения:

Ж(~22 % Bi) ⇄ La_2Bi + (γLa) при 820 °С;
Ж ⇄ $LaBi_2$ + (Bi) при 271 °С.

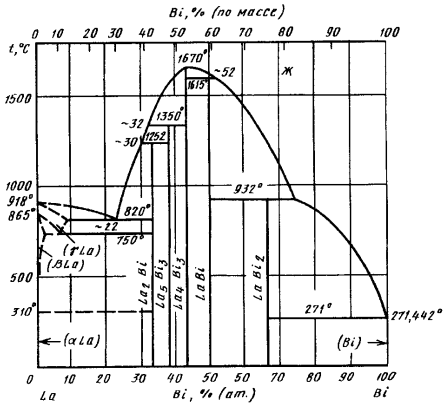


Рис. 378. Bi—La

Часть диаграммы состояния в интервале концентраций 90—100 % (ат.) La не была определена в связи с трудностью приготовления образцов.

Однако рентгеновским анализом было установлено сосуществование (βLa) и (γLa) с La_2Bi [1]. Растворимость La в жидком Bi в интервале температур 270—670 °С описывается уравнением [2]

$$\lg(x \cdot 10^{-4}) = 6{,}75 - 2330/T,$$

где x — La, % (по массе).

Растворимость La в Bi, определенная в работе [3], составляет 0,02 и 1,2 % La (ат.) при температурах 300 и 600 °С, соответственно. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 263.

Таблица 263. **Кристаллическая структура соединений системы Bi—La**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
La_2Bi	La_2Sb	*tI*12, *I*4/*mmm*	0,4674 0,46737	— —	1,8390 1,83952	[1] [4]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
La_5Bi_3	Mn_5Si_3	$hP16$, $P6/mcm$	0,9614	—	0,6694	[1]
			0,96585	—	0,66970	[5]
LaBi	NaCl	$cF8$, $Fm\bar{3}m$	0,6577	—	—	[1]
La_4Bi_3	Th_3P_4	$cI28$, $I43d$	0,9774	—	—	[1]
			0,97868	—	—	[6]
LaBi 2*	—	—, $P1$ или $P\bar{1}$	0,65748	1,31398	1,19762	[4]
LaBi 2**	—	—	0,4737	1,751	0,4564	[1]

*Триклинная α = 91,724°; β = 102,63°; γ = 91,998°.
**Ромбическая сингония.

Литература

1. Nomura K., Hayakawa H., Oho S. // J. Less-Common Met. 1977. V. 52. N 2. P. 259—269.
2. Schweitzer D.G., Weeks J.R. // Trans. ASM. 1961. V. 54. P. 185—200.
3. Кобер В.И., Лебедев В.А., Ничков И.Ф., Распопин С.П. // Журнал физической химии. 1968. Т. 42. С. 360.
4. Yoshihara K., Taylor J.B., Calvert L.D., Despault J.G. // J. Less-Common Met. 1975. V. 41. N 2. P. 329—337.
5. Hohnke D., Parthe E. // Acta Crystallogr. 1966. V. 21. P. 435.
6. Hohnke D., Parthe E. // J. Less-Common Met. 1969. V. 17. P. 291.

Н.Р. Бочвар

Bi—Li. ВИСМУТ—ЛИТИЙ

Диаграмма состояния Bi—Li (рис. 379) построена на основании результатов ДТА, рентгеновского анализа, измерения теплопроводности, электропроводности и электродвижущей силы сплавов [1—2]. Сплавы Bi с Li получали из компонентов в железных тиглях в инертной среде [1].

В системе существуют соединения Li_3Bi и LiBi. Соединение Li_3Bi плавится конгруэнтно при 1145 °С; соединение LiBi образуется при 415 °С по перитектической реакции Ж + Li_3Bi ⇌ LiBi. Оба соединения имеют очень узкий интервал гомогенности. Соединение LiBi существует в двух модификациях; температура полиморфного пре-

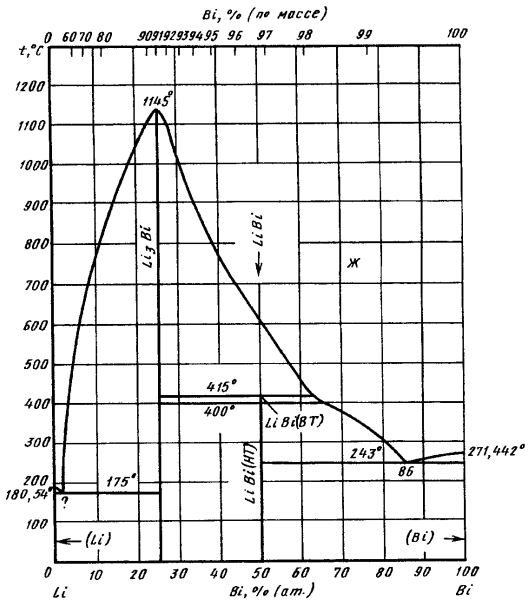


Рис. 379. Bi—Li

вращения 400 °С. Взаимная растворимость Bi и Li практически отсутствует. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 264.

Таблица 264. Кристаллическая структура соединений системы Bi—Li [3]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	c
Li_3Bi	BiF_3	$cF16$, $Fm\bar{3}m$	0,6722	—
LiBi(HT)	CuAu	$tP2$, $P4/mmm$	0,3368	0,4256

Литература

1. Grube G., Vosskuhler H., Schlecht H. // Z. Elektrochemie. 1934. Bd. 40. S. 270—274.
2. Foster M.S., Wood S.E., Croothamel C.E. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 1428—1431.
3. Zintl E., Brauer G. // Z. physik. Chemie. 1933. Bd. 20. S. 245—271.

Л.Л. Зусман

Bi—Lu. ВИСМУТ—ЛЮТЕЦИЙ

Диаграмма состояния Bi—Lu не построена. Исследована структура отдельных сплавов. Для получения сплавов использовали Bi чистотой 99,999 % и Lu чистотой 99,9 % (по массе). Сплавы готовили в графитовых тиглях в инертной атмосфере, приводили в равновесное состояние в течение 18 ч и измеряли температуру ликвидуса многократной записью кривых нагрева и охлаждения. Линия ликвидуса в системе Bi—Lu описывается уравнением $\lg x \cdot 10^{-4} = 6{,}348 - 2860/T$, где x — Lu, % (ат.). Растворимость Lu в Bi при 441 °C составляет 0,0267 % (ат.) [1]. В системе Bi—Lu известен один интерметаллид LuBi со структурой типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр.гр. $Fm\bar{3}m$), $a = 0{,}6165$ нм [V-C].

Литература

1. Weeks R.J. // Trans. ASM. 1965. V. 58. N 1. P. 302—322.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Mg. ВИСМУТ—МАГНИЙ

Диаграмма состояния Bi—Mg (рис. 380) построена в работе [1] на основании результатов ДТА, микроструктурного и рентгеновского анализов [X, 2] с учетом данных термодинамических расчетов [3]. Для получения сплавов использовали Bi чистотой 99,9 %, Mg чистотой 99,93 % [X] и Bi чистотой 99,95 %, Mg чистотой 99,7—99,8 % (по массе) [2].

Металлы неограниченно растворимы в жидком состоянии. При кристаллизации в системе конгруэнтно образуется соединение Mg_3Bi_2 при температуре 821 °C [2] или 823 °C [X]. Соединение Mg_3Bi_2 претерпевает полиморфное превращение при температуре 703 [2] или 700 °C [X]. Область гомогенности Mg_3Bi_2 ~2 % (ат.) [X]. В системе наблюдаются два превращения эвтектического типа: Ж ⇄ (Mg) + Mg_3Bi_2 при температуре 553 °C [2] (551 °C [X]) и содержании 14,3 % (ат.) Bi (58,9 % (по массе) Bi); Ж ⇄ Mg_3Bi_2 + (Bi) при температуре 260 °C и содержании 95,7 % (ат.) Bi (99,5 % (по массе) Bi), а также превращение кататектического типа при температуре

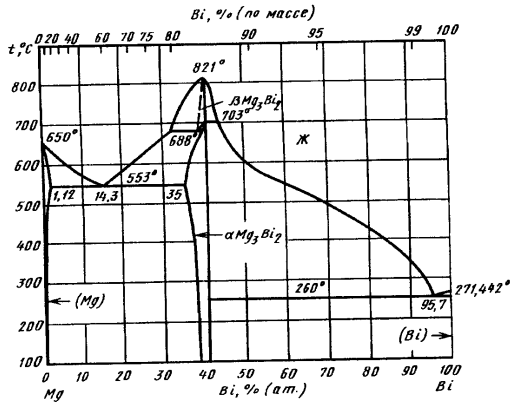


Рис. 380. Bi—Mg

688 °C [X, 2]. Растворимость Mg в Bi незначительна [X], однако в работе [1] она предполагается равной ~8 % (ат.). Растворимость Bi в Mg составляет [X]:

Температура, °C	200	300	400	450	500	525	550
Растворимость Bi:							
% (ат.)	0,01	0,04	0,18	0,33	0,56	0,75	1,12
% (по массе)	0,09	0,34	1,5	2,8	4,6	6,1	8,85

Структура высокотемпературной модификации βMg_3Bi_2 не установлена. Соединение αMg_3Bi_2 имеет структуру типа La_2O_3, пр.гр. $P\bar{3}m1$, $a = 0{,}4671$ нм, $c = 0{,}7403$ нм [X]. Термодинамические свойства соединения Mg_3Bi_2 определены в работах [4—5].

Литература

1. Naeb-Hashemi A.A., Clark J.B. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. N 6. P. 528—532.
2. Wobst M. // Z. physik. Chemie. 1962. Bd. 219. N 3—4. S. 239—265.
3. Egan J.J. // J. Nucl. Mater. 1974. V. 51. N 1. P. 30—35.
4. Kubaschewski O., Walter A. // Z. Elektrochemie. 1939. Bd. 45. N 9. S. 732—985.
5. Moser Z., Krohn C. // Metall. Trans. 1974. V. 5. N 5. P. 979—985.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Mn. ВИСМУТ—МАРГАНЕЦ

Система Bi—Mn (рис. 381) исследована методами ДТА, микроскопического, химического спектрофотометрического и микрорентгеноспектрального анализов в сочетании с растровой электронной микроскопией, а также методом дифференциальной сканирующей калометрии в атмосфере аргона [X, Э, Ш, 1]. Для получения сплавов использованы Bi чистотой 99,999 % (по массе) и Mn чистотой 99,9 % (по массе). Сплавы готовили нагревом компонентов в тиглях из кварца высокой чистоты в индукционной печи в вакууме при температуре, превышающей 446 °С, с перемешиванием расплава в течение 8 ч [1].

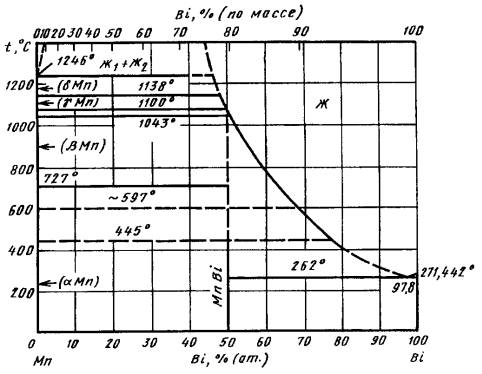


Рис. 381. Bi—Mn

Соединение MnBi образуется по твердофазной реакции при температуре 445 °С. Эвтектика (Bi) + MnBi содержит 2,69±0,08 % (ат.) Mn и кристаллизуется при температуре 265,1 °С. Максимальная растворимость Mn в Bi при эвтектической температуре составляет 0,42±0,08 % (ат.) [1].

Соединение MnBi существует в двух модификациях. Кроме стабильного соединения MnBi в системе обнаружено несколько метастабильных фаз. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 265 [V-C].

Таблица 265. Кристаллическая структура соединений системы Bi—Mn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Стабильные фазы					
MnBi(HT)	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,4290	—	0,6126
MnBi(BT)	MnBi	—, $P2_12_12$	0,4334—0,428	0,7505—0,741	0,5959—0,584
Метастабильные фазы					
MnBi	—	*o*...,	1,1941	0,8861	0,7520
MnBi	—	*h*...,	1,997	—	0,449
Mn_2Bi_3	—	*o*...,	0,4317	0,5256	0,6321
$MnBi_2$	—	*t*...,	0,5845	—	0,5361

Литература

1. Pirich R.G., Busch G., Poit W., Larson D.J. // Metall. Trans. A. 1980. V. 11. N 1. P. 193—194.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Mo. ВИСМУТ—МОЛИБДЕН

Диаграмма состояния не разработана. Растворимость Mo в Bi составляет ~0,03 % (ат.) при 1010 °С, 0,003 % (ат.) при 700 °С или < 0,001 % (ат.) при 800 °С [Э]. По данным работы [Э] при температуре вплоть до 1030 °С растворимость Mo в жидком Bi ниже предела аналитического определения ~0,0001 % (по массе) Mo. По данным работы [1] взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии обнаружена не была: по-видимому, она контролируется количеством дефектов. Растворимость Mo в Bi была рассчитана на основании термодинамических данных [2]:

$$\lg x = 2{,}4 - 22300T^{-1} \pm 1\,(544{,}5 - 1837K),$$

где x — Mo, % (ат.).

Литература

1. Jensen P., Kjekshus A., Skansen T. // Acta Chem. Scand. 1966. V. 20. N 2. P. 403—416.
2. Brewer L., Lamoreaux R.H. // Atomic Energy Review. Special Issue N 7. Molybdenum: Physico chemical properties of its compounds and alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency. 1980. P. 195—356.

К.Б. Поварова

Bi—N. ВИСМУТ—АЗОТ

Диаграмма состояния Bi—N не изучена.

В сплавах системы Bi—N отсутствуют какие-либо промежуточные фазы. Практически до точки кипения (~800 °С) растворимость N в Bi крайне мала [X]. Имеются сообщения о получении нитрида BiN [Ш].

Г.К. Алексеенко

Bi—Na. ВИСМУТ—НАТРИЙ

Диаграмма состояния Bi—Na (рис. 382) построена на основании результатов термического анализа [1]. Сплавы Na с Bi (Bi чистотой 99,999 % (по массе)) получали в инертной среде в железных тиглях.

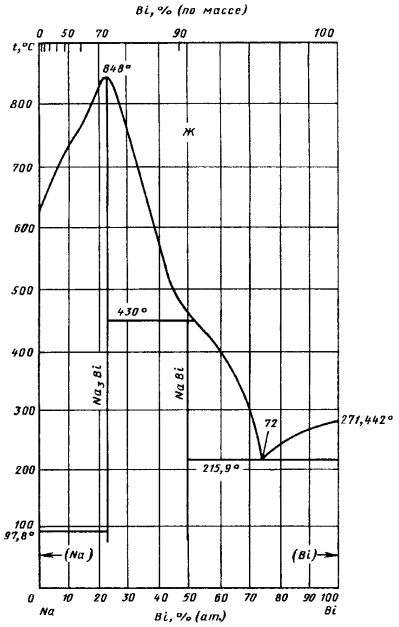


Рис. 382. Bi—Na

Соединение Na_3Bi плавится конгруэнтно при 848 °С; соединение NaBi образуется по перитектической реакции Ж + Na_3Bi ⇌ NaBi при температуре 430 °С. Эвтектика Ж ⇌ NaBi + (Bi) кристаллизуется при температуре 215,9 °С и содержит 72 % Bi (ат.). Растворимость Bi в жидком Na приведена ниже:

Температура, °С	650	715	792
Содержание Bi, % (ат.)	5	10	20

Кристаллическая структура промежуточных фаз по данным работы [X] приведена в табл. 266.

Таблица 266. Кристаллическая структура соединений системы Bi—Na

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
Na_3Bi	Na_3As	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,5459	0,9674
NaBi	CuAu	*tP*2, *P*4/*mmm*	0,347	0,481

Литература

1. Johnson C.E., Fischer A.K. // J. Less-Common Met. 1970. V. 20. N 4. P. 339–344.

Л.Л. Зусман

Bi—Nb. ВИСМУТ—НИОБИЙ

В работах [Ш, Э, 1] предполагается, что система Bi—Nb монотектического типа [Э, Ш, 1]. Для определения растворимости Nb в жидком Bi и построения кривой ликвидус использовали Bi чистотой 99,999 % и Nb чистотой 99,9 % с 0,07 % Ta. Сплавы готовили в инертной атмосфере в графитовых или из плавленного SiO_2 тиглях. Расплав Bi с Nb при соответствующей температуре выдерживали ~18 ч для достижения равновесия. Затем записывали кривые нагрева и охлаждения.

На рис. 383 приведены значения экспериментально полученных температур ликвидус в интервале температур 400—838 °С. Кривая ликвидус от 400 до 650 °С описывается уравнением

$$\lg x = 4{,}12 - 2158/T,$$

где x — Nb, % (по массе).

Уменьшение наклона кривой при температуре выше 650 °С позволяет предположить возможность перитектической реакции при 650 °С [1].

Растворимость Nb в жидком Bi, рассчитанная по уравнению $\lg x = 0{,}47 - 2160/T$, составляет 0,0028 % (ат.) при температуре 441 °С

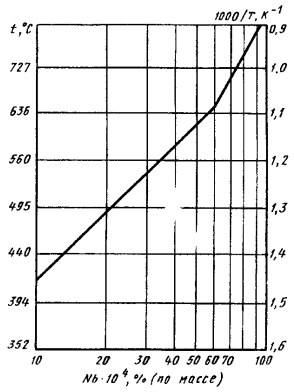


Рис. 383. Кривая растворимости Nb в жидком Bi

и 0,006 % (ат.) — при температуре 523 °С. Более высокие значения растворимости Nb в расплаве Bi получены в работе [Э]:

Температура, °С	500	750	1000	1100	1200
Растворимость Nb, % (ат)	0,015	0,041	0,077	0,102	0,160

Это может быть связано с разницей в условиях эксперимента.

Растворимость Nb в расплаве Bi зависит от содержания O [Э], коэффициент растворимости после выдержки в течение 100 ч расплава в интервале температур 482—1010 °С составляет $6{,}9 \cdot 10^{-5}$ % (ат.)/°С [Ш].

По кривой ликвидус определены термодинамические параметры разбавленного жидкого раствора на основе Bi [1]: ΔH = = 41,3 кДж/моль и $\Delta S_f + \Delta S' = -29{,}3$ кДж/моль, где ΔH — теплота плавления, ΔS_f — парциальная молярная энтропия плавления, $\Delta S'$ — энтропия растворения.

Спектральным анализом двухслойного металлического образца, полученного методом восстановления Nb_2O_5 с помощью алюминия, содержащего висмут, не установлено наличие взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии.

Интерметаллические соединения не образуются [1]. При высоких давлениях существует фаза $BiNb_3$ [Ш], неустойчивая при обычном давлении и низких температурах. С ростом температуры растет давление, при котором образуется эта фаза: при температуре 1000 °С

давление равно 3,2 ГПа, при 1500 °С — 4,0 ГПа. Метастабильная фаза имеет кубическую решетку типа Cr_3Si (символ Пирсона $cP8$, пр.гр. $Pm\bar{3}n$), a = 0,5320 нм. Отжиг при давлении ниже предельного приводит к переходу в ОЦК решетку, a = 0,3327 нм.

Литература

1. Weeks J.R. // Trans. ASM. 1965. V. 58. N 3. P. 302—322.

Е.Н. Шефтель

Bi—Nd. ВИСМУТ—НЕОДИМ

Диаграмма состояния Bi—Nd (рис. 384) построена по результатам ДТА, микроструктурного, рентгеновского фазового и структурного анализов [1]. Сплавы получали в дуговой печи в атмосфере Ar из Bi

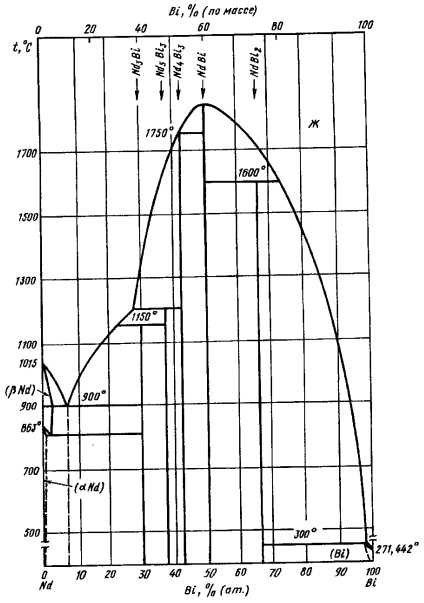


Рис. 384. Bi—Nd

чистотой 99,999 % и Nd чистотой 99,34 % (по массе). В системе Bi—Nd обнаружено шесть промежуточных фаз [V-C]. По данным работы [1] при построении диаграммы состояния установлено только пять соединений, из которых соединение BiNd плавится конгруэнтно при температуре 1800 °С, а остальные соединения образуются по перитектическим реакциям:

$Bi_2Nd \rightleftharpoons$ Ж + BiNd при 1600 °С;
$Bi_3Nd_4 \rightleftharpoons$ Ж + BiNd при 1750 °С;
$Bi_3Nd_5 \rightleftharpoons$ Ж + Bi_3Nd при 1200 °С;
$BiNd_3 \rightleftharpoons$ Ж + Bi_3Nd_5 при 1150 °С.

Твердый раствор на основе Bi образуется по перитектической реакции (Bi) $\rightleftharpoons$ Ж + Bi_2Nd при температуре 300 °С. Bi снижает температуру полиморфного превращения Nd до 820 °С. Эвтектическое взаимодействие Ж $\rightleftharpoons$ (βNd) + $BiNd_3$ протекает при температуре 900 °С и содержании ~8,8 % (ат.) Bi.

Кристаллическая структура всех известных интерметаллических фаз системы Bi—Nd приведена в табл. 267.

Таблица 267. **Кристаллическая структура соединений системы Bi—Nd**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Bi_2Nd*	—	—	0,64682	1,29796	1,18576
BiNd	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,64222	—	—
Bi_3Nd_4	Th_3P_4	*cI*28, *I*43*d*	0,9553	—	—
$BiNd_5$	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,9374	—	0,6535
$BiNd_2$	La_2Sb	*tI*12, *I*4/*mmm*	0,45619	—	1,78698

*α = 90°; β = 104,08°; γ = 92,36°.

Литература

1. Кобзенко Г.Ф., Черногоренко И.Б., Федоренко В.П. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. № 8. С. 1438—1440.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Ni. ВИСМУТ—НИКЕЛЬ

Диаграмма состояния Bi—Ni (рис. 385) построена на основании результатов ДТА, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов [X, 1]. В системе установлено образование двух промежуточных фаз BiNi (78,08 % (по массе) Bi) и Bi_3Ni (91,44 % (по массе) Bi), образующихся по перитектическим реакциям при температурах 654 и 469 °С. Отмечается, что область гомогенности соединения BiNi находится в интервале концентрации ~45—49 % (ат.) Bi и с понижением температуры незначительно расширяется [X].

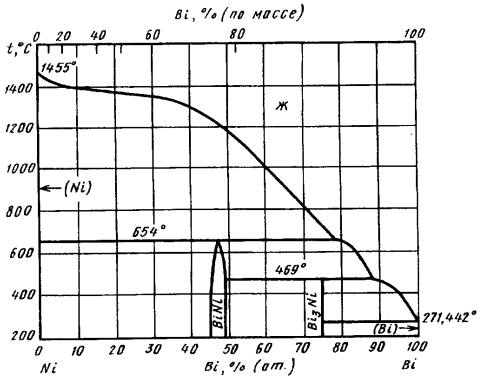


Рис. 385. Bi—Ni

Компоненты Bi и Ni практически нерастворимы друг в друге в твердом состоянии. Со стороны Bi в системе наблюдается вырожденная эвтектика при температуре ~271 °С [X]. Рассчитанное значение температуры эвтектики Ж $\rightleftharpoons$ Bi_3Ni + (Bi) составляет 270,1 °С [1].

В работе [4] приведен вариант диаграммы Bi—Ni. Сплавы готовили из Bi чистотой 99,999 % и Ni чистотой 99,998 % (по массе). Исследования проведены методами ДТА, металлографического, микрорентгеноспектрального и рентгеновского анализов. По данным работы [4] соединение BiNi имеет узкую область гомогенности с избытком Bi (51∓0,3 % (ат.) Bi). Температуры перитектических реакций образования соединений BiNi и Bi_3Ni составляют 646∓0,2 и 467∓0,2 °С, соответственно, эвтектическая температура реакции Bi_3Ni + (Bi) равна 271∓1 °С.

Кристаллическая структура всех известных интерметаллических фаз в системе NiBi приведена в табл. 268.

Таблица 268. **Кристаллическая структура соединений системы Bi—Ni**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
BiNi*	—	—	0,8875	0,4112	1,1477	[2]
BiNi	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,4078—0,4069	—	0,536	[X]
			0,4055—0,4072	—	0,5355—0,5353	[4]
Bi_3Ni*	—	—	1,144	0,901	0,41	[3]

*Ромбическая сингония.

Литература

1. Nash P. Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 4. P. 345—347.
2. Глаголева В.П., Жданов Г.С. Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1954. Т. 26. С. 337—344.
3. Жданов Г.С., Глаголева В.П., Журавлев Н.Н. и др. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1953. Т. 25. С. 115—122.
4. Feschotte P., Rosset J.-M. // J. Less-Common. Met. 1988. V. 143. N 1. P. 31—37.

В.П. Полякова

Bi—O. ВИСМУТ—КИСЛОРОД

Диаграмма состояния Bi—O не построена. Известно о существовании соединений Bi_2O_3, Bi_8O_{11}, BiO. Растворимость O в жидком Bi приведена ниже [X]:

Температура, °C	400	500	600	700
Растворимость O:				
%, (ат.)	0,0044	0,016	0,038	0,20
%, (по массе)	0,00034	0,0012	0,0029	0,016

Соединение Bi_2O_3 плавится при температуре 824 (825) °C. Соединение Bi_2O_3 существует в четырех полиморфных модификациях: стабильные α и δ, метастабильные β и γ. Полиморфное превращение α ⇄ δ происходит при 717 или 730 °C [Ш]; 720—723 °C [1]. В работе [9] сообщается о существовании в системе двух фаз неопределенного состава с кубической структурой с параметром решетки a = 0,565 нм и a = 0,702 нм, соответственно, а также фазы с гексагональной структурой с a = 0,404 нм и a = 0,675 нм. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 269.

Таблица 269. **Кристаллическая структура соединений системы Bi—O**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
αBi_2O_3* (HT)	αBi_2O_3	—, $P2_1/c$	0,58486	0,81661	0,75097	[2]
			0,58496	0,81648	0,75101	[3]
δBi_2O_3	δBi_2O_3	—,	0,56594	—	—	[3]
(BT)		$Fm\bar{3}m$	0,5525	—	—	[1]
	δBi_2O_3	—, $Pn\bar{3}m$	0,5525	—	—	[4]
(метастаб.)	δBi_2O_3	—, $Fm\bar{3}m$	0,5478	—	—	[5]
βBi_2O_3	βBi_2O_3	—,	0,77425	—	0,5613	[3]
		$P42_1c$	0,77425	—	0,55313	[1]
		—, $P\bar{4}b2$	0,7743	—	0,563	[6]
γBi_2O_3	γBi_2O_3	—,	1,025	—	—	[3]
		*I*23	1,0245	—	—	[1]
Bi_8O_{11}	Bi_8O_{11}	—, *I*4/*mmm*	0,385	—	1,225	[7]
BiO	BiO	—, *I*4/*mmm*	0,385	—	3,510	[8]

*β = 113,0° [2], β = 112,98° [3].

Литература

1. Tsubaki M., Koto K. // Mater. Res. Bull. 1984. V. 19. N 12. P. 1613—1620.
2. Malmros G. // Acta Chem. Scand. 1970. V. 24. N 2. P. 384—396.
3. Harwig H.A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1978. Bd. 444. N 7. S. 151—166.
4. Завьялова А.А., Имамов Р.М. // Кристаллография. 1969. Т. 14. № 2. С. 331—334.
5. Battle R.D., Catlow C.R., Drennan J. et al. // J. Physics C (Solid State Physics) 1983. V. 16. N 17. P. L 561—L 566.
6. Gattow G., Schutze D. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1964. Bd. 328. N 1. S. 44—68.
7. Завьялова А.А., Имамов Р.М., Пинскер З.Г. // Кристаллография. 1964. Т. 9. № 6. С. 857—863.
8. Завьялова А.А., Имамов Р.М. // Кристаллография. 1968. Т. 13. № 1. С. 49—52.

Ю.Б. Кузьма

Bi—Os. ВИСМУТ—ОСМИЙ

Диаграмма состояния Bi—Os не изучена. В ряде работ определена растворимость Os в Bi [Э, Ш]. Исследование выполнено методами рентгеновского и металлографического анализов. Установлено, что значения растворимости Os в жидком Bi при температурах 754 и 803 °C меньше ошибки измерения используемых методов анализа ($7{,}7\cdot 10^{-4}$ % (ат.)).

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—P. ВИСМУТ—ФОСФОР

Диаграмма состояния Bi—P не изучена. Растворимость P в твердом Bi не превышает 0,7 % (ат.) [X].

Ю.Б. Кузьма

Bi—Pa. ВИСМУТ—ПРОТАКТИНИЙ

Данных по фазовым равновесиям в системе Bi—Pa нет. В работах [1—2] приведены расчетные значения энергии растворения Pa в жидком Bi.

Литература

1. **Ferris L.V.** // Nucl. Chem. Lett. 1971. N 7. P. 791.
2. **Chiotti P., Akhachinskij V.V., Ansara I., Rand M.H.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 2. N 4. P. 484—485.

В.П. Полякова

Bi—Pb. ВИСМУТ—СВИНЕЦ

Диаграмма состояния Bi—Pb (рис. 386) построена на основании результатов ДТА, микроструктурного, рентгеновского фазового и структурного анализов, измерения электросопротивления и термо-ЭДС [1, 2]. Сплавы синтезировали путем расплавления в кварцевых или стеклянных ампулах в вакууме, затем расплав резко охлаждали

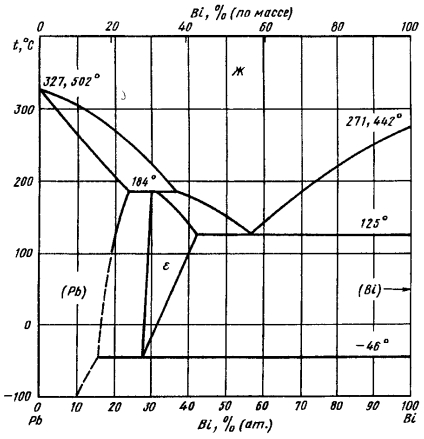


Рис. 386. Bi—Pb

в холодной воде с целью избежания ликвации. Для получения сплавов использовали Bi чистотой 99,95 % (по массе) и Pb чистотой 99,999 % (по массе).

Растворимость Bi в Pb зависит от температуры. Максимальное значение ~24 % (ат.) Bi при температуре перитектики 184 °C, ~15 % при температуре 50 °C.

Фаза ε образуется по перитектической реакции Ж + Pb ⇌ ε при температуре 184 °C и эвтектоидно распадается на (Bi) + (Pb) при температуре —46 °C. Между ε-фазой и (Bi) кристаллизуется эвтектика при температуре 125 °C и содержании ~56 % (ат.) Bi.

В работе [3] изучено изменение фазового состава сплавов Bi—Pb в конденсированных пленках. При толщине пленок > 100 нм не наблюдается отличий от известной диаграммы состояния. При толщине 100 нм обнаружен фазовый размерный эффект, проявляющийся в понижении эвтектической и перитектической температур.

Ниже приведены сведения о составах и структуре промежуточных фаз, обнаруженных в системе Bi—Pb при повышенных давлениях (табл. 270) (V-C).

Таблица 270. **Кристаллическая структура соединений системы Bi—Pb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
BiPb*	—	—	0,9931	—	1,499
Bi_5Pb_3	αLa	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,345	—	1,130
Bi_7Pb_3**	—	—	0,560	0,574	0,600
Bi_7Pb**	—	—	0,635	0,616	0,313

*Тетрагональная сингония.
**Ромбическая сингония.

Литература

1. **Predel B., Schwermann W.** // Z. Metallkunde. 1967. Bd. 58. N 8. S. 553—557.
2. **Понятовский Е.Г., Дегтярева В.Ф.** // Физика и технология высоких давлений. 1981. № 6. С. 3—24.
4. **Гладких Н.Т., Чижик С.П., Ларин В.И.** и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1987. № 1. С. 176—184.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Pd. ВИСМУТ—ПАЛЛАДИЙ

Диаграмма состояния Bi—Pd (рис. 387) построена на основании результатов ДТА, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов [Э, 1]. В работе [1] для приготовления сплавов использовали Bi и Pd чистотой 99,9 % (по массе). Сплавы синтезировали в кварцевых ампулах, заполненных аргоном, нагревом шихты до 1100 °С в течение 12 ч, затем до 1400 °С 5 мин с последующей закалкой в воде. Сплавы, близкие по составу к Pd_5Bi_2, гомогенизировали при температуре 590 °С 70 ч; сплавы, содержащие < 25 % (ат.) Bi, — при температуре 900 °С с последующей закалкой в воде [1].

Растворимость Pd в твердом Bi составляет не более 0,1 % (ат.); Bi хорошо растворим в твердом Pd (18—20 % (ат.)).

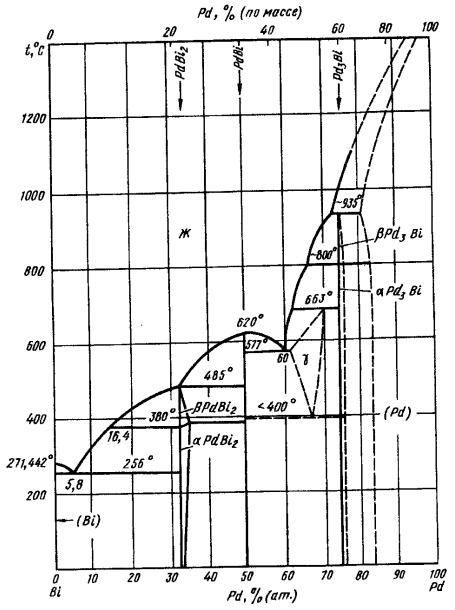


Рис. 387. Bi—Pd

В системе установлено существование четырех промежуточных фаз: $PdBi_2$, PdBi, γ, Pd_3Bi. Соединения $Pd_{31}Bi_{12}$ и Pd_5Bi_2, по-видимому, являются двумя модификациями одного и того же соединения γ-фазы. Фаза эквиатомного состава PdBi образуется конгруэнтно при температуре 620 °С и существует в узком интервале концентраций. Имеющиеся в литературе данные о двух различных структурах соединения PdBi могут свидетельствовать о необнаруженном политиморфизме этой фазы. Остальные соединения образуются по перитектическим реакциям:

Ж + (Pd) ⇄ Pd_3Bi при 935 °С;
Ж + Pd_3Bi ⇄ γ при 663 °С;
Ж + PdBi ⇄ PdBi при 485 °С.

Соединения Pd_3Bi и $PdBi_2$ претерпевают полиморфные превращения при температурах ~800 и 380 °С, соответственно. Область гомогенности Pd_3Bi ~1 % (ат.); $PdBi_2$ ~2 % (ат.). Фаза γ существует в узком температурном интервале и распадается при температуре ~400 °С на PdBi + Pd_3Bi. Область гомогенности фазы γ достигает 10 % (ат.). Кристаллическая структура соединений по данным работ [1, V-C] приведена в табл. 271.

Таблица 271. **Кристаллическая структура соединений системы Bi—Pd**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Pd_3Bi	Pd_3Bi	—, *Pmma*	0,9393	0,5752	0,4954
$Pd_{31}Bi_{12}$	$Pd_{31}Sb_{12}$	—, *R*3	0,7809	—	4,2597
Pd_5Bi_2*	Pd_5Bi_2	—, *C*2/*m*	1,4430	0,5780	0,6752
PdBi	PdBi	—, $Cmc2_1$	0,8707	0,7203	1,0662
PdBi**	PdBi	—, $P2_1$	0,7200	1,0660	0,8708

* β = 119,04°.
** β = 89,7°.

Литература

1. Sarah N., Schubert K. // J. Less-Common Met. 1979. V. 63. N 2. P. 75—82.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Po. ВИСМУТ—ПОЛОНИЙ

Диаграмма состояния Bi—Po не построена. Пары Po (давление P_{Po} > 0,1 МПа) не реагируют с Bi при комнатной температуре в течение 3 ч [X].

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Pr. ВИСМУТ—ПРАЗЕОДИМ

Диаграмма состояния Bi—Pr (рис. 388) построена в интервале концентраций 0—7 % (ат.) Bi на основании результатов ДТА, микро- и рентгеноструктурного анализов [1]. Сплавы синтезировали в танталовых тиглях в атмосфере He и выдерживали в течение 1 ч при температурах, превышающих на 200—250 °С температуру начала плавления сплавов. Для получения сплавов использовали Bi чистотой 99,999 % (по массе) и Pr чистотой 99,5 % (по массе).

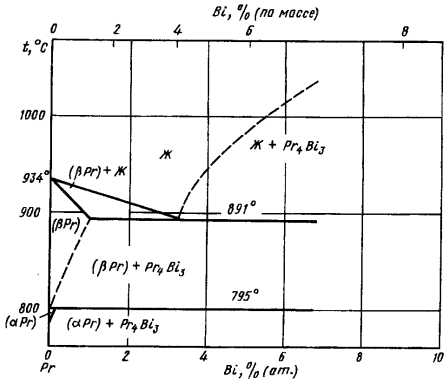


Рис. 388. Bi—Pr

Эвтектика (βPr) + Pr_4Bi_3 кристаллизуется при температуре 891 °С и содержании 3,2 % (ат.) Bi. При температуре ~795 °С наблюдается эвтектоидная реакция (βPr) ⇌ (αPr) + Pr_4Bi_3. Результаты расчета температур плавления сплавов, содержащих до 4 % (ат.) Bi, хорошо совпадают с экспериментальными данными [2].

Максимальная растворимость Bi в βPr составляет 0,8 % (ат.) Bi при температуре эвтектики. Растворимость Bi в αPr практически отсутствует.

Известно о существовании в системе Bi—Pr пяти промежуточных фаз [V-C].

Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 272 [V-C].

Таблица 272. Кристаллическая структура соединений системы Bi—Pr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$PrBi_2^*$	$CeBi_2$	—, *P*1	0,65096	1,30172	1,182018
PrBi	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,64631	—	—
Pr_4Bi_3	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,9611	—	—
Pr_5Bi_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mmc$	0,94494	—	0,65553
Pr_2Bi	La_2Sb	*tI*12, *I*4/*mmm*	0,45872	—	1,80107

* α = 91,48°; β = 102,92°; γ = 92,31°.

Литература

1. Griffin R.B., Gschneidner Jr.,K.A. // Metall. Trans. 1971. V. 2. N 9. P. 2517—2524.
2. Gschneidner Jr.,K.A., Griffin R.B. // Metall. Trans. 1971. V. 2. N 9. P. 2525—2531.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Pt. ВИСМУТ—ПЛАТИНА

Диаграмма состояния Bi—Pt изучена в работах [1—4]. Результаты работ очень хорошо согласуются между собой. При исследовании использовали металлы чистотой 99,8 % (по массе) и выше.

Обобщенная диаграмма состояния Bi—Pt (рис. 389) отличается от ранее опубликованного в работе [5] варианта наличием еще одного соединения примерного состава Pt_2Bi_3. Ранее было известно о существовании в системе фаз PtBi и $PtBi_2$.

Соединение PtBi плавится конгруэнтно при 780 °С; соединения Pt_2Bi_3 и $PtBi_2$ образуются по перитектическим реакциям:

$$Ж + PtBi \rightleftharpoons Pt_2Bi_3 \text{ при } 685\ ^\circ C;$$

$$Ж + Pt_2Bi_3 \rightleftharpoons PtBi_2 \text{ при } 660\ ^\circ C.$$

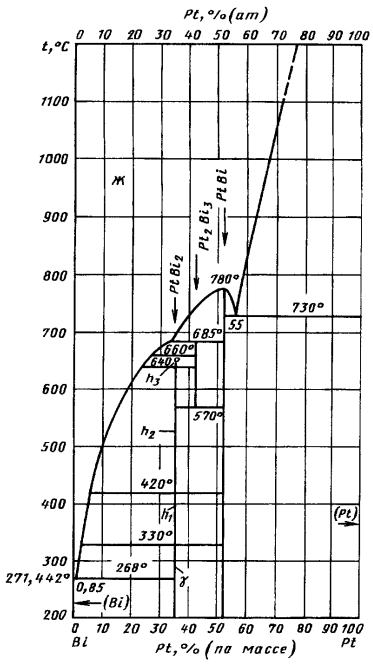


Рис. 389. Bi—Pt

Соединение Pt_2Bi_3 существует в узком интервале температур и распадается при температуре ~570 °С. Соединение $PtBi_2$ существует в четырех модификациях. Низкотемпературная фаза γ существует при температуре ниже 330 °С [5] или 290 °С [2]; фаза h_1 — до 420 °С; фаза h_2 — до 640 °С; фаза h_3 — до температуры перитектики 660 °С. Отмечено, что существование модификации h_1 подавляется небольшими примесями Pb.

Между (Pt) и PtBi установлено эвтектическое взаимодействие при температуре 730 °С и содержании 55 % Pt (по массе). Авторами работы [5] уточнено, что эвтектическая реакция Ж ⇄ (Bi) + $PtBi_2$

протекает при температуре 268 °С и содержании 0,85 % Pt (по массе) и выполнено построение участка кривой ликвидус в области от 0 до 5 % Pt с помощью термического анализа и прямого измерения растворимости Pt в Bi; оба метода дали идентичный результат:

$$\lg x = 2{,}987 - 1654/T,$$

где x — Pt % (ат.); T — температура, К.

Кристаллическая структура промежуточных фаз в системе Bi—Pt требует уточнения. Фаза PtBi имеет структуру типа NiAs (символ Пирсона $hP4$, $P6_3/mmc$), параметры решетки a = 0,4324 нм, c = = 0,5501 нм [1]. Низкотемпературная фаза $\gamma PtBi_2$ имеет структуру пирита FeS_2, возможно, искаженную [2], фаза h_1 обладает гексагональной решеткой, фаза h_2 — структурой собственного типа (пр. гр. $Pbca$), параметры решетки a = 0,6732(2) нм, b = 0,6794(2) нм, c = = 1,3346(2) нм [3]; фаза h_3 имеет сложную структуру. Для $PtBi_2$ указывается искаженная структура NiAs с удвоением параметра по оси "a" и искажением угла до 61,67° или структура NiAs с параметрами решетки a = 0,41(2) нм, c = 5,5(6) нм [2].

Для фазы PtBi имеются результаты исследования электронной структуры методом рентгеноэлектронной спектроскопии [6], а также расчет методом ППВ [7], сопоставленный с данными оптических измерений.

Литература

1. Журавлев Н.Н., Жданов Г.С., Смирнова Е.М. // Физика металлов и металловедение. 1962. Т. 13, № 4. С. 536—545.
2. Biswas T., Schubert K. // J. Less-Common Met. 1969. V. 19. N 3. P. 223—243.
3. Bhatt Y.C., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1980. Bd. 71. N 8. S. 550—553.
4. Bhatt Y.C., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1980. Bd. 71. N 8. S. 581—583.
5. Weeks J.R. // Trans. ASM. 1965. V. 58. P. 302—322.
6. Van Attekum P.M., Trooster J.M. // J. Phys. F: Met. Phys. 1979. V. 9. N 4. P. 2287—2300.
7. Wijers C., Ten Cato H. // Solid State Commun. 1982. V. 41. N 12. P. 971—976.

В.Н. Кузнецов

Bi—Pu. ВИСМУТ—ПЛУТОНИЙ

Система Bi—Pu изучалась неоднократно, однако диаграмма состояния системы (рис. 390) построена частично и весьма приблизительно на основании результатов термического и микроструктурного анализов [X, Э].

В системе установлено существование двух соединений: PuBi и $PuBi_2$. Реакция и температура образования PuBi не определены. Соединение $PuBi_2$ образуется по перитектической реакции при

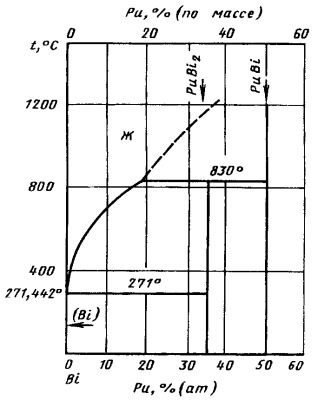


Рис. 390. Bi—Pu

температуре 830 °C. Кристаллическая структура соединения PuBi относится к типу NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$), a = = 0,6350 нм.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Rb. ВИСМУТ—РУБИДИЙ

Диаграмма состояния Bi—Rb (рис. 391) построена на основании результатов ДТА и рентгеновского анализа [1—2]. В системе идентифицированы четыре промежуточные фазы, из которых Rb_3Bi, $RbBi_2$ и Rb_3Bi_2 плавятся конгруэнтно при температурах 642 °C, 605 °C и несколько выше 455 °C, соответственно. Соединение Rb_5Bi_4 образуется по перитектической реакции Ж + Rb_3Bi_2 ⇄ Rb_5Bi_4 при температуре 400 °C [1]. Соединение Rb_3Bi существует в двух модификациях, температура полиморфного превращения 230 °C [2]. В системе установлено четыре эвтектических взаимодействия:

Ж ⇄ (Bi) + $RbBi_2$ при ~98,6 % Bi (ат.) и 268 °C [1] или при 93 % Bi (ат.) и 245 °C [3];

Ж ⇄ $RbBi_2$ + Rb_5Bi_4 при 50 % Bi (ат.) и 358 °C [1] или 355 °C [3];

Ж ⇄ Rb_3Bi_2 + Rb_3Bi при ~455 °C;

Ж ⇄ Rb_3Bi + (Rb) при ~38 °C [1].

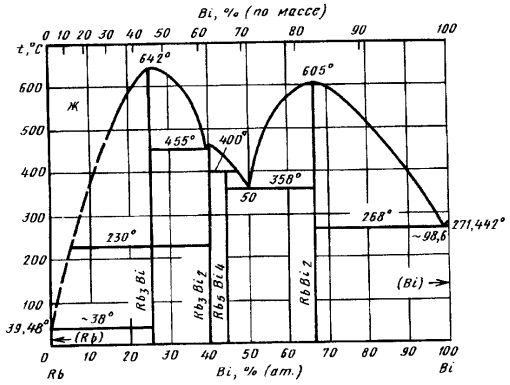


Рис. 391. Bi—Rb

Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 273.

Таблица 273. Кристаллическая структура соединений системы Bi—Rb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$RbBi_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,9609 0,960$_1$	— —	[3] [1]
Rb_3Bi(НТ)	Na_3As	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,649 0,642	1,149 1,146	[2] [1]
Rb_3Bi(ВТ)	Cu_3Au	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,898$_9$ 0,8494	— —	[4] [2]

Литература

1. Gnutzmann G., Klemm W. // Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 309. S. 181—188.
2. Чунтонов К.А., Яценко С.П., Кузнецов А.Н. и др. // Кристаллография. 1977. Т. 22. № 3. С. 641—642.
3. Журавлев Н.Н. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1958. Т. 34. С. 827—829.
4. Gnutzmann G., Klemm W. // Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 309. S. 210—255.

Л.Л. Зусман

Bi—Rh. ВИСМУТ—РОДИЙ

Диаграмма состояния системы Bi—Rh (рис. 392) построена на основании результатов термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов [1—2]. Система характеризуется богатой Bi эвтектикой и существованием трех промежуточных фаз, образующихся по перитектическим реакциям:

Ж + (Rh) ⇄ RhBi при 977 °C [1];

Ж + RhBi ⇄ $RhBi_2$ при 780 °C [1] или 775 °C [2];

Ж + $RhBi_2$ ⇄ $RhBi_4$ при 460 °C [1] или 456 °C [2].

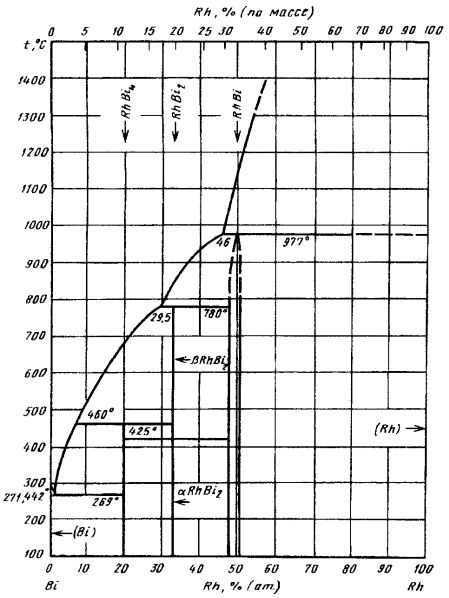


Рис. 392. Bi—Rh

Обнаруженные ранее соединения $RhBi_3$ и $\gamma RhBi_2$ метастабильны. Соединение RhBi имеет область гомогенности в интервале 48—50,6 % Rh (ат.). Область гомогенности соединения $RhBi_2$ выше 1 % (ат.).

Фаза $RhBi_2$ существует в двух модификациях, температура полиморфного превращения 425 [1] или 430 °C [2]. Данные по температурам ликвидус сплавов, приведенные в работах [1—2], хорошо согласуются между собой. Температура эвтектической реакции Ж ⇄ (Bi) + $RhBi_4$ составляет 269 °C [1]. Растворимость компонентов друг в друге незначительна. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 274.

Таблица 2 7 4. **Кристаллическая структура соединений системы Bi—Rh**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
Стабильные фазы						
RhBi	NiAs	*hP*4,	0,40953	—	0,56658	При концентрации 50,6 % Rh
		$P6_3/mmc$	0,40740	—	0,56722	При концентрации 48 % Rh [1]
$\alpha RhBi_2$ *1	—	—	0,59	0,68	0,72	[3]
	—	—	0,67	0,68	0,69	[4]
$\alpha RhBi_2$ *2	—	—	0,696	0,683	0,701	[5]
$\beta RhBi_2$ *3	—	—	0,759	0,401	0,553	[6]
$RhBi_4$ *4	—	—	1,49274 1,4928	— —	— —	[1] [Э]
Метастабильная фаза						
$\beta RhBi_3$	$NiBi_3$	—	0,9027	0,424	1,1522	[7]

*Ромбическая сингония [3] или моноклинная сингония, β = 117±2° [4].
*2Моноклинная сингония, β = 118,2°.
*3Ромбическая сингония.
*4Кубическая сингония.

Литература

1. Ross R.G., Hume-Rothery W.J. // J. Less-Common Met. 1962. V. 4. P. 454—459.
2. Кузьмин Р.Н., Журавлев Н.Н., Жданов Г.С. // Журнал неорганической химии. 1963. Т. 8. № 8. С. 1906—1914.
3. Жданов Г.С. // Труды института кристаллографии. Изд-во АН СССР. 1954. № 10. С. 99—116.
4. Жданов Г.С. // Журнал неорганической химии. 1958. Т. 3. С. 750—755.
5. Жданов Г.С., Кузьмин Р.Н. // Кристаллография. 1961. Т. 6. С. 872—881.
6. Журавлев Н.Н., Жданов Г.С. // Изв. АН СССР. Серия физическая. 1956. Т. 20. С. 708—713.
7. Кузьмин Р.Н., Жданов Г.С. // Кристаллография. 1960. Т. 5. С. 869—876.

В.П. Полякова

Bi—Ru. ВИСМУТ—РУТЕНИЙ

Сведения о сплавах системы Bi—Ru очень ограничены. Структурные исследования сплавов, содержащих 80—90 % Bi (по массе), проведенные методами микроструктурного и рентгеновского анализов, показали практически полную несмешиваемость Bi и Ru [1].

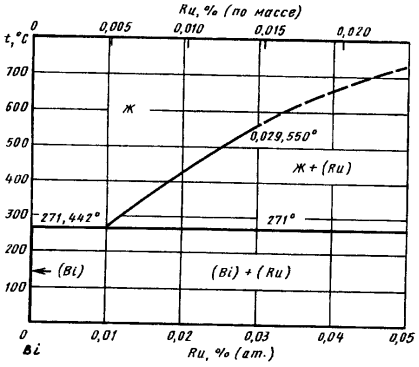


Рис. 393. Bi—Ru

Растворимость Ru в жидком Bi уменьшается от 0,029 % (ат.), 0,041 % (по массе) при температуре 550 °C до 0,01 % (ат.), 0,0051 % (по массе) при температуре 300 °C [2]. Достаточно достоверный участок диаграммы состояния Bi—Ru, прилегающий к Bi, приведен на рис. 393 [M].

Литература

1. Журавлев Н.Н., Кертс Л. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1957. Т. 32. С. 1313—1318.
2. Schweizer D.G., Weeks J.R. // Trans. ASM. 1961. V. 54. P. 185—200.

В.П. Полякова

Bi—S. ВИСМУТ—СЕРА

Диаграмма состояния Bi—S (рис. 394) построена по данным работы [Ш]. Соединение Bi_2S_3 плавится конгруэнтно при температуре 775 °C. При температуре 727 °C в системе протекает монотектическая реакция, причем одна из жидких фаз представляет собой практически чистую S. Монотектическая точка расположена при содержании 67 % (ат.) S. Растворимость S в Bi в твердом состоянии < 1 % (ат.). При температуре 1250 °C и давлении 40 ГПа получено соединение BiS_2 с неустановленной структурой [Ш]. Сульфид Bi_2S_3 (при-

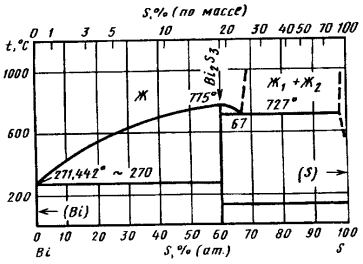


Рис. 394. Bi—S

родный минерал бисмутинит) имеет структуру типа Sb_2S_3 (символ Пирсона *oP*20, пр. гр. *Pnma*) с параметрами a = 1,115 нм, b = = 1,129 нм, c = 0,398 нм [X].

Ю.Б. Кузьма

Bi—Sb. ВИСМУТ—СУРЬМА

Диаграмма состояния Bi—Sb (рис. 395) представляет собой простую диаграмму с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге в твердом и жидком состояниях [X, Э, Ш]. Температурный

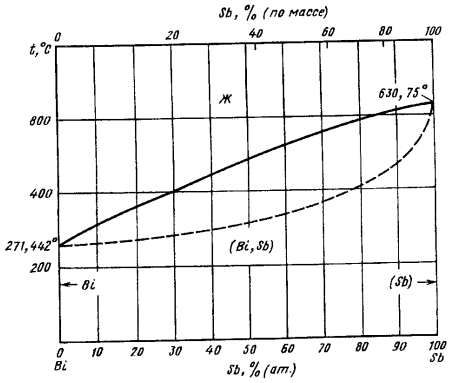


Рис. 395. Bi—Sb

интервал кристаллизации возрастает с увеличением концентрации Sb и достигает максимума при эквиатомном содержании компонентов. Простой тип взаимодействия компонентов в этой системе делает ее привлекательной для термодинамических расчетов [1—2]. Сплав эквиатомного состава имеет структуру типа As с параметрами примитивной ромбоэдрической элементарной ячейки a = 0,4601 нм, α = = 57,15° [V-C].

Литература

1. Гладких Н.Т., Чижик С.П. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1987. № 1. С. 176—184.
2. Bhatia A.B., March N.H. // Phys. Chem. Liquids. (London) 1967. V. 5. N 1. P. 45—60.

Н.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Sc. ВИСМУТ—СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Bi—Sc не изучена. Имеются сведения о существовании соединения BiSc с кристаллической структурой типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$), a = 0,5954 нм. Соединение BiSc образует с Bi эвтектику [Ш].

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Se. ВИСМУТ—СЕЛЕН

Диаграмма состояния Bi—Se (рис. 396) построена на основании результатов ДТА, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального и микроструктурного анализов [1]. При исследовании использовали Bi и Se высокой чистоты.

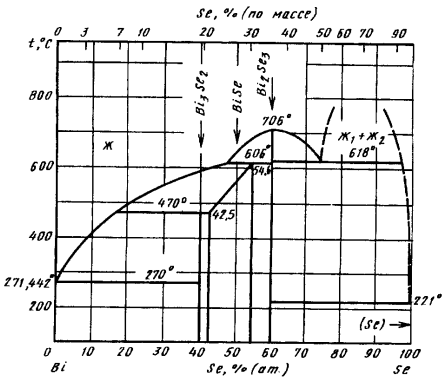


Рис. 396. Bi—Se

В системе Si—Se наблюдается протекание монотектической реакции при температуре 618 °С в богатой Se части системы, а также образование трех промежуточных фаз Bi_2Se_3, BiSe, Bi_3Se_2, соединение Bi_2Se_3 плавится конгруэнтно при 706 °С. Соединения BiSe и Bi_3Se_2 образуются по перитектическим реакциям:

Ж + Bi_2Se_3 ⇄ BiSe при 606 °С;

Ж + BiSe ⇄ Bi_3Se_2 при 470 °С [1].

Соединение BiSe обладает областью гомогенности 42,5—54,5 % (ат.) Se [1]. В пределах области гомогенности BiSe существует ряд слоистых структур. Кристаллическая структура промежуточных фаз, указанных на диаграмме и известных в литературе, приведена в табл. 275.

Таблица 275. Кристаллическая структура соединений системы Bi—Se

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Bi_3Se_2,	Bi_3Se_2	—	0,4256	—	5,872	[1]
Bi_4Se_3	Bi_4Se_3	$hR5$, $R\bar{3}m$	0,427 0,4251	— —	4,00 4,029	[2] [1]
Bi_6Se_5	Bi_6Se_5	—, $P\bar{3}m1$	0,422 0,4246	— —	6,26 6,32	[3] [1]
BiSe	NaCl	$cF8$, $Fm\bar{3}m$	0,599	—	—	[Э]
BiSe	—	h..., —	0,418 0,4236	— —	2,29 2,306	[4] [1]
Bi_8Se_9	Bi_8Se_9	—, $R\bar{3}m$	0,416 0,4222	— —	9,71 9,71	[4] [1]
Bi_8Se_7	—	h..., $P\bar{3}m1$	0,422	—	8,565	[3]
Bi_6Se_7	—	—	0,4189	—	7,43	[1]
Bi_2Se_3	—	o..., $R\bar{3}m$	0,4133 0,4161	— —	2,8636 2,863	[Ш] [1]
Bi_2Se_3*	Sb_2S_3	$oP20$, $Pnma$	1,163 1,183	1,176 1,162	0,406 0,409	[Ш] [5]
Bi_2Se_3**	Анти-Zn_3P_2	—, $P4_2/nmc$	0,923	—	1,270	[3]

*При 100 ГПа.
**При высоком давлении.

Диаграмма состояния P—T построена для соединения Bi_2Se_3 в интервале температур 500—800 °C и давлений 0—2,7 ГПа [6] или 0—800 °C и 0—11 ГПа [7].

При скоростях охлаждения 10^6—10^7 °C/с растворимость Se в (Bi) достигает 33,3 % (ат.) [8].

Литература

1. **Шер Ф.Ф., Один Р.Р., Новоселова А.В.** // Журнал неорганической химии. 1986. Т. 31. № 3. С. 764—767.
2. **Стасова М.М.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1968. Т. 4. № 1. С. 28—31.
3. **Имамов Р.М., Семилетов С.А.** // Кристаллография. 1970. Т. 15. № 5. С. 972—978.
4. **Стасова М.М.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т. 1. № 12. С. 2134—2137.
5. **Атабаева Е.Я., Мачков С.А., Попова С.В.** // Кристаллография. 1973. Т. 18. № 1. С. 173—174.
6. **Якушев В.Г., Киркинский В.А.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1974. Т. 10. № 7. С. 1195—1199.
7. **Атабаева У.Я., Бенделеани Н.А., Попова С.В.** // Физика твердого тела. 1973. Т. 15. № 12. С. 3508—3512.
8. **Глазов В.М., Ятманов Ю.В.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1985. Т. 21. № 2. С. 225—230.

Ю.Б. Кузьма

Bi—Si. ВИСМУТ—КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния Bi—Si (рис. 397) построена на основании термодинамического расчета в приближении регулярных растворов и данных о практически полном отсутствии взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии [1]. Экспериментальные данные [2] хорошо совпадают с результатами расчета. При температуре 1400 °C в сплавах системы протекает монотектическая реакция.

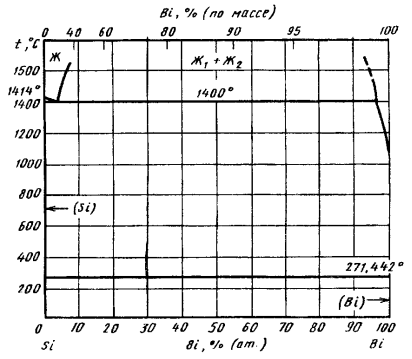


Рис. 397. Bi—Si

Растворимость Bi в Si при монотектической температуре составляет ~$16 \cdot 10^{-6}$ % (ат.). Критическая точка на биноидальной кривой начала расслоения в жидкой фазе на смесь $Ж_1 + Ж_2$ находится при температуре ~2900 °C. Температура нонвариантного эвтектического превращения $Ж_2 \rightleftarrows$ (Bi) + (Si) составляет ~271,4 °C.

Литература

1. **Olesinski R.W., Abbaschian G.J.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 4. P. 359—361.
2. **Weeks J.R.** // Trans. ASM. 1965. V. 58. P. 302—322.

С.П. Алисова

Bi—Sm. ВИСМУТ—САМАРИЙ

Диаграмма состояния Bi—Sm (рис. 398) построена на основании результатов ДТА, рентгеноструктурного и микроструктурного анализов, измерения микротвердости фаз и плотности сплавов [1]. Сплавы получали спеканием прессованных порошков в ампулах,

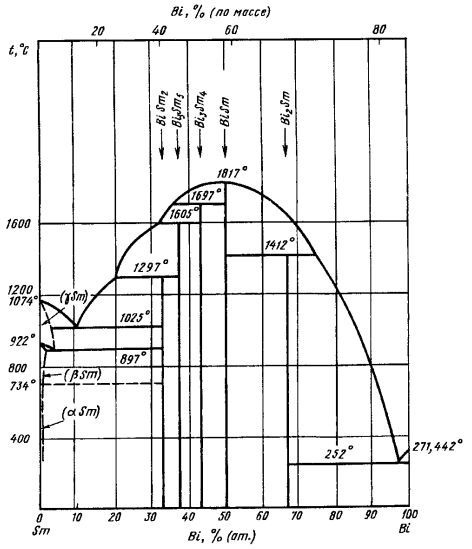


Рис. 398. Bi—Sm

из Bi чистотой 99,999 % (по массе) и Sm чистотой 99,94 % (по массе).

В системе Bi—Sm существует пять промежуточных фаз, из которых только BiSm плавится конгруэнтно при 1817 °С. Соединения $BiSm_2$, Bi_3Sm_5, Bi_3Sm_4, Bi_2Sm образуются по перитектическим реакциям при температурах 1297, 1605, 1697 и 1412 °С, соответственно. В сплавах системы кристаллизуются две эвтектики: (Bi) + Bi_2Sm при температуре 252 °С; (γSm) + $BiSm_2$ при температуре 1025 °С. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 276.

Таблица 276. Кристаллическая структура соединений системы Bi—Sm

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$BiSm_2$	Cu_2Sb	*tP*6, *P*4/*nmm*	0,452	—	1,760
Bi_3Sm_5	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mmc$	0,930	—	0,648
Bi_3Sm_4	Анти-Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,949	—	—
BiSm	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,638	—	—
Bi_2Sm	$LaBi_2$	*oP*12, *Pmmm*	0,642	1,280	1,164

Литература

1. Sadigov F.M., Aliyev O.M., Rustamov P.G. // J. Less-Common Met. 1985. V. 113. N 2. P. L17—L19.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Sn. ВИСМУТ—ОЛОВО

Сплавы системы Bi—Sn изучались неоднократно [X, Э, Ш, 1—3]. Диаграмма состояния Bi—Sn (рис. 399) построена на основании результатов ДТА, микроструктурных, рентгеновских и терморезистометрических исследований [1—3] и представляет собой простую систему эвтектического типа без промежуточных фаз. Эвтектика Ж ⇄ ⇄ (Bi) + (Sn) кристаллизуется при содержании 43 % (ат.) Sn или 57 % (по массе) Sn и температуре 139 °С. Максимальная растворимость Bi в Sn достигает 13,1 % (ат.) при температуре 139 °С. В работах [1—3] отмечена температурная зависимость растворимости компонентов друг в друге. Изучена структура метастабильной фазы эквиатомного состава. В зависимости от способа получения BiSn изотипен As (символ Пирсона, *hR*2, пр. гр. $R\bar{3}m$) с параметрами *a* =

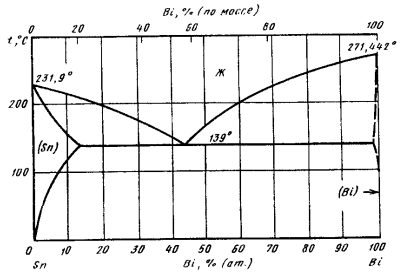


Рис. 399. Bi—Sn

= 0,4456, *c* = 1,175 нм; изотипен Sr (символ Пирсона *tI*4, пр. гр. $I4_1/amd$) с *a* = 0,609, *c* = 0,320 нм или имеет структуру собственного типа с ромбической решеткой: *a* = 0,553, *b* = 0,558, *c* = 0,577 нм. Последняя структура полностью не расшифрована [V-C].

Литература

1. Dobovisek B., Smajic N. // Rudarsko-Met. Zbornik. 1962. N 4. P. 49—57.
2. Гладких Н.Т., Чижик С.П., Ларин В.И. и др. / Изв. АН СССР. Металлы. 1987. № 1. С. 176—184.
3. Понятовский Е.Г., Дегтярева В.Ф. // Физика и техника высоких давлений. 1981. № 6. С. 3—24.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Sr. ВИСМУТ—СТРОНЦИЙ

Хотя взаимодействие Bi с Sr изучалось неоднократно методами ДТА, микроструктурного и рентгеновского анализов [1—5], диаграмма состояния системы (рис. 400) не может считаться установленной окончательно, поскольку результаты отдельных исследований существенно отличаются друг от друга, возможно, из-за неодинаковой чистоты сплавляемых металлов: от относительно загрязненных [1] до высокочистых [2].

В системе Bi—Sr обнаружено четыре соединения: Bi_3Sr_5, BiSr, Bi_3Sr, $BiSr_2$. Характер кристаллизации из расплава достоверно установлен лишь для соединений Bi_3Sr_5 и BiSr: соединение Bi_3Sr_5 плавится конгруэнтно при 945 °С, соединение BiSr образуется по перитектической реакции при температуре 720 °С. Соединение Bi_3Sr плавится либо конгруэнтно при 638 °С [1], либо образуется по перитектической реакции при 582 °С [3]. Неопределенность существует и относи-

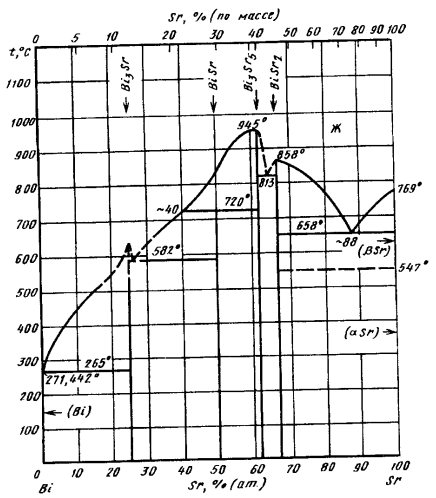


Рис. 400. Bi—Sr

тельно характера образования соединения $BiSr_2$ [1, 6]. Кристаллическая структура промежуточных фаз в системе Bi—Sr приведена в табл. 277.

Таблица 277. Кристаллическая структура соединений системы Bi—Sr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Bi_3Sr	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,5042	—	—	[7]
Bi_3Sr_5	βYb_5Sb_3	—, *Pnma*	1,3370	1,0233	0,8890	[5]
$BiSr_2$	La_2Sb	—, *I*4/*mmm*	0,506	—	1,772	[7]

Литература

1. Шукарева С.А. // Журнал органической химии. 1956. Т. 26. С. 1525—1531.
2. Pleasance R.J. // J. Inst. Met. 1959—1960. V. 88. P. 45—48.
3. Журавлев Н.Н., Мелик-Адамян В.П. // Кристаллография. 1961. Т. 6. С. 121—124.
4. Schwetzer D.G., Weeks J.R. // Trans. ASM. 1961. V. 54. N 1. P. 185—200.

5. Bruzzone G., Franceschi R., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1978. V. 60. N 1. P. 59—63.
6. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.
7. Braver G., Müller O. // Angew. Chem. 1961. Bd. 73. S. 169—174.

Л.Л. Зусман

Bi—Tb. ВИСМУТ—ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Bi—Tb не построена. В литературе имеются данные о структуре некоторых соединений. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 278 [V-C].

Таблица 278. Кристаллическая структура соединений системы Bi—Tb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
TbBi	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,62759	—	—
TbBi*	—	—,	0,62607	—	—
Tb_4Bi_3	Анти-Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,9321	—	—
Tb_5Bi_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,91006	—	0,63651
	Yb_5Sb_3	—	1,19991	0,94759	0,81993

*Ромбическая сингония, α = 89,87°.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Te. ВИСМУТ—ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Bi—Te (рис. 401) построена на основании результатов ДТА, микро- и рентгеноструктурного анализов [1]. В качестве исходных материалов использованы Bi и Te чистотой 99,999 % (по массе). По данным этой работы в системе образуются только два соединения BiTe и Bi_2Te_3. Соединение Bi_2Te_3 плавится конгруэнтно при 585 °C, соединение BiTe образуется по перитектической реакции Ж + Bi_2Te_3 ⇌ BiTe при температуре 550 °C. Оба соединения имеют области гомогенности. В системе образуются две эвтектики: (Bi) + BiTe при температуре 266 °C и (Te) + Bi_2Te_3 при температуре 412 °C. Te незначительно растворим в твердом Bi ~1,5 % (ат.). Растворимость Bi в Te незаметна [1].

Имеются сведения, что в системе образуются также по перитектическим реакциям соединения $Bi_{14}Te_5$ и Bi_2Te [Э, Ш]. По данным

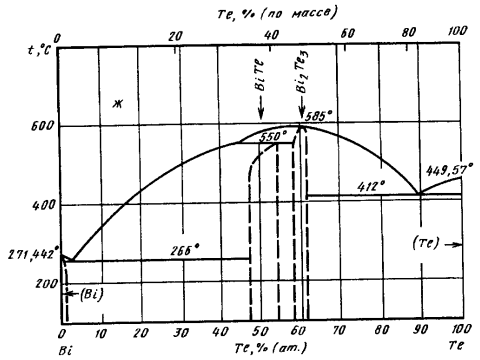


Рис. 401. Bi—Te

работы [2] соединение Bi_2Te_3 при нагреве до 585 °C распадается на две несмешивающиеся жидкости, т.е. реализуется синтектическая реакция $Bi_2Te_3 \rightleftarrows Ж_1 + Ж_2$.

Кристаллическая структура промежуточных фаз системы Bi—Te приведена в табл. 279 [V-C].

Таблица 279. Кристаллическая структура соединений системы Bi—Te

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
Bi_2Te_3*	Bi_2Te_3	*hR*5, $R\bar{3}m$	1,047	—
Bi_2Te_3**	In_2Te_3	*hR*..., $R\bar{3}m$	1,0267	—
BiTe	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,647	—
BiTe	BiSe	—, *P*3*m*1	0,4423	2,4002

*α = 24,14°.
**α = 24,75°.

Литература

1. Matsumura A., Hayoshi A. // Sumitomo Electrical Technical Review 1968. N 11. P. 103—111.
2. Жуков А.А., Фролов В.В., Давыдов С.В. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1983. № 1. С. 183—184.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Th. ВИСМУТ—ТОРИЙ

Диаграмма состояния Bi—Th (рис. 402) построена на основании обобщения литературных данных [M]. В соответствии с этой работой в сплавах системы существует пять соединений: $Th_{3,4}Bi$, Th_2Bi, ThBi, Th_3Bi_4, $ThBi_2$, из которых Th_3Bi_4 и $ThBi_2$ образуются по перитектическим реакциям. Характер образования остальных интерметаллидов точно не установлен. В сплавах системы возможна кристаллизация двух эвтектик: вырожденной со стороны Bi и (βTh) + Th_2Bi.

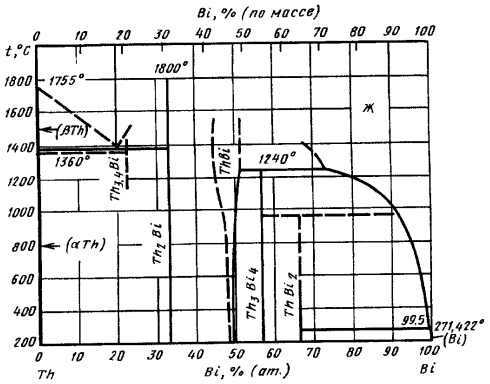


Рис. 402. Bi—Th

Сведения о структуре некоторых соединений приведены в табл. 280 [V-C].

Таблица 280. Кристаллическая структура соединений системы Bi—Th

Соединение	Прототип	Символ Пирсона пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
$ThBi_2$	Cu_2Sb	*tP*6, *P*4/*nmm*	0,4492	0,9298
Th_3Bi_4	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,9559	—
ThBi	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3909	—

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Ti. ВИСМУТ—ТИТАН

Диаграмма состояния Bi—Ti (рис. 403) построена в работе [1] на основании обобщения экспериментальных данных, полученных методами ДТА, микро- и рентгеноструктурного анализов [Э, X]. Для приготовления сплавов использовали Ti чистотой 99,8 и Bi чистотой 99,9 % (по массе). В системе со стороны Ti, вероятно, по перитектическим реакциям образуются две промежуточные фазы Ti_3Bi и Ti_2Bi. Предположительно соединение Ti_2Bi имеет область гомогенности. Максимальная растворимость Bi в βTi при температуре перитектики 1340÷20 °C составляет 10,2 % (ат.), а αTi — 0,35 % (ат.) при температуре эвтектоидного распада 725÷10 °C. Ti практически нерастворим в Bi, температура вырожденной эвтектики составляет ~271 °C.

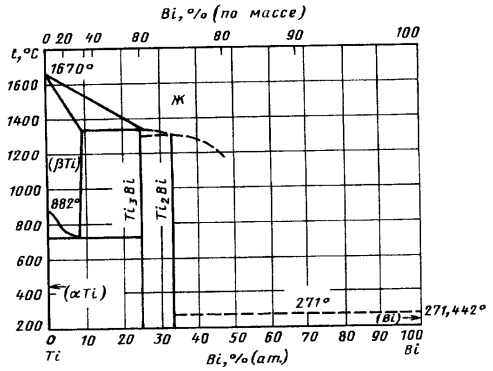


Рис. 403. Bi—Ti

Соединение Ti_3Bi обладает кристаллической структурой с тетрагональной решеткой, a = 0,6020 нм, c = 0,8274 нм. Структура Ti_2Bi типа Cu_2Sb (символ Пирсона $tP6$, пр. гр. $P4/nmm$), a = 0,405÷÷0,408 нм, c = 1,45÷1,45$_7$ нм.

Литература

1. Murray J.L. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 6. P. 610—613.

В.П. Полякова

Bi—Tl. ВИСМУТ—ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Bi—Tl (рис. 404) построена на основании результатов ДТА, дилатометрического, рентгеновского и электронно-микроскопического анализов и измерения микротвердости фаз. При исследовании использовали Bi чистотой 99,9995 % и Tl чистотой 99,9998 % (по массе).

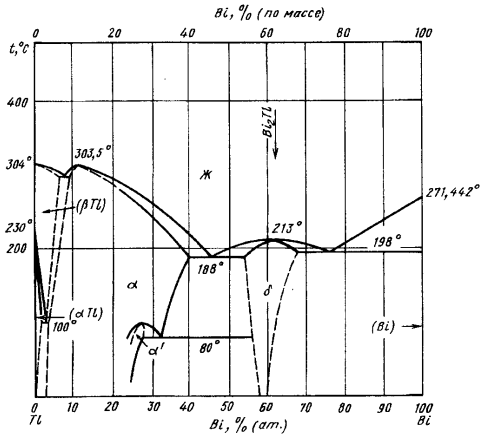


Рис. 404. Bi—Tl

В сплавах Bi—Tl при температуре ~300 °C кристаллизуется эвтектика с содержанием 7,5 % (ат.) Bi. Эвтектическая смесь состоит из (βTl) + α. Фаза α, вероятно, представляет собой твердый раствор на основе соединения $BiTl_7$ [Э]. На кривой плавления фазы α при температуре 303,5 °C и содержании 11 % (ат.) Bi наблюдается максимум. При температуре 100 °C и содержании 27 % (ат.) Bi происходит твердофазное полиморфное превращение α ⇄ α′, где α′ — упорядоченный твердый раствор. При температуре 80 °C α-твердый раствор эвтектоидно распадается на смесь фаз α′ + δ. Соединение Bi_2Tl(δ), область гомогенности которого точно не установлена, плавится конгруэнтно при 213 °C. В системе протекают еще два эвтектических превращения:

Ж ⇄ α + Bi_2Tl при 188 °C и 46 % (ат.) Bi;

Ж ⇄ (Bi) + Bi_2Tl при 198 °C и 76 % (ат.) Bi.

Растворимость Bi в βTl достигает при температуре эвтектики ~10 % (ат.) в εTl при температуре 100 °С растворяется ~3 % Bi. Tl практически нерастворим в Bi.

Соединение Bi_2Tl имеет кристаллическую структуру типа AlB_2 (символ Пирсона $hP3$, пр. гр. $P6/mmm$), a = 0,5653÷0,5675 нм, c = = 0,3382÷0,3377 нм.

Диаграмма фазовых равновесий в системе при повышенных давлениях приведена в работе [2], термодинамические расчеты в работе [3].

Литература

1. Bruno P., Werner J. // Z. Metallkunde. 1970. Bd. 61. N 8. S. 585—591.
2. Попков Е.Ю., Аптекарь И.Л. // Физика металлов и металловедение. 1970. Т. 29. № 1. С. 202—204.
3. Zimmermann B., Heinig E., Zurkas H. // Z. Metallkunde. 1976. Bd. 67. N 12. S. 815—820.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Tm. ВИСМУТ—ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Bi—Tm не построена. В литературе имеются данные о существовании в системе соединений TmBi и Tm_5Bi_3 (табл. 281).

Таблица 281. Кристаллическая структура соединений системы Bi—Tm [V-C]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
TmBi	NaCl	$cF8$, $Fm\bar{3}m$	0,6192	—	—
Tm_5Bi_3	Yb_5Sb_3	—, $Pnma$	1,17582	0,93055	0,80645

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—U. ВИСМУТ—УРАН

Диаграмма состояния Bi—U (рис. 405) построена на основании результатов ДТА, химического анализа жидких проб, измерения электросопротивления. При исследовании использовали Bi чистотой 99,998 % и U чистотой 99,97 % (по массе) [X].

В системе Bi—U образуются по перитектическим реакциям три промежуточные фазы: UBi при температуре ~1400—1450 °С, U_3Bi_4 при температуре ~1150 °С и UBi_2 при температуре 1010 °С. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии практически

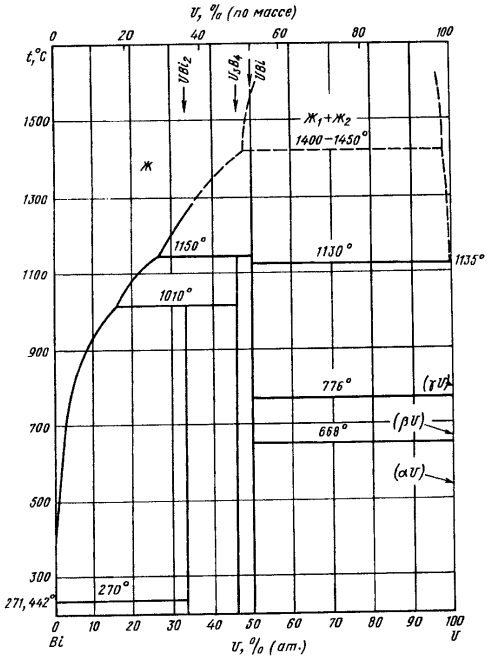


Рис. 405. Bi—U

отсутствует. При содержании U > 45 % (ат.) и температурах, превышающих 1400 °С, в системе наблюдается несмешиваемость компонентов в жидком состоянии. Максимальная температура, при которой сохраняется несмешиваемость, не установлена. Со стороны Bi при температуре 270 °С и минимальных добавках U кристаллизуется эвтектика. Кроме того, эвтектика, вероятно, кристаллизуется при температуре 1130 °С со стороны U. В интервале температур < 650, 650—770 и > 770 °С в системе существуют α-, β- и γ-модификации U. Кристаллические структуры соединений системы Bi—U приведены в табл. 282.

Таблица 282. Кристаллическая структура соединений системы Bi—U

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
UBi	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,6364	—
U_3Bi_4	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,9350	—
UBi_2	Cu_2Sb	*tP*6, *P*4/*nmm*	0,4445	0,8908

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—V. ВИСМУТ—ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния системы Bi—V полностью не построена. Отдельные сплавы изучали с целью определения растворимости V в жидком Bi. В работе [1] приведена зависимость растворимости V в Bi от температуры: $\lg x \cdot 10^4 = 4{,}54 - 2520/T$, где x — V, % (ат.); T — температура, К. На рис. 406 представлен участок диаграммы состояния Bi—V, построенный в соответствии с указанным уравнением.

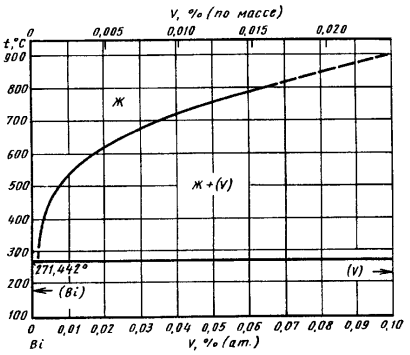


Рис. 406. Bi—V

Литература

1. Weeks J.R. // Trans. ASM. 1965. V. 58. P. 302—322.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—W. ВИСМУТ—ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния системы не построена. Сплавы Bi—W нельзя приготовить восстановлением смеси оксидов этих элементов углем [X]. Рентгеновское исследование сплавов W с Bi (W чистотой ~99,8 %, Bi чистотой ~99,99 %), содержащих 33—75 % (ат.) Bi, после нагрева в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 20 сут при температуре 800 °С показало, что промежуточных соединений в системе не образуется [1].

Литература

1. Jensen P., Kjekshus A., Skansen N. // Acta Chem. Scand. 1966. V. 20. N 2. P. 403—416.

К.Б. Поварова

Bi—Y. ВИСМУТ—ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Bi—Y (рис. 407) построена на основании результатов ДТА, химического, рентгеновского и микроструктурного анализов [1]. При исследовании использовали Bi чистотой 99,97 % и Y чистотой 99,92 % (по массе).

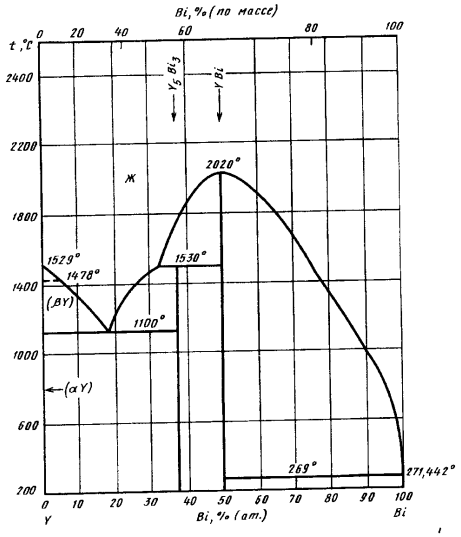


Рис. 407. Bi—Y

В системе установлено образование двух промежуточных фаз. Эквиатомное соединение YBi образуется из расплава конгруэнтно при температуре 2020 °С; соединение Y_5Bi_3 образуется по перитектической реакции при температуре 1530 °С. Со стороны Bi при температуре 269 °С кристаллизуется вырожденная эвтектика. При температуре ~1100 °С в системе кристаллизуется эвтектика (αY) + Y_5Bi_3. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии незначительна.

По данным работы [V-C] соединение YBi имеет структуру типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$), a = 0,62609 нм. Структура Y_5Bi_3 изотипна структуре Yb_5Sb_3 (пр. гр. *Pnma*), a = 0,8179, b = = 0,9401, c = 1,1957 нм.

Литература

1. Schmidt F.A., McMasters O.D., Lichten R.R. // J. Less-Common Met. 1969. V. 2. P. 215—220.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Bi—Yb. ВИСМУТ—ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Bi—Yb (рис. 408) построена на основании результатов ДТА, рентгеновского и микроструктурного анализов, измерения микротвердости фаз [1]. При исследовании использовали: Bi чистотой 99,99 % и Yb чистотой 99,9 % (по массе). Сплавы готовили спеканием компонентов в танталовых контейнерах при 850—900 °С на протяжении 2—3 сут; закаливали в ледяной воде и отжигали в эвакуированных кварцевых ампулах при 753—580 °С в течение 180—200 ч. В системе Bi—Yb индицированы пять промежуточных фаз, из которых Yb_4Bi и $YbBi_2$ образуются конгруэнтно при температурах 1500 и 700 °С, соответственно. По перитектическим реакциям образуются соединения: Yb_5Bi_2 ⇌ Ж + Yb_5Bi_3 при температуре 1280 °С; Yb_5Bi_3 ⇌ Ж + Yb_4Bi_3 при температуре 1400 °С; Yb_5Bi_4 ⇌ Ж + Yb_4Bi_3 при температуре 1325 °С. Соединение Yb_5Bi_4 существует в двух модификациях, температура полиморфного превращения ~965 °С. По данным работы [M] этому соединению приписывается формула $Yb_{11}Bi_{10}$. Кристаллическая структура соединений системы Bi—Yb приведена в табл. 283.

Таблица 283. **Кристаллическая структура соединений системы Bi—Yb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Плотность, г/см³	Источник
			a	*b*	*c*		
Yb_5Bi_2	—	—, $Pn2_1a$	1,236	0,966	0,828	7,98	[1]
Yb_5Bi_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,910	—	—	8,30	[1]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Плотность, г/см³	Источник
			a	*b*	*c*		
Yb_4Bi_3	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,946 0,95739 0,952	— — —	— — —	8,72 — —	[1] [2] [3]
βYb_5Bi_4	—	—, $I4/mmm$	1,193	—	1,713	—	[1]
$YbBi_2$	$ZrSi_2$	*oC*12, *Cmcm*	0,456	1,668	0,428	9,10	[1]

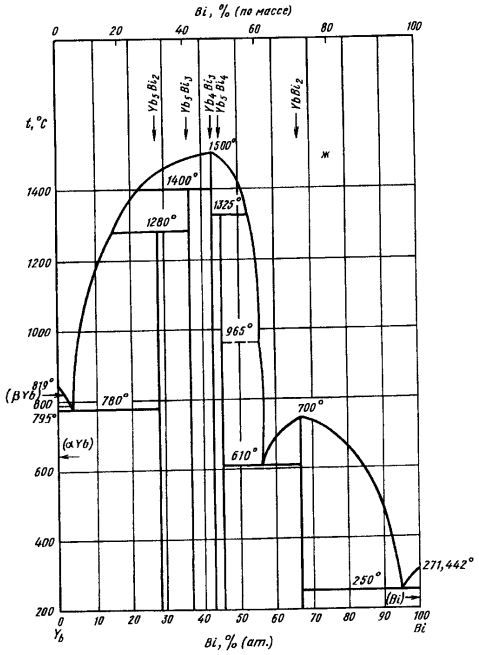


Рис. 408. Bi—Yb

Литература

1. Maksudova T.F., Rustamov P.G., Aliev O.M. // J. Less-Common Met. 1985. V. 109. N 2. P. L19—L23.
2. Yoshihara K., Taylor J.B., Calvert L.D., Despault J.G. // J. Less-Common Met. 1975. V. 41. N 2. P. 329—337.
3. Gambino R.J. // J. Less-Common Met. 1967. V. 12. N 5. P. 344—352.

В.П. Полякова

Bi—Zn. ВИСМУТ—ЦИНК

Диаграмма состояния Bi—Zn (рис. 409) построена на основании результатов ДТА, микроструктурного и химического анализов разделенных слоев, измерения удельного объема, ТЭДС, электрических и магнитных характеристик сплавов.

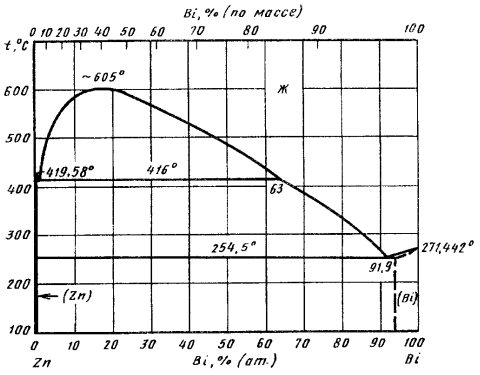


Рис. 409. Bi—Zn

Диаграмма состояния Bi—Zn монотектического типа без промежуточных фаз [X]. Точка максимума на куполе расслоения соответствует ~15 % (ат.) Bi при температуре 605 °C [X] или ниже 600 °C [Э]. Вблизи монотектической температуры область несмешиваемости простирается от ~0,6 до 63 % (ат.) Bi или 0,62—59,6 % (ат.) Bi [X]. Значения монотектической температуры по данным разных исследователей составляют 395 и 416 °C. Растворимость компонентов друг в друге в твердом состоянии требует уточнения. Bi практически нерастворим в Zn. Максимальная растворимость Zn в Bi предполагается до 11 % (ат.) [X] или не более 0,01 % (ат.) [Ш]. Добавки Zn понижают температуру плавления Bi до температуры эвтектики

254,5 °C. Эвтектическая точка соответствует содержанию ~91,9 % Bi (ат.) [X]. Термодинамические расчеты [1] подтвердили характер фазовых равновесий в системе Bi—Zn. Расчетная диаграмма состояния хорошо совпадает с экспериментальной.

Литература

1. Pelton A.D., Bale C.W., Rigand M. // Z. Metallkunde. 1977. Bd. 68. N 2. P. 135—140.

В.П. Полякова

Bi—Zr. ВИСМУТ—ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Bi—Zr требует уточнения. Ориентировочная диаграмма состояния системы приведена на рис. 410 по данным аналитического обзора, проведенного в работе [1].

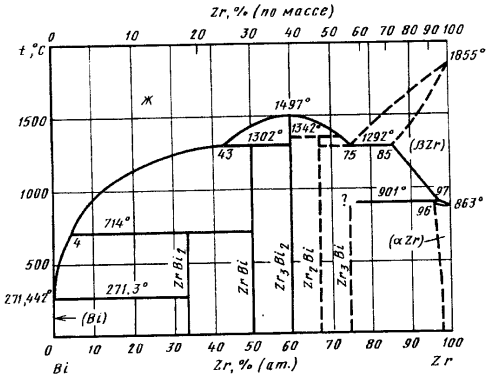


Рис. 410. Bi—Zr

В системе предполагается существование четырех промежуточных фаз. Соединение Zr_3Bi_2 образуется конгруэнтно при температуре 1497 °C; соединения $ZrBi_2$, ZrBi и Zr_2Bi образуются по перитектическим реакциям при температурах 714, 1302 и ~1342 °C, соответственно. Отмечена значительная растворимость Bi в βZr, меньшая — в αZr. Твердые растворы на основе Zr находятся в равновесии с Zr_3Bi [1].

По данным ДТА, микро- и рентгеноструктурного анализов измерения свойств изучена богатая Zr часть диаграммы состояния [2]. Подтверждено [2], что Bi повышает температуру перехода αZr ⇄ βZr.

Растворимость Bi в βZr при 1100 °C составляет 7 % (ат.), при ~900 °C — 2,8 % (ат.); растворимость Bi в αZr равна ~4 % (ат.) при 900 °C и 2,8 % (ат.) при 600 °C [2]. По данным работы [2] твердые растворы на основе Zr находятся в равновесии с соединением примерного состава Zr_4Bi (γ-фаза).

Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 284

Таблица 284. Кристаллическая структура соединений системы Bi—Zr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Zr_3Bi	Ni_3P	*tI*32, *I*4	1,152	—	0,572	[1, 3]
-ZrBi	-HfSb	—	1,152	1,431	0,379	[3]
$ZrBi_2$	$TiAs_2$	*oP*24, *Pnnm*	1,549	1,018	0,397	[1, 3]

Литература

1. Okamoto H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 3. P. 295—297.
2. Бадаева Т.А., Рыбакова Л.И. // Строение и свойства сплавов урана, тория и циркония. М.: Госатомиздат, 1963. С. 303—308.
3. Eberle D., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1968. Bd. 59. N 4. S. 306—308.

В.П. Полякова

Br—In. БРОМ—ИНДИЙ

Диаграмма состояния Br—In (рис. 411) приведена по аналитическому обзору [1]. В системе установлено существование пяти интерметаллических соединений: InBr, In_5Br_7, In_4Br_7, $InBr_2$ и $InBr_3$. Фазы InBr, In_5Br_7, $InBr_2$ и $InBr_3$ образуются конгруэнтно при температурах 285,2; 234,6; 197,1 и 419,7 °C, соответственно. Фаза In_4Br_7 образуется по перитектической реакции Ж + In_5Br_7 ⇄ In_4Br_7 при температуре 199,2 °C. Соединение InBr, вероятно, образует богатую In при температуре ~156 °C эвтектику Ж ⇄ (In) + InBr. Кроме того, в системе наблюдаются еще три эвтектических взаимодействия:

Ж ⇄ InBr + In_5Br_7 при 234 °C и 58,2 % (ат.) Br;
Ж ⇄ In_4Br_7 + $InBr_2$ при 185,7 °C и 65,4 % (ат.) Br;
Ж ⇄ $InBr_2$ + $InBr_3$ при 196 °C и 66,8 % (ат.) Br.

Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 285.

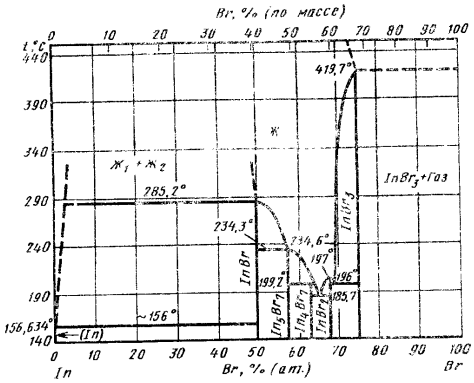


Рис. 411. Br—In

Таблица 285. Кристаллическая структура соединений системы Br—In

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
InBr	TlI	*oC*8, *Cmcm*	0,446	1,239	0,473
In_5Br_7	—	*tP*192, $P4_22_12$	1,322	—	3,727

Литература

1. Okamoto H. // Bull. Alloy Phase. Diagrams. 1990. V. 11. N 3. P. 297—300.

В.П. Полякова

Br—Mo. БРОМ—МОЛИБДЕН

Химическим путем синтезированы бромиды молибдена $MoBr_2$, $MoBr_3$, $MoBr_4$, для которых расчетным путем на основании термодинамических и экспериментальных данных о давлениях диспропорционирования $MoBr_2$ и $MoBr_3$ [1] и об условиях приготовления и диссоциации $MoBr_4$ [2] были рассчитаны температуры разложения 1080±30, 690±10 и 140±20 °C, соответственно (рис. 412) [3]. Растворимость Br в Mo контролируется дефектами. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 286.

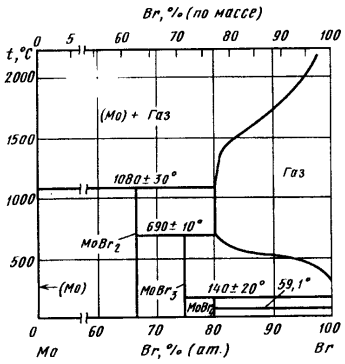


Рис. 412. Br—Mo

Таблица 286. **Кристаллическая структура соединений системы Br—Mo**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$MoBr_3$	Гексагональная	*hP*9, $P6_322$	1,319	—	0,606	[4]
	Ромбическая	*oP*, *Pnmm*	0,6595	1,1423	0,606	[4]
$MoBr_2$ (Mo_6Br_{12})	>	—, *Bbam*	1,176	1,178	1,475	[5]

Литература

1. **Oppermann H.** // Z. Anorg. All. Chem. 1975. Bd. 395. S. 249—261.
2. **Carnell P.J.H., McGarley R.E., Hogue R.D.** // Inorg. Synt. 1967. V. 10. P. 49—54.
3. **Brewer L., Lamoreaux R.H.** // Atomic Energy Rewiew. Special issue N 7. Molybdenum: Physico-chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency. 1980. P. 195—357.
4. **Babel D., Ruedorff W.** // J. Solid State Chem. 1972. V. 4. P. 410.
5. **Schaefer H., Schnering H.G., Tillack J.** et al. // Z. Anorg. All. Chem. 1967. Bd. 353. S. 281.

К.Б. Поварова

C—Ca. УГЛЕРОД—КАЛЬЦИЙ

Диаграмма состояния системы неизвестна. В системе установлено существование соединения CaC_2 с температурой плавления 2160 °C [1]. Соединение CaC_2 существует в четырех полиморфных модификациях (I)—(IV):

CaC_2 (I) — стабильно в диапазоне температур 25—450 °C [2];
CaC_2 (II) — при температурах ниже 25 °C и выше 200 °C [3];
CaC_2 (III) — в интервале температур 350—435 °C [4];
CaC_2 (IV) — при температурах выше 435—500 °C [4].
Кристаллическая структура CaC_2 приведена в табл. 287.

Таблица 287. **Кристаллическая структура соединений системы CaC_2**

Соединение	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
		a	*b*	*c*	
CaC_2 (I)	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,389	—	0,638	[1]
CaC_2 (II)*	—	0,842	1,184	0,394	[2]
CaC_2 (III)**	—, $B2_1/c$	0,836	0,420	1,125	[4]
CaC_2 (IV)	—, *Pa*3	0,589	—	—	[4]

*Триклиновая сингония, α = 93,4°; β = 92,5°; γ = 89,9°. **β = 96,3°.

Литература

1. **Juza R., Schuster H.U.** // Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 311. S. 62—71.
2. **Atoji M., Medrud R.C.** // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. N 2. P. 332—337.
3. **Vannerberg N.G.** // Acta Chem. Scand. 1962. V. 152. N 9. P. 1212—1220.
4. **Vannerberg N.G.** // Acta Chem. Scand. 1961. V. 151. N 3. P. 769—774.

Л.Л. Зусман

C—Cd. УГЛЕРОД—КАДМИЙ

Диаграмма состояния C—Cd не построена.

В кипящем кадмии растворяются следы C, которые при охлаждении выделяются в виде графита [X]. Теоретическая оценка растворимости углерода в расплаве ($\lg x = 0{,}315 - 9430/T$, где x — атомная доля C; T — температура, K) дает значения от $3 \cdot 10^{-14}$ до $2 \cdot 10^{-7}$ % (ат.) в интервале температур от плавления до кипения (321,108—767 °C) [1].

Литература

1. **Бурылев Б.П.** // Изв. вузов. Черн. металлургия. 1963. № 11. С. 17—21.

Т.Я. Великанова

C—Ce. УГЛЕРОД—ЦЕРИЙ

Диаграмма состояния системы C—Ce (рис. 413) построена на основании результатов высокотемпературного ДТА, металлографического и рентгеновского фазового анализов [1]. Сплавы получали дуговой плавкой из Ce чистотой 99,84 % (по массе) и C зольностью 0,05 и содержанием S — 0,023; Fe < 0,002; O > 0,01 % (по массе).

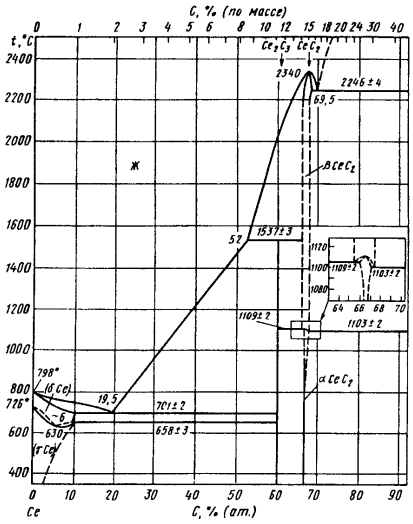


Рис. 413. C—Ce

Система C—Ce характеризуется образованием двух карбидов: CeC_2 и Ce_2C_3. Монокарбид CeC и трикарбид CeC_3 в системе не обнаружены. Дикарбид CeC_2 плавится конгруэнтно при 2340 °C и претерпевает превращение по эвтектоидным реакциям при температурах 1109±2 °C в фазовой области Ce_2C_3 + CeC_2 и 1103∓2 °C в фазовой области CeC_2 + (C). Область гомогенности βCeC_2 ~1,5—2 % (ат.). Эвтектическое взаимодействие Ж ⇌ (C) + CeC_2 протекает при температуре 2246∓4 °C и содержании 69,5 % (ат.) C.

Соединение Ce_2C_3 образуется по перитектической реакции Ж + + CeC_2 ⇌ Ce_2C_3 при температуре 1537∓3 °C. В участвующей в реакции жидкой фазе содержится 52 % (ат.) C.

При высоких температурах наблюдается значительная растворимость C в δCe и γCe: предельная растворимость C в δ и γCe составляет ~10 % (ат.). Растворимость C в γCe при комнатной температуре незначительна. C понижает температуру плавления Ce до температуры эвтектики Ж ⇌ (δCe) + Ce_2C_3, равной 701∓2 °C. Температура полиморфного δ ⇌ γ-превращения Ce снижается до 630 °C при содержании ~6 % (ат.) C и затем повышается до 658∓2 °C, т.е. до температуры нонвариантного превращения перитектоидного типа.

Анализ литературных данных [2] хорошо согласуется с представленной диаграммой состояния системы C—Ce. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 288.

Таблица 288. **Кристаллическая структура соединений системы C—Ce**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Ce_2C_3	Pu_2C_3	*cI*40, $I\bar{4}3d$	0,84476(4)	—	[3—4]
αCeC_2	CaC_2	*tI*6, $I4/mmm$	0,3878(1)	0,6488(2)	[4—5]
βCeC_2	CaF_2	*cF*12, $Fm\bar{3}m$	0,5939(2)	—	[6]

Литература

1. **Гордийчук О.В.** Диаграммы состояния двойных систем редкоземельных металлов с углеродом (Sc—C, La—C, Ce—C, Pr—C): Автореф. дис. канд. хим. наук. Киев, 1987. 19 с.
2. **Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 5. P. 437—438.
3. **Atoji M., Williams D.E.** // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. N 6. P. 1960—1966.
4. **Spedding F.H., Gschneidner, Jr., K.A., Daane A.H.** // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 80. N 17. P. 4499—4503.
5. **Atoji M.** // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. N 6. P. 1950—1960.
6. **Winchell P., Baldwin N.L.** // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. N 13. P. 4476—4479.

Т.Я. Великанова, В.П. Полякова

C—Co. УГЛЕРОД—КОБАЛЬТ

Диаграмма состояния системы C—Co (рис. 414) построена по результатам ДТА, рентгеновского фазового и металлографического анализов и термодинамического расчета [1—4].

Система C—Co характеризуется эвтектическим взаимодействием Ж ⇌ (αCo) + (C) при температуре 1319 °C и содержании 11,9 % (ат.) C [3]. Растворимость Co в C практически отсутствует [2]. Растворимость C в αCo при температуре эвтектики составляет 4,3 % (ат.) C [3—4], в εCo при температуре 20 °C — 0,49 % (ат.) C [5]. C понижает температуру α ⇌ ε-перехода Co до 400 °C, а точку Кюри до 1035 °C [2]. В работе [4] показано, что при атмосферном давлении температура эвтектики (Co) + алмаз на ~90 °C ниже температуры эвтектики (Co) + графит. Растворимость C в жидком Co возрастает

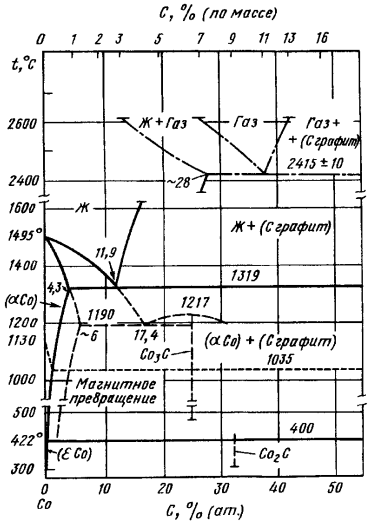


Рис. 414. C—Co

от 12 % (ат.) при температуре 1320 °C до 28 % (ат.) при 2400 °C. На основании экспериментальных наблюдений интенсивного испарения Co в присутствии графита сделан вывод о существовании нонвариантного равновесия газоэвтектического типа при температуре 2415±10 °C [2].

Метастабильная диаграмма Co—Co_3C построена по результатам исследования сплавов, охлажденных со скоростью > 10^5—10^6 °C/c [1, 3], и термодинамического расчета [2]. В системе обнаружены метастабильные карбиды Co_3C и Co_2C. Метастабильный карбид Co_3C плавится конгруэнтно при температуре 1217 °C [4] и образует метастабильную эвтектику с Co при температуре 1190 °C и содержании 17,4 % (ат.) C [3] или 21 % (ат.) C [1]. Соединения Co_3C и Co_2C могут быть получены в результате химических реакций.

Кристаллическая структура метастабильных соединений системы Co—C приведена в табл. 289.

Таблица 289. **Кристаллическая структура соединений системы Co—C**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Co_3C	Fe_3C	*oP*16, *P*6/*mmm*	0,453 0,4453	0,509 0,4997	0,674 0,6708	[X] [3]
Co_2C	Co_2N	—, *Pmna*	0,2896 0,2910	0,4446 0,4469	0,4371 0,4426	[X] [Э]

Литература

1. **Мирошниченко И.С., Сергеев Г.А., Галушко И.М.** // Диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1971. С. 164—166.
2. **Григорович В.К., Вертман А.А., Недумов Н.А., Самарин А.М.** // Диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 299—309.
3. **Ishihara K.N., Nishitani S.R., Viyake H., Shingu R.H.** // Int. J. Rapid Solid. 1984. V. 1. N 1. P. 51—58.
4. **Ершова Т.П., Каменецкая Д.С., Ильина Л.П.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1982. № 1. С. 153—160.
5. **Николин Б.И., Шевченко Н.Н., Сизова Т.Л., Бабкевич А.Ю.** // Физика металлов и металловедение. 1986. Т. 61. № 2. С. 310—315.

Т.Я. Великанова, В.П. Полякова

C—Cr. УГЛЕРОД—ХРОМ

Диаграмма состояния C—Cr (рис. 415) построена на основании результатов ДТА, микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализов [1]. От диаграмм состояния, опубликованных ранее, эта диаграмма отличается конгруэнтным типом плавления соединения

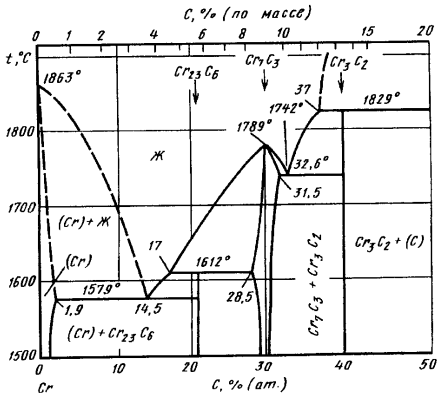


Рис. 415. C—Cr

Cr_7C_3 при температуре 1789 °C и более высокими температурами плавления сплавов.

При исследовании сплавов использовали электролитический Cr. Сплавы выплавляли в дуговой печи.

В системе подтверждено существование соединений $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3, Cr_2C_2. Соединения $Cr_{23}C_6$, Cr_3C_2 образуются по перитектическим реакциям:

Ж + Cr_7C_3 ⇄ $Cr_{23}C_6$ при 1612∓4 °C [1] или 1575 °C [2];

Ж + (C) ⇄ Cr_3C_2 при 1829∓4 °C [1] или 1765 °C [2].

Соединение Cr_7C_3 кристаллизуется конгруэнтно при температуре 1789 °C и содержании 30 ат. % C. Область гомогенности Cr_7C_3 ~28,5—31,5 % (ат.) C [1]. Максимальная растворимость C в Cr равна 1,9 (ат.) % или 0,45 % (по массе) [3]. В системе подтверждено существование двух эвтектических равновесий:

Ж ⇄ (Cr) + $Cr_{23}C_6$ при 1579 °C и 14 % (ат.) C [1] (1535 °C [2]);

Ж ⇄ Cr_7C_3 + Cr_3C_2 при 1742 °C и 32,6 % (ат.) C [1] (1725 °C [2]).

При сверхбыстром охлаждении в системе обнаружен метастабильный карбид Cr_3C [4].

Кристаллическая структура стабильных и метастабильных фаз приведена в табл. 290.

Таблица 290. Кристаллическая структура соединений системы C—Cr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$Cr_{23}C_6$	$Cr_{23}C_6$	*cF*116, $Fm\bar{3}m$	1,065 1,064	— —	— —	[Ш] [4]
Cr_7C_3	Cr_7C_3	—, *P*31*c*	1,401 1,401	— —	0,4525 0,4532	[Ш] [4]
$Cr_7C_3^*$	Cr_7C_3	*oP*40, *Pnma*	—	—	—	[5, 6]
Cr_3C_2	Cr_3C_2	*oP*20, *Pnma*	0,5533	0,2829	1,147	[4, Ш]
Cr_3C	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,458	0,512	0,680	[4]

Литература

1. Еременко В.Н., Великанова Т.Я., Бондар А.А. // Порошковая металлургия. 1987. № 5. С. 70—76.
2. Knotek O., Lugschneidtr E., Reimann H., Sasse H.G. // Metall. 1981. Bd. 35. N 2. S. 130—132.
3. Smith W.H. // J. Metals, AIME. 1957. V. 9. N 1. Sec. 2. P. 47—49.
4. Inoue A., Masumoto T. // Scri. Metall. 1979. V. 13. N 8. P. 711—715.
5. Rouaulr A., Herpin P., Fruhart R. // Ann. Chim. 1970. V. 5. N 6. P. 461—470.
6. Morniroli J.P., Gantois M. // J. Appl. Crystallogr. 1983. V. 16. N 1. P. 1—10.

Т.Я. Великанова, В.П. Полякова

C—Cs. УГЛЕРОД—ЦЕЗИЙ

Диаграмма состояния системы C—Cs неизвестна. Cs образует с C слоистые соединения CsC_x различного стехиометрического состава. В системе обнаружено восемь таких соединений, из которых наиболее достоверными являются: CsC_8, CsC_{10}, CsC_{24}, CsC_{36}, CsC_{48}, CsC_{60} [Ш, 1]. Эти формулы соответствуют идеализированным составам, хотя каждое соединение имеет определенную область гомогенности, в пределах которой характерная для каждого соединения последовательность слоев атомов C и Cs остается не нарушенной. Отмечается, что истинная элементарная ячейка соединений CsC_x является ромбической [Ш].

Структурные переходы типа упорядочения происходят у CsC_8 при температуре —110 °C, у CsC_{24} при температурах —110, —93 и —43 °C [2—3]. В работе [3] указывается, что при температуре 335 °C структура CsC_8 напоминает упорядоченную жидкость.

Литература

1. Van der Marel, Vinke C. // Physica. 1980. V. 99. N 1. P. 489—499.
2. Onu D.G., Foley G.M., Fischer J.E. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. N 12. P. 6474—6483.
3. Clarke R., Caswell N., Solin S.A. // Phys. Rev. Letters. 1979. V. 42. N 1. P. 61—64.

Л.Л. Зусман

C—Cu. УГЛЕРОД—МЕДЬ

Диаграмма состояния C—Cu (рис. 416) построена по данным работы [M]. Медь в твердом и жидком состояниях находится в равновесии с графитом. Карбиды Cu_2C_2 и CuC_2 получены только

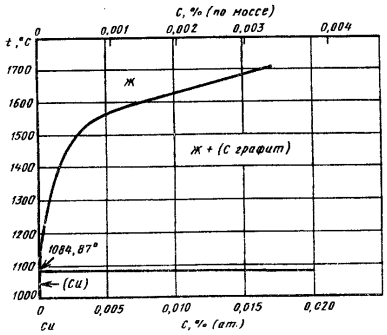


Рис. 416. C—Cu

химическим путем [Ш]. При температуре плавления растворимость C больше в твердой меди, чем в расплаве: 0,03 и 0,0003 % (ат.), соответственно [1]. Расчетным путем получена зависимость растворимости C в расплаве Cu от температуры (в K) $\lg x = 0{,}315 - 8110/T$, где x — атомная доля C. Результаты расчета находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными [2].

Литература

1. Бурылев Б.П. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1961. № 6. С. 5—10.
2. McLellan R.B. // Scr. Metall. 1969. V. 3. N 6. P. 389—391.

Т.Я. Великанова

C—Dy. УГЛЕРОД—ДИСПРОЗИЙ

Анализ исследований по системе C—Dy проведен в работе [1]: диаграмма состояния не построена; указано на существование карбидов αDy_2C (~33 % (ат.) C), βDy_3C (~25—33 % (ат.) C); Dy_2C_3 (~54—60 % (ат.) C); α-, β-, $\alpha' DyC_2$ (~66,7 % (ат.) C) [1]. В работе [2] предполагается существование в системе карбида $Dy_{15}C_{19}$ (55,9 % (ат.) C).

Карбид DyC_2 плавится при температуре выше 2250 °C [3] и претерпевает полиморфное превращение при 1295±20 °C [4] или 1300—1317 °C [5]. При длительных выдержках при высоких температурах в системе образуется $\alpha' DyC_2$ [1]. По данным работы [2] эта модификация карбида DyC_2 метастабильна и стабилизируется примесями. В работе [3] установлено, что DyC_2 образует эвтектику с C при температуре 2290±25 °C.

Кристаллическая структура промежуточных фаз в системе C—Dy приведена в табл. 291.

Таблица 291. Кристаллическая структура соединений системы C—Dy

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
αDy_2C*	Анти-$CdCl_2$	—, $R\bar{3}m$	0,6312	—	—	[6]
βDy_3C	Fe_4N	$cF5, Fm\bar{3}m$	$0{,}5079_5$	—	—	[7]
Dy_2C_3	Pu_2C_3	$cI40, I\bar{4}3d$	$0{,}8198_2$	—	—	[7]
αDyC_2	CaC_2	$tI16$, $I4/mmm$	$0{,}3669_1$ 0,3675	— —	$0{,}6176_3$ 0,6179	[7] [8]
βDyC_2	CaF_2	$cF12$, $Fm\bar{3}m$	—	—	—	[4]
$\alpha' DyC_2$	LuC_2	—	1,355	2,697	0,7100	[1]

*α = 32,99°.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 5. P. 434—440.
2. Гордейчук О.В. Диаграммы состояния двойных систем редкоземельных металлов с углеродом (Sc—C, La—C, Ce—C, Pr—C): Автореф. дис. канд. хим. наук. Киев, 1987. 19 с.
3. Юпко В.А., Макаренко Г.Н., Падерно Ю.Б. // Тугоплавкие карбиды. Киев: Наукова думка, 1970. С. 148—154.
4. Krikorian N.H., Wallace T.C., Bowman M.G. // Les Propriétés thermodynamiques. Physiques et Structurales des Dérivés Semi-Metalliques. Paris: CNRS, 1967. N 157. P. 489—494.
5. Loe I.R., McColm I.J., Quigley T.A. // J. Less-Common Met. 1976. V. 46. N 2. P. 217—227.
6. Atoji M. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. N 3. P. 1434—1441.
7. Spedding F.H., Gschneidner, Jr., K.A., Daane A.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. N 17. P. 4499—4503.
8. Sakai T., Adachi G.-Y., Yoshida T., Shiokawa J. // J. Less-Common Met. 1981. V. 81. N 1. P. 91—102.

Т.Я. Великанова

C—Er. УГЛЕРОД—ЭРБИЙ

Анализ работ по системе C—Er проведен в работе [1]. Диаграмма состояния неизвестна. Предполагается существование в системе фаз Er_3C, $Er_{15}C_{19}$, ErC_2 и метастабильного карбида Er_2C_3.

Бикарбид ErC_2 плавится при температуре выше 2230 °C [2] или 2270 °C [3] и претерпевает полиморфное α ⇌ β-превращение при температуре 1330 °C [4]. При длительных выдержках при температуре выше 1150 °C образуется соединение $\alpha' ErC_2$ [1]. Установлено, что между (C) и ErC_2 наблюдается эвтектическое взаимодействие при температуре 2255±35 °C [1]. Предполагается, что соединение Er_3C имеет область гомогенности ~25—33 % (ат.) C [1].

Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 292.

Таблица 292. Кристаллическая структура соединений системы C—Er

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Er_3C	Fe_4N	$cF5$, $Fm\bar{3}m$	$0{,}5034_1$	—	—	[5]
$Er_{15}C_{19}$	$Sc_{15}C_{19}$	$tP68$, $P\bar{4}2_1c$	$0{,}7989_1$	—	$1{,}5000_2$	[6]
αErC_2	CaC_2	$tI16$, $I4/mmm$	$0{,}3620_1$ 0,3618	— —	$0{,}6094_3$ 0,6096	[5] [7]
βErC_2	CaF_2	$cF12$, $Fm\bar{3}m$	—	—	—	[1]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$\alpha'ErC_2$	LuC_2	—	1,328	2,724	0,7020	[1]
Er_2C_3	Pu_2C_3	cI40, I43d	0,8137	—	—	[1]
			0,81324	—	—	[8]

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 5. P. 440—442.
2. Юшко В.А., Макаренко Г.Н., Падерно Ю.Б. // Тугоплавкие карбиды. Киев: Наукова думка, 1970. С. 148—154.
3. Косолапова Т.Я., Макаренко Г.Н., Домасевич Л.Т. // Журнал прикладной химии. 1971. Т. 44. Т. 5. С. 953—958.
4. Loe I.R., McColm I.J., Quigley T.A. // J. Less-Common Met. 1976. V. 46. N 2. P. 217—227.
5. Spedding F.H., Gschneidner, Jr., K.A., Daane A.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. N 17. P. 4499—4503.
6. Bauer J. // J. Less-Common Met. 1974. V. 37. N 1. P. 161—165.
7. Sakai T., Adachi G.-Y., Yoshida T. // J. Less-Common Met. 1981. V. 81. N 1. P. 91—97.
8. Новокшонов В.И. // Журнал неорганической химии. 1980. Т. 25. № 3. С. 684—689.

Т.Я. Великанова, В.П. Полякова

C—Eu. УГЛЕРОД—ЕВРОПИЙ

Аналитический обзор экспериментальных работ по системе C—Eu проведен в работе [1]. Диаграмма состояния не построена. В работе [1] указывается на существование карбидов: Eu_3C (~25—33 % (ат.) C), Eu_2C_3 (~60 % (ат.) C), α-, βEuC_2 (66,7 % (ат.) C), EuC_6 [1]. Предполагается, что карбид EuC_2 плавится при температуре выше 1700 °C [2] и претерпевает полиморфный распад при температуре 350±3 °C [3] или 355±20 °C [4].

Кристаллическая структура известных промежуточных фаз в системе C—Eu приведена в табл. 293.

Таблица 293. Кристаллическая структура соединений системы C—Eu

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
Eu_3C	Fe_4C	cF5, $Fm\bar{3}m$	0,5145(3) —0,5141(3)	—	[5]
Eu_2C_3	Pu_2C_3	cI40, $I\bar{4}3d$	0,8368	—	[1]
αEuC_2	CaC_2	tI16, I4/mmm	0,4045	0,6645	[6]
			0,4118	0,6756	[3]
			0,4215(1)	0,5961(1)	[7]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
βEuC_2	CaF_2	cF12, $Fm\bar{3}m$	0,5961(1)	—	[8]
EuC_6	EuC_6	hP14, $P6_3/mmc$	0,4314	0,9745(8)	[1]

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N. 5. P. 442—443.
2. Faircloth R.L., Flowers R.H., Pummery F.C.W. // J. Inorg. Nuclear Chem. 1968. V. 30. N 2. P. 499—518.
3. Sakai T., Adachi G.-Y., Yoshida T. et al. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1982. V. 55. N 3. P. 699—703.
4. Krikorian N.G., Wallace T.C., Bowman M.G. // Les Propriétés thermodynamiques. Physiques et Structurales des Dérivés Semi—Métalliques. Paris: CNRS. 1967. N 157. P. 489—494.
5. Laplase A., Lorenzelli R. // Les Èlèments des Terres Rares. Paris: CNRS. 1970. N 180/1. P. 385—395.
6. Gebelt R.E., Eick H.A. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. N 3. P. 335—337.
7. Матюшенко Н.Н. Кристаллические структуры двойных соединений. М.: Металлургия, 1969. 302 с.
8. Матюшенко Н.Н., Свинаренко А.П. // Украинский физический журнал. 1968. Т. 13. № 7. С. 1083—1085.

Т.Я. Великанова

C—Fe. УГЛЕРОД—ЖЕЛЕЗО

Начало изучению диаграммы состояния системы C—Fe положило открытие Д.К. Черновым в 1868 г. критических точек охлаждения стали. К настоящему времени число посвященных этой диаграмме работ достигает четырехзначной цифры.

Равновесия при атмосферном давлении изучены хорошо. На рис. 417 приведены как стабильные равновесия в системе Fe—$C_{графит}$ (сплошные линии), так и метастабильные равновесия в системе Fe—Fe_3C (штриховые линии), имеющие исключительную практическую важность. Положения фазовых границ установлены с использованием термодинамического расчета, опирающегося на результаты точных экспериментальных измерений термодинамических свойств [1—2]. При обычных условиях в области правее графитного ликвидуса цементит Fe_3C начинает быстро разлагаться, и температура его плавления составляет 1252 °C [1] (по другим данным: 1227 °C [X], 1207, 1212, 1270 °C [3]) и может быть установлена только расчетом.

Другая гипотетическая метастабильная при атмосферном давлении диаграмма состояния Fe—$C_{алмаз}$ приведена в работе [3] (рис. 418). Цементит в этой системе является промежуточной фазой, образующейся по перитектической реакции Ж + $C_{алмаз}$ ⇌ Fe_3C. Температура

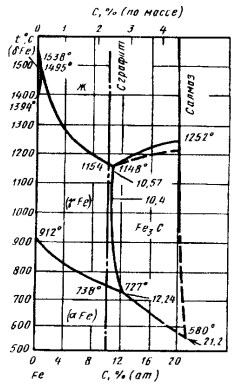


Рис. 417. C—Fe [1, 2]

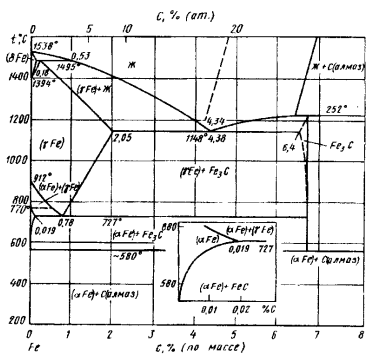


Рис. 418. C—Fe [3]

эвтектоидного распада $Fe_3C \rightarrow \alpha Fe + C_{алмаз}$ ~580 °C. Все указанные равновесия в этой метастабильной диаграмме $Fe—C_{алмаз}$ при атмосферном давлении метастабильны по отношению к равновесиям системы $Fe—C_{графит}$ [3].

При повышенных давлениях происходит стабилизация Fe_3C [4] и еще одного карбида Fe_7C_3 [2]. При распаде пересыщенных твердых растворов C в Fe образуется также карбид примерного состава Fe_2C или "карбид Хэгта" (упорядоченный твердый раствор C в εFe, имеющий ГПУ структуру с параметрами решетки a = 0,627 нм, c = = 0,214 нм). Он метастабилен при всех изученных условиях и на равновесной диаграмме состояния отсутствует при обычном и при повышенном давлении [2].

Кристаллическая структура цементита и карбида Fe_7C_3 приведена в табл. 294.

Таблица 294. Кристаллическая структура соединений системы C—Fe

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Fe_3C	Fe_3C	$oP16$, $Pnma$	0,45244(5)	0,50885(5)	0,67431(5)	[1]
Fe_7C_3*	Cr_7C_3	—	0,6882	—	0,4540	[2]

*Гексагональная сингония.

Литература

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочник / Под ред. О.А. Банных и М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
3. Жуков А.А. // Стабильные и метастабильные фазы в материалах. Киев: ИПМ АН УССР, 1987. С. 58—70.
4. Ершова Т.П., Каменецкая Д.С., Корсунская И.А. // Журнал физической химии. 1970. Т. 44. № 11. С. 2930—2931.

В.Н. Кузнецов

C—Gd. УГЛЕРОД—ГАДОЛИНИЙ

Аналитический обзор экспериментальных работ по системе C—Gd проведен в работе [1]. Диаграмма состояния C—Gd не построена. В работе [1] указывается на существование карбидов: Gd_3C (~25—33 % (ат.) C), Gd_2C (~33 % (ат.) C), Gd_2C_3 (54—60 % (ат.) C), α-, βGdC_2 (66,7 % (ат.) C).

Соединение GdC_2 плавится при 2370±30 °C [2] и претерпевает полиморфное превращение при температуре 1275±20 [2], 1270±20 [3], 1230±5, 1240±5 и 1270±5 [4], 1218 °C [5]. Температура эвтектического равновесия со стороны (C) составляет 2315±30 °C [3] или 2310±30 °C [2].

Кристаллическая структура промежуточных фаз системы приведена в табл. 295.

Таблица 295. Кристаллическая структура соединений системы C—Gd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
βGd_3C	Fe_4N	$cF5$, $Fm\bar{3}m$	0,5126(5)	—	[6]
αGd_2C*	$CdCl_2$	$hR3$, $R\bar{3}m$	0,6315	—	[1]
Gd_2C_3	Pu_2C_3	$cI40$, $I43d$	0,83221(5) —0,83407(6)	—	[6]
αGdC_2	CaC_2	$tI16$, $I4/mmm$	0,3718(1) 0,3722	0,6275(3) 0,6295	[6] [7]
βGdC_2	CaF_2	$cF12$, $Fm\bar{3}m$	—	—	[3]

*α = 33,57°.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 5. P. 443—445.
2. Wallace T.C., Krikorian N.H., Stone P.L. // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. N 12. P. 1404—1408.
3. Krikorian N.H., Wallace T.C., Bowman M.G. // Les Propriétés thermodynamiques. Physiques et Structurales des Dérivés Semi-Metalliques. Paris: CNRS, 1967. N 157. P. 489—494.
4. Loé I.R., McColm I.J., Quigley T.A. // J. Less-Common Met. 1976. V. 46. N 2. P. 217—227.
5. McColm I.J., Quigley T.A., Clark N.J. // J. Inorg. Nuclear Chem. 1973. V. 35. N 6. P. 1921—1940.
6. Spedding F.H., Gschneidner, Jr., K.A., Daane A.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. N 17. P. 4499—4503.
7. Sakai T., Adachi G.-Y., Yoshida T., Shiokama J. // J. Less-Common Met. 1981. V. 81. N 1. P. 91—92.

Т.Я. Великанова

C—Ge. УГЛЕРОД—ГЕРМАНИЙ

При давлении вплоть до 6,5 ГПа и температурах от 650 до 3170 °С карбиды, а также растворимость С в Ge не обнаружены [Э]. Линия солидуса представляет собой практически прямую (рис. 419), соответствующую эвтектике, которая по составу и температуре близка к Ge при 0,1 МПа [1—2].

Растворимость графита в расплавленном Ge достигает существенных значений при температурах, близких к температуре кипения, а вблизи температуры плавления она оценена как 0,23 % (ат.) [2].

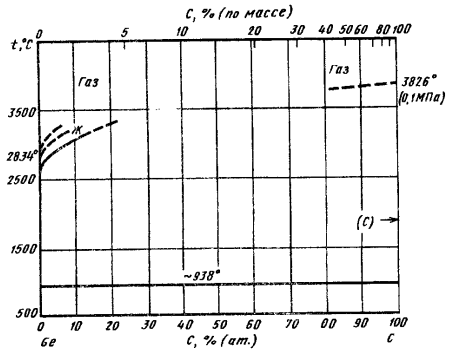


Рис. 419. C—Ge

Литература

1. Olesinski R.W., Affaschian C.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 5. P. 484—486, 525—526.
2. Scace R.J., Slack C.A. // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. N 6. P. 1551—1555.

Т.Я. Великанова

C—Hf. УГЛЕРОД—ГАФНИЙ

Диаграмма состояния C—Hf (рис. 420) построена в работе [1] на основании результатов работ [1—5]. Исследование выполнено методами металлографического и рентгенофазового анализов, измерения температуры плавления по методу Пирани—Альтертума, измерения микротвердости фаз. В работах [1—5] отмечено, что результаты исследования системы зависят от содержания примесей Zr, N и O в сплавах.

В системе подтверждено существование только карбида HfC(δ) с широкой областью гомогенности (~15 % (ат.)). Карбид HfC образуется конгруэнтно при температуре 3935±40 °С и содержании 48,5 %

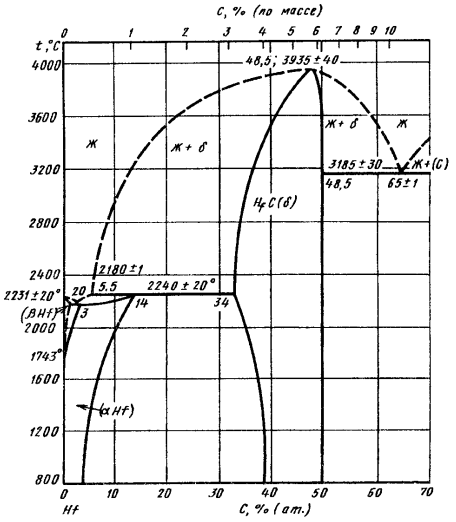


Рис. 420. C—Hf

(ат.) C [2] или 3830 °C и 47,5 % (ат.) C [6]. Карбид HfC обладает структурой типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Наиболее достоверные значения параметра решетки: a = 0,4619 нм для $HfC_{0,61}$ [2] и a = 0,46402(5) нм [7] для $HfC_{0,99}$.

Углерод понижает температуру плавления Hf с 2231 °C до температуры эвтектики (αHf) + (βHf) ⇄ Ж, равной 2180±25 °C. Растворимость C при температуре эвтектики составляет менее 1 % (ат.) в βHf, ~3 % (ат.) в αHf. Углерод стабилизирует αHf, повышая температуру α ⇄ β-превращения до температуры перитектического равновесия Ж + δ ⇄ (αHf) [1, 4—5]. По данным работ [2—3] температура перитектического равновесия составляет 2360 °C, однако предпочтение отдано более низкой температуре 2240 °C, полученной на образцах с минимальным содержанием N и O [1]. Максимальная растворимость C в αHf достигает 14 % (ат.) при температуре перитектики.

Эвтектическое взаимодействие Ж ⇄ (C) + HfC протекает при содержании 66 % (ат.) C и температуре 318 °C [M] или 3150±30 °C [1], или 3185 °C [2].

Литература

1. Еременко В.Н., Великанова Т.Я., Артюх Л.В. Тройные системы молибдена с углеродом и переходными металлами IV группы. Киев: Наукова думка, 1985. 295 с.
2. Rudy E. AFML-TR-65-2. Part 1. V. IV. Air Force Material Laboratory Research and echnology Division. Air Force Systems Command. Wright-Patterson A.F.B. Ohio. 1965. P. 50—52.
3. Rudy E., Progulski J. // Planseeber. Pulvermet. 1967. V. 15. N 1. P. 13—45.
4. Jeremenko W.W., Welikanowa T.Ya., Schabanowa S.W., Artjuch L.W. // Collogu. Int. CNRS. 1972. N 205. S. 277—292.
5. Еременко В.Н., Великанова Т.Я., Шабанова С.В. // Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1974. С. 129—132.
6. Sara R.V. // Trans. AIME. 1965. V. 233. N 9. P. 1683—1690.
7. Сторме Э. Тугоплавкие карбиды: Пер. с англ. С.Н. Башлыкова. М.: Атомиздат, 1970. 304 с.

Т.Я. Великанова

C—Hg. УГЛЕРОД—РТУТЬ

Кипящая ртуть растворяет только следы C, который при охлаждении выделяется в виде графита [X]. Теоретическая оценка растворимости C в расплаве ($\lg x = 0{,}315 - 8700/T$, где x — атомная доля C) дает значения от $1 \cdot 10^{-35}$ до $3 \cdot 10^{-12}$ % (ат.) в интервале температур от плавления до кипения (—38,836—356,58 °C) [1]. Карбид HgC_2 получен химическим путем [Ш].

Литература

1. Бурылев Б.П. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1967. № 3. С. 20—22.

Т.Я. Великанова

C—Ho. УГЛЕРОД—ГОЛЬМИЙ

Обзор экспериментальных работ по системе C—Ho проведен в работе [1]. Диаграмма состояния системы не построена. В работе указывается на существование карбидов: βHo_3C (~25—33 % (ат.) C), αHo_2C (~33 % (ат.) C), Ho_2C_3 (~54—60 % (ат.) C), α-, β-, α′HoC_2 (66,7 % (ат.) C) и $Ho_{15}C_{19}$ (55,9 % (ат.) C) [2]. Растворимость C в Ho при температуре 1300 °C и ниже исчезающе мала [3].

Температура эвтектического равновесия Ж ⇄ (C) + HoC_2 равна 2270±20 °C [3]. α ⇄ β-переход HoC_2 протекает при температуре 1305±20 °C [3] или 1330, 1320, 1316±5 °C [4], 1280 °C [5]. В результате длительного отжига при 1155±10 °C образуется модификация α′HoC_2 [1]. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 296.

Таблица 296. Кристаллическая структура соединений системы C—Ho

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
βHo_3C	Fe_4N	*cF*5, $Fm\bar{3}m$	0,5061(2)	—	—	[6]
αHo_2C*	$CdCl_2$	*hR*3, $R\bar{3}m$	0,6248(1)	—	—	[7]
Ho_2C_3	Pu_2C_3	*cI*40, $I\bar{4}3d$	0,8176(3)	—	—	[6]
αHoC_2	CaC_2	*tI*16, $I4/mmm$	0,3643(1) 0,3659	— —	0,6139(2) 0,6154	[6] [8]
βHoC_2	CaF_2	*cF*12, $Fm\bar{3}m$				[1, 3, 5]
α′HoC_2	LuC_2	—	1,307	2,702	0,7530	[1]
$Ho_{15}C_{19}$	$Sc_{15}C_{19}$	*tP*68, $P42_1c$	0,8004(2)	—	1,5857(3)	[2]

*α = 33,07°.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 5. P. 445—446.
2. Bauer J., Ansel D. // J. Less-Common Met. 1985. V. 109. N 2. P. L9—L13.
3. Wakefield G.F., Daane A.H., Spedding F.H. // Rare Earth Research: Proceedings of the Fourth Conference in Rare Earth Research (Phoenix, Arisona, 1964), New York, London, Paris: Gordon and Breach Sci. Publ. 1965. P. 469—483.

4. Krikorian N.H., Wallace T.C., Bowman M.G. // Les Properiétés thermodynamiques. Physiques et Structurales des Dérivés Semi-Metalliques. Paris: CNRS, 1967. N 159. P. 489—494.
5. McColm I.J., Quigley T.A., Clark N.J. // J. Inorg. Nuclear Chem. 1973. V. 35. N 6. P. 1931—1940.
6. Spedding F.N., Gschneidner, Jr., K.A., Daane A.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. N 17. P. 4499—4503.
7. Atoji M. // J. Chem. Phys. 1981. V 74. N 3. P. 1893—1897.
8. Sakai T., Adachi G.-Y., Yoshida T., Shiokawa J. // J. Less-Common Met. 1981. V. 81. N 1. P. 91—102.

Т.Я. Великанова

C—Ir. УГЛЕРОД—ИРИДИЙ

Диаграмма состояния C—Ir (рис. 421) эвтектического типа без промежуточных фаз [1—3]. Температура эвтектики (C) + (Ir) определена методом оптической пирометрии на образцах, изготовленных из Ir высокой чистоты, и составляет 2296±16 °C [1]. По данным работы [4] температура эвтектики составляет > 2200 °C при использовании 1 г Ir чистотой 99,9 %; при использовании Ir меньшей чистоты получены значения температуры эвтектики 2110±25 °C [Э], 2150 °C [3]. Эвтектическая точка расположена при 29 % (ат.) C [3] и 20,8 % (ат.) C [2]. Растворимость C в Ir при температуре эвтектики равна 3,12 % (ат.), при температуре 1000 °C — 0,01 % (ат.) [2]. При температурах 800—1250 °C растворимость C может быть описана уравнением $\lg x = 1{,}45 - 3244/T$ [3], где x — C, % (ат.); T — температура, K.

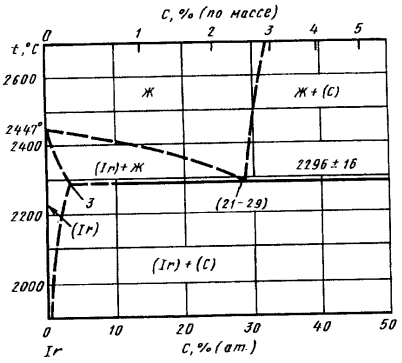


Рис. 421. C—Ir

В работе [5] в интервале температур 2230—2660 °C в равновесном паре над образцами Ir—C, помещенными в танталовую эффузионную ячейку с графитовым вкладышем, методом масс-спектрометрии обнаружены молекулы IrC, IrC_2, IrC_3 и IrC_4. Вычисленные для них значения ΔH°_{298} (энтальпия образования) и ΔH°_0 (энтальпия атомизации) приведены ниже:

Соединение	IrC	IrC_2	IrC_3	IrC_4
ΔH°_{298}, кДж/моль	753±8	950±29	1037±29	1123±44
ΔH°_0, кДж/моль	627±5	1144±29	1769±29	2393±45

По данным работы [3] энергия диссоциации газообразного монокарбида 590—630 кДж/моль.

Литература

1. Nadler M.R., Kempter C.P. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. N 10. P. 1468—1471.
2. Бурылев Б.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1969. № 5. С. 112—116.
3. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
4. Bhatt Y.J., Venkataramani R., Garg S.P. // J. Less-Common Met. 1987. V. 132. N 2. P. L21—L24.
5. Gupta S.K., Nappiblanka M., Gingerich K.A. // J. Phys Chem. 1981. V. 85. N 8. P. 971—976.

Т.Я. Великанова

C—K. УГЛЕРОД—КАЛИЙ

Сплавы K с различным содержанием C могут быть получены взаимодействием графита с расплавленным K, с парами K, а также при комнатной температуре с различными комплексными соединениями K [1]. Диаграмма состояния K—C не изучена. С графитом калий образует слоистые соединения, внедряясь между слоями и изменяя межплоскостные расстояния гексагональной кристаллической решетки [2]:

Соединения	KC_{60}	KC_{48}	KC_{36}	KC_{24}	KC_8
a, нм	0,245	0,245	0,245	0,245	0,491
c, нм	1,884	3,098	1,212	1,754	2,164

Помимо указанных соединений C с K авторами работы [3] обнаружено еще 10 слоистых соединений.

По данным работы [Ш] все соединения K с C имеют не гексагональную, а ромбическую решетку ($ab_{ромб} = \sqrt{3}a_{гекс}$, $c_{ромб} = c_{иск}$).

При повышенных давлениях 2—8 ГПа в интервале температур 200—300 °C получено соединение KC_x, где x от 4 до 4,5 [4].

Литература

1. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1979. Т. 4. 576 с.
2. Rüdorff W., Schulze E. // Z. Anorg. All. Chem. 1954. Bd. 277. N 2. S. 156—162.
3. McRae E., Billaud D., Mareché J. // Physica. 1980. V. 99. N 1. P. 489—493.
4. Семененко К.Н., Авдеев В.В., Мордкович В.З. // Доклады АН СССР. 1983. Т. 271. Т. 12. С. 1402—1405.

Л.Л. Зусман

C—La. УГЛЕРОД—ЛАНТАН

Диаграмма состояния C—La (рис. 422) представлена в работе [1] на основании собственных экспериментальных данных и анализа работ [2—8]. В системе установлено существование двух карбидов LaC_2 и La_2C_3.

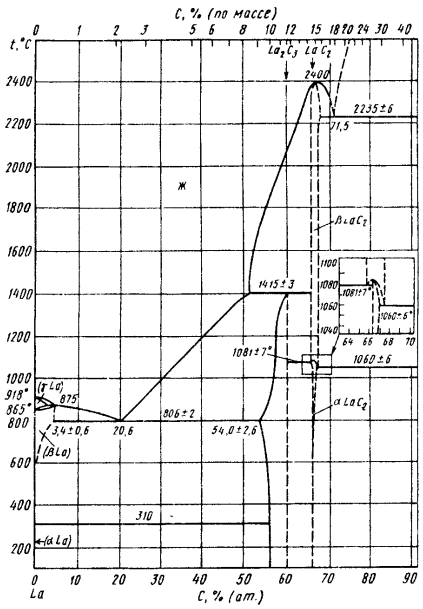


Рис. 422. C—La

Декарбид LaC_2 плавится конгруэнтно при температуре 2380 °C и претерпевает эвтектоидное превращение при температуре 1081±7 °C в фазовой области LaC_2 + La_2C_3 и при температуре 1060±6 °C в фазовой области LaC_2 + (C). При низких температурах αLaC_2 является фазой постоянного состава, близкого к 66,1 % (ат.) C [9]. При повышенных температурах вблизи температур полиморфного превращения αLaC_2 имеет небольшую ~1 % (ат.) область гомогенности. Ширина области гомогенности βLaC_2 составляет 1,5—2 % (ат.) во всем интервале температур его существования.

Соединение La_2C_3 образуется по перитектической реакции Ж + + LaC_2 ⇌ La_2C_3 при температуре 1415±3 °C и имеет небольшую область гомогенности. В системе наблюдается два эвтектических взаимодействия:

Ж ⇌ (βLa) + La_2C_3 при 806±2 °C и 20,6 % (ат.) C;

Ж ⇌ LaC_2 + (C) при 2235±6 °C и 71,5 % (ат.) C.

Растворимость компонентов друг в друге требует уточнения. Предположительно в βLa растворяется ~3,4 % (ат.) C. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 297.

Таблица 297. Кристаллическая структура соединений системы C—La [2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
αLaC_2	CaC_2	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,3935(1)	0,6571(1)
βLaC_2	CaF_2	*cF*12, *Fm*3*m*	0,6011(11)	—
La_2C_3	Pu_2C_3	*cI*40, $I\bar{4}3d$	0,8805(1)* 0,8815(2)**	— —

*Со стороны La.
**Со стороны C.

Литература

1. Гордийчук О.В. Диаграммы состояния двойных систем редкоземельных металлов с углеродом (Sc—C, La—C, Ce—C, Pr—C).: Автореф. дис. канд. хим. наук. Киев, 1967. 19 с.
2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 2. P. 446—449.
3. Fairloth R.L., Flowers R.H., Pummery F.C.W. // J. Inorg. Nuclear Chem. 1968. V. 30. N 2. P. 499—518.
4. Atoji M., Gschneidner, Jr., K.A., Daane A.H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. N 8. P. 1804—1808.
5. Spedding F.H., Gschneidner, Jr., K.A., Daane A.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. N 17. P. 4499—4503.

6. Atoji M. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. N 6. P. 1950—1960.
7. Atoji M., Williams D.E. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. N 6. P. 1960—1966.
8. Bowman A.L., Krikorian N.H., Arnold G.P. et al. // Acta Crystallogr. B. 1968. V. 24. N 3. P. 459—460.
9. Spedding F.H., Gschneidner, Jr., K.A., Daane A.H. // Trans. AIME. 1959. V. 215. N 2. P. 192—199.

Т.Я. Великанова

C—Li. УГЛЕРОД—ЛИТИЙ

Диаграмма состояния C—Li (рис. 423) построена на основании результатов ДТА и рентгеновского анализа [1]. Сплавы получали в атмосфере Ar из спектрально-чистого C и Li чистотой 99,28 % (по массе, 0,5 % Na).

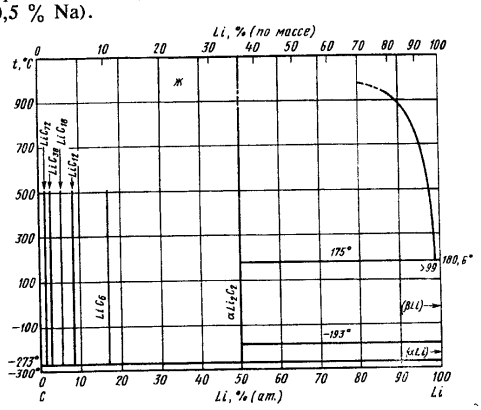


Рис. 423. C—Li

Растворимость C в высокочистом Li (содержание $N < 5 \cdot 10^{-5}$ % (по массе)) в интервале температур 220—735 °C описывается уравнением $\ln x = 6{,}731 - 8617/T$ или $\lg x^* = 7{,}459 - 3740T$, где x — Li_2C_2, молярный % и x^* — C, % (по массе); T — температура, K [2].

Соединение Li_2C_2 имеет несколько полиморфных модификаций с температурой превращения ~410, 440, 560 °C [X, Ш]. При комнатной температуре Li_2C_2 имеет примитивную моноклинную решетку с параметрами a = 0,7801 нм, b = 0,8815 нм, c = 1,0865 нм, β = 76,8°. На элементарную ячейку приходится 19 молекул Li_2C_2 [3].

Растворяясь в графите, Li образует слоистые соединения, которые представляют собой упорядоченные растворы внедрения с увеличенным расстоянием гексагональной ячейки графита по оси c: LiC_6, LiC_{12}, LiC_{18} [4]. Эти соединения при нормальном давлении и комнатной температуре могут быть получены взаимодействием Li с растворами ароматических анионрадикалов (нафталином, дифенилом и др.).

При давлении 2,0—8,0 ГПа в интервале температур 200—300 °C получено соединение $LiC_{2-2,5}$ [5].

Литература

1. Федоров П.И., Су Мянь-Цзэн, Хусюэ Сюэбао // Acta Chim. Sinica. 1957. V. 23. N 1. P. 30—39.
2. Yonco R.M., Homa M.I. // J. Nucl. Mater. 1986. V. 138. N 1. P. 117—122.
3. Secrist D.R., Wisnyi L.G. // Acta Crystallogr. 1962. V. 15. P. 1042—1043.
4. Lauginie P., Estrade H., Conard J. et al. // Physica. 1980. V. 99. N 1. P. 514—520.
5. Семенченко К.Н., Авдеев В.В., Мордкович В.З. // Доклады АН СССР. 1983. Т. 271. С. 1402—1405.

Л.Л. Зусман

C—Lu. УГЛЕРОД—ЛЮТЕЦИЙ

Анализ экспериментальных исследований по системе C—Lu проведен в работах [1, 2], в которых сообщается о существовании стабильных карбидов: Lu_3C [3], $Lu_{15}C_{19}$ [4], LuC_2 [5—7]. Карбид LuC_2 претерпевает полиморфное превращение при температуре 1500±20 °C и образует с графитом эвтектику при температуре 2230±20 °C [6]. По данным ДТА температура полиморфного превращения LuC_2 составляет 1450±15 °C [7] или 1390 °C [8].

При высоких давлениях и температурах получен метастабильный карбид Lu_2C_3 [1, 10]. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 298.

Таблица 298. Кристаллическая структура соединений системы C—Lu

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
αLuC_2	CaC_2	$tI16$, $I4/mmm$	0,3563(1)	—	0,5964(6)	[5—7]
αLuC_2^*	LuC_2	—	1,270	2,730	0,6870	[1]
LuC_2	Анти-$CdCl_2$	—	—	—	—	[2]
βLuC_2	CaF_2	$cF12$, $Fm\bar{3}m$	0,5505(5)	—	—	[6]
$Lu_{15}C_{19}$	$Sc_{15}C_{19}$	$tP68$, $P\bar{4}2_1c$	0,7873(2)	—	1,5518(4)	[4]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Lu_2C_3	Pu_2C_3	$cI40$, $I\bar{4}3d$	0,80203—0,80361	—	—	[10]
Lu_3C	Fe_4N	$cF5$, $Fm\bar{3}m$	0,4965(1)	—	—	[3]

*Ромбическая решетка.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 6. P. 555—556.
2. Гордийчук О.В. Диаграммы состояния двойных систем редкоземельных металлов с углеродом (Sc—C, La—C, Ce—C, Pr—C): Автореф. дис. канд. хим. наук. Киев, 1987. 19 с.
3. Spedding F.H., Gschneidner, Jr., K.A., Daane A.H. // J. Amtr. Chem. Soc. 1958. V. 80. N 17. P. 4499—4503.
4. Bauer J., Bienvenu H. // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1980. V. 290. N 20. P. 387—390.
5. Atoji M. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. N 6. P. 1950—1960.
6. Krikorian N.H., Wallace T.C., Bowman M.G. // Les Propriétés thermodynamiques. Physiques et Structuraless des Dévirés Semi-Métalliques. Paris: CNRS, 1967. N 157. P. 489—494.
7. Loe I.R., McColm I.J., Quigley T.A. // J. Less-Common Met. 1976. V. 46. N 2. P. 217—227.
8. McColm I.J., Quigley T.A., Clark N.J. // J. Inorg. Nuclear Chem. 1973. V. 35. N 6. P. 1931—1940.
9. Hollek H. Binäre und ternäre Carbid- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle. Berlin, Stuttgart: Gebrüder Borntraeger, 1984. 295 s.
10. Верещагин Л.Ф., Евдокимова В.В., Новокшонов В.И. // Редкоземельные полупроводники. Баку: Элм, 1981. С. 5—51.

Т.Я. Великанова

C—Mg. УГЛЕРОД—МАГНИЙ

В системе установлено существование карбидов Mg_2C_3 и MgC_2, стабильных до температур ~600 и 660 °С, соответственно, с последующим разложением по реакциям: $2MgC_2 = Mg_2C_3 + C$ и $Mg_2C_3 =$ = Mg(пары) + C [X]. Карбид Mg_2C_3 имеет гексагональную структуру с параметрами решетки a = 0,743 нм, c = 1,059 нм (40 атомов в элементарной ячейке), а карбид MgC_2 — тетрагональную структуру с параметрами решетки a = 0,554 нм, c = 0,502 нм (12 атомов в элементарной ячейке) [X].

На рис. 424 представлена диаграмма состояния Mg—C при давлении 7,7 ГПа [1]. Сплавы синтезировали из порошка графита спектральной чистоты и порошка Mg чистотой 99,95 % (по массе) и спекали в камере высокого давления при 1000—1800 °С. Исследование сплавов выполнено методами ДТА, микроструктурного и рентгенов-

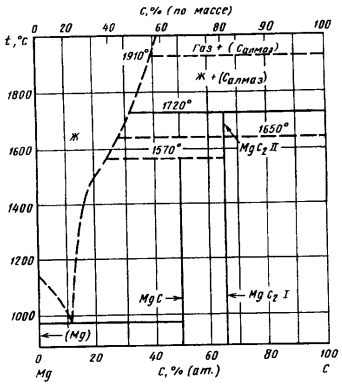


Рис. 424. C—Mg (p = 7,7 ГПа)

ского анализов. В условиях высокого давления в сплавах системы существуют карбиды MgC и MgC_2, образующиеся по реакциям:

Ж + MgC_2 ⇄ MgC при 1570 °С;

Ж + C(алмаз) ⇄ MgC_2 при 1720 °С.

При температуре ~1650 °С карбид MgC_2 претерпевает полиморфное превращение MgC_2 (ромбическая сингония) ⇄ MgC_2 (кубическая сингония). При температуре 1910 °С наблюдается равновесие Ж + Газ ⇄ (С алмаз). Это превращение определяется полиморфизмом С.

Карбид MgC имеет структуру типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, a = 0,5635 нм).

Литература

1. Шульженко А.А., Игнатьев И.Ю, Белавина Н.Н., Белоусов И.С. // Сверхтвердые материалы. 1988. № 6. С. 3—5.

П.Б. Будберг

C—Mn. УГЛЕРОД—МАРГАНЕЦ

Диаграмма состояния C—Mn (рис. 425) приведена в работе [1] на основании анализа литературных данных и собственных экспериментальных результатов, полученных методами ДТА, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов. Наиболее сложная область твердофазных равновесий исследована в работе [2] методами микрострук-

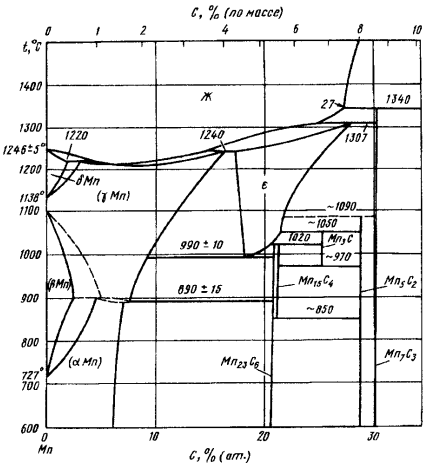


Рис. 425. C—Mn

турного и рентгеновского анализов. В работе [1] подтверждено существование в системе карбидных фаз, обнаруженных ранее [X]. Содержание углерода в карбидных фазах приведено ниже:

Фаза	ε	$Mn_{23}C_6$	$Mn_{11}C_3$ ($Mn_{15}C_4$)	MnC_3	Mn_5C_2	Mn_7C_3
C, % (ат.)	17—27,5	20,7	21,4 (21,1)	25	28,6	≤ 30

Максимальная растворимость C в модификациях Mn приведена ниже:

Модификация Mn	α	β	γ	δ
C, % (ат.)	7	2,5	16	2

Кристаллическая структура стабильных фаз системы C—Mn приведена в табл. 299.

Таблица 299. Кристаллическая структура соединений системы C—Mn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
(αMn)	αMn	cI58, $I\bar{4}3m$	0,89219 0,8969	— —	— —	[2, 3]
(βMn)	βMn	cP20, $P4_132$	0,63145	—	—	[2, 4]
(γMn)	Cu	cF4, $Fm\bar{4}m$	0,38624 0,3727	— —	— —	[1, 2]
(δMn)	αFe	cI2, $Im\bar{3}m$	0,3081	—	—	[2, 4]
ε	εFe_3N	hP8, $P6_32$	0,2685 0,2709	— —	0,4412 0,4429	[1, 2]
$Mn_{23}C_6$	$Cr_{23}C_6$	cF116, $Fm\bar{3}m$	1,0585	—	—	[2]
$Mn_{11}C_3$*	$Mn_{11}C_3$	—	0,7492	—	0,5080	[2, 5]
Mn_3C	Fe_3C	oP16, Pnma	0,5080	0,6772	0,4530	[2, 5]
Mn_5C_2**	Mn_5C_2	mC28, C2/c	0,5086	0,4573	1,166	[2, 5]
Mn_7C_3	Cr_7C_3	hP80, $P\bar{3}1c$?	1,390	—	0,454	[1, 5]
	Cr_7C_3	oP40, Pnma	0,4546	0,6959	1,1979	[4]

*Гексагональная сингония.
**β = 97,75°.

Термодинамический расчет равновесий расплава с графитом, алмазом и карбидом Mn_7C_3 при давлении до 10 ГПа позволил построить диаграмму состояния T—P—X системы C—Mn, которая характеризуется конгруэнтным плавлением Mn_7C_3 в интервале давлений ~3—9 ГПА, переходные точки при температурах 1620 и 945 °C [6]. При давлении ~5,7 ГПа, температуре 1550 °C и содержании 32 % (ат.) C расплав находится в равновесии с Mn_7C_3, графитом и алмазом. Температуры плавления карбида и двухфазных сплавов с C имеют максимум при давлениях 4,0—4,5 ГПа и температурах 1600—1650 °C [6].

Литература

1. Бутыленко А.К., Игнатьева И.Ю. // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 3. С. 221—222.
2. Benz R., Elliott J.F., Chipman J. // Metall. Trans. 1973. V. 4. N 6. P. 1449—1452.
3. King H.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1981. V. 2. N 3. P. 401—402.
4. Chase M.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. P. 123—124.
5. Holleck H. Binäre und ternäre Carbid — und Nitridsysteme der Übergangsmetalle. Berlin, Stuttgart: Gebrüger Borntraeger, 1984. 295 s.
6. Ершова Т.П., Каменецкая Д.С. // Изв. АН СССР. Металлы. 1982. № 3. С. 180—184.

Т.Я. Великанова

С—Мо. УГЛЕРОД—МОЛИБДЕН

Диаграмма состояния С—Мо (рис. 426) построена по данным работ [1—2], в которых использовались прецизионные методы ДТА и рентгеновских исследований кристаллических зерен сплавов для изучения превращений в твердом состоянии. При этом учтены экспе-

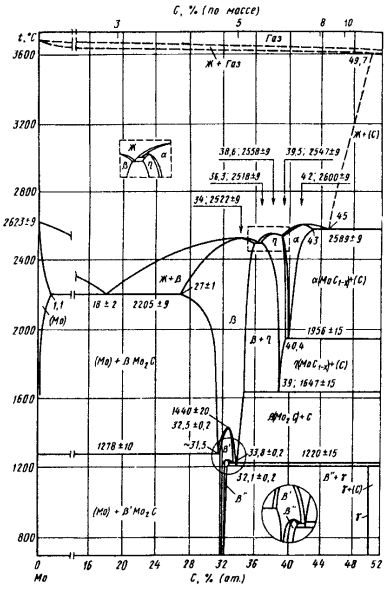


Рис. 426. С—Мо

риментальные результаты практически всех опубликованных данных по структуре сплавов Мо—С [3—4].

Из трех промежуточных фаз $\beta(Mo_2C)$, η и $\alpha(MoC_{1-x})$, кристаллизующихся конгруэнтно из жидкости при температурах 2522, 2550 и 2600±9 °С, соответственно, αMoC_{1-x} и ηMoC_{1-x} устойчивы при высоких температурах и распадаются по эвтектоидным реакциям при температурах 1956 и 1647±15 °С, соответственно.

В работе [2] предполагается, что фаза η образуется в твердом состоянии из фазы α (см. рис. 426, вставка). Основанием такого предположения является взаимная кубическая ориентация кристаллов фазы η в пределах наследственного зерна после закалки с высоких температур. Упорядочение в ηMoC_{1-x} не обнаружено [2, 5].

В равновесных условиях карбид Mo_2C существует в трех модификациях: β, β', β''. Неупорядоченная β-модификация существует при температурах выше 1278±10 °С в области (Mo) + Mo_2C, при 1440±±20 °С в области гомогенности фазы β и 1220±15 °С на границе насыщения карбида С. Две ромбические упорядоченные модификации β' и β'' существуют ниже указанных ранее температур [2]. Упорядоченная на основе искаженной ГПУ металлической подрешетки модификация Mo_2C является метастабильной [3]. Методом высокотемпературной нейтронографии [6] установлено, что βMo_2C в интервале температур 1800—1960 °С в зависимости от состава претерпевает упорядочение $\beta \to \varepsilon$, а при дальнейшем снижении температуры — упорядочение $\varepsilon \to \beta'$. Превращение $\beta \to \varepsilon$ — II рода, а $\varepsilon \to \beta'$ — I рода [6].

Карбид (МоС) образуется по реакции Mo_2C + (С) $\rightleftharpoons$ МоС при температуре 1220±15 °С [2] или 1180 °С [7]. Хотя скорость указанной реакции чрезвычайно мала, экспериментально показано, что МоС может быть получен в доступных наблюдению количествах по этой реакции при температуре ниже 1200 °С [2], а не только при разложении закаленных карбидов η- и αMoC_{1-x} [7].

Растворимость С в Мо при эвтектической температуре ~1,1 % (ат.) [8, 3]. Температурная зависимость растворимости С в Мо в интервале температур 1603—2478 К описывается уравнением

$$\ln x = 3{,}97 - 2{,}1 \cdot 10^4/T \mp 0{,}2\,[4],$$

где x — атомная доля С, T — температура, К.

Вывод о существовании газоэвтектического равновесия сделан на основании данных о концентрации насыщения жидкой фазы графитом при температуре ~2800 °С [3, 9].

Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 300 [2].

Таблица 300. Кристаллическая структура соединений системы C—Mo

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
βMo_2C	βMo_2C	*hP*3, $P6_3/mmc$	0,2998—0,3012	—	0,4731—0,4786
$\beta' Mo_2C$*	Mo_2C	*oP*, *Pbcn*	0,4730	0,6027	0,5198
$\beta'' Mo_2C$	—	—	0,9466	2,4152	4,1675
ηMoC_{1-x}	ηMoC_{1-x}	*hP*, $P6_3/mmc$	0,3012	—	1,4634
αMoC_{1-x}	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,4266—4281	— —	— —
γMoC	WC	*hP*2, $P\bar{6}m2$	0,2906	—	0,2822

*Ромбическая сингония.

Результаты термодинамического расчета диаграммы состояния Mo—C [10] в основном соответствуют экспериментальным данным. Области упорядочения βMo_2C не были определены при расчете.

Литература

1. Rudy E., Windisch St., Stosick A.J., Hoffman J.N. // Trans. AIME. 1967. V. 239. N 8. P. 1247—1267.
2. Великанова Т.Я., Кублий И.З., Хаенко Б.В. // Порошковая металлургия. 1988. № 11. С. 61—67.
3. Еременко В.Н., Великанова Т.Я., Артюх Л.В. Тройные системы молибдена с углеродом и переходными металлами IV группы. Киев: Наукова думка, 1985. 296 с.
4. Brewer L., Lamoreaux R.N. // Atomic Energy Review. Special Issue N 7. "Molybdenum: Physico Chemical Properties of its Compounds and Alloys". Vienna: International Atomic Energy Agency, 1980. P. 195—356.
5. Даниленко В.М., Великанова Т.Я., Рубашевский А.А., Лукашенко Г.М. // Порошковая металлургия. 1985. № 4. С. 37—42.
6. Epicier T., Dubois J., Esnouf C., Fantozzi G., Convert P. // Acta Metall. 1988. V. 36. N 8. P. 1891—1901, 1903—1921.
7. Rudy E., Kieffer B.F., Baroch E. // Planseeber. Pulvermet. 1978. V. 26. N 2. P. 105—115.
8. Rudman P.S. // Trans. AIME. 1967. V. 239. N 12. P. 1949—1954.
9. Rudy E., Rudy El., Benesovsky F. // Planseeber. Pulvermet. 1962. V. 10. N 1/2. P. 42—64.
10. Anderson J.O. // Calphad. 1988. V. 12. N 1. P. 1—8.

Т.Я. Великанова

C—Na. УГЛЕРОД—НАТРИЙ

Диаграмма состояния C—Na не построена. По данным работы [1] получение слоистых соединений при взаимодействии с графитом затруднено: при температурах ниже 900 °C образование каких-либо соединений в системе C—Na на наблюдалось [Э].

Растворимость C в жидком Na с различным содержанием O в зависимости от температуры приведена ниже [Э]:

Na с 0,004 % (по массе) O				
Температура, °C	700	500	300	147
Растворимость C:				
10^{-4} % (ат.)	144	122	90	62
10^{-4} % (по массе)	75,1	63,6	47,0	32,5
Na с 0,026 % (по массе) O				
Температура, °C	700	500	300	147
Растворимость C:				
10^{-4} % (ат.)	356	322	270	214
10^{-4} % (по массе)	186	168	141	112

В работе [2] сообщается о получении слоистого соединения состава NaC_{56}. По мнению авторов работы [3] состав синтезированного соединения соответствует формуле ~NaC_{64}, среднее расстояние между атомными слоями 0,35 нм. Предполагается, что кристаллическая структура NaC_{64} — ромбическая (пр. гр. $C222_1$). Имеются сведения о двух химических соединениях в системе C—Na с кубической и гексагональной решеткой [4].

Литература

1. Stein C., Paulenard L., Bonnetain L. // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1965. V. 260. N 12. P. 4503—4512.
2. Van der Marel // Physica. 1980. V. 99. N 1. P. 489—493.
3. Asher R.C., Wilson S.A. // Nature. 1958. V. 181. P. 409—410.
4. Войдилло М.К. // Труды Киргизского сельскохозяйственного института. 1957. № 10. С. 209—216.

Л.Л. Зусман

C—Nb. УГЛЕРОД—НИОБИЙ

Основные результаты исследований фазовых равновесий в системе C—Nb обобщены в обзорах [Э, Ш, М]. Диаграмма состояния системы C—Nb приведена на рис. 427 [М].

Образцы для исследований получали порошковым методом [1], плавкой в дуговой печи в атмосфере Ar [1—2], отжигом Nb в графи-

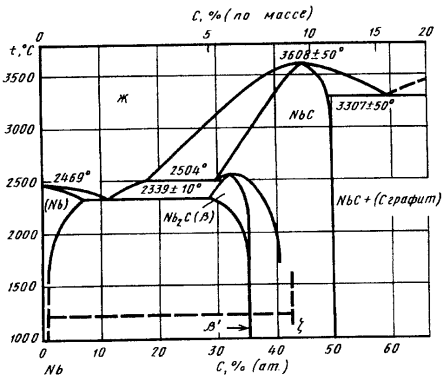


Рис. 427. C—Nb

товых тиглях в инертной атмосфере [3], методом науглероживания в струе углеводородсодержащих веществ [4—5].

Система характеризуется наличием твердого раствора на основе Nb, двух стабильных промежуточных фаз Nb_2C и NbC. В работе указывается на существование в системе C—Nb метастабильной карбидной фазы Nb_3C_2.

Карбид NbC плавится конгруэнтно при содержании 46,2 % (ат.) C [Э], 48 % (ат.) C [Ш] и температуре 3608±50 °C [M], 3350—3800 °C [Э, Ш], 3613±13 °C [1] и ~3500 °C [6]. Широкая область гомогенности NbC суживается при понижении температуры и находится в интервале концентраций ~37—49 % (ат.) C при температурах < 3000 °C, ~41—47 % (ат.) C при температурах 1600—2500 °C [1]. Карбид NbC имеет кубическую структуру типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$). С увеличением содержания C параметр решетки a изменяется от 0,44317 до 0,44690 нм [Э].

Согласно данным работы [M] карбид Nb_2C образуется в результате перекристаллизации NbC → Nb_2C при температуре ~2500 °C (рис. 427). По данным большинства исследователей [1, 3, 6, Э] карбид Nb_2C образуется по перитектической реакции Ж + NbC ⇄ ⇄ Nb_2C при содержании 34,5 % (ат.) C [1] и температуре 3035± ±20 °C [1], 3265, 3090±50, 3080±35 °C [Э], ~2600 °C [3], ±2927 °C [6]. Область гомогенности Nb_2C при температуре 2000 °C составляет 30,7—32,4 % (ат.) C [Э]. По данным работы [1] область гомогенности Nb_2C при температуре 2100 °C ограничена содержанием 33,6—33,1 % (ат.) C. Соединение Nb_2C существует в трех модификациях α, β, γ. αNb_2C имеет упорядоченную ромбическую структуру и стабильно при температуре до 1200 °C [6] или ~1230 °C [1], βNb_2C — упорядоченную гексагональную структуру и существует в интервале температур 1200~2500 °C, γNb_2C — неупорядоченную гексагональную структуру и существует при температурах выше 2500 °C. Параметры решетки βNb_2C: a = 0,3120÷0,3128 нм, c = = 0,4957÷0,4974 нм [Э] и a = 0,3117÷0,3127 нм, c = 0,4956÷ 0,4974 нм при 2000 °C [1].

Система характеризуется температурной зависимостью растворимости C в Nb. Экспериментальные данные по растворимости C в Nb приведены ниже:

Температура, °C	1200	1500	1700	1800	1900	2000—2100	2200	2230
Растворимость C:								
% (ат.)	0,1	0,26	0,4	0,77	1,8	≈10	4	5,5—7,2
% (по массе)	0,014	0,036	≈0,05	≈0,01	0,25	≈1,4	0,55	0,75—1,0
Источник	[Э]	[4]	[Э]	[Э]	[Э]	[2]	[4]	[Ш]

Значения растворимости C в Nb, полученные разными авторами, хорошо согласуются за исключением сильно завышенных величин, приведенных в работе [2]. В интервале температур 1500—2200 °C растворимость C в Nb можно описать уравнением $\lg x = 3{,}65 - 7600/T$, где x — C, % (ат.); T — температура, K [7]. Растворимость Nb в графите ≤ 0,001 % (ат.) [Э].

Литература

1. Rudy E., Windisch St., Bruke C.E. // Planseeber. Pulvermet. 1968. V. 16. N 1. P. 3—33.
2. Дружинин И.И., Захаров А.М., Новиков И.И. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1971. № 5. С. 136—139.
3. Brizes W.F., Brody H.D. // J. Am. Ceram. Soc. 1972. V. 55. N 5. P. 277—278.
4. Horz G., Lindermaier K., Klaiss R. // J. Less-Common Met. 1974. V. 35. N 1. P. 97—105.
5. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
6. Kaufman L., Nesor H. // Calphad. 1978. V. 2. N 4. P. 295—318.
7. Fromm E. // J. Less-Common Met. 1968. V. 14. N 1. P. 113—125.

Е.Н. Шефтель

C—Nd. УГЛЕРОД—НЕОДИМ

Аналитический обзор исследований системы C—Nd приведен в работе [1]. Диаграмма состояния не построена; имеются сведения о существовании стабильных карбидов: Nd_2C_3, NdC_2. Карбид Nd_2C_3 плавится при 1620±50 °C [2] и имеет неширокую область гомогенности от ~54 до ~60 % (ат.) C [1]. Кристаллическая структура Nd_2C_3 изотипна Pu_2C_3 (символ Пирсона $cI40$, пр. гр. $I\bar{4}3d$), a = 0,85207(1) ÷0,85478(6) нм [3—4].

Температура плавления NbC_2, вероятно, занижена: 2260±60 °C [2], 2190±10 °C [5], 2280±15 °C [6], так как она практически не отличается от надежно установленной температуры плавления эвтектики Ж ⇄ (C) + NdC_2 при 2275±20 °C [7]. Дикарбид NdC_2 претерпевает полиморфное α ⇄ β-превращение при температуре 1150±20 °C [1, 7]. Карбид αNdC_2 обладает кристаллической структурой типа CaC_2 (символ Пирсона $tI6$, пр. гр. $I4/mmm$), a = 0,3823 нм и c = 0,6405 нм [1, 2, 7—9]. Предположительно структура βNdC_2 изотипна CaF_2 (символ Пирсона $cF12$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) [1].

Углерод практически не растворяется в Nd при комнатной температуре [3].

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 6. P. 557—558.
2. Юпко В.А., Макаренко Г.Н., Падерно Ю.Б. // Тугоплавкие карбиды. Киев: Наукова думка, 1970. С. 148—154.
3. Spedding F.H., Gschneidner, Jr., K.A., Daane A.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. N 17. P. 4499—4503.
4. Atoji M. // J. Solid State Chem. 1978. V. 26. N 1. P. 51—57.
5. Faircloth R.L., Flowers R.H., Pummery F.C.W. // J. Inorg. Nuclear Chem. 1968. V. 30. N 2. P. 499—518.
6. McColm I.J. // J. Less-Common Met. 1981. V. 78. N 2. P. 287—300.
7. Krikorian N.H., Wallace T.C., Bowman M.G. // Les Proptiétés Thermodynamiques. Physiques et Structurales des Dérivés Semi-Metalliques. Paris: CNRS, 1967. N 157. P. 489—494.
8. Adachi G.-Y., Shibata Y., Ueno K., Shiokawa J. // J. Inorg. Nuclear Chem. 1976. V. 38. N 5. P. 1023—1026.
9. Sakai T., Adachi G.-Y., Yoshida T., Shiokawa J. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. N 6. P. 2027—2031.

Т.Я. Великанова

C—Ni. УГЛЕРОД—НИКЕЛЬ

Диаграмма состояния Ni—C (рис. 428) построена на основании результатов ДТА, микроструктурного и рентгеновского анализов и термодинамического расчета [1—5]. Система C—Ni простого эвтектического типа без промежуточных фаз. Эвтектика Ж ⇄ (Ni) + (C) наблюдается при содержании 10 % (ат.) C и температуре 1319±2 °C.

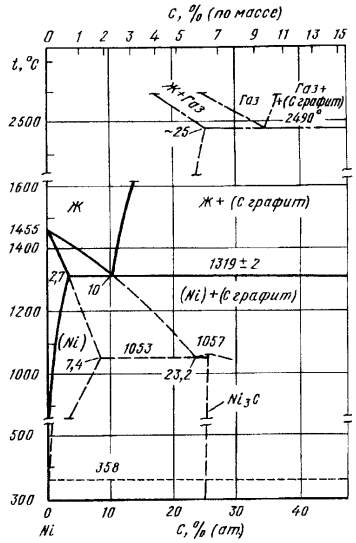


Рис. 428. C—Ni

Ni практически не растворяется в графите [1]. Растворимость C в Ni при температуре 1319 °C составляет 2,7 % (ат.), а при температуре 700 °C — 0,4 % (ат.). В общем виде ее можно описать выражением $\lg x = 0{,}2 - 2600/T$ (при 500—1300 °C) [6], где x — атомная доля C или $\lg(a_C/y) = 3070/T - 0{,}54 + 5{,}3\ (1 + 10^3/T)y_0$ (при 850—1200 °C), где a_C — активность C; T — температура, K; y — атомное соотношение компонентов [7]. Параметр решетки Ni изменяется по закону a = 0,35240 + 0,00080 (% (ат.) C) [8]. Растворимость C в расплавленном Ni приведена ниже [1, Э]:

Температура, °C	1450	1500	1550	2490
Растворимость C, % (ат.)	10,9	11,9	12,5	25

При температуре 1400—1700 °C ее можно описать выражением $\lg x = 1{,}55 - 896/T$, где x — C, % (ат.); T — температура, K.

Максимальное содержание C в метастабильном твердом растворе Ni достигает 7,4 % (ат.) при скорости охлаждения 10^5—10^7 °C/c [3]. В этих же условиях, а также при повышенном давлении получена метастабильная фаза Ni_3C с гексагональной решеткой: a = 0,2632 нм, c = 0,4323 нм [3]. При охлаждении расплава со скоростью ~10^5—10^7 °C/c при температуре ~1053 °C и содержании 23,2 % (ат.) [3—4] или ~1120 °C и ~20 % (ат.) C [2] кристаллизуется метастабильная эвтектика (Ni) + Ni_3C. Температура конгруэнтного плавления метастабильного карбида Ni_3C равна ~1057 °C [4].

Давление ~5 ГПа повышает температуру плавления эвтектики (Ni) + (C) до 1385±5 °C, эвтектики (Ni) + Ni_3C до 1297 °C, растворимость C в Ni до 2,9—3,8 % (ат.) [9]. Устойчивость карбида Ni_3C с увеличением давления возрастает, но он не становится термодинамически стабильным.

Литература

1. **Григорович В.К., Вертман А.А., Недумов Н.А., Самарин А.М.** // Диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 299—309.
2. **Мирошниченко И.С., Сергеев Г.А., Галушко И.М.** // Диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1971. С. 164—166.
3. **Ishihara K.N., Nishitani S.R., Miyake H., Shingu P.H.** // Int. J. Rapid. Solid. 1984. V. 1. N 1. P. 51—58.
4. **Ершова Т.П., Каменецкая Д.С., Ильина Л.П.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1981. № 4. С. 201—210.
5. **Bhatt Y.J., Venkataramani R., Gard S.P.** // J. Less-Common Met. 1987. V. 132. N 2. P. L21—L24.
6. **Фромм Е., Гебхардт Е.** Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
7. **Swartz J.C.** // Metall. Trans. 1971. V. 2. N 8. P. 2318—2320.
8. **Ruhl R.C., Cohen M.** // Scr. Metall. 1967. V. 1. N 2. P. 73—74.
9. **Strong H.M.** // Trans. AIME. 1965. V. 233. N 4. P. 643—651.

Т.Я. Великанова

C—Np. УГЛЕРОД—НЕПТУНИЙ

Диаграмма состояния C—Np не построена. В системе идентифицированы следующие карбиды: NpC_{1-x}, Np_2C_3, NpC_2 [1—4]. Карбид NpC_{1-x} не достигает идеальной стехиометрии и его состав при температуре 950 °C изменяется в пределах 45—49 % (ат.) C [Э]. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 301.

Таблица 301. **Кристаллическая структура соединений системы C—Np**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
NpC_{1-x}	NaCl	$cF8$, $Fm\bar{3}m$	0,4991—0,5006 0,5004	—	[4—5] [Ш]
Np_2C_3	Pu_2C_3	$cI40$, $I\bar{4}3d$	0,81030(1) 0,81036(5) 0,81210—0,81330	— — —	[1] [2] [1]
NpC_2	CaC_2	$tI6$, $I4/mmm$	0,3580(5)	0,6030(5)	[4]

Литература

1. **Mitchell A.M., Lam D.J.** // J. Nucl. Mater. 1970. V. 36. N 1. P. 110—112.
2. **Hollek H.** // Binäre und ternäre Carbid — und Nitrid System der Ubergangsmetalle. Berlin., Stutgart: Gebruder Borntrager, 1984. 295 p.
3. **Benedict U.** // J. Less-Common Met. 1987. V. 128. N 1/2. P. 7—45.
4. **Lam D.J., Darby J.B., Nevitt M.V.** // The Actinides: Electronic Structure and Related Properties. New-York: Academie Press. 1974. V. II. P. 119—184.

Т.Я. Великанова

C—Os. УГЛЕРОД—ОСМИЙ

Диаграмма состояния C—Os (рис. 429) представляет собой простую диаграмму эвтектического типа без промежуточных фаз [1—2]. Температура эвтектического превращения Ж ⇌ (Os) + (C) равна 2732 °C. Растворимость C в твердом Os очень мала: заметного изме-

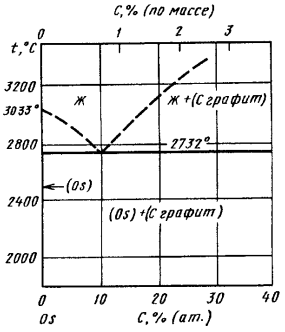


Рис. 429. C—Os

нения параметров решетки Os после его науглероживания в CH_4 при температурах 1200 и 2000 °С не наблюдается [X]. Жидкий Os растворяет значительное количество С, выделяющегося при охлаждении в виде графита. С повышением температуры растворимость С увеличивается, и при температуре кипения она составляет 3,9—4 % (по массе) С [X]. В литературе имеются сведения о существовании метастабильного карбида OsC, изотипного WC (символ Пирсона $hP2$, пр. гр. $P\bar{6}m2$), с параметрами a = 0,2908 нм, c = 0,2822 нм [Ш], однако его существование в конденсированных состояниях является спорным [2].

Литература

1. Moffatt W.G. // Handbook of Binary Phase Diagrams. New-York: Business Growth Services. General Electric. Co. Schenectady, 1976, 1977. V. 1, 2. 658 p.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия. 1980. 712 с.

Т.Я. Великанова

C—Pa. УГЛЕРОД—ПРОТАКТИНИЙ

Диаграмма состояния системы не известна. В работах [1—3] имеются данные о существовании карбидов PaC и PaC_2. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 302.

Таблица 302. Кристаллическая структура соединений системы C—Pa

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
PaC	NaCl	$cF8$, $Fm\bar{3}m$	0,5067	—	[1—2]
PaC_2	CaC_2	$tI6$, $I4/mmm$	0,361	0,611	[3]

Литература

1. Bohet P., Muller W. // J. Less-Common Met. 1978. V. 57. P. 185—199.
2. Benedict U. // J. Less-Common Met. 1987. V. 128. N 1/2. P. 7—45.
3. Hollek H. // Binäre und Ternäre Carbid - und Nitridsysteme der Übergangsmetalle. Berlin, Stutgart: Gebruder Borntrauger, 1984. 295 p.

Т.Я. Великанова

C—Pb. УГЛЕРОД—СВИНЕЦ

Диаграмма состояния C—Pb не известна. Растворимость С в расплавленном Pb приведена ниже:

Температура, °С	1170	1415	1555
Растворимость С:			
% (ат.)	0,41	0,79	1,6
% (по массе)	0,024	0,046	0,094

В работе [1] указывается на существование карбида PbC_2.

Приведенные экспериментальные данные о растворимости С в расплаве Pb не согласуются с расчетными [2]: $\lg x = 0{,}315—12880/T$, где x — атомная доля С, согласно которой растворимость С в Pb изменяется от $7 \cdot 10^{-20}$ до $8 \cdot 10^{-5}$ % (ат.) в интервале температур 327,5—1740 °С, т.е. от температуры плавления до температуры кипения.

Литература

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
2. Бурылев Б.П. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1967. № 3. С. 20—22.

Т.Я. Великанова

C—Pd. УГЛЕРОД—ПАЛЛАДИЙ

Диаграмма состояния C—Pd (рис. 430) представляет собой простую диаграмму эвтектического типа без промежуточных фаз [1—2]. Температура эвтектического превращения Ж ⇌(Pd) + (C) составляет 1510±3 °С [1].

Растворимость С в жидком Pd вблизи температуры кипения, по-видимому, превышает 16 % (ат.) [3]. При охлаждении С выделяется в виде шаровидного графита. Растворимость С в твердом Pd приведена ниже [4]:

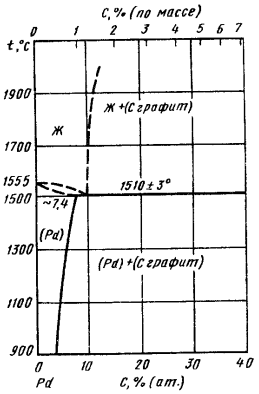


Рис. 430. C—Pd

Температура, °С	900	1200	1510
Растворимость С, % (ат.)	3,3	~5,3	~7,4

и описывается уравнением $\lg x = 1{,}58 - 1262/T$ [4], где x — атомная доля С; T — температура, К.

В конденсированном состоянии равновесными фазами являются твердый раствор на основе Pd и графит. В неравновесных условиях науглероживания порошка Pd получены твердые растворы (Pd), содержание ~11—13 % (ат.) С, $a = 0{,}3990 \div 0{,}3992$ нм [5].

Литература

1. **Bhatt Y.J.** // J. Less-Common Met. 1987. N 2. P. L21—L24.
2. **Фромм Е., Гебхардт Е.** Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
3. **Бурылев Б.П.** / Изв. вузов. Черная металлургия. 1961. № 6. С. 5—10.
4. **Siller R.H., Oates W.A., McLellan R.B.** // J. Less-Common Met. 1968. V. 16. N 1. P. 71—73.
5. **Kaszkur Z., Stachurski J., Pielaszek J.** // J. Phys. Chem. Solids. 1986. V. 47. N 8. P. 805—809.

Т.Я. Великанова

C—Po. УГЛЕРОД—ПОЛОНИЙ

Взаимодействия С с парами Po при нагреве до 700 °С не обнаружено [Э].

Т.Я. Великанова

C—Pr. УГЛЕРОД—ПРАЗЕОДИМ

Диаграмма состояния С—Pr (рис. 431) построена на основании результатов ДТА, рентгеновского и микроструктурного анализов [1—2]. При исследовании использовали Pr чистотой 99,92 % (по массе) и графит.

Система характеризуется образованием двух карбидных фаз PrC_2 и Pr_2C_3. Дикарбид PrC_2 плавится конгруэнтно при 2320 °С и претерпевает полиморфное превращение эвтектоидного типа при температурах 1145±4 °С в области $PrC_2 + Pr_2C_3$ и 1134±4 °С в области PrC_2 + + (С). При низких температурах αPrC_2 является фазой постоянного состава, однако при приближении к температуре полиморфного превращения область гомогенности αPrC_2 расширяется до 1 % (ат.). Ширина области гомогенности βPrC_2 ~1,5 ~2 % (ат.) во всем температурном интервале его существования.

Карбид Pr_2C_3 образуется по перитектической реакции Ж + PrC_2 ⇄ ⇄ Pr_2C_3 при температуре 1545±4 °С и имеет некоторую область гомогенности, которая практически не зависит от температуры.

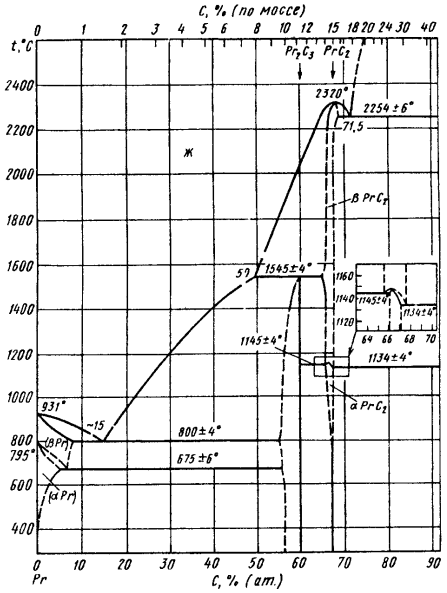


Рис. 431. C—Pr

В системе наблюдаются два эвтектических равновесия:

Ж ⇄ (βPr) + Pr_2C_3 при 800±4 °С и ~15 % (ат.) С;
Ж ⇄ PrC_2 + (С) при 2254±6 °С и 71,5 % (ат.) С.

Углерод понижает температуру полиморфного превращения Pr до температуры эвтектоидной реакции (βPr) ⇄ (αPr) + Pr_2C_3 при температуре 675±6 °С [1—2]. Максимальная растворимость С в βPr ~8 %, αPr ~5 % (ат.). Растворимость С в αPr при комнатной температуре ничтожно мала [3]. Кристаллическая структура промежуточных фаз в системе С—Pr приведена в табл. 303.

Таблица 303. Кристаллическая структура соединений системы C—Pr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
Pr_2C_3	Pu_2C_3	cI40, $I\bar{4}3d$	0,85722(26) 0,86078(16)	— —	[4—5]
αPrC_2	CaC_2	tI6, $I4/mmm$	0,38517(21)	0,64337(19)	[4—5]
βPrC_2	CaF_2	cF12, $Fm\bar{3}m$	—	—	[3]

Литература

1. Еременко В.Н., Великанова Т.Я., Гордийчук О.В. // Порошковая металлургия. 1988. Т. 11. С. 51—57.
2. Гордийчук О.В. Диаграммы состояния двойных систем редкоземельных металлов с углеродом (Sc—C, La—C, Ce—C, Pr—C): Автореф. дис. канд. хим. наук. Киев, 1987. 19 с.
3. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 6. P. 558—559.
4. Atoji M. // J. Solid State Chem. 1978. V. 26. N 1. P. 51—57.
5. Atoji M., Williams D.E. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. N 6. P. 1960—1966.
6. Spedding F.H., Gschneidner, Jr., K.A., Daane A.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 80. N 17. P. 4499—4503.

Т.Я. Великанова

C—Pt. УГЛЕРОД—ПЛАТИНА

Диаграмма состояния C—Pt (рис. 432) представляет собой простую диаграмму эвтектического типа [1—3]. Эвтектическое равновесие Ж ⇄ (Pt) + (C) наблюдается при температуре 1738±4 °C и содержании 16,8 % (ат.) C. Растворимость C в Pt изучена в интервале температур 876—1245 °C путем определения содержания связанного C и при температуре 876 °C составляет 0,8 % (ат.), при температуре 1245 °C ~1,7 % (ат.) [3]. По данным работы [1] растворимость C при 870— 1250 °C заметно ниже и ее можно описать выражением $\lg x = 1{,}4 - 1800/T$, где x — C, % (ат.); T — температура, K.

В конденсированном состоянии C с Pt не образуют стабильных химических соединений. В системе обнаружены метастабильные карбиды Pt_2C и Pt_7C. Карбид Pt_2C обладает тетрагональной структурой типа анти-CaF_2 с параметрами a = 0,39 нм, c = 0,59 нм [4—5]. Полагают, что это промежуточная фаза в процессе распада твердого раствора Pt [4]. После электронного облучения закаленных образцов получен карбид PtC_7, имеющий упорядоченную структуру с ГЦК решеткой с удвоенным параметром по сравнению с исходной решеткой Pt [5]. Жидкая Pt растворяет до 16,8 % (ат.) C, который при охлаждении выделяется в виде графита [X].

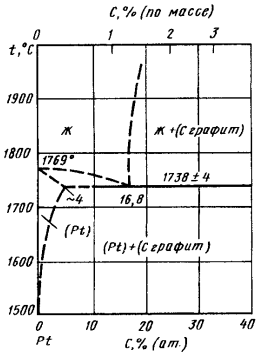


Рис. 432. C—Pt

Литература

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
2. Bhatt Y.J., Venkataramani R., Garg S.P. // J. Less-Common Met. 1987. V. 132. N 2. P. L21—L24.
3. Siller R.H., Oates W.A., McLellan R.B. // J. Less-Common Met. 1968. V. 16. N 1. P. 71—73.
4. Witcomb M.J., Dahmen U., Westmacott K.H. // Acta Metall. 1983. V. 31. N 5. P. 743—747.
5. Westmacott K.H., Dahmen U., Witcomb M.J. // Metall. Trans. A. 1986. V. 17. N 5. P. 807—814.

Т.Я. Великанова

C—Pu. УГЛЕРОД—ПЛУТОНИЙ

Диаграмма состояния Pu—C (рис. 433) приведена в работах [1, 2]. В сплавах системы образуются четыре соединения: Pu_3C_2, PuC_{1-x}, Pu_2C_3, PuC_2. Низший карбид Pu_3C_2 образуется по реакции $\varepsilon Pu + PuC_{1-x} \rightleftarrows Pu_3C_2$ при температуре 575 °C. Соединение PuC_{1-x} кристаллизуется по перитектической реакции Ж + Pu_2C_3 ⇄ $PuC_{0,89}$ при температуре 1654 °C и имеет небольшую область гомогенности, заметно расширяющуюся при температуре вырожденной эвтектики 634 °C в сторону Pu до состава $PuC_{0,61}$. Границы области гомогенности фазы PuC_{1-x} при температурах 400—600 °C отвечают составам $PuC_{\sim 0,8}$—$PuC_{\sim 0,9}$. Данные разных исследователей о пределах области гомогенности PuC_{1-x} в зависимости от температуры противоречивы.

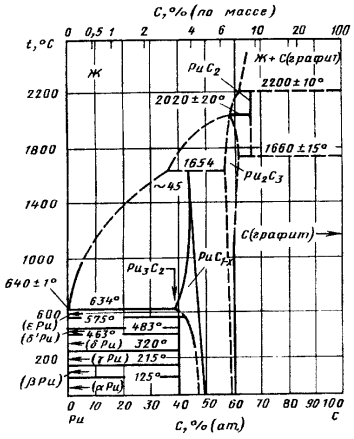


Рис. 433. C—Pu

По-видимому, можно считать установленным, что с повышением температуры содержание C в Pu уменьшается. Небольшую область твердых растворов имеет карбид Pu_2C_3: от $PuC_{1,50}$ до $PuC_{1,41}$ при температуре 610 °C и до $PuC_{1,46}$ при температуре 555 °C. Карбид Pu_2C_3 плавится инконгруэнтно по перитектической реакции при температуре 2020±20 °C [3]. Соединение PuC_2 плавится также по перитектической реакции при 2200±10 °C и распадается по эвтектоидной реакции при температуре 1660 °C на Pu_2C_3 и (C). Углерод несколько понижает температуру плавления εPu от 640 до 634 °C и мало влияет на температуру полиморфных переходов Pu, что указывает на малую растворимость C в Pu. Растворимость C в жидком Pu в интервале температур 700—900 °C подчиняется зависимости $\lg x = 0{,}5 - 2300/T$, где x — мольная доля C; T — температура, K [4]. В табл. 304 приведены данные по кристаллической структуре соединений в системе Pu—C.

Кристаллическая структура фазы Pu_3C_2 не расшифрована.

Таблица 304. **Кристаллическая структура соединений системы C—Pu**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
PuC_{1-x}	NaCl	$cF8$, $Fm3m$	0,4958—0,4973	—	[3, 5, 6]
Pu_2C_3	Pu_2C_3	$cI40$, $I43d$	0,81256—0,81330	—	[3]
PuC_2(BT)*	—	—	—	—	[6]
PuC_2(HT)	CaC_2	$tI16$, $I4/mmm$	0,363	0,6094	[6]

*Предполагается подобие со структурами βUC_2 и γThC_2.

Литература

1. Mulford R.N.R., Ellinger F.N., Hendrix G.S., Albreht E.D. Plutonium. London: Cleaver-Hume Press. LTD, 1961. P. 301—311.
2. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды: Пер. с англ. С.Н. Башлыкова. М.: Атомиздат, 1970. 304 с.
3. Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Каштанов А.И., Меньшикова Т.С. Высокотемпературное ядерное топливо. М.: Атомиздат, 1978. 432 с.
4. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
5. Мефодьева М.П., Крот Н.Н. Соединения трансурановых элементов. М.: Наука, 1987. 304 с.
6. Benedict U. // J. Less-Common Met. 1987. V. 128. N 1/2. P. 7—45.

Т.Я. Великанова

C—Rb. УГЛЕРОД—РУБИДИЙ

Рубидий взаимодействует с углеродом при температурах 300—450 °C, образуя, как и в случае других щелочных металлов, слоистые соединения. Диаграмма состояния системы Rb—C не построена. Хотя имеются сообщения об идентификации девяти соединений в системе Rb—C, наиболее изучены лишь пять: RbC_8, RbC_{24}, RbC_{36}, RbC_{48}, RbC_{60} [1—3]. Ранее предполагавшееся в работе [3] соединение RbC_{16} не подтверждено. Все указанные соединения имеют родственные гексагональные кристаллические решетки, производные от C [3].

Кристаллические решетки этих соединений в соответствии с различной последовательностью слоев атомов C и Rb имеют следующие значения параметра c: RbC_8 — 2,265 нм, RbC_{24} — 1,808 нм, RbC_{36} — 1,236 нм, RbC_{48} — 3,156 нм, RbC_{60} — 1,912 нм. Кристаллическая решетка RbC_6 имеет параметры a = 0,495 нм, c = 2,6278 нм [11].

Согласно работе [Ш] кристаллическую структуру соединений системы Rb—C можно рассматривать как ромбическую с параметрами a и c, равными параметрам a и c гексагональных решеток, а параметр b ромбической решетки структуры равен $a\sqrt{3}$. Поскольку все эти вещества определенного стехиометрического состава имеют родственные структуры, их, вероятно, можно рассматривать как серию упорядоченных твердых растворов Rb в C. Степень упорядочения зависит не только от стехиометрического состава, но и от температуры. Так, в работе [1] на основании измерения физических свойств был сделан вывод о существовании структурных переходов в соединении RbC при температурах 353, 403, 456, 495 °C, а согласно работе [4] в соединении RbC_8 подобный структурный переход происходит при 452 °C.

Литература

1. Onn D.G., Foley G.M., Fischer G.E. // Physica. 1980. V. 99. N 1. P. 489—493.
2. Herold A. // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1951. V. 232. P. 1484—1485.
3. Rüdorff W., Schulze E. // Z. Anorg. All. Chem. 1954. Bd. 277. S. 156—171.
4. Clarke R., Caswell N., Solin S.A. // Phys. Rev. Letters. 1979. V. 42. N 1. P. 61—64

Л.Л. Зусман

C—Re. УГЛЕРОД—РЕНИЙ

Часть диаграммы состояния Re—C (рис. 434) построена по результатам исследований литых сплавов [1]. Установлена значительная растворимость C в жидком Re. В твердом состоянии растворимость C в Re составляет 11,7 % (ат.) при эвтектической температуре 2480 °C и снижается до 4,2 % (ат.) при температуре 1800 °C. Относительно образования соединений Re с C данные противоречивы [1—5]. На возможность образования метастабильных карбидов Re указывается в работах [2, 3]. Сплавы получали непосредственным сплавлением с графитом [2, 3] и методом диффузионного насыщения расплава Re с C [3]. В работе [4] при давлении от 6 до 15 ГПа и температуре 800 °C был синтезирован монокарбид Re с гексагональной структурой типа γ′MoC (пр. гр. D_{6h}^4 =

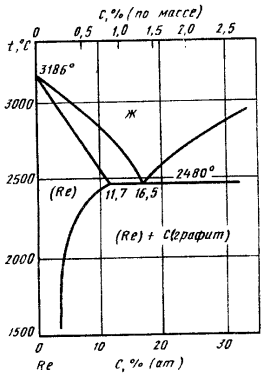


Рис. 434. C—Re

$= P6_3/mmc$), параметры решетки $a = 0{,}2844$ нм, $c = 0{,}985$ нм. Монокарбид метастабилен при атмосферном давлении. Установлено, что при отжиге в вакууме при 1200 °C монокарбид начинает распадаться и превращение заканчивается при температуре 1600 °C образованием твердого раствора C в Re с параметрами решетки $a = 0{,}2781$ нм, $c = 0{,}4461$ нм. При давлении 18 ГПа образуется метастабильный монокарбид с ГЦК структурой типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $Fm3m$), $a = 0{,}4005$ нм.

Литература

1. Hugher J.E. // J. Less-Common Met. 1959. V. 1. N 5. P. 377.
2. Евстюхин А.И., Годин Ю.Г., Кохтеш С.А. и др. // Металлургия и металловедение чистых металлов: Сб. статей. М.: Наука, 1963. Вып. 4. С. 149—159.
3. Кашин В.И., Клибанов Е.Е., Цилосани А.Г. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 2. С. 39—45.
4. Попова С.В., Бойко Л.Г., Фомичева Л.Н. и др. // Исследование и применение сплавов рения: Сб. статей. М.: Наука, 1975. С. 59—61.
5. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.

М.А. Тылкина

C—Rh. УГЛЕРОД—РОДИЙ

Часть диаграммы состояния Rh—C приведена на рис. 435 по данным работ [1—5]. Исследование проводили микроструктурным, рентгеновским, микрорентгеноспектральным, термическим анализами, изучением температурной и концентрационной зависимости электросопротивления и твердости. Температура эвтектической кристаллизации по реакции Ж ⇄ (Rh) + + (C) установлена равной 1690±10 °C [1] (1694±17 [4], 1676±4 °C [2]). Чистота исходных материалов, использованных при исследованиях [1, 2], примерно одинакова, содержание примесей составило ≥ 0,05 % (по массе).

Растворимость C в (Rh) при эвтектической температуре составляет ~4 % (ат.) [1] (3,75 % (ат.) C [5]) и снижается до 0,20 % (ат.) при температуре 1000 °C [1], при этом параметры кристаллической решетки (Rh) меняются незначи-

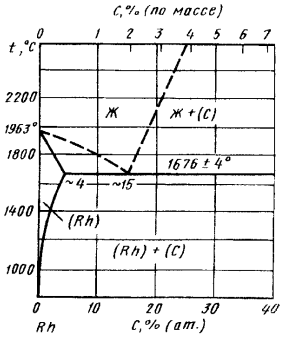


Рис. 435. C—Rh

тельно [1]. В интервале температур 800—1250 °С растворимость С в Rh подчиняется зависимости $\lg x = 3{,}05 - 4013/T$, где x — С, % (ат.); T — температура, К [3]. Растворимость С в расплавленном Rh возрастает от ~15 % (ат.) при температуре эвтектики до ~40 % (ат.) при температуре кипения [X]. Согласно работе [3] в газообразном состоянии существует стабильный карбид RhC, энергия диссоциации которого составляет 590— 630 кДж/моль.

Литература

1. Горина Н.Б., Полякова В.П., Савицкий Е.М. // Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем. М.: Наука, 1973. С. 176—179.
2. Bhatt Y.J., Venkataramani R., Garg S.P. // J. Less-Common Met. 1987. V. 132. N 2. P. 121—124.
3. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
4. Nadler M.R., Kempter C.P. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. N 10. P. 1468—1471.
5. Бурылев Б.П. Изв. вузов. Цветная металлургия. 1969. № 5. С. 112—116.

Т.Я. Великанова

C—Ru. УГЛЕРОД—РУТЕНИЙ

Система Ru—C исследована в работах [1—4], на рис. 436 приведена часть диаграммы со стороны Ru до 40 % (ат.) С по данным [1, 4]. Сплавы системы Ru—C подробно изучены в работе [1]. В качестве шихтовых материалов использовали Ru чистотой 99,96 % (по массе) и ламповую сажу. Образцы плавили в дуговой печи, отжигали при 1600 °С 50 ч в вакууме и закаливали от 1600, 1400, 1000 °С после выдержки в течение 5, 7, 200 ч, соответственно. Исследование спла-

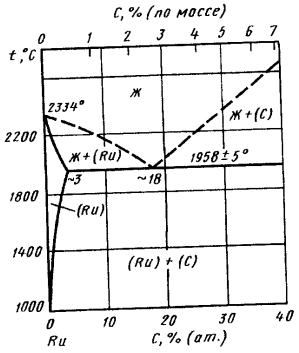


Рис. 436. C—Ru

вов проводили методами микроструктурного, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов, определения температур плавления по методу Пирани—Альтертума, а также измерением электросопротивления и твердости.

Температура эвтектического превращения Ж = (Ru) + C определена равной 1940±10 °С [1] (1942±16 °С [3], 1958±5 °С [4]). Концентрация С в эвтектике соответствует ~18 % (ат.). Растворимость С в Ru при эвтектической температуре составляет около 3 % (ат.), при температуре 1000 °С она понижается до ~0,4 % (ат.) [1]. При растворении С в Ru параметры решетки твердого раствора на основе Ru меняются незначительно. Растворимость С в Ru в температурном интервале 800—1200 °С может быть представлена уравнением $\lg x = 3{,}02 - 4438/T$, где x — С, % (ат.); T — температура, К [2]. Растворимость С в расплавленном Ru увеличивается от ~18 % (ат.) при эвтектической температуре до ~30 % (ат.) при температуре кипения Ru [X].

В газообразном состоянии существует стабильный карбид RuC, энергия диссоциации которого составляет 590—630 кДж/моль [2]. В справочнике [X] упоминается о получении карбида Ru неизвестного состава при температуре ~2500 °С, в работах [Э, Ш, 1, 2] сообщается, что при спекании порошков Ru с графитом при соотношении 1:10 при температуре 2600 °С получен карбид RuC, изоструктурный WC (символ Пирсона $hP2$, пр. гр. $P6m2$), a = 0,2908 нм, c = 0,2822 нм. По-видимому, эти карбиды являются метастабильными.

Литература

1. Горина Н.Б., Полякова В.П., Савицкий Е.М. // Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем. М.: Наука, 1973. С. 176—178.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
3. Nadler M.R., Kempter C.P. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. N 10. P. 1468—1471.
4. Bhatt Y.J., Venkataramani R., Garg S.P. // J. Less-Common Met. 1987. V. 132. N 2. P. 121—124.

Т.Я. Великанова

C—Sb. УГЛЕРОД—СУРЬМА

Растворимость С в жидкой Sb изучена в работе [1]. При температурах 1055, 1265, 1327 °С концентрация С в жидком металле составляет 0,33; 0,68; 0,94 % (ат.), соответственно [1, X]. В работе [2], исходя из общей зависимости энергий смешения жидких металлов с С, выведена формула расчета растворимости С в жидкой Sb: $\lg x = -15980/T + 0{,}315$, где x — С, % (ат.); T — температура, К. В соответствии с этой зависимостью растворимость С в Sb при 630,75 °С (температура плавления Sb) составляет $4{,}3 \cdot 10^{-16}$ % (ат.), при 1640 °С (температура кипения Sb) $9{,}2 \cdot 10^{-7}$ % (ат.) С.

Литература

1. Ruff O., Bergdahl B. // Z. Anorg. All. Chem. 1919. Bd. 106. S. 91.
2. Бурылев Б.П. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1963. № 11. С. 17—21.

Т.Я. Великанова

C—Sc. УГЛЕРОД—СКАНДИЙ

Сведения об образовании карбидов Sc и их кристаллической структуре даны в работах [1—4]. Диаграмма состояния Sc—C приведена в работах [5, 6]. На рис. 437 представлен вариант диаграммы Sc—C по данным работы [6]. В системе установлено образование трех соединений: ScC_{1-x}, Sc_4C_3 и $Sc_{15}C_{19}$. Соединение ScC_{1-x} плавится с открытым максимумом при 2270 °C при содержании 31,6 % (ат.) C. Область гомогенности фазы ScC_{1-x} при температуре 1864 °C составляет 21,5—38,5 % (ат.) C и сужается при комнатной температуре до концентрации в пределах 23,5—34,5 % (ат.) C. Карбид Sc_4C_3 (46 % (ат.) C) образуется по перитектической реакции при температуре 1864 °C и при температуре ~950 °C претерпевает эвтектоидный распад с образованием смеси соединений ScC_{1-x} + $Sc_{15}C_{19}$. Фаза Sc_4C_3 обладает полиморфизмом, β ⇄ α-переход осуществляется при температуре 1504 °C. Отмечена широкая область гомогенности соединения βSc_4C_3, границы которой смещаются с повышением температуры от 1504 до 1794 °C в сторону сплавов с бóльшим содержанием C, достигая 48,5 % (ат.) C при температуре 1794 °C. Низкотемпературная модификация αSc_4C_3 во всем температурном интервале имеет область гомогенности вблизи состава сплава с 42,9 % (ат.) C. Соединение $Sc_{15}C_{19}$ (35,5 % (ат.) C) образуется по перитектической реакции при температуре 1794 °C, область гомогенности фазы $Sc_{15}C_{19}$ при температуре 1500 °C соответствует 54,5—56,5 % (ат.) C. При температуре 1722 °C и содержании 62 % (ат.) C кристаллизуется эвтектика $Sc_{15}C_{19}$ + C.

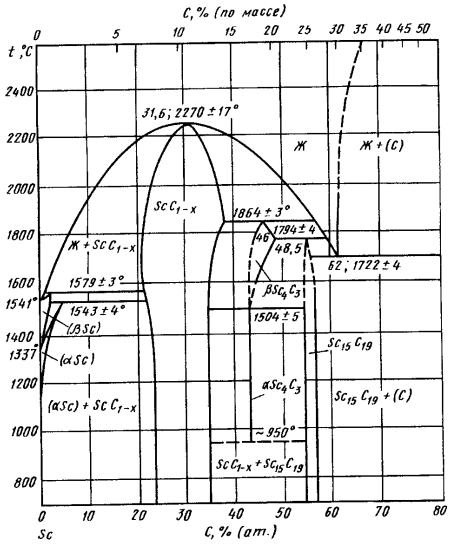


Рис. 437. C—Sc

Исследование сплавов системы Sc—C в работе [6] проведено методами микроструктурного, рентгеновского, термического анализов, а также методом Пирани—Альтертума. Исходными материалами служили Sc чистотой не менее 99,95 % (по массе) и графит зольностью 0,05 % с содержанием менее 0,023 % (по массе), 0,01 % (по массе) O, не более 0,002 % (по массе) Fe, N не обнаружен.

Таблица 305. Кристаллическая структура соединений системы Sc—C

Соединение	Прототип	Параметры решетки, нм	
		a	*c*
ScC_{1-x}	Fe_4N	0,467—0,472	—
αSc_4C_3*	Pu_2C_3	0,92078	—
$Sc_{15}C_{19}$	$Sc_{15}C_{19}$	0,7503	0,500

*Кристаллическая структура высокотемпературной модификации βSc_4C_3 не установлена.

В табл. 305 приведены данные о кристаллической структуре соединений, указанных на диаграмме состояния Sc—C (см. рис. 437). Кроме того, в работе [1] сообщается об упорядоченной структуре, возникающей вблизи фазы Sc_2C и отвечающей удвоенной ГЦК ячейке типа Ti_2C с параметром a = 0,944 нм. Авторы работы [4] считают, что упорядоченная фаза Sc_2C имеет тригональную структуру типа анти-$CdCl_2$, свойственную упорядоченным фазам такой же стехиометрии в системах РЗМ иттриевой подгруппы (например, в системе C—Ho или C—Y). В исследовании [6] упорядоченная фаза не установлена, в работах [1, 6] высказано предположение, что упорядочение возникает, вероятно, благодаря наличию примесей.

Литература

1. Rassaerts H., Nowotny H., Benesovsky F. // Monatsh. Chem., 1967. Bd. 98. N 2. S. 460—468.
2. Krikorian N.H., Bowman A.L., Krupka M.C., Arnold G.P. // High Temp. Sci. 1969. V. 1. N 3. P. 360—366.
3. Jedlicka H., Nowotny H., Benesovsky F. // Monatsh. Chem. 1971. Bd. 102. N 2. S. 389—403.
4. Stoji M., Kikuchi M. // J. Chem. Phys., 1969. V. 51. N 9. P. 3863—3872.
5. Гордийчук О.В., Великанова Т.Я., Еременко В.Н. // Диаграммы состояния карбид- и нитридсодержащих систем. Киев, 1981. С. 104—114.
6. Гордийчук О.В. Диаграммы состояния двойных систем редкоземельных металлов с углеродом (Sc—C, La—C, Ce—C, Pr—C): Автореферат дис. канд. хим. наук. Киев, 1987. 19 с.
7. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 6. P. 559—560.

Т.Я. Великанова

C—Se. УГЛЕРОД—СЕЛЕН

При нагреве Se с C образуется соединение Se_2C, температура плавления и кипения которого, соответственно, равна 45,4 и 124 °C [1].

Литература

1. Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. М.: Металлургия, 1988. 340 с.

Т.Я. Великанова

C—Si. УГЛЕРОД—КРЕМНИЙ

На рис. 438 приведен последний вариант диаграммы состояния системы Si—C согласно работе [1]. Сплавы исследовали методом дифференциального термического анализа, металлографии и рентгенофазового анализа. Жидкая фаза имеет протяженную область концентраций и соединение SiC образуется по перитектической реакции при температуре 2545 °C; в жидкости, принимающей участие в реакции, содержится 27 % (ат.) C. Значение температуры этой реакции 2835 °C согласно работе [2] завышено, поскольку оно определено методом визуального наблюдения плавления образцов. Данные работы [2] о растворимости C в жидкой фазе, полученные насыщением расплава в графитовом тигле, по-видимому, занижены, так как не учтено возможное выделение SiC в процессе закалки на поверхности зерен этой же фазы, образовавшихся у стенок тигля во время выдержки.

Температура эвтектики (Si) + SiC составляет 1404±5 °C, состав эвтектической точки отвечает 0,75±0,5 % (ат.) C. Наиболее вероятным значением, по-видимому, является нижнее 0,25 % (ат.) C, с учетом данных работы [3], в которой показано, что Si при температуре 1700 °C и выдержке 1 ч растворяет 0,27 % (ат.) C в контакте с сажей и всего лишь 0,05 % (ат.) C — в контакте с графитом. Замедленным растворением графита в жидком Si обусловлено получение завышенного коэффициента распределения C между твердой и жидкой фазами при эвтектической температуре в работе [4] 0,07 (0,1 [5]). Вряд ли можно считать окончательно установленной растворимость C в Si в твердом состоянии [1]. Наиболее приемлемыми представляются данные работ [4, 6]. Согласно работе [4] растворимость C в твердом Si при эвтектической температуре составляет $7 \cdot 10^{-4}$ % (ат.) по данным радиоактивационного анализа монокристаллов, полученных методом Чохральского, после зонной плавки в различных режимах. С этим значением удовлетворительно согласуется значение $9 \cdot 10^{-4}$ % (ат.) C, полученное экстраполяцией на эвтектическую температуру данных о растворимости C в Si в области температур 1150—1350 °C [6]: $\lg x = 3{,}2 - 10400/T$, где x — C, % (ат.); T — температура, K.

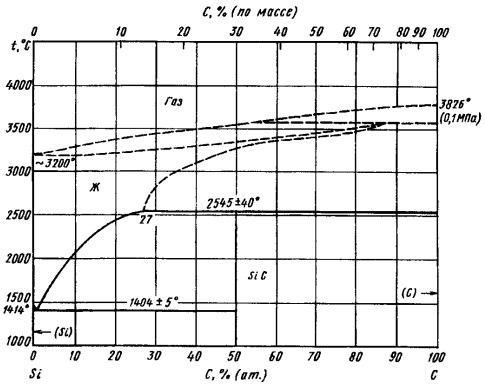


Рис. 438. C—Si

Карбид Si существует в двух модификациях: кубической (βSiC) со структурой типа сфалерита (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $F4\bar{3}m$), a = 0,43596 нм и гексагональной (αSiC) со структурой вюрцита (символ Пирсона $hP4$, пр. гр. $P6_3mc$) [1], для которой характерно явление политипизма (a = 0,3078 нм, $c = n \cdot 0{,}2518$ нм, где n — число слоев

в элементарной ячейке). Как указывается в работе [1], при температуре выше 2000 °C кубическая структура монотонно переходит в гексагональную, тогда как согласно работе [2] SiC с кубической структурой термодинамически стабилен при всех температурах вплоть до его инконгруэнтного плавления.

Литература

1. Olesinski R.W., Abbaschian G.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 5. P. 486—489.
2. Scace R.J., Slack G.A. // J. Chem. Phy. 1959. V. 30. N 6. P. 1551—1555.
3. Гнесин Г.Г., Курдюмов А.В., Олейник Г.С. // Порошковая металлургия. 1972. № 5. С. 78—81.
4. Nozaki T., Yatsurugi Y., Akiyama N. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. N 12. P. 1566—1568.
5. Haas E., Brandt W., Martin J. // Solid State Electron. 1969. V. 12. N 11. P. 915—921.
6. Bean A.R., Newman R.C. // J. Phys. Chem. Solids. 1971. V. 32. N 6. P. 1211—1219.

С.Н. Горин

C—Sm. УГЛЕРОД—САМАРИЙ

Диаграмма состояния C—Sm не построена [1, 2]. В сплавах системы установлено образование трех устойчивых карбидов Sm_3C, Sm_2C_3 и SmC_2. Соединение Sm_3C [Э, 5] (SmC_{1-x} согласно работе [2]) имеет область гомогенности по аналогии с системой C—Y в пределах 25—33 % (ат.) C [1, Э]. По данным работы [4] температура плавления Sm_2C_3 выше 1327 °C, а его область гомогенности простирается от 57,6 до 59,2 % (ат.) C (по оценке авторов работы [1], основанной на аналогии системы C—Sm с системой C—La, эта область расположена от ~54 до ~60 % (ат.) C). Соединение SmC_2 образует эвтектику с графитом при температуре 2240±30 °C и претерпевает полиморфное превращение при температуре 1170±20 °C [6] (данные термического анализа). Измерением электросопротивления [10] определен температурный интервал этого превращения 1100—1200 °C, что согласуется с результатами работы [6]. На основе данных работы [6] предполагается [2], что βSmC_2 по аналогии с βLaC_2 имеет ГЦК структуру типа KCN. Температура плавления SmC_2 не установлена, однако в работе [5] определена температура ликвидуса 2300 °C при содержании 68,6 % (ат.) C. В работе [7] указано, что αSmC_2 является фазой постоянного состава, соответствующего стехиометрическому составу SmC_2. В табл. 306 приведены данные о кристаллической структуре соединений системы Sm—C.

Таблица 306. **Кристаллическая структура соединений системы Sm—C**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
SmC_{1-x}	Fe_4N	—	0,5172±0,0010	—	[2]
Sm_2C_3	Pu_2C_3	*cI*40, $I\bar{4}3d$	0,83989±0,0001*	—	[Э, 3, 4]
			0,84257±0,00012**	—	
SmC_2	CaC_2	*tI*16, *I*4/*mmm*	0,3770±0,0001	0,6331±0,0003	[Э, 3—10]

*Со стороны Sm.
**Со стороны C.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 6. P. 560—562.
2. Гордийчук О.В. Диаграммы состояния двойных систем редкоземельных металлов с углеродом (Sc—C, La—C, Ce—C, Pr—C): Автореф. дис. канд. хим. наук. Киев. 1987. 19 с.
3. Börner G., Görgeny T., Venet P. // Prakt. Metallogr. 1972. V. 9. N 8. P. 431—440.
4. Haschke J.M., Deline T.A. // Inorg. Chem. 1980. V. 19. N 2. P. 527—532.
5. Feircloth R.L., Flowers R.H., Pummery F.C.W. // J. Inorg. Nuclear Chem. 1968. V. 30. N 2. P. 499—518.
6. Krikorian N.H., Wallace T.C., Bowman M.G. // Les Proptiétes Thermodynamiques. Physiques et Structurales des Derives Semi-Metalliques. Paris: CNRS. 1967. N 157. P. 489—494.
7. Кыштобаева Г.М., Смагина Е.И., Куцев В.С. // Доклады АН СССР. 1969. Т. 186. № 3. С. 628—630.
8. Sakai T., Adachi C.-Y., Yoshida T., Shiokawa J. // J. Less-Common Met. 1981. V. 81. N 1. P. 91—102.
9. Haschke J.M., Deline T.A. // J. Chem. Thermodyn. 1982. V. 14. N 11. P. 1019—1028.
10. Юпко В.А., Макаренко Г.Н., Падерно Ю.Б. // Тугоплавкие карбиды. Киев: Наукова думка, 1970. С. 148—154.

Т.Я. Великанова

C—Sn. УГЛЕРОД—ОЛОВО

Согласно работе [X] растворимость C в Sn при температуре кипения незначительна, небольшие количества C выделяются при охлаждении в виде графита. Теоретическая оценка растворимости графита в расплавленном Sn подчиняется зависимости $\lg(x\cdot 10^{-2}) = 0{,}315-13800/T$, где x — C, % (ат.); T — температура, K, согласно которой растворимость графита в Sn изменяется от $1\cdot 10^{-25}$ до $8\cdot 10^{-4}$ % (ат.) в интервале температур 231,9681 °C (температура плавления Sn) — 2270 °C (температура кипения Sn).

Литература

1. Бурылев Б.П. // Изв. вузов. Черная Металлургия. 1963. № 11. С. 17—21.

Т.Я. Великанова

C—Sr. УГЛЕРОД—СТРОНЦИЙ

Диаграмма состояния C—Sr не построена. В справочнике [X] указано на образование соединения SrC_2 (21,51 % (по массе) C), существующего в трех модификациях. Высокотемпературная модификация устойчива при температурах 370 °C и имеет кубическую структуру с параметром a = 0,625 нм [1]. Модификация, устойчивая при температурах от —30 до 370 °C, имеет структуру типа CaC_2 (символ Пирсона $tI16$, пр. гр. $I4/mmm$), a = 0,582 нм, c = 0,669 нм [1, 2]. Низкотемпературная модификация стабильна при температуре ниже —30 °C и имеет структуру низкой симметрии [1].

Литература

1. Bredig M.A. // J. Phys. Chem. 1942. V. 42. P. 801—819.
2. Stackelberg M. // Z. physik. Chemie. 1930. V. 9. P. 437—475.

Л.Л. Зусман

C—Ta. УГЛЕРОД—ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Ta—C представлена на рис. 439 согласно работе [1]. Сведения о фазовом строении сплавов системы Ta—C даны также в работе [2]. Сплавы синтезировали в вакууме при температурах вблизи солидуса и исследовали микроструктурным, рентгеновским и термическим анализами. Приведенная на рис. 439 диаграмма качественно согласуется с вариантами диаграммы Ta—C, указанными в справочниках [X, Э].

Наиболее достоверные данные о растворимости C в Ta получены в работах [3, 4]. В работе [3] определяли содержание C химическим анализом образцов, науглероженных при температурах 1500—2640 °C после удаления внешнего карбидного слоя. Кривая температурной зависимости растворимости C в Ta имеет излом при 1950 °C, что соответствует полиморфному превращению в соединении Ta_2C. Получены следующие зависимости растворимости C в Ta от температуры (в K): $\ln x = 8{,}23 - 16700/T$ при температуре ниже 1950 °C и $\ln x = 5{,}18 - 9900/T$, где x — C, % (ат.) при температуре выше 1950 °C. В работе [4] исследована растворимость C в Ta методом измерения электросопротивления науглероженных образцов при температурах 1500—2300 °C. Результаты представлены уравнениями: $\ln x = 8{,}80 - 18200/T$ при температуре ниже 1800 °C и $\ln x = 6{,}14 - 12700/T$ при температуре выше 1800 °C, где x — C, % (ат.); T —

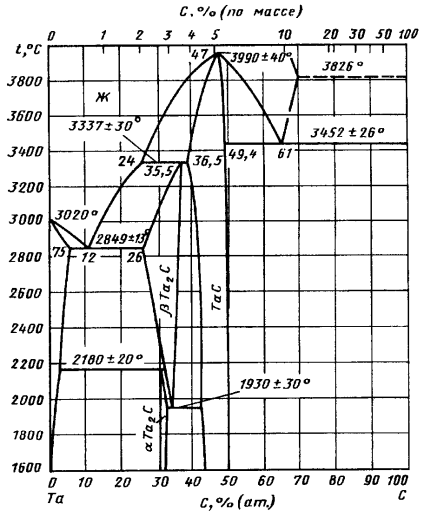


Рис. 439. C—Ta

температура, K. Данные работы [5], полученные микроструктурным исследованием образцов после отжига при 1600—2300 °C, согласуются с результатами работы [4] для температурного интервала 1500—1800 °C и данными работы [5] для более высоких температур.

Соединение Ta_2C существует в двух модификациях. Область гомогенности βTa_2C охватывает интервал от 26 до 35,5 % (ат.) C вблизи солидуса, область твердых растворов на основе αTa_2C не превышает 2—3 % (ат.) и согласно работе [1] несколько смещена от стехиометрического состава. Соединение TaC имеет широкую область гомогенности от 36,5 до 49,4 % (ат.) C при температурах вблизи солидуса, которая несколько сужается с понижением температуры [1]. Авторы работы [6] нейтронографически наблюдали упорядочение атомов C (кубическая структура) в $TaC_{0,15}$ после отжига при 2200 °C; упорядочение в TaC наблюдали при температуре ниже 1000 °C (получен карбид Ta_6C_5 с гексагональной структурой). В интервале составов в области Ta_2C + TaC в работах [1, 7] обнаружен

карбид ζTa_4C_3 в результате бездиффузионного сдвигового механизма, в работах [1, 7, 8] предполагают, что при температуре выше 1000 °С фаза ζ нестабильна. Согласно работе [7] эта фаза стабильна при 1500 °С и давлении 4,32 ГПа, поскольку ее образование сопровождается уменьшением объема на ~5 %. Однако фаза ζ не обнаружена при контактном взаимодействии Ta с графитом при давлении 7,7 ГПа.

Построенная расчетным путем *p—T—x*-диаграмма до 10 ГПа в области равновесий TaC, графита и алмаза характеризуется повышением температур плавления TaC и его эвтектики с графитом при увеличении давления до 6,5 ГПа. По данным работы [10] четырехфазное равновесие указанных твердых фаз с жидкостью должно реализоваться при давлении несколько выше 10 ГПа. Образование алмаза в контакте с TaC в твердом состоянии подтверждено в работе [9]. Сведения о кристаллической структуре соединений в системе Ta—C приведены в табл. 307.

Таблица 307. **Кристаллическая структура соединений системы Ta—C**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
βTa_2C	Fe_4N	—, $P6_3/mmc$	—	—	[11]
αTa_2C	Анти-CdI_2	$hP3$, $P3m1$	0,3006	0,4945	[1]
TaC	NaCl	$cF8$, $Fm3m$	0,4420	0,4570	[Э]
$\zeta Ta_4C_3^*$	Sn_4P_3	—, $R\bar{3}m$	1,0194	—	[1, 7]

*α = 16,9°.

Литература

1. **Storm E.**// Refractory Carbides. New York, Academic Press. 1967. 285 p.
2. **Rudy E., Progulski J.** // Planseeber. Pulvermet. 1967. Bd. 15. N 1. S. 13—45.
3. **Gebhardt E., Fromm E., Roy U.** // Z. Metallkunde. 1966. Bd. 57. S. 682—687.
4. **Hörz G., Lindenmaier K., Klaiss R.** // J. Less-Common Met. 1974. V. 35. N 1. P. 97—105.
5. **Ogden H.R., Schmidt F.F., Bartlett E.S.** // Trans. AIME. 1963. V. 227. N 6. P. 1458—1460.
6. **Зубков В.Г., Дубровская Л.Б., Гельд П.В.** и др. // Физика металлов и металловедение. 1969. Т. 27. Вып. 2. С. 352—354.
7. **Мархасев Б.И., Пиоро Н.Ч., Клюгвант В.В.** и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 12. С. 1997—2004.

8. **Мархасев Б.И., Пилиповский Ю.Л., Шаматов Ю.М., Свинцова С.Е.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1985. Т. 21. № 10. С. 1097—1700.
9. **Штеренберг Л.Е., Дмитриченко А.Г., Каменецкая Д.С.** и др. // Сверхтвердые материалы. 1982. № 4. С. 2—6.
10. **Каменецкая Д.С., Штеренберг Л.Е.** // Сверхтвердые материалы. 1982. № 3. С. 7—11.
11. **Bowman A.L., Wallace T.C., Yarnell R.G.** et al. // Acta Crystallogr. 1965. V. 19. N 1. P. 6—9.

Т.Я. Великанова

C—Tb. УГЛЕРОД—ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния C—Tb не построена. В системе образуются три промежуточные фазы: Tb_3C [1, 2] (или TbC_{1-x} [3]), Tb_2C_3 [1, 4, 5] и TbC_2 [1, 4, 6—8]. Область гомогенности Tb_3C, вероятно, находится в пределах ~25—~33 % (ат.) C по аналогии с Y_3C в системе C—Y. В работах [2, 9, 10] указано на упорядочение при низких температурах в области гомогенности фазы Tb_3C вблизи состава Tb_2C. В работе [2] приблизительно указана область гомогенности фазы Tb_2C_3 в интервале ~54—~60 % (ат.) C, на основе данных работ [3, 5] предполагается наряду с карбидом Tb_2C_3 существование соединения $Tb_{15}C_{19}$. Согласно работе [6] TbC_2 образует эвтектику с графитом при температуре 2275±20 °С и при температуре 1285±20 °С претерпевает полиморфное превращение, что согласуется с данными работы [7] (1291±2 °С). Измерением электросопротивления в работе [1] установлен температурный интервал $\alpha TbC_2 \rightleftarrows \beta TbC_2$ превращения 1100—1220 °С, но эти данные противоречат результатам работ [6, 7]. Температура плавления TbC_2 определена в работе [11] и составляет 2100±60 °С; это значение сильно занижено даже по сравнению с температурой плавления эвтектики и, вероятно, представляет собой точку ликвидуса дикарбида со стороны Tb.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 308.

Таблица 308. **Кристаллическая структура соединений системы C—Tb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*c*	
βTb_3C	Fe_4N	—	0,5107(2)	—	[1, 2]
Tb_2C_3	Pu_2C_3	$cI40$, $I43d$	0,82434(5)	—	Со стороны Tb
			0,82617(7)	—	Со стороны C [1, 4, 5]
αTbC_2	CaC_2	$tI16$, $I4/mmm$	0,3690(2)	0,6217(5)	При температуре 20 °С [1, 4, 6—8]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	c	
αTb_3C	Анти-$CdCl_2$	—	0,6359	—	α = 32,73° [2, 9]
			0,3584(3)	1,804(1)	Для состава Tb_3C [9]
			0,3595(6)	1,819(3)	Для состава $Tb_{2,1}C$ [10]
βTbC_2	KCN	—	0,5691(6)	—	[6]

В работе [3] показано, что в условиях высокого давления фаза αTbC_2 со структурой типа CaC_2 переходит в фазу $\alpha' TbC_2$ с орторомбической структурой типа LuC_2 с параметрами a = 1,345 нм, b = = 2,765 нм, c = 0,130 нм. Эта фаза, вероятно, является метастабильной [3].

Литература

1. **Spedding F.H., Gschneidner, Jr., K.A., Daane A.H.** // J. Amer. Chem. Soc., 1958. V. 80. N 17. P. 4499—4503.
2. **Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 6. P. 562—563.
3. **Гордийчук О.В.** Диаграммы состояния двойных систем редкоземельных металлов с углеродом (Sc—C, La—C, Ce—C, Pr—C): Автореф. дисс. канд. хим. наук. Киев, 1987. 19 с.
4. **Atoji M.** // J. Chim. Phys., 1961. V. 35. N 6. P. 1950—1960.
5. **Atoji M.** // J. Chim. Phys., 1971. V. 54. N 8. P. 3504—3509.
6. **Krikorian N.H., Wallace T.C., Bowman M.G.** // Les Properietes Thermodynamiques, Physiques et Structurales des Derives Semi-Metalliques. Paris: CNRS, 1967. N 157. P. 489—494.
7. **Adachi G.-Y., Tonomura F., Shibata Y., Shiokawa J.** // J. Inorg. Nuclear Chem. 1978. V. 40. N 3. P. 489—491.
8. **Sakai T., Adachi G.-Y., Joshida T., Shiokawa J.** // J. Less-Common Met. 1981. V. 81. N 1. P. 91—102.
9. **Atoji M.** // J. Chim. Phys. 1981. V. 75. N 3. P. 1431—1441.
10. **Atoji M.** // J. Chim. Phys. 1969. V. 51. N 9. P. 3872—3876.
11. **Юпко В.А., Макаренко Г.Н., Падерно Ю.Б.** // Тугоплавкие карбиды. Киев: Наукова думка. 1970. С. 148—154.

Т.Я. Великанова

C—Tc. УГЛЕРОД—ТЕХНЕЦИЙ

Диаграмма состояния C—Tc приведена на рис. 440 по данным экспериментальных работ [Э, 1, 2] (сплошные линии) и расчета [3] (штриховые линии). В системе установлено образование одного соединения TcC_{1-x} с кубической структурой типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр.гр. $Fm\bar{3}m$). Растворимость C в Tc составляет ~1 % (ат.) при температуре 910 °C. Согласно работе [2] сплав с 17,5 % (ат.) C, отожженный при 1400 °C, является однофазным (TcC_{1-x}), сплавы, содержащие более 25,33 % (ат.) C после отжига при 1400

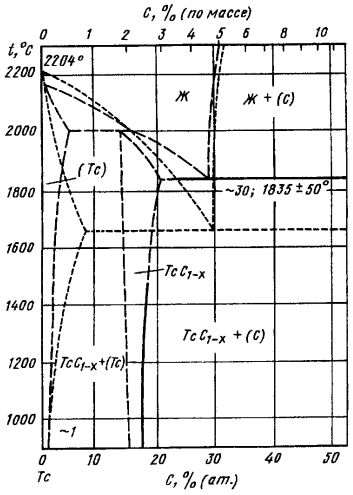


Рис. 440. C—Tc

или 1450 °C, имеют двухфазную структуру эвтектической смеси TcC_{1-x} + C. Эвтектическое превращение Ж ⇄ TcC_{1-x} + C осуществляется при температуре 1835±50 °C и содержании ~30 % (ат.) C (между 25 и 33 % (ат.) C [2]). Эвтектическая горизонталь, полученная экспериментально, пересекает расчетную кривую ликвидуса графита при содержании ~30 % (ат.) C [3], что согласуется с данными работы [2]. В связи с наблюдаемой тенденцией к уменьшению термодинамической стабильности карбидов типа NaCl с ростом номера группы металла стабильность TcC_{1-x} должна быть невысокой. Поэтому при построении диаграммы прогнозировали инконгруэнтный характер образования карбида. При расчете [3] наличие карбида не учитывали.

Литература

1. **Giorgi A.L., Szlars E.G.** // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 6. P. 455—456.
2. **Haines H.R., Mardon P.G., Potter P.E.** // Plutonium 1975. Proc. 5th Int. Conf. Baden-Baden. 1975, Amsterdam. 1976. P. 233—244.
3. **Бурылев Б.П.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 3. С. 217—218.

Т.Я. Великанова

C—Th. УГЛЕРОД—ТОРИЙ

Диаграмма состояния Th—C детально изучена в работах [1—5]. На рис. 441 диаграмма приведена по данным работы [2]. Сплавы изготовляли дуговой плавкой кускового и спектрально чистого графита и исследовали методами микроструктурного, рентгеновского, термического и химического анализов. В системе образуются два соединения: ThC и ThC_2, которые плавятся конгруэнтно при 2500±35 °C ($ThC_{1,90\pm0,06}$) и 2610±35 °C (от 2550 до 2660 °C [3]), соответственно. αTh и ThC образуют область несмешиваемости с критической точкой при температуре 1570 °C [1] (1140±40 °C [2]) и содержании 30 % (ат.) C. Отмечается, что граница купола не может быть получена закалкой образцов. При температуре 900 °C область несмешиваемости существует в интервале составов $ThC_{0,06\pm0,03}$—$ThC_{0,67\pm0,05}$.

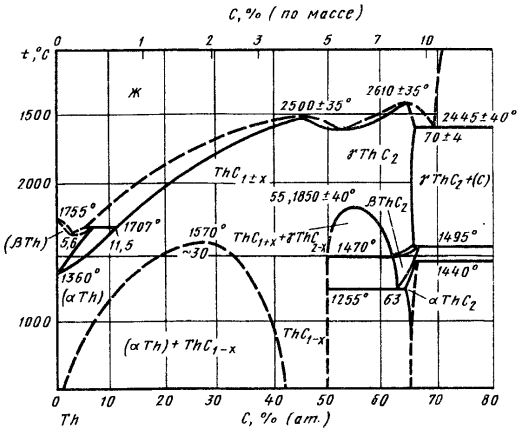


Рис. 441. C—Th

Соединение ThC_2 существует в трех модификациях. Область несмешиваемости ThC и γThC_2 имеет критическую точку при температуре 1850±40 °C и содержании 55 % (ат.) C. При 1470 °C — температуре монотектоидной реакции, протекающей в интервале концентраций ~50—~63 % (ат.) C, образуется β-модификация ThC_2. Последняя при содержании 63 % (ат.) C эвтектоидно распадается при 1255 °C с образованием низкотемпературной модификации αThC_2.

Обе эти реакции также не могут быть зафиксированы закалкой образцов из-за высокой скорости превращений.

В работе [6] отмечено, что область гомогенности фазы ThC_{1-x} в температурном интервале 720—920 °C располагается между составами $ThC_{0,68}$ и $ThC_{0,95}$. Эвтектика γThC_2 + C кристаллизуется при температуре 2445±40 °C и содержании 70±4 % (ат.) C. Фаза ThC имеет кубическую структуру типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр.гр. $Fm\bar{3}m$), a = 0,5346 нм для состава $ThC_{0,99}$. Фазы ThC и αTh образуют широкую область твердых растворов, параметр решетки a которых линейно изменяется в зависимости от содержания C от 0,5303 до 0,5346 нм для составов $ThC_{0,62}$ и $ThC_{0,98}$.

γThC_2 имеет кубическую структуру типа KCN, a = 0,5808 нм при температурах выше 1470—1495 °C. βThC_2 обладает тетрагональной структурой типа CaC_2 (символ Пирсона *tI*16, пр.гр. $I4/mmm$), a = 0,4235 нм, c = 0,5408 нм. αThC_2 имеет моноклинную структуру (пр.гр. $C2/c$), a = 0,653 нм, b = 0,424 нм, c = 0,656 нм, β = 103,12° (a = 0,6692 нм, b = 0,4223 нм, c = 0,6744 нм, β = 103,12° [7]). При температуре 1325 °C и давлении 3,5 ГПа получен карбид Th_2C_3 с ОЦК решеткой и параметром a = 0,86513÷0,85609 нм. При атмосферном давлении и длительной выдержке этого состава при температуре 1100 °C соединение Th_2C_3 распадается на ThC и αThC.

Литература

1. **Chiott P., White W.** // J. Nucl. Mater. 1967. V. 23. N 1. P. 37—44.
2. **Benz P., Stoun P.L.** // High. Temp. Sci. 1969. V. 1. N 2. P. 114.
3. **Стормс Э.** Тугоплавкие карбиды: Пер. с англ. С.Н. Башлыкова М.: Атомиздат, 1970. 304 с.
4. **Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Каштанов А.И., Меньшикова Т.С.** Высокотемпературное ядерное топливо. М.: Атомиздат. 1978. 432 с.
5. **Holleck H.** Binare und Ternare Carbid-und Nitridsystem der Ubergangsmetalle. Berlin. 1984. 512 s.
6. **Satov T.** // J. Nucl. Mater. 1967. V. 21. N 3. P. 255—285.
7. **Benedict U.** // J. Less-Common Met. 1987. V. 128. N 1/2. P. 7—45.

Т.Я. Великанова

C—Ti. УГЛЕРОД—ТИТАН

Фазовая диаграмма C—Ti (до 70 % (ат.) C) представлена на рис. 442. Данные экспериментальных исследований сплавов системы C—Ti приведены в основном в работах [1—5]. При проведении исследований соблюдался тщательный контроль содержания O и N в исходных материалах, так как это оказывает заметное влияние на физические и химические свойства сплавов. В системе установлено образование одного соединения — карбида TiC(δ) со структурой типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр.гр. $Fm3m$).

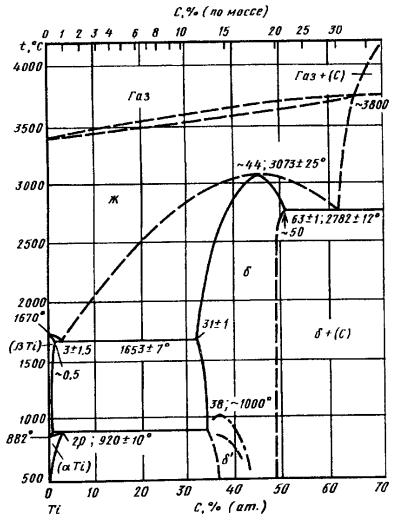


Рис. 442. C—Ti

Согласно работе [1] TiC(δ) плавится конгруэнтно при 3073±25 °C и содержание ~44 % (ат.) C. Область гомогенности фазы δ вблизи солидуса расположена от 32 до ~50 % (ат.) C. При температуре 1600 °C граница области гомогенности фазы δ со стороны Ti проходит через состав сплавов с 30 % (ат.) C; при 700 °C через состав с 37 % (ат.) C [6] (определено по концентрационной зависимости параметра решетки карбида TiC после длительного отжига и закалки). Со стороны C положение границы фазы δ точно не установлено. В работе [1] указывается, что содержание C в карбиде возрастает с повышением температуры и соответствует при 1950 °C составу $TiC_{0,95}$, при 2750 °C — $TiC_{0,96}$, при температуре эвтектического превращения Ж ⇌ δ + C, равной 2782 °C, — $TiC_{0,988}$. Согласно работе [1] в эвтектике при температуре 2782 °C содержится 63±1 % (ат.) C. Углерод понижает температуру плавления Ti от 1663 до 1653±±7 °C — температуры эвтектической кристаллизации Ж ⇌ βTi + + TiC(δ); в эвтектике содержится 1,5 % (ат.) C [1] (определено по зависимости интервала плавления образцов от состава при их нагреве

пропусканием тока), по данным работы [Э] — 4,4 % (ат.) C при температуре эвтектики 1645 °C.

Растворимость C в Ti при эвтектической температуре составляет 0,55 % (ат.). Углерод повышает температуру α ⇌ β-превращения Ti от 882 (893 °C [7]) до 920 °C [Э] — температуры перитектоидной реакции образования αTi. Растворимость C в βTi при температуре 920 °C составляет 0,5 % (ат.) и в αTi — 2 % (ат.) [2]. Согласно работе [8] растворимость C в αTi и βTi может быть представлена зависимостями: $\lg x = 1,74 - 1800/T$ в интервале температур 600—900 °C и $\lg x = 1,4 - 2100/T$ в интервале температур 920—1645 °C, соответственно, где x — C, % (ат.); T — температура, K. Параметр решетки TiC в области гомогенности фазы варьируется от a = = 0,4285 нм ($TiC_{0,47}$, закалка от 650 °C) до максимального значения a = 0,43305 нм ($TiC_{0,86}$) и затем до a = 0,43280 нм для карбида в равновесном состоянии (приняты во внимание наиболее высокие из сообщавшихся значений, так как примеси O и N уменьшают параметр решетки) [1]. При растворении C в карбиде TiC наблюдается уменьшение размера элементарной ячейки TiC тем больше, чем ближе соотношение атомов C и Ti [9].

При температуре ниже 1000 °C наблюдается упорядочение в углеродной подрешетке (δ ⇌ δ'-превращение). Границы фазы δ' указаны согласно работам [3, 5]. Рентгеноструктурные исследования моно- и псевдокристаллов [10] показывают, что структура упорядоченной фазы принадлежат к тригональной сингонии (пр.гр. $R\bar{3}m$), параметры решетки в гексагональных осях: a = 0,6115 нм, c = = 1,490 нм, Z = 3. Эта структура соответствует составу Ti_8C_5. Высокотемпературное исследование дифракции нейтронов образцов состава $TiC_{0,67}$, $TiC_{0,63}$, $TiC_{0,58}$ и $TiC_{0,53}$, проведенное в работе [4], показало, что максимальная температура перехода в упорядоченное состояние (785±5 °C) наблюдается в образце состава $TiC_{0,63}$ (38,7 % (ат.) C). Упорядоченная структура может быть рассмотрена как ромбическая с $a = 2a_0$. Согласно работе [10] δ ⇌ δ'-превращение осуществляется при температуре 590 °C в интервале составов $TiC_{0,46}$—$TiC_{0,60}$.

Литература

1. Rudy E., Progulski J. // Planseeber. Pulvermet. 1967. Bd. 15. N 5. S. 13—45.
2. Storms E. Refractory Carbides. New York: Academic Press, 1967. 285 p.
3. Хаенко Б.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 11. С. 1952—1960.
4. Moisy-Maurice V., Lorenzelli N., de Novion C.N., Convert P. // Acta Metall. 1982. V. 30. N 9. P. 1769—1779.
5. Еременко В.Н., Великанова Т.Я., Артюх Л.В. Тройные системы молибдена с углеродом и переходными металлами IV группы. Киев: Наукова думка, 1985. 295 с.

6. Арбузов М.П., Хаенко Б.В., Качковская Э.Т., Голуб С.Я. // Украинский физический журнал. 1974. Т. 19. № 3. С. 497—501.
7. Chase M.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. N 1. P. 124—125.
8. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
9. Августинник А.И., Голикова О.А., Климашин Г.М., Козловский Л.В. // Исследования в области химии силикатов и окислов. М.: Наука, 1965. С. 244—250.
10. Хаенко Б.В., Голуб С.Я., Арбузов М.П. // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 1. С. 112—118.
11. Власов В.А., Каримов Ю.С., Кустова Л.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 22. № 2. С. 231—233.

Т.Я. Великанова

C—Tl. УГЛЕРОД—ТАЛЛИЙ

Результаты исследования сверхпроводимости сплавов системы Tl—C указывают на существование карбида [Ш]. Растворимость C в Tl незначительна и варьируется от $4 \cdot 10^{-17}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ % (ат.) в температурном интервале от 304 °C (температура плавления Tl) до 1473 °C (температура кипения Tl). Теоретически температурная зависимость растворимости C в Tl согласно работе [1] может быть представлена уравнением $\lg x = 0{,}315 - 10800/T$, где x — C, 10^{-2} % (ат.); T — температура, K.

Литература

1. Бурылев Б.П. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1967. № 3. С. 20—22.

Т.Я. Великанова

C—Tm. УГЛЕРОД—ТУЛИЙ

Диаграмма состояния системы C—Tm не построена. В системе образуются три соединения Tm_3C [1] (или TmC_{1-x} согласно [2]), $Tm_{15}C_{19}$ [3], TmC_3 [1, 4, 5]. Соединение TmC_3 имеет кубическую структуру типа Fe_4N, параметр решетки a = 0,5016±0,0004 нм, соединение $Tm_{15}C_{19}$ — тетрагональную структуру типа $Sc_{15}C_{19}$, a = = 0,7941±0,002 нм, c = 1,5734±0,0003 нм. Низкотемпературная модификация TmC_2 (αTmC_2) имеет объемно-центрированную тетрагональную структуру типа CaC_2 с параметрами решетки a = 0,3600± ±0,0002 нм, c = 0,6047±0,0007 нм при комнатной температуре. Область гомогенности соединения Tm_3C предположительно находится в концентрированном интервале ~25 — ~33 % (ат.) C по аналогии с соединением Y_3C в системе Y—C. Не исключается, что на основе карбида Tm_3C вблизи состава с 33 % (ат.) C возникает упорядоченная структура типа анти-$CdCl_2$ подобно тому, как это наблюдается в системах других тяжелых РЗМ с C (например, Ho—C).

Согласно работе [4] TmC_2 образует эвтектику с графитом при температуре 2245±20 °C, а в температурном интервале 1120—1370 °C [6] претерпевает полиморфное превращение. Температура плавления TmC_2 2180±50 °C [6, 7], вероятно, занижена, поскольку противоречит надежно установленной температуре плавления эвтектики [1]. По аналогии с βLaC_2 [2] βTmC_2 — высокотемпературная модификация TmC_2, видимо, имеет кубическую структуру типа KCN. В работе [8] высказано предположение о существовании соединения $\alpha' TmC_2$ со структурой типа LuC_2 [4] (пр.гр. не установлена); существование формы TmC_2 со структурой, отличной от типа CaC_2, вызывает сомнение [2]. При высоких давлении и температуре получен метастабильный карбид Tm_2C_3 [8, 9] с кубической структурой типа Pu_2C_3 и параметром a = 0,80825÷0,81001 нм в зависимости от состава сплава и условий синтеза.

Литература

1. Spedding F.H., Gschneidner, Jr., K.A. and Daane A.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. N 17. P. 4499—4503.
2. Гордийчук О.В. Диаграммы состояния двойных систем редкоземельных металлов с углеродом (Sc—C, La—C, Ce—C, Pr—C). Автореферат кандид. дисс. Киев, 1987. 19 с.
3. Bauer J., Ansel D. // J. Less-Common Met. 1985. V. 109. N 2. P. L9—L13.
4. Krikorian N.H., Wallace T.C., Bowman M.G. // Les Properietes Thermodynamiques, Physiques et Structurales des Derives Semi-Metalliques. Paris: CNRS, 1967. N 157. P. 489—494.
5. Atoji M. // J. Chim. Phys. 1970. V. 52. N 12. P. 6431—6433.
6. Юпко В.А., Макаренко Г.Н., Падерно Ю.Б. // Тугоплавкие карбиды. Киев: Наукова думка, 1970. С. 148—154.
7. Косолапова Т.Я., Макаренко Г.Н., Домасевич Л.Т. // Журнал прикладной химии. 1971. Т. 44. № 5. С. 953—958.
8. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 6. P. 563—564.
9. Верещагин Л.Ф., Евдокимова В.В., Новокшонов В.И. // Редкоземельные проводники. Баку: Элм, 1981, С. 5—51.

Т.Я. Великанова

C—U. УГЛЕРОД—УРАН

Фазовое строение сплавов системы C—U рассмотрено во многих работах [1—3]. Диаграмма состояния C—U приведена на рис. 443 по данным работы [3]. В системе установлено образование трех соединений: UC, U_2C_3 и UC_2. Согласно работе [4] соединение UC_2 претерпевает полиморфное превращение, температура которого зависит от состава и составляет 1775 °C со стороны U и 1765 °C — со стороны C. Соединение αUC_2 распадается по эвтектоидной реакции при температуре 1514 °C на C + U_2C_3. Превращение $\beta UC_2 \rightleftharpoons \alpha UC_2$ происходит очень быстро и высокотемпературная модификация не может быть зафиксирована закалкой. Скорость реакции $\alpha UC_2 \rightleftharpoons U_2C_3$ + C, напротив, чрезвычайно мала, выдержка образцов в течение сотен и тысяч часов при низких температурах не приводит к полному распаду αUC_2.

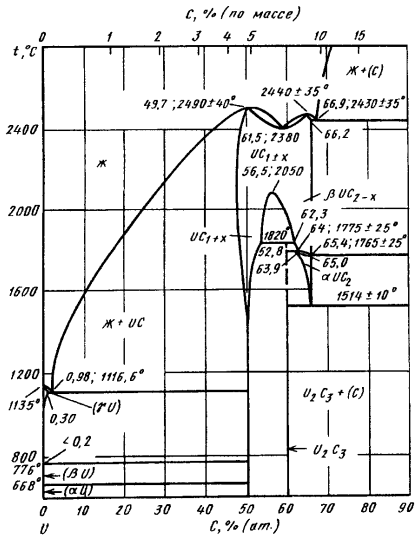


Рис. 443. C—U

Соединения UC и βUC_2 плавятся конгруэнтно при 2490±40 °C и 49,7 % (ат.) C и 2440±35 °C и 66 % (ат.) C, соответственно. Соединение U_2C_3 образуется по перитектоидной реакции при температуре 1820 °C. В интервале температур 2050—1820 °C существует область несмешиваемости между UC и βUC_2 с критической точкой при содержании 56,5 % (ат.) C; концентрационной интервал области при температуре 1820 °C ограничен составами $UC_{1,12}$ (52,8 % (ат.) C) и $UC_{1,65}$ (62,3 % (ат.) C). Кривая ликвидуса в интервале концентраций 49,7—66 % (ат.) C имеет минимум при температуре 2380 °C и содержании 61,5 % (ат.) C.

Согласно работе [3] в сплавах системы U—C кристаллизуются две эвтектики: при температуре 1116,6 °C и содержании 0,98 % (ат.) C (Ж = (γU) + UC) и температуре 2430±35 °C и содержании 66,9 % (ат.) C (Ж ⇌ βUC_{2-x} + C). Максимальное содержание C в αUC_2 соответствует составу $UC_{1,94}$. Согласно работе [5] отношение C/U в

αUC_2 при температуре 1000 °C и более низких температурах соответствует 1,97±0,03. В интервале температур 1756—1775 °C область гомогенности αUC_2 находится в пределах 63,9—65,0 % (ат.) C.

Граница области гомогенности UC при температуре 1700 °C проходит через состав $UC_{0,923\pm0,006}$, при температуре 1300 °C — через состав $UC_{0,98}$, при температуре ниже — 1000 °C — через стехиометрический состав US. Соединение U_2C_3 имеет узкий концентрационный интервал гомогенности.

Растворимость C в γU при эвтектической температуре 1116 °C составляет от 0,22 до 0,37 % (ат.), в βU при температуре 772 °C — менее 0,02 % (ат.), в αU при температуре 660 °C — менее 0,006 % (ат.). Растворимость C в расплавленном U подчиняется закону $\lg x = 2{,}87 - 4000/T$ [2], где x — C, % (ат.); T — температура, K. Соединение UC имеет кубическую структуру типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр.гр. $Fm\bar{3}m$), a = 0,49605 нм при комнатной температуре и a = 0,507 нм при температуре 2100 °C [5]. Соединение βUC_2 имеет кубическую структуру типа KCN. Параметр решетки $UC_{1,9}$ при температуре 2100 °C составляет 0,551 нм [5]. Структура αUC_2 тетрагональная типа CaC_2, a = 0,3519 нм, c = 0,5979 нм для состава $\alpha UC_{1,89}$ и a = 0,3524 нм, c = 0,5996 нм для состава $\alpha UC_{1,94}$. Соединение U_2C_3 имеет кубическую структуру типа Pu_2C_3, a = 0,80889 нм. При давлении выше 27 ГПа в работе [7] получен карбид UC с ромбической структурой.

Литература

1. Стромс Э. Тугоплавкие карбиды: Пер. с англ. С.Н. Башлыкова. М.: Атомиздат, 1970. 304 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
3. Benz R., Hoffman C.G., Rupert G.N. // High. Temp. Sci. 1969. V. 1. N 3. P. 342—359.
4. Алексеева З.М. Двойные тугоплавкие карбиды урана. М.: Наука, 1987. 118 с.
5. Benz R., Farr J.D. // J. Nucl. Mater. 1972. V. 42. N 2. P. 217—222.
6. Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Каштанов А.И., Меньшикова Т.С. Высокотемпературное ядерное топливо. М.: Атомиздат, 1978. 432 с.
7. Benedict U. // J. Less-Common Met. 1987. V. 128. N 1/2. P. 7—45.

З.М. Алексеева, Т.Я. Великанова

C—V. УГЛЕРОД—ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния C—V приведена на рис. 444 согласно работе [1]. Соединение VC_{1-x}(δ) плавится конгруэнтно при температуре 2648 °C и содержании 43 % (ат.) C. Соединение V_2C (β) образуется по перитектической реакции при температуре 2187 ° и содержании 35 % (ат.) C. Граница области гомогенности фазы δ со стороны C

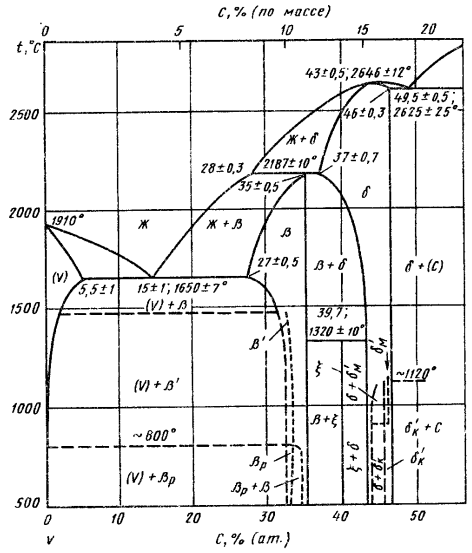


Рис. 444. C—V

проходит через состав с 46 % (ат.) C при температуре 2625 °C и 47 % (ат.) C при температуре 1000 °C. Граница между двухфазной областью β + δ и фазой δ проходит при температуре 2200 °C через состав с 37 % (ат.) C и при температуре 1500 °C через состав с 43 % (ат.) C [1].

Фазовая граница между двухфазной областью (V) + β и β при температуре 1600 °C проходит через состав с 31 % (ат.) C [1—3]. Фаза ξ (39,7 % (ат.) C) образуется по перитектоидной реакции при температуре 1320 °C.

Растворимость C в V составляет 0,13 % (ат.) C при 700 °C, 0,5 % (ат.) C при 1100 °C и от 2,3 до 2,6 % (ат.) C при 1600 °C [4]. В интервале температур 1100—1500 °C растворимость C в V может быть представлена уравнениями: $\lg x = -\Delta H/2{,}303RT + 2{,}910$, где x — C, % (ат.); ΔH — теплота диссоциации C в V; T — температура, K. В интервале температур 1500—1600 °C растворимость C в V отвечает

соотношению $\lg x = 7{,}4 - 12800/T$ [5]. Максимальная растворимость C в V при температуре 1650 °C составляет 5,5±1 % (ат.) C [1].

Соединение VC_{1-x} имеет кубическую структуру типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр.гр. $Fm\bar{3}m$), параметр решетки a согласно работе [6] линейно зависит от состава сплава и составляет 0,4146 нм при содержании 22,2 % (ат.) C и 0,4164 нм при содержании 46,6 % (ат.) C. Карбид ξ имеет гексагональную структуру с параметрами a = = 0,2917 нм, c = 2,7833 нм [7] или a = 0,2919 нм, c = 2,7793 нм [4]. В работах [2, 3] установлено три модификации в соединении V_2C. Высокотемпературная модификация βV_2C стабильна при температуре выше 800 °C и имеет гексагональную структуру типа εFe_2N, a = = 0,4985 нм, c = 0,4570 нм (31 % (ат.) C и 1600 °C) [2]. Низкотемпературная модификация β_p стабильна при температуре ниже 800 °C, имеет ромбическую структуру типа εFe_2N, параметры a = 0,4570 нм, b = 0,5742 нм, c = 0,5026 нм (пр.гр. $Pbcn$). В разупорядоченном состоянии фаза β имеет структуру типа εFe_2N, которая стабильна при температуре от 20 до 1600 °C [2]. Существование двухфазной области β_p + β между составами сплавов с 33 % (ат.) C и 35 % (ат.) C установлено в работе [2] при температуре ниже 800 °C.

В интервале концентраций 44,2—46,6 % (ат.) C установлено существование следующих структур: упорядоченная кубическая модификация $\delta'_к$ с параметром a = 0,8334 нм при содержании 46,6 % (ат.) C (пр.гр. $P4_332$), две упорядоченные моноклинные псевдокубические фазы $\delta'_м$ ($a'_м = a_\delta\sqrt{3/2}$, $b'_м = a_\delta\sqrt{6}$, $c'_м = a_\delta \cdot 3/\sqrt{2}$, γ = = 109°28′) и $\delta''_м$, которая образуется в процессе перехода $\delta'_м \to \delta'_к$ [2, 6]. Серия структур $\delta'_м$ и $\delta'_к$ может быть рассмотрена как единая упорядоченная фаза, в которой при температуре выше 900 °C протекает фазовый переход II рода: $\delta'_м \rightleftharpoons \delta'_к$. Согласно работам [6, 7] эта фаза отвечает составу ~V_6C_5 при 900 °C, имеет тригональную структуру (пр.гр. $P3_112$) с параметрами a = 1,765 нм, c = 8,618 нм. Существование карбидов V_5C, $V_{64}C$ и других соединений, упоминаемых в работах [Ш, Х, Э, 8], не подтверждено в работах [1, 4].

Литература

1. Rudy E., Windish St., Brukl C.E. // Planseeber. Pulvermet. 1968. Bd. 16. N 1. S. 3—33.
2. Хаенко Б.В., Фак В.Г. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 8. С. 1294—1301.
3. Арбузов М.П., Хаенко Б.В., Фак В.Г. // Доповіді АН УССР, 1977, Сер. А. № 2. С. 153—156.

4. Ghaneya A.H., Carlson O.N. // J. Less-Common Met. 1985. V. 109. N 1. P. 57—69.
5. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
6. Арбузов М.П., Хаенко Б.В., Фак В.Г., Носачев Ю.Ф. // Украинский физический журнал. 1977. Т. 22. № 2. С. 291—297.
7. Хаенко Б.В., Куколь В.В. // Доклады АН СССР. 1987. № 1. С. 78—82.
8. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды М.: Атомиздат. 1970. 303 с.

Т.Я. Великанова

C—W. УГЛЕРОД—ВОЛЬФРАМ

Обобщенный вариант диаграммы состояния C—W приведен на рис. 445 по данным работы [M]. В системе установлено образование трех соединений: $W_2C(\beta)$, γWC_{1-x} и $WC(\delta)$. Растворимость C в W составляет 0,7 % (ат.) [2] (0,6 % (ат.) [3]). Зависимость растворимости C в W от температуры (в K) может быть представлена уравнением $\ln x = 4{,}67-15\cdot 10^3/T$, где x — C, % (ат.) в интервале температур 1400—2600 °C [2], или соотношением $\ln x = 5{,}0-15{,}7\cdot 10^3/T$ в интервале температур 1400—2200 °C [4].

Соединение W_2C плавится конгруэнтно при 2785 °C и 30 % (ат.) C [Ш] (2735 °C [5]). Область гомогенности фазы W_2C соответствует 26—34 % (ат.) C при температурах 2710—2740 °C и примерно 30—35 % (ат.) C при температурах ниже 2200 °C [Ш]. Полиморфный переход $\beta W_2C \rightleftarrows \beta' W_2C$ осуществляется при температурах ниже 2490±30 °C для сплава с 32,6 % (ат.) C и 2380±30 °C для сплава с 33,4 % (ат.) C [Ш]. Согласно работам [Ш, 5] соединение βW_2C

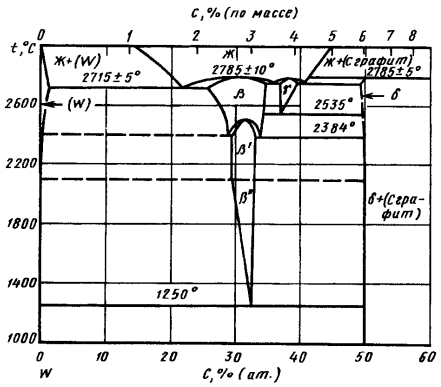


Рис. 445. C—W

распадается по эвтектоидной реакции при температуре 2384 °C на $\beta' W_2C$ и WC. В работе [Ш] указано, что превращение $\beta' W_2 \rightleftarrows \beta'' W_2C$ осуществляется при температуре 2100 °C. При температуре 1250 °C фаза $\beta'' W_2C$ распадается на (W) и WC [Ш, 5, M]. При температуре 2715±5 °C и содержании 22 % (ат.) C протекает эвтектическое превращение с образованием смеси (W) + βW_2C [M].

Высокотемпературный карбид γWC_{1-x} плавится конгруэнтно при 2785±5 °C и распадается на βW_2C и WC при температуре 2535 °C [M] и содержании 37,5—38 % (ат.) C [Ш, M]. Область гомогенности γWC_{1-x} отвечает 37—40 % (ат.) C [Ш]. Между γWC_{1-x} и WC существует эвтектическая кристаллизация при температуре 2760 °C и содержании 36 % (ат.) C [Ш].

Фаза $WC(\delta)$ кристаллизуется при температуре 2785±5 °C [M] по перитектической реакции в узком концентрационном интервале не более 1 % (ат.).

Низкотемпературная модификация $W_2C(\beta'')$ имеет гексагональную структуру с параметрами a = 0,2994÷0,2912 нм, c = 0,4724÷0,4823 нм [6]. Модификация $W_2C(\beta')$ имеет ромбическую структуру типа Mo_2C (искаженная решетка типа ζFe_2N). Параметры решетки сплава с 32,6 % (ат.) C составляет a = 0,4728 нм, b = 0,6009 нм, c = 0,5193 нм [7]. Высокотемпературная модификация W_2C (β) имеет неупорядоченную гексагональную структуру типа ζFe_2N. Карбид γWC_{1-x} имеет кубическую структуру типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $Fm3m$), a = 0,4215 нм для сплава с 45 % (ат.) C [Ш] или a = 0,4248 нм [1].

Литература

1. Krainer E., Robitsch J. // Planseeber. Pulvermet. 1967. Bd. 15. N 1. S. 46—56.
2. Gebhardt E., Fromm E., Roy U. // Z. Metallkunde. 1966. Bd. 57. N 10. S. 732—736.
3. Савицкий Е.М., Поварова К.Б., Макаров П.В. Металловедение вольфрама. М.: Наука, 1978. 223 с.
4. Kuhlmann H.H. // Techn. — wiss. Abhandl. Osram-Konzern. 1973. Bd. 11. S. 328—332.
5. Storms E.K. Refractory Carbides. New York: Academic Press., 1967. 285 p.
6. Самсонов Г.В., Латышева В.П. // Физика металлов и металловедение. 1956. № 2. С. 309.
7. Rudy E., Windisch St. // J. Am. Ceram. Soc. 1967. V. 50. P. 272.

К.Б. Поварова

C—Y. УГЛЕРОД—ИТТРИЙ

Диаграмма состояния C—Y (рис. 446) построена в работе [1] по результатам работ [2—4]. В сплавах системы Y—C образуются четыре карбида: YC_{1-x} [5], (Y_3C [6]), $Y_{15}C_{19}$, Y_2C_3, YC_2. Дикарбид YC_2 плавится конгруэнтно при температуре 2415±25 °C, образует эвтек-

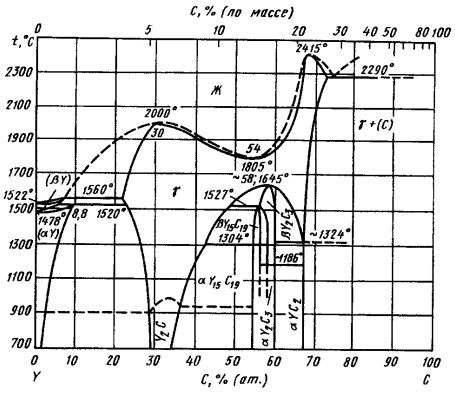


Рис. 446. C—Y

тику с графитом при 2290 °C и претерпевает полиморфное превращение при температуре ~1324 °C [1]. Предположительно по аналогии с βLaC_2 фаза βYC_2 имеет ГЦК структуру типа KCN [5]. Структура фазы αYC_2 относится к типу CaC_2 и имеет параметры a = 0,3664± ±0,0001 нм, c = 0,6169±0,0004 нм [2, 4, 6, 7]. В работе [1] указано, что существует модификация $\alpha'YC_2$ со структурой типа LuC_2, получаемая при высоком давлении, но в работе [5] выражено сомнение в возможности существования такой модификации.

При высоких температурах (выше 1645 °C) между карбидами YC_{1-x} и βYC_2 наблюдается непрерывный ряд твердых растворов от ~25 до ~67 % (ат.) C (фаза γ) с ГЦК структурой типа Fe_4N и параметрами a = 0,5127±0,0001 нм при содержании 28,6 % (ат.) C и a = 0,5102±0,0002 нм при содержании 33,3 % (ат.) C. На основе фазы γ вблизи состава Y_2C при температурах ниже 900 °C установлено образование упорядоченной ромбической тригональной структуры типа анти-$CdCl_2$ с параметрами a = 0,6339±0,0003 нм, α = 33±4° [8]. Карбид Y_2C_3 согласно работам [1, 3] образуется при температуре 1645 °C и содержании ~58 % (ат.) C в результате распада твердого раствора γ и претерпевает полиморфное превращение при температуре ~1186 °C (структура обеих полиморфных модификаций не установлена).

При высоких давлениях и температурах получен [1, 9] метастабильный карбид Y_2C_3 с ОЦК структурой типа Pu_2C_3 с параметром

решетки a = 0,81913÷0,82493 нм в зависимости от состава сплавов и условий синтеза. Карбид $Y_{15}C_{19}$ образуется по перитектоидной реакции YC_{1-x} + βY_2C_3 = $\beta Y_{15}C_{19}$ при температуре ~1527 °C и претерпевает полиморфное превращение при 1304±20 °C [1, 3]. Структура $\beta Y_{15}C_{19}$ не установлена. Фаза $\alpha Y_{15}C_{19}$ имеет псевдокубическую тетрагональную структуру типа $Sc_{15}C_{19}$ с параметрами a = = 0,794 нм, c = 1,588 нм [10]. Согласно работам [1, 2] C повышает температуру плавления Y от 1522 до 1560±5 °C — температуры перитектики Ж + YC_{1-x} = (βY), а температуру полиморфного превращения — от 1478 до 1520±5 °C — температуры нонвариантного равновесия (βY) + YC_{1-x} = (αY). Максимальная растворимость C в Y составляет 8,8 % (ат.) при температуре 1520 °C.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 6. P. 564—568.
2. Carlson O.N., Paulson W.M. // Trans. AIME. 1968. V. 242. N 5. P. 846—852.
3. Storms E.K. // High. Temp. Sci. 1971. V. 3. N 2. P. 99—122.
4. Peatfield M., Brett N.H., Haines H.R., Potter P.E. // J. Nucl. Mater. 1980. V. 89. N 1. P. 13—26.
5. Гордийчук О.В. Диаграммы состояния двойных систем редкоземельных металлов с углеродом (Sc—C, La—C, Ce—C, Pr—C): Автореф. дис. канд. хим. наук. Киев, 1987. 19 с.
6. Spedding F.H., Gschneidner, Jr., K.A., Daane A.H. // J. Amer. Chem. 1958. V. 10. N 17. P. 4499—4503.
7. Atoji M. // J. Chim. Phys. 1961. V. 35. N 6. P. 1950—1960.
8. Atoji M., Kikuchi M. // J. Chim. Phys. 1969. V. 51. N 9. P. 3863—3872.
9. Верещагин Л.Ф., Евдокимова В.В., Новокшонов В.И. // Редкоземельные полупроводники. Баку: Элм, 1981. С. 5—51.
10. Bauer J., Nowothy H. // Monatsh. Chem., 1971. Bd. 102. N 4. S. 1129—1145.

Т.Я. Великанова

C—Yb. УГЛЕРОД—ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния C—Yb не построена. В сплавах системы C—Yb установлено существование нескольких стабильных карбидов. Соединение Yb_3C [1, 2] имеет кубическую структуру типа Fe_4N, a = = 0,64993 нм; структура $YbC_{0,95}$ не определена [1]; карбид $Yb_{15}C_{19}$ [3] имеет тетрагональную структуру типа $Sc_{15}C_{19}$, a = 0,7906 нм, c = = 1,5539 нм. Предположительно [1, 2, 4—6] структура YbC_2 тетрагональная типа CaC_2 с параметрами a = 0,3637 нм, c = 0,6109 нм (соответствует αYbC_2 при комнатной температуре). Область гомогенности фазы YbC_{1-x} согласно работам [2, 7] по аналогии с соединением YC в системе Y—C отвечает 25—33 % (ат.), граница области гомогенности со стороны C проходит через состав сплава с ~39 % (ат.) C. Согласно работе [1] граница области гомогенности этого

карбида со стороны Yb при температуре 800 °C проходит через состав сплава с 30 % (ат.) C; вблизи состава YbC_2 возникает упорядоченная фаза αYbC_{1-x} со структурой типа анти-$CdCl_2$, a = 0,6167 нм, α = = 33°20 (в гексагональных осях a = 0,3541±0,0004 нм, c = 1,746± ±0,002 нм).

Карбид YbC_2 образует эвтектику с графитом при температуре 2215±40 °C [6]. В работе [7] предложено существование βYbC_2 с кубической структурой, которая изотипна LuC_2 и образуется при температуре 1000 °C после отжига в течение 100 ч и более. В работе [1] сообщается об образовании карбида $YbC_{1,25+y}$ ($0 \le y \le 0,16$) предполагаемого состава $Yb_{15}C_{19}$ с моноклинной структурой. Область гомогенности $YbC_{1,25+y}$ очень узкая, со стороны C проходит через состав сплава с 58,8 % (ат.) C при 818 °C, 57,6 % (ат.) C — при 1125 °C и 56,9 % (ат.) C — при 1457°. При высоких давлении и температуре получен карбид Yb_2C_3 с кубической структурой типа Pu_2C_3 [7, 8]; параметр решетки этого сплава зависит от состава и условий синтеза, a = 0,80503÷0,80656 нм.

Литература

1. Haschke J.M. and Eick H.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. N 6. P. 1526—1530.
2. Spedding F.H., Gschneidner, Jr., K.A., Daane A.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. N 17. P. 4499—4503.
3. Bauer J., Bienvenu H. // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1980. V. 290. N 20. P. 387—390.
4. Atoji M. // J. Chim. Phys. 1961. V. 35. N 6. P. 1950—1960.
5. Atoji M., Flowers R.H. // J. Chim. Phys. 1970. V. 52. N 12. P. 6430—6431.
6. Krikorian N.H., Wallace T.C., Bowman M.G. // Les Properietes Termodynamiques, Physiques et Structurales des Derives Semi-Metalliques. Paris: CNRS, 1967. N 157. P. 489—494.
7. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 6. P. 568—570.
8. Верещагин Л.Ф., Евдокимов В.В., Новокшонов В.И. Редкоземельные проводники. Баку: Элм, 1981. С. 5—51.

Т.Я. Великанова

C—Zn. УГЛЕРОД—ЦИНК

Диаграмма состояния C—Zn не построена. При температурах 600—700 °C Zn с графитом практически не взаимодействует [1]. Кипящий Zn растворяет незначительные количества C, выделяющегося при охлаждении в виде графита [X]. Карбид ZnC_2 получен химическим путем [Ш].

Литература

1. Савенко В.И., Харитонов А.В., Кошелев Ю.И. и др. // Доклады АН СССР. 1969. Т. 187. № 5. С. 1096—1099.

Т.Я. Великанова

C—Zr. УГЛЕРОД—ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния C—Zr представлена на рис. 447 по обобщенным данным работ [1—5], в которых использованы методы микроструктурного, рентгеновского анализов, измерения твердости и микротвердости. Соединение ZrC (δ) образуется конгруэнтно при температуре 3490±50 °C и содержании 45,5±1,5 % (ат.) C [1—3]. Эвтектика (ZrC) + C плавится при температуре 2920±20 °C и содержании 64,5 % (ат.) C [2]. Граница области гомогенности ZrC при температуре 2330 °C проходит через состав сплава с 49,4 % (ат.) C, при температуре 1830 °C — через состав сплава с 36,1 % (ат.) C [5].

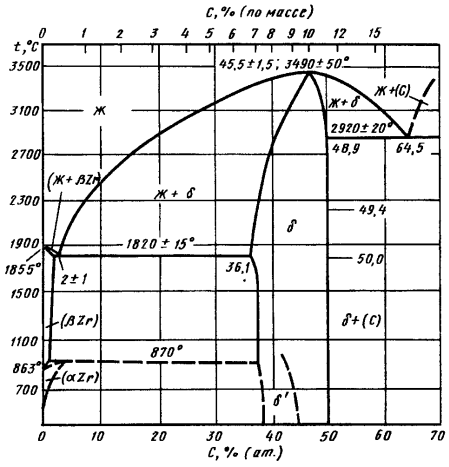


Рис. 447. C—Zr

Углерод понижает температуру плавления Zr от 1855 [6] до 1820±15 °C — температуры эвтектического равновесия Ж ⇌ (βZr) + + (ZrC). Содержание C в эвтектике точно не установлено: 1,36 % (ат.) C [7], 2,2 % (ат.) C [8]. При понижении температуры содержание C в Zr уменьшается и при 1400 °C составляет 0,83 % (ат.), при 1330 °C — 0,53 % (ат.), при 1175 °C — 0,34 % (ат.). Растворимость C в Zr в интервале температур 1000—1800 °C отвечает зависимости $\lg x = 2,2—3800/T$, где x — C, % (ат.); T — температура, K. Содержа-

ние C в ZrC при эвтектической температуре 1820 °C по данным измерения активности Zr в ZrC составляет 36,1 % (ат.) C [5] (38,4 % (ат.) C) [9]. Углерод несколько повышает температуру α ⇄ β-превращения Zr от 863 [6] до ~870 °C [1] (~885 °C [Ш]). Растворимость C в αZr при этой температуре составляет 3 % (ат.).

Соединение ZrC имеет ГЦК структуру типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр.гр. *Fm*3*m*), a = 0,46985±0,00003 нм (для состава $ZrC_{0,97}$) и зависит от содержания O и N в сплаве [5, 9, 10]. При исследовании порошковых образцов методами нейтронографии и монокристаллических образцов рентгенографически установлено образование упорядоченной модификации ZrC (δ′) с тригональной структурой и параметрами решетки $a = \sqrt{2}a_0$ = 0,6638 нм, $c = 2\sqrt{3}a_0$ = 1,6261 нм [11]. Область перехода в упорядоченное состояние приведена на рис. 447 по данным работы [12].

Литература

1. Годин Ю.Г., Евстюхин А.И., Емельянов В.С. и др. // Металлургия и металловедение чистых металлов. М.: Атомиздат, 1966. Вып. 5. С. 25—32.
2. Rudy E., Proguiski J. // Planseeber. Pulvermet. 1967. Bd. 15. N 1. S. 13—45.
3. Зотов Ю.П., Котельников Р.Б. // Изв. АН СССР. Металлы. 1975. № 1. С. 179—181.
4. Adelsberg L.M., Cadoff B.H., Tobin J.M. // J. Amer. Ceram. Soc. 1966. V. 49. N 10. P. 573—574
5. Storms E.K., Griffin A.I. // High. Temp. Sci. 1973. V. 5. P. 291—310.
6. Chase M.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. N 1. P. 124—125.
7. Adelsberg L.M.. Cadoff L.H., Tobin J.M. // Trans. AIME. 1966. V. 236. N 7. P. 972—977.
8. Schmidt F.A., Carlson O.N., Swanson C.E. // Metall. Trans. 1970. V. 1. P. 1371—1374.
9. Niekel H., Inans Ö., Lücke K. // Z. Metallkunde. 1968. Bd. 59. N 12. S. 935—940.
10. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды: Пер. с англ. С.Н. Башлыкова. М.: Атомиздат, 1970. 304 с.
11. Арбузов М.П., Хаенко Б.В., Качковская Э.Т., Маховицкая С.И. // Доклады АН СССР. 1983. Сер. А. № 8. С. 73—76.
12. Хаенко Б.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 11. С. 1952—1960.

Т.Я. Великанова

Ca—Cd. КАЛЬЦИЙ—КАДМИЙ

Сплавы Ca высокой чистоты и Cd чистотой 99,999 % (по массе) получали в инертной среде в железных тиглях. Диаграмма состояния Ca—Cd приведена на рис. 448 по данным работ [1—4]. Сплавы исследовали методами термического, рентгеновского и микроструктурного анализов. Согласно работе [3] Ca и Cd неограниченно смешиваются в жидком состоянии, а при затвердевании образуют шесть соединений. Соединения Ca_2Cd_7 (11,37 % (по массе) Ca), $CaCd_2$ (15,31 %

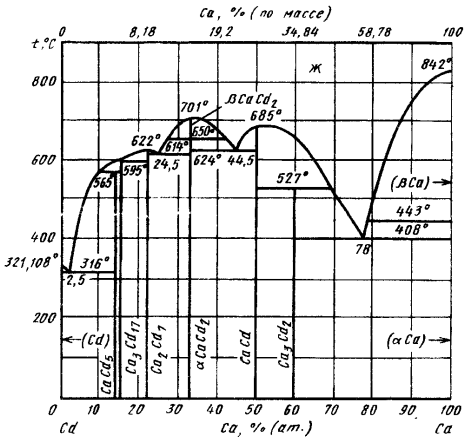


Рис. 448. Ca—Cd

(по массе) Ca) и CaCd (27,02 % (по массе) Ca) плавятся конгруэнтно при температурах 622, 701 и 685 °C. Соединения $CaCd_6$ (5,61 % (по массе) Ca), Ca_3Cd_{17} (5,92 % (по массе) Ca) и Ca_3Cd_2 (34,84 % (по массе) Ca) образуются по перитектическим реакциям при температурах 565, 595 и 527 °C, соответственно. Соединение $CaCd_2$ обладает полиморфизмом с температурой превращения 650 °C. Твердые растворы на основе Cd и Ca и области гомогенности соединений не установлены. В системе Ca—Cd протекают четыре эвтектических превращения: при температуре 316 °C и содержании 2,5 % (ат.) Ca, 614 °C и 24,5 % (ат.) Ca, 624 °C и 44,5 % (ат.) Ca и 408 °C и 78 % (ат.) Ca. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 309. Кристаллическая структура соединения Ca_3Cd_2 не определена.

Таблица 309. **Кристаллическая структура соединений системы Ca—Cd**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$CaCd_6$	YCd_6	*cI*184, $Im\bar{3}$	1,5680	—	—	[1]
Ca_3Cd_{17}	Y_3Cd_{17}	—	—	—	—	[1]
Ca_2Cd_7	$Gd_{14}Ag_{51}$	*hP*68, *P*6/*m*	1,3465	—	0,9787	[2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$\alpha CaCd_2$	$MgZn_2$	hP12, $P6_3/mmc$	0,5993 0,5996	— —	0,9654 0,9654	[3] [1]
$\beta CaCd_2$	$CeCu_2$	oI12, Imma	0,4924	0,7548	0,8450	[1]
CaCd	CsCl	cP2, Pm3m	0,3838	—	—	[4]

Литература

1. Bruzzonne G. // Gazz. chim. ital. 1972. V. 102. N 3. P. 234—242.
2. Donski L. // Z. Anorg. All. Chem. 1908. Bd. 57. N 1. S. 193.
3. Nowotny H. // Z. Metallkunde. 1946. Bd. 37. S. 31.
4. Iandelli A. // Rend. Semin. Fac. Sci. Univ. Cagliary. 1949. V. 19. P. 133—139.

Л.Л. Зусман

Ca—Ce. КАЛЬЦИЙ—ЦЕРИЙ

Сплавы Ca с Ce получали из Ca чистотой 99,9 % (по массе) и Ce чистотой 99,5 % (по массе) в герметичной молибденовой бомбе в атмосфере химически чистого Ar при температуре 1100—1200 °C. Диаграмма состояния системы Ca—Ce, исследованной методами термического, микроструктурного и химического анализов, а также расчетным путем, показана на рис. 449 [M, 1, 2]. Установлено, что в жидком состоянии Ca и Ce не смешиваются в широком диапазоне концентраций, температура монотектической горизонтали составляет 835 °C. Эвтектика δCe + Ca практически вырождена при температуре 795 °C (730 °C [2]).

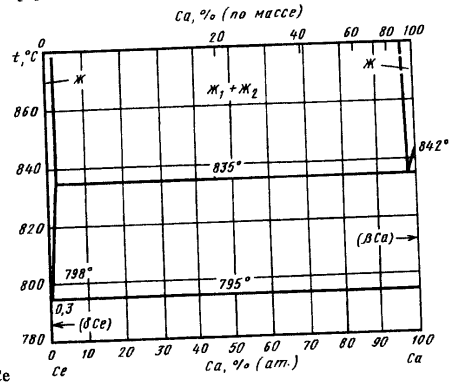


Рис. 449. Ca—Ce

Литература

1. Зверев Г.Л. // Доклады АН СССР. 1955. Т. 104. № 2. С. 242—245.
2. Вахобов А.В., Джураев Т.Д. // Журнал физической химии. 1974. Т. 48. С. 1608—1610.

Л.Л. Зусман

Ca—Co. КАЛЬЦИЙ—КОБАЛЬТ

Сплавы Ca чистотой 99,6 % (по массе) и Co чистотой 99,6 % (по массе) изготовляли в тиглях из CoO в индукционной печи в атмосфере Ar под давлением $5 \cdot 10^4$ Па [1]. Диаграмма состояния системы Ca—Co, исследованная методами дилатометрического и магнитного анализов, показана на рис. 450 [1, 2]. Согласно работе [1] добавка Ca к Co повышает температуру его полиморфного превращения до

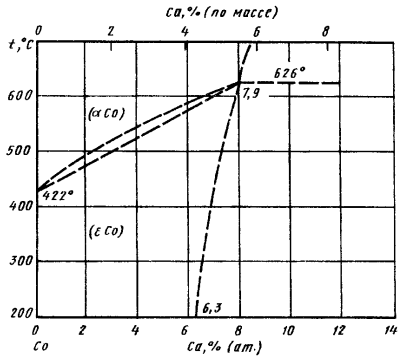


Рис. 450. Ca—Co

626 °C. Растворимость Ca в Co при температуре 200 °C составляет 6,3 % (ат.) Растворимость Co в жидком Ca при температуре плавления Co (1490 °C) равна 35 % (по массе) [2]. В работе [3] указывается, что Ca и Co не смешиваются в жидком и твердом состояниях и не образуют химических соединений.

Литература

1. Hashimoto U. // Chem. Abstr. 1938. V. 32. P. 5747.
2. Saindrenan R., Milor J.N., Bezin S. // J. Less-Common Met. 1980. V. 72. N 1. P. 23—29.
3. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.

Л.Л. Зусман

Ca—Cs. КАЛЬЦИЙ—ЦЕЗИЙ

Ca и Cs полностью не смешиваются в жидком и твердом состояниях.

Литература

1. Klemm W., Kunze D. // Systems of Alkali and Alkaline Earth Metals. Proc. Int. Symp. on Alkali Metals. London: Chem. Soc. Special Publ. 1967. N 22. P. 3—22.

Л.Л. Зусман

Ca—Cu. КАЛЬЦИЙ—МЕДЬ

Сплавы системы Ca—Cu изучены в работах [1—3]. На рис. 451 приведена диаграмма состояния Ca—Cu, построенная на основании результатов термического и рентгеновского анализов [1]. Сплавы на основе Ca выплавляли в атмосфере Ar в железных тиглях, а сплавы на основе Cu — в молибденовых тиглях, используя Ca, очищенный возгонкой в вакууме, и Cu чистотой 99,998 % (по массе). В системе установлено образование трех соединений: $CaCu_5$, CaCu и Ca_2Cu.

Соединение $CaCu_5$ плавится конгруэнтно при 950 °C и имеет небольшую область гомогенности, соединения CaCu и Ca_2Cu образуются по перитектическим реакциям при температурах 567 и 488 °C. В сплавах системы Ca—Cu кристаллизуются две эвтектики: Ж ⇄ (Cu) + $CaCu_5$ при температуре 917 °C (906 °C [2]) и содержании 9,5 % (ат.) Ca и Ж ⇄ Ca_2Cu + (Ca) при 482 °C и 74,5 % (ат.) Ca. В

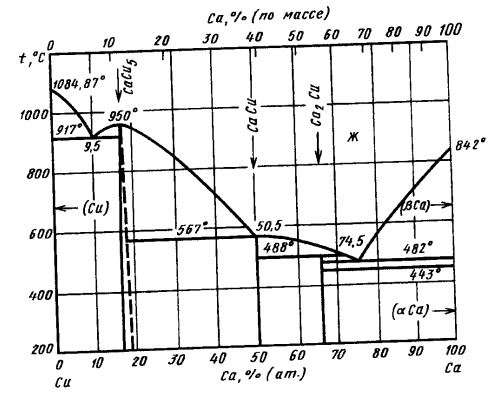


Рис. 451. Ca—Cu

твердом состоянии при температуре ~448 °C осуществляется βCa ⇄ αCa-превращение [3].

Растворимость Ca в Cu в твердом состоянии по данным микроструктурного и рентгеновского анализов [2] составляет 0,015—0,047 % (ат.) при температуре 850 °C и менее 0,015 % (ат.) при температуре 700 °C. Кривая ликвидуса рассчитана с использованием термодинамических данных [3].

Соединение $CaCu_5$ (14,1—20 % (ат.) Ca) имеет гексагональную структуру (символ Пирсона *hP*6, пр.гр. *P*6/*mmm*) с параметрами a = 0,5074±0,002 нм, c = 0,4074±0,0002 нм [1]. В работе [4] указано на существование двух модификаций соединения CaCu (β и α). βCaCu имеет орторомбическую решетку (пр.гр. *Pnma*), a = 3,880 нм, b = 0,4271 нм, c = 0,5894 нм, а αCaCu — моноклинную решетку (пр.гр. $P2_1/m$), a = 1,947 нм, b = 0,4271 нм, c = 0,5880 нм. Соединение Ca_2Cu (66,67 % (ат.) Ca) имеет орторомбическую решетку (пр.гр. *Pnma*), a = 0,6126 нм, b = 0,4161 нм, c = 1,453 нм [5].

Литература

1. Bruzzone G. // J. Less-Common Met. 1971. V. 25. N 4. P. 361—399.
2. Кузнецов Г.М., Федоров В.Н., Роднянская А.Л. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1980. № 3. С. 94—96.
3. Merlo F., Fornasini M.L. // Acta Crystallogr. B. 1981. V. 37. P. 500—503.
4. Fornasini M.L. // Acta Crystallogr. B. 1982. V. 37. P. 2235—2236.
5. Chakrabarty D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 6. P. 570—576.

Е.В. Лысова

Ca—Dy. КАЛЬЦИЙ—ДИСПРОЗИЙ

Диаграмма состояния Ca—Dy не изучена. Химические соединения в сплавах системы не образуются [1]. Ca и Dy практически не смешиваются между собой в жидком и твердом состояниях [2]. Согласно работе [Э] максимальная растворимость Ca в Dy составляет менее 0,050 % (ат.) (температура не указана).

Литература

1. Kato H., Copeland M.I. // U.S. At. Energy Comm. USBM—U—952. 1962. P. 8—11.
2. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.

Л.Л. Зусман

Ca—Er. КАЛЬЦИЙ—ЭРБИЙ

Диаграмма состояния Ca—Er (рис. 452) построена по данным работы [1]. Химические соединения в сплавах системы не образуются [2, Э]. Расчетным путем установлено наличие области несмешиваемости при монотектической температуре 1485 °C в интервале концентраций 1,47—91,3 % (ат.) Er. Эвтектическая реакция Ж ⇄ (Ca) +

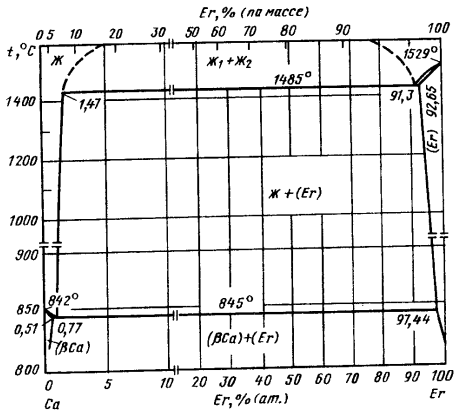


Рис. 452. Ca—Er

+ (Er) протекает при температуре 845 °C, 0,77 % (ат.) Er. Растворимость Er в Ca при 845 °C составляет 0,51 % (ат.), растворимость Ca в Er при температурах 1485 и 845 °C, соответственно, равна 8,70 и 2,56 % (ат.).

Литература

1. Вахобов А.В., Джураев Т.Д. // Журнал физической химии. 1974. Т. 48. С. 1608—1614.
2. Kato H., Copeland M.I. // U.S. Atomic Energy Comm. USBM-U-952. 1962. P. 8—11.

Л.Л. Зусман

Ca—Eu. КАЛЬЦИЙ—ЕВРОПИЙ

Сплавы Ca с Eu получали из компонентов в инертной среде в тиглях из Ta, помещенных в железный контейнер, заваренный аргонно-дуговой сваркой [1]. Диаграмма состояния системы Eu—Ca, исследованной методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, а также измерением твердости, микротвердости, электросопротивления, температурного коэффициента линейного расширения и плотности, приведена на рис. 453 [M, 1]. В системе установлена полная взаимная растворимость компонентов в жидком и твердом состояниях. Линия ликвидуса имеет минимум при температуре 730 °C и содержании ~70 % (по массе) Eu [1] (735 °C и 62 %

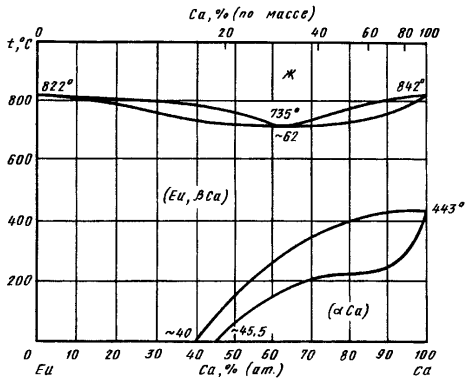


Рис. 453. Ca—Eu

(ат.) Ca [M]). Европий снижает температуру полиморфного превращения Ca, приводя к образованию довольно широкой двухфазной области существующей при комнатной температуре в интервале концентраций 82—85 % (по массе) Eu [1] (~40 — ~45,5 % (ат.) Ca [M]).

Литература

1. Строганова В.Ф., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 6. С. 140—149.

Л.Л. Зусман

Ca—Ga. КАЛЬЦИЙ—ГАЛЛИЙ

Сплавы Ca с Ga выплавляли в герметичных железных тиглях в среде Ar, используя Ga чистотой 99,9 % (по массе) и Ca чистотой 99,99 % (по массе). Диаграмма состояния Ga—Ca, построенная на основании результатов термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, представлена на рис. 454 [1, 2]. В системе Ga—Ca установлено существование семи соединений: $CaGa_4$, $CaGa_2$, Ca_2Ga_3, CaGa, Ca_2Ga, $Ca_{28}Ga_{11}$, Ca_3Ga. Соединение $CaGa_2$ плавится конгруэнтно при 990 °C и имеет полиморфное превращение CaGa(I) ⇄ ⇄ CaGa(II) при температуре ~350 °C. Остальные соединения образуются по перитектическим реакциям при температурах 750 °C ($CaGa_4$), 873 °C (Ca_2Ga), 795 °C (CaGa), 640 °C (Ca_2Ga), 610 °C

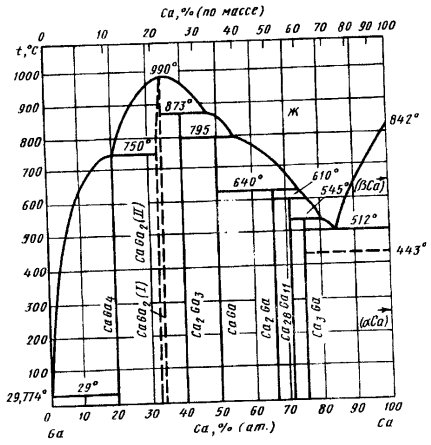


Рис. 454. Ca—Ga

($Ca_{28}Ga_{11}$) и 545 °C (Ca_3Ga). При температуре 29 °C образуется вырожденная эвтектика (Ga) + $CaGa_4$, при температуре 512 °C кристаллизуется эвтектика Ca_3Ga + (βCa).

Соединение CaGa имеет орторомбическую решетку типа CrB (символ Пирсона *oC*8, пр.гр. *Cmcm*) с параметрами a = 0,4382 нм, b = 1,1935 нм, c = 0,4196 нм [1]. Низкотемпературная модификация $CaGa_2$ обладает гексагональной решеткой типа AlB_2 (символ Пирсона *hP*3, пр.гр. *P*6/*mmm*) с параметрами a = 0,4461 нм, c = 0,7359 нм [1, 3]. Тетрагональная решетка типа BAl_4 наблюдается у соединения $CaGa_4$ с параметрами a = 0,4365 нм, c = 1,065 нм [1]. Соединение $Ca_{28}Ga_{11}$ имеет сложную структуру, состоящую из трех типов полиэдров с атомами Ca вокруг атомов Ga [2].

Литература

1. Bruzzone G.I. // Bull. Scient. Fac. Chim. Industr. Bologna. 1966. V. 24. N 4. P. 113—132.
2. Fornasini M.L., Pani M. // Acta Crystallogr. C. 1986. V. 42. N 4. P. 394—396.
3. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.

Л.Л. Зусман

Ca—Gd. КАЛЬЦИЙ—ГАДОЛИНИЙ

Диаграмма состояния Ca—Gd не построена. Химические соединения в сплавах системы не образуются [Э]. Ca и Gd не смешиваются между собой в жидком и твердом состояниях [1]. Растворимость Ca в Gd в жидком состоянии отсутствует, максимальная растворимость Ca в Gd в твердом состоянии менее 0,051 % (ат.) [Э].

Литература

1. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.

Л.Л. Зусман

Ca—Ge. КАЛЬЦИЙ—ГЕРМАНИЙ

Диаграмма состояния Ca—Ge, построенная по результатам термического, рентгеновского и химического анализов, приведена на рис. 455 [1, 2]. В системе Ca—Ge существуют три соединения: $CaGe_2$, CaGe и Ca_2Ge [1]. Первые два соединения образуются по перитектическим реакциям при температурах 830 и 1300 °C, соответственно. Соединение Ca_2Ge плавится конгруэнтно при 1320 °C (1380 °C [2]). Эвтектики (Ge) + $CaGe_2$ и Ca_2Ge + (Ca) кристаллизуются при температурах 735 и 800 °C, соответственно. Растворимость Ca в Ge при эвтектической температуре 735 °C не превышает 0,5 % (ат.). Соединение Ca_2Ge кристаллизуется в орторомбическую анти-$PbCl_2$ струк-

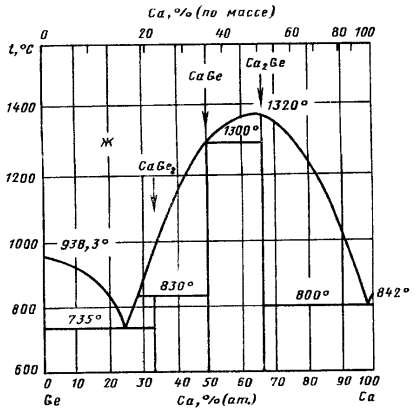


Рис. 455. Ca—Ge

туру (пр.гр. *Pnma*) с параметрами решетки a = 0,7734 нм, b = = 0,4834 нм, c = 0,906 нм [3]. Фаза CaGe изоморфна CrB (символ Пирсона *oC*8, пр.гр. *Cmcm*), a = 0,4565 нм, b = 1,0837 нм, c = = 0,4005 нм [2, 4]. Соединение $CaGe_2$ изоморфно $CaSi_2$ (символ Пирсона *hR*6, пр.гр. $R\bar{3}m$) [2, 5]. В работе [6] установлено образование соединений Ca_7Ge и Ca_5Ge_3. Соединение Ca_7Ge изотипно $MgPt_7$ (пр.гр. $Fm3m$), a = 0,945 нм. Соединение Ca_5Ge_3 изотипно Cr_5B_3 (символ Пирсона *tI*32, пр.гр. $I4/mcm$), a = 1,019 нм.

Литература

1. Соколов Е.Б., Осипов А.Ф., Елисеев А.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. № 4. С. 597—600.
2. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.
3. Bruzzone G., Franceshi R. // J. Less-Common Met. 1978. V. 57. N 2. P. 59—63.
4. Iandelli A. // Atti Acad. Nazl. Lincei. Rend., Classe Sci. Fis. Mat. Nat. 1955. V. 19. N 2. P. 307—313.
5. Freundlich W., Bichara M. // Bull. Soc. Chim. France. 1959. N 3. P. 709—712.
6. Helleis O. // Z. Anorg. All. Chem. 1963. Bd. 320. S. 86—100.

Л.Л. Зусман

Ca—Fe. КАЛЬЦИЙ—ЖЕЛЕЗО

Диаграмма состояния Ca—Fe не построена. Согласно работам [Ш, 1] Ca и Fe нерастворимы друг в друге в жидком и твердом состояниях. Растворимость Ca в жидком Fe при температуре 1607 °C составляет 0,045 % (ат.) [2]. Исследование проведено в тиглях из TiN при давлении Ar, равном 1,4 МПа.

Литература

1. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.
2. Sponseller D.L., Flinn R.A. // Trans. AIME. 1964. V. 320. N 4. P. 876—888.

Л.Л. Зусман

Ca—H. КАЛЬЦИЙ—ВОДОРОД

Диаграмма состояния Ca—H (рис. 456) [Э] построена по результатам исследований сплавов, изготовленных из Ca чистотой 99,94 % (по массе), и чистого H, полученного термическим разложением UH_3 [1]. В системе Ca—H реализуются пять нонвариантных превращений. При температуре 890 °C и содержании 16 % (ат.) H осуществляется реакция Ж + CaH_2 ⇌ (βCa). Превращение при 780 °C скорее может явиться полиморфным α ⇌ β переходом гидрида CaH_2, чем образованием низшего гидрида по перитектоидной реакции. При температуре 600 °C и содержании 7,3 % (ат.) H образуется фаза γ по реакции (βCa) + CaH_2 ⇌ γ; при температуре 360 °C и содержании 1,2 % (ат.) H фаза γ распадается по эвтектоидной реакции γ ⇌ (αCa) + CaH_2.

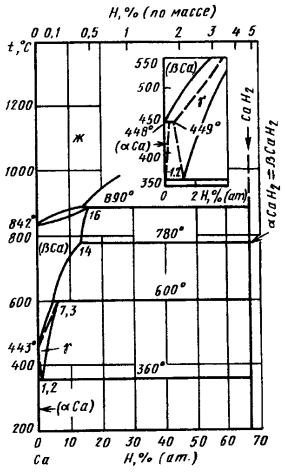


Рис. 456. Ca—H

Фазу γ рассматривают как модификацию Ca с ГПУ структурой. Максимальная растворимость H в βCa (ОЦК структура) составляет 16 % (ат.) при температуре 890 °C, в αCa (ГЦК структура) она незначительна.

Литература

1. Peterson D.T., Fattore V.G. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 2062—2064.

С.П. Алисова

Ca—Hg. КАЛЬЦИЙ—РТУТЬ

Сплавы Ca с Hg получали плавкой в железных тиглях в атмосфере Ar. Для исследования использовали Ca высокой чистоты и Hg чистотой 99,99 % [1].

Диаграмма состояния Ca—Hg по результатам микроструктурного, рентгеновского и термического анализов приведена на рис. 457.

В системе Ca—Hg установлено существование девяти химических соединений. Соединения Ca_3Hg, CaHg и $CaHg_2$ плавятся конгруэнтно при температурах 523, 961 и 746 °C, соответственно, соединения Ca_2Hg, Ca_5Hg_3, Ca_3Hg_2, $CaHg_3$, Ca_2Hg_7 ($CaHg_{3,6}$), $CaHg_x$ образуют-

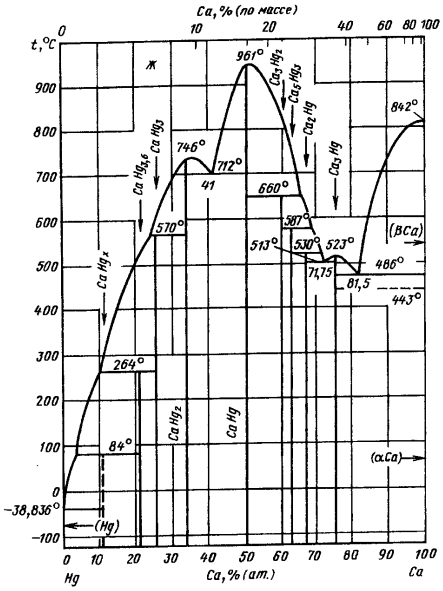


Рис. 457. Ca—Hg

ся по перитектическим реакциям при температурах 530, 587, 660, 570, 264 и 84 °C, соответственно.

Вероятный состав соединения $CaHg_x$~$CaHg_8$ (11,11 % (ат.) Ca), структура его не известна.

Соединение Ca_3Hg образует эвтектику с Ca при содержании 81,5 % (ат.) Ca и температуре 486 °C, а соединение $CaHg_x$ — вырожденную эвтектику с Hg при температуре —38,83 °C. Эвтектика между соединениями Ca_3Hg и Ca_2Hg образуется при температуре 513 °C и содержании 71,75 % (ат.) Ca, а между соединениями CaHg и $CaHg_2$ — при температуре 712 °C и содержании 41 % (ат.) Ca.

По данным работы [1] промежуточные фазы в системе Ca—Hg не обладают областью гомогенности, твердые растворы на основе Ca отсутствуют.

Кристаллическая структура соединений системы Ca—Hg приведена в табл. 310.

Таблица 310. Кристаллическая структура соединений системы Ca—Hg

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ca_3Hg	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,8161	1,015	0,6828	[1]
Ca_2Hg	$PbCl_2$	*oP*12, *Pnma*	0,786	0,489	0,987	[1]
Ca_5Hg_3	Cr_5B_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	0,8183	—	1,4701	[1]
Ca_3Hg_2	U_3Si_2	*tP*10, *P*4/*mbm*	0,8476	—	0,4197	[1]
CaHg	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3759	—	—	[1]
$CaHg_2$	$CeCd_2$	*hP*3, $P\bar{3}ml$	0,4894	—	0,3571	[1]
	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,4887	—	0,3573	[2]
$CaHg_3$	Na_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,6635 0,6633	— —	0,5020 0,5020	[1] [2]
Ca_2Hg_7 ($CaHg_{3,6}$)	$GdAg_{3,6}$	*hP*68, *P*6/*m*	1,3444	—	0,9633	[1]

Литература

1. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1973. V. 32. P. 237—241.
2. Iandelli A., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1968. V. 15. P. 273—281.

Л.Л. Зусман

Ca—In. КАЛЬЦИЙ—ИНДИЙ

Сплавы Ca с In выплавляли в железных тиглях в атмосфере Ar. Для исследования использовали Ca чистотой 99 % и In чистотой 99,99 % (по массе) [1].

Диаграмма состояния Ca—In по данным микроструктурного, рентгеновского и термического анализов приведена на рис. 458.

В системе образуются три соединения — Ca_3In, CaIn и $CaIn_2$; все они плавятся конгруэнтно при 765, 895 и 835 °C, соответственно; кристаллизуются четыре эвтектики: (βCa) + Ca_3In; Ca_3In + CaIn; CaIn + $CaIn_2$ при температурах 632, 660 и 783 °C. Еще одна эвтекти-

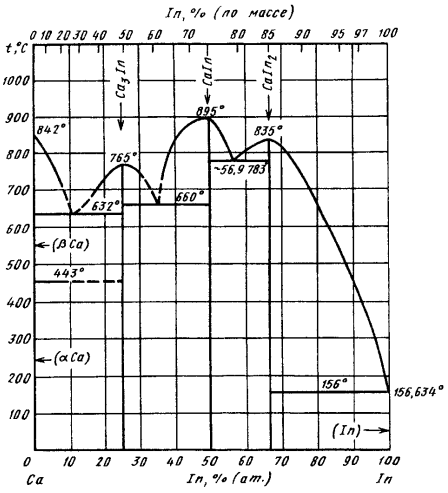


Рис. 458. Ca—In

ка является вырожденной со стороны In с температурой кристаллизации 156 °С.

Взаимная растворимость Ca и In в твердом состоянии не обнаружена.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 311.

Таблица 311. Кристаллическая структура соединений системы Ca—In

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$CaIn_2$	$CaIn_2$	$hP6$, $P6_3/mmc$	0,4895	0,7750	[2]
CaIn	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,3856	—	[1]
Ca_3In*	—	—	0,7860	—	[1]

*Кубическая сингония.

Литература

1. Bruzzone G., Ruggiero A.P. // J. Less-Common Met. 1964. N 7. P. 368—372.
2. Iandelli A. // Z. Anorg. All. Chem. 1964. Bd. 330. S. 221—232.

Л.Л. Зусман

Ca—Ir. КАЛЬЦИЙ—ИРИДИЙ

Сплавы Ca с Ir получали плавкой в железных тиглях в атмосфере He [Э]. В системе обнаружено образование соединения CaIr с ГЦК структурой типа $MgCu_2$ (символ Пирсона $cF24$, пр.гр. $Fd\bar{3}m$) с параметром a = 0,7545 нм.

Диаграмма состояния Ca—Ir не построена.

Л.Л. Зусман

Ca—K. КАЛЬЦИЙ—КАЛИЙ

Диаграмма состояния Ca—K не построена.

Установлено, что K и Ca не смешиваются между собой ни в жидком, ни в твердом состоянии [1].

Литература

1. Klemm W., Kunze D. // Systems of Alkali and Alkaline Earth Metals. Proc. Int. Symp. on Alkali Metals. London: Chem. Soc. Special Publ., 1967. N 22. P. 3—22.

Л.Л. Зусман

Ca—La. КАЛЬЦИЙ—ЛАНТАН

Диаграмма состояния Ca—La впервые была построена в работе [1] по результатам термического, микроструктурного и макроструктурного анализов.

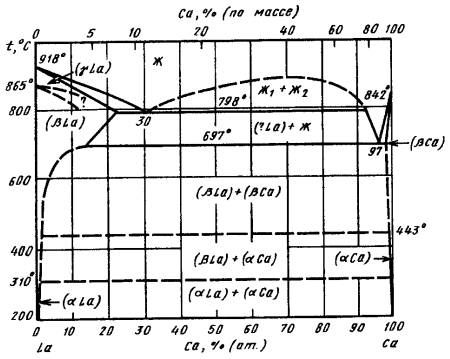


Рис. 459. Ca—La

На рис. 459 представлен обобщенный вариант диаграммы Ca—La по данным работы [2]. Ca и La обладают ограниченной смешиваемостью в жидком и твердом состояниях. При температуре 798 °C протекает монотектическая реакция, область несмешиваемости при этой температуре простирается от 30 до ~90 % (ат.) Ca. При температуре 697 °C кристаллизуется эвтектика (βLa) + (βCa). Растворимость Ca в (βLa) при монотектической температуре достигает ~22—23 % (ат.), максимальная растворимость при эвтектической температуре La в (βCa) — 1,2—1,3 % (ат.).

Литература

1. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф. /// Журнал неорганической химии. 1958. Т. 3. С. 756—762.
2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 6. P. 515—516.

П.Б. Будберг

Ca—Li. КАЛЬЦИЙ—ЛИТИЙ

По диаграмме состояния Ca—Li имеется большое число публикаций, обобщенных в справочниках [X, Э].

В работе [1] проведено обобщение имеющихся к этому времени экспериментальных данных, а остальные элементы диаграммы рассчитаны по различным термодинамическим моделям.

Обобщенный вариант диаграммы представлен на рис. 460. Этот вариант существенно отличается от ранее опубликованных вариантов: основное отличие касается условий образования единственного

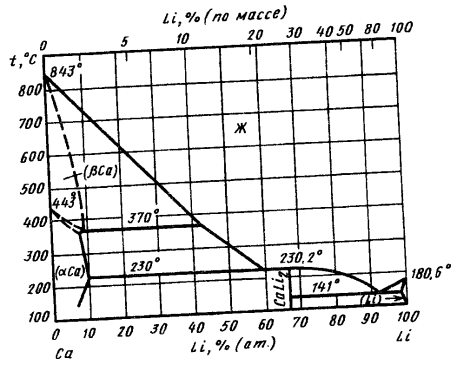


Рис. 460. Ca—Li

в системе соединения $CaLi_2$. Если ранее считали, что оно образуется по перитектической реакции, то согласно работе [1] соединение $CaLi_2$ кристаллизуется непосредственно из расплава при температуре 230,3 °C с чрезвычайно пологим максимумом. Это соединение участвует в кристаллизации двух эвтектик: (αCa) + $CaLi_2$ при температуре 230 °C и $CaLi_2$ + (βLi) при температуре 141 °C.

Кататектическая реакция распада βCa на смесь (αCa) + Ж наблюдается в сплавах системы при температуре 370 °C. Максимальная растворимость Li в (βCa) при этой температуре достигает 10 % (ат.), а Ca в (βLi) — ~1,1 % (ат.) при температуре эвтектики.

Соединение $CaLi_2$ по своей кристаллохимической природе принадлежит к семейству фаз Лавеса, имеет гексагональную структуру типа $MgZn_2$ (символ Пирсона $hP12$, пр.гр. $P6_3/mmc$), параметры решетки a = 0,6313 нм и c = 1,1028 нм.

Литература

1. Bale C.W., Pelton A.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 1. P. 125—127.

П.Б. Будберг

Ca—Lu. КАЛЬЦИЙ—ЛЮТЕЦИЙ

Сведения об экспериментальном исследовании системы Ca—Lu в литературе отсутствуют.

В работе [1] теоретически с использованием известных эмпирических критериев по взаимодействию элементов предположили протекание в системе Ca—Lu монотектической реакции (рис. 461).

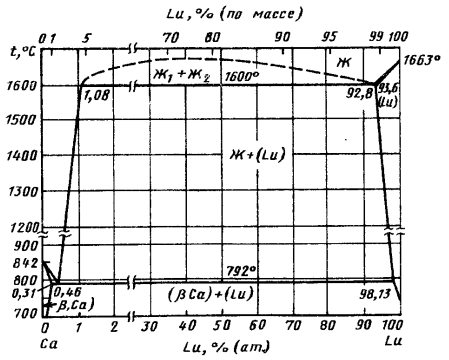


Рис. 461. Ca—Lu

Монотектическая температура отвечает 1600 °С, область несмешиваемости в жидком состоянии при этой температуре простирается от 1,08 до 92,8 % (ат.) Lu. Эвтектическая точка расположена при температуре 792 °С и содержании 0,46 % (ат.) Lu. Растворимость в твердом состоянии при температуре 792 °С Lu в Ca составляет 0,31 % (ат.), Ca в Lu 1,87 % (ат.). С повышением температуры до 1600 °С растворимость Ca в Lu в твердом состоянии возрастает до 6,4 % (ат.).

Литература

1. Вахобов А.В., Джураев Т.Д. // Журнал физической химии. 1974. Т. 48. С. 1608—1614.

Л.Л. Зусман

Ca—Mg. КАЛЬЦИЙ—МАГНИЙ

Исследованию диаграммы состояния Ca—Mg посвящено большое число экспериментальных работ, подробный обзор которых можно найти в справочной литературе [X, Э, Ш].

В настоящее время наиболее достоверным признан по существу вариант диаграммы, представленный в работе [X] с небольшими уточнениями, сделанными в работе [1] при обобщении всех имеющихся данных по этой системе. В частности, был отвергнут вариант диаграммы, данный в работе [Э], согласно которому должно существовать три аллотропические модификации Ca.

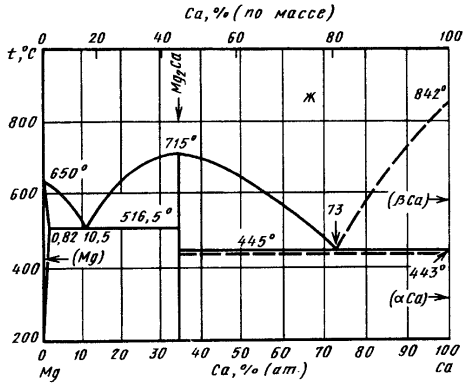


Рис. 462. Ca—Mg

На рис. 462 приведен обобщенный вариант диаграммы состояния Ca—Mg по данным работы [1]. В сплавах системы образуется одно конгруэнтно-плавящееся при 715 °С соединение Mg_2Ca. Это соединение образует две эвтектики: (Mg) + Mg_2Ca и Mg_2Ca + (βCa), кристаллизующиеся, соответственно, при температурах 516,5 и 445 °С. Растворимость Ca в Mg при эвтектической температуре достигает 0,83 % (ат.). Mg практически не растворяется в Ca.

Кристаллическая структура соединения Mg_2Ca гексагональная типа $MgZn_2$ (фаза Лавеса), a = 0,623 нм, c = 1,012 нм.

Литература

1. Nayeb-Hashemi A.O., Clark J.B. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 1. P. 58—65.

П.Б. Будберг

Ca—Mo. КАЛЬЦИЙ—МОЛИБДЕН

Диаграмма состояния Ca—Mo не построена.

На основании термодинамических данных рассчитано, что растворимость Mo в жидком Ca при температурах 1112—1750 K можно описать уравнением

$$\ln x = 17800\,T^{-1} + 2{,}2,$$

где x — атомная доля Mo [1].

Литература

1. Brewer L., Lamoreaux R.H. // Atomic Ehergy Review. Special Issue. N 7. "Molibdenum: Physico — Chemical Properties of its Compaunds and Alloys". Vienna: International Atomic Energy Agency, 1980. P. 195—356.

К.Б. Поварова

Ca—Mn. КАЛЬЦИЙ—МАРГАНЕЦ

Диаграмма состояния Ca—Mn, построенная по результатам термического, микроструктурного и химического анализов, приведена на рис. 463 [1]. Сплавы Ca с Mn выплавляли из электролитического Mn и Ca чистотой 99,86 % в дуговой печи с вольфрамовым электродом в атмосфере Ar.

В системе Ca—Mn отсутствуют промежуточные фазы и имеется широкая область несмешиваемости компонентов в жидком состоянии. Монотектическая температура составляет 1239 °С, а область несмешиваемости при этих условиях простирается от 1,98 до 99,29 % (ат.) Mn. Растворимость Ca в твердом Mn приведена ниже:

Температура, °С	900	1000	1100	1200
Растворимость Ca, % (ат.)	0,34	0,4	0,46	0,54

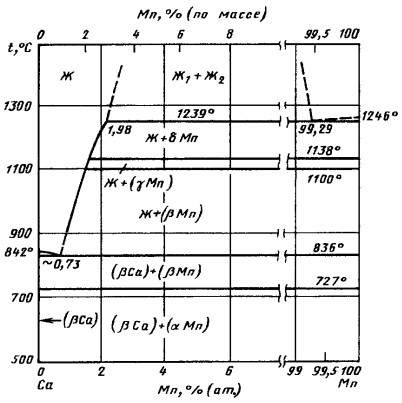


Рис. 463. Ca—Mn

При температуре 830 °C, очевидно, протекает эвтектическая реакция, приводящая к образованию смеси βCa + βMn. Горизонтальные линии на диаграмме состояния при температурах 1143, 1079 и 710 °C отвечают полиморфным превращениям Mn.

Параметр кубической решетки αMn при растворении Ca возрастает от 0,891 до 0,895 нм [2].

Литература

1. Obinata I., Kurihara K., Takeuchi Y., Watanabe M. // Metall. 1963. V. 17. P. 1205—1210.
2. Францевич Д.П., Заречнюк О.П. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 1. С. 196—201.

Л.Л. Зусман

Ca—N. КАЛЬЦИЙ—АЗОТ

Ca взаимодействует с N уже при комнатной температуре, образуя субнитрид Ca_2N, при нагреве в атмосфере N образуется нитрид Ca_3N_2. Нитрид Ca_3N_4 получают накаливанием в вакууме азида $Ca(N_3)_2$ [X].

Диаграмма состояния Ca—N, изученная лишь частично с помощью термического анализа, приведена на рис. 464 [1].

Кристаллизация эвтектики (βCa) + Ca_2N происходит при температуре 780 °C и содержании ~1,9 % (ат.) N. Соединение Ca_2N плавится при температуре ~2200 °C, имеет полиморфное превращение при

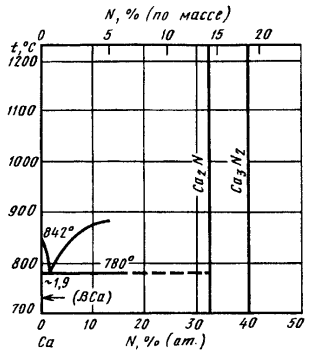


Рис. 464. Ca—N

температуре 1500 °C. Низкотемпературная фаза изотипна $CdCl_2$ (пр.гр. $R\bar{3}m$, параметры решетки a = 0,3638, c = 1,878 нм, в элементарной ячейке содержится три молекулы Ca_2N) [1].

Соединение Ca_3N_2 плавится при 1195 °C и при обычном давлении существует в трех полиморфных модификациях. Низкотемпературная модификация Ca_3N_2 обладает гексагональной структурой с параметрами a = 0,3553 нм, c = 0,411 нм при температуре ~300 °C [2].

В интервале температур 650—1050 °C соединение Ca_3N_2 изотипно Mg_3P_2 (пр.гр. $Ia\bar{3}$), параметр решетки a = 1,1473 нм, в элементарной ячейке содержится 16 молекул Ca_3N_2 [3].

Наиболее высокотемпературная модификация соединения Ca_3N_2 существует в интервале температур 1050—1250 °C, имеет орторомбическую структуру, параметры решетки a = 1,782 нм, b = 1,156 нм, c = 0,358 нм; в элементарной ячейке содержится восемь молекул [2].

Под давлением 4,5 ГПа при температуре 1800 °C синтезирована модификация Ca_3N_2, имеющая орторомбическую структуру, параметры решетки a = 0,5625 нм, b = 1,140 нм, c = 1,361 нм; в элементарной ячейке содержатся две молекулы [4].

Литература

1. Keve E.T., Skapski A.C. // Inorg. Chem. 1968. N 7. P. 1757—1761.
2. Glasson D.R., Jayaweera S.A.A. // J. Appl. Chem. 1968. V. 18. P. 77—83.
3. Laurent Y., Lang J., LeBichan M. // Acta Crystallogr. B. 1968. V. 24. P. 494—499.
4. Laurent Y. // Rev. Chimie Minerale. 1968. N 5. P. 1019—1050.

Л.Л. Зусман

Ca—Na. КАЛЬЦИЙ—НАТРИЙ

Сплавы Ca с Na синтезировали в стальных контейнерах в инертной среде из компонентов высокой чистоты.

Диаграмма состояния Ca—Na (рис. 465) построена по данным термического анализа [X].

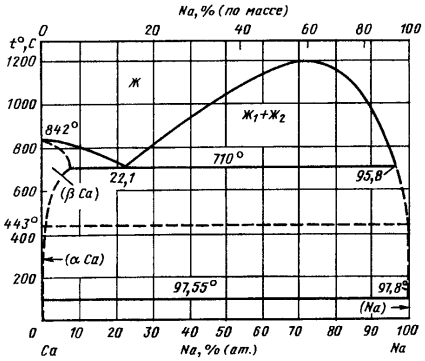


Рис. 465. Ca—Na

Ca и Na обладают широкой областью несмешиваемости в жидком состоянии: от 22,1 до 95,9 % (ат.) Na. Температура монотектики равна 710 °C. При этой температуре в (βCa) растворяется ~1,5 % (ат.) Na, растворимость Ca в твердом Na при температуре 87 °C составляет ~0,02 % (ат.) [1]. Согласно работе [2] критическая точка на бинодальной кривой расслоения расположена при температуре 1198±50 °C и содержании 72±5 % (ат.) Na.

Литература

1. Александров Б.Н., Далакова Н.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1982. № 1. С. 133—140.
2. Pelton A.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 1. P. 35—37.

Л.Л. Зусман

Ca—Nb. КАЛЬЦИЙ—НИОБИЙ

Диаграмма состояния Ca—Nb не изучена.

По данным микроструктурного анализа Nb, нагретый в парах Ca при 870 °C, не образует соединений и твердых растворов [Ш].

Л.Л. Зусман

Ca—Nd. КАЛЬЦИЙ—НЕОДИМ

Диаграмма состояния Ca—Nd впервые была исследована в работе [1], согласно которой Ca и Nd образуют широкую область несмешиваемости в жидком состоянии и практически нерастворимы друг в друге в твердом состоянии. На рис. 466 представлена диаграмма состояния системы, построенная по данным работы [2]. Результаты этого исследования, в основном, уточняют сведения работы [1].

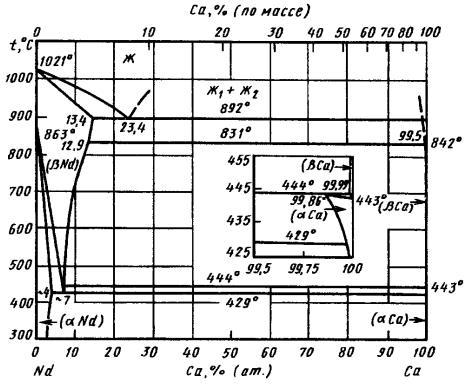


Рис. 466. Ca—Nd

Монотектическая горизонталь расположена при температуре 892 °C, а область несмешиваемости при этой температуре простирается от 23,4 до 99,3 % (ат.) Ca. При температуре 831 °C кристаллизуется эвтектика (βNd) + (βCa), а при температуре 429 °C (βNd) распадается по эвтектоидной реакции на (αNd) и (αCa). Максимальная растворимость Ca в (βNd) достигает 13,4 % (ат.) при температуре 892 °C, а в (αNd) — ~4 % (ат.) при температуре 429 °C. В (αCa) при температуре 444 °C растворяется 0,14 % (ат.) Nd.

Литература

1. Строганова В.Ф., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. // Диаграммы состояния металлических систем. М.: Наука, 1971. С. 186—188.
2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 6. P. 517—518.

П.Б. Будберг

Ca—Ni. КАЛЬЦИЙ—НИКЕЛЬ

Диаграмма состояния Ca—Ni, построенная по результатам термического, микроструктурного, рентгеновского и рентгеноспектрального анализов, показана на рис. 467. Сплавы Ca с Ni синтезировали в молибденовых контейнерах в атмосфере очищенного Ar из Ca чистотой 99,9 % (по массе) и Ni в виде порошка чистотой 99,99 % (по массе) [1].

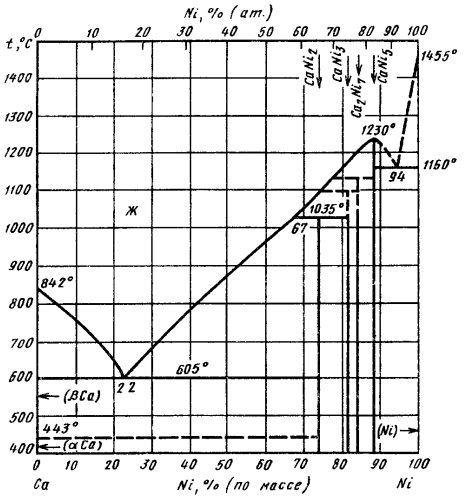


Рис. 467. Ca—Ni

Установлено, что Ca и Ni неограниченно растворимы друг в друге в жидком и практически полностью нерастворимы в твердом состоянии. В системе существуют четыре промежуточные фазы. Соединение $CaNi_2$ образуется по перитектической реакции при температуре 1035 °C, соединение $CaNi_5$ плавится конгруэнтно при 1230 °C. Эвтектика (βCa) + $CaNi_2$ кристаллизуется при температуре 605 °C, а эвтектика $CaNi_5$ + Ni — при температуре 1160 °C. Температура и характер образования двух других соединений: $CaNi_3$ и Ca_2Ni_7 точно не установлены, наиболее вероятен перитектический характер их образования. В работе [2] проведено достаточно подробное исследование сплавов системы и предложен свой вариант диаграммы состояния, который в основных чертах подтверждает материалы исследования [1].

Кристаллическая структура химических соединений в системе Ca—Ni приведена в табл. 312.

Таблица 312. **Кристаллическая структура соединений системы Ca—Ni**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$CaNi_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7256 0,7239	— —	[3] [1]
$CaNi_3$	$NbBe_3$	*hR*12, $R\bar{3}m$	0,5030	2,427	[1]
Ca_2Ni_7	Er_2Co_7	*hR*18, $R3m$	0,5009	3,106	[1]
$CaNi_5$	$CaCu_5$	*hP*6, $P6/mmm$	0,4930 0,4055	0,3925 0,3941	[4] [1]

Литература

1. **Buschow K.H.** // J. Less-Common Met. 1974. V. 38. N 1. P. 95—102.
2. **Saitndrenen G., Vitart-Barbier J., Constantinoff M.** // J. Less-Common Met. 1986. V. 118. N 2. P. 227—233.
3. **Бодак О.И., Гладышевский Е.И.** // Доповіді АН УРСР. 1968. Т. 10. С. 944—949.
4. **Takeuchi Y., Mochizuki K., Watanabe A.M., Obinata I.** // J. Japan Inst. Metals. 1965. V. 29. N 3. P. 806—813.

Л.Л. Зусман

Ca—O. КАЛЬЦИЙ—КИСЛОРОД

На рис. 468 показано два варианта диаграммы состояния системы Ca—O при давлении 0,1 МПа: эвтектического типа в одном случае с монотектикой и расслоением компонентов (Ca + CaO) в жидком состоянии (I), в другом — без монотектики и расслоения (II).

Температура эвтектики Ca + CaO определена равной ~839 °C, эвтектический сплав содержит 0,3 % (ат.) O, при температуре 1350 °C растворимость O в жидком Ca составляет 10 % (ат.) [Э].

В системе Ca—O установлено существование двух стабильных фаз: оксид кальция CaO (температура плавления 2613±30 °C) [1] и CaO_2. Оксид кальция CaO при температуре 295 K и давлении 65±5 ГПа имеет фазовый переход CaOI ⇌ CaOII.

Кристаллическая структура стабильных соединений приведена в табл. 313.

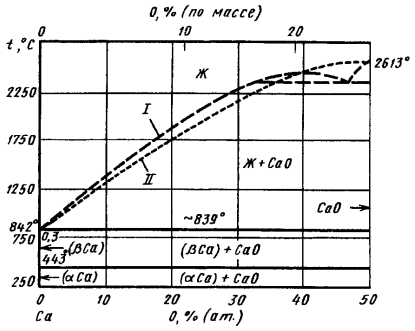


Рис. 468. Ca—O (p = 0,1 МПа)

Таблица 313. Кристаллическая структура соединений системы Ca—O

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
CaOI	NaCl	$cF8$, $Fm3m$	0,48108	—	[1]
CaOII	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	—	—	[3]
CaO_2	CaC_2	$tI6$, $I4/mmm$	0,356	0,595	[2]

В метастабильном состоянии получены супероксид кальция $Ca(O_2)_2$ и озонид кальция $Ca(O_3)_2$, однако кристаллическая структура этих соединений не известна, хотя предполагают, что ее прототипом является структура рутила [Ш, Э].

Литература

1. Morris M.C., McMurdie H.F., Evans E.H. et al. // Nat. Bur. Standards Monogr. 1977. Sec. 14. P. 49.
2. Vannerberg N.G. // Progr. Inorg. Chem. 1962. N 4. P. 125—197.
3. Jeanloz R., Abrens T.J., Mao H.K., Bell P.M. // Science. 1979. V. 206. P. 829.

Л.Л. Зусман

Ca—Os. КАЛЬЦИЙ—ОСМИЙ

Диаграмма состояния Ca—Os не построена.

По данным работы [1], полученным в результате прогноза на ЭВМ, в системе Ca—Os имеет место образование промежуточных фаз со структурой типа фаз Лавеса состава Ca_2Os_3, $CaOs_2$, $CaOs_5$.

Литература

1. Савицкий В.М., Грибуля В.Б. Прогнозирование неорганических соединений с помощью ЭВМ. М.: Наука, 1977. 192 с.

В.П. Полякова

Ca—P. КАЛЬЦИЙ—ФОСФОР

Диаграмма состояния Ca—P не построена.

В этой системе установлено образование нескольких фосфидов Ca_3P_2, CaP и CaP_5 [Э].

Фосфид Ca_3P_2 получали при температуре 600 °C действием P на гидрид, нитрид, карбид или оксид Ca; восстановлением фосфата кальция $Ca_3P_2O_8$ углеродом в интервале температур 1820—2100 °C [1, 2].

Фосфид CaP получали медленным нагревом до 600—650 °C смеси Ca с красным P в пирексовых трубках, запаяных в вакууме [3].

Фосфид CaP_5 синтезировали взаимодействием $Ca(NO_3)_2$ и Rb_2P_5.

Соединение Ca_3P_2 имеет температуру плавления выше 1600 °C, обладает тетрагональной кристаллической структурой с параметрами a = 0,544 нм, c = 0,659 нм [Э]. Согласно работе [3] соединение CaP также имеет тетрагональную структуру с параметрами a = 0,593 нм, c = 0,794 нм.

Литература

1. Шукарев С.А., Морозова М.П., Мяосю Ли // Журнал органической химии. 1959. Т. 29. № 12. С. 3142—3144.
2. Ершов В.А. // Журнал прикладной химии. 1967. Т. 40. № 10. С. 953—956.
3. Iandelli A., Franceschi E. // J. Less-Common Met. 1973. V. 30. N 2. P. 211—216.

Л.Л. Зусман

Ca—Pb. КАЛЬЦИЙ—СВИНЕЦ

Диаграмма состояния Ca—Pb (рис. 469) построена по результатам термического, микроструктурного, рентгеновского и химического анализов, а также измерения микротвердости [1]. Сплавы выплавляли в железных тиглях в атмосфере Ar. В качестве исходных материалов использовали Ca чистотой 99,9 % и Pb чистотой 99,999 % (по массе).

В системе существуют четыре интерметаллических соединения, из которых $CaPb_3$ и Ca_2Pb конгруэнтно плавятся при 666 и 1205 °C,

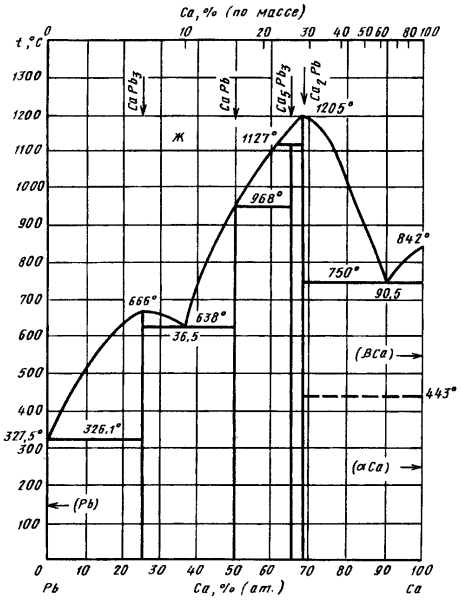


Рис. 469. Ca—Pb

соответственно. Соединения CaPb и Ca_5Pb_3 образуются по перитектическим реакциям при температуре 968 и 1127 °C.

В литературе содержится ряд противоречивых сведений о фазовом строении сплавов системы Ca—Pb, включая сведения о числе возможных соединений и областях их гомогенности. Так, согласно работам [X, M] в системе наблюдаются только три интерметаллических соединения, причем Ca_2Pb и $CaPb_3$ располагают заметной областью гомогенности.

Растворимость Pb в Ca в твердом состоянии не обнаружена. Растворимость Ca в Pb при эвтектической температуре 326,1 °C достигает 0,36 % (ат.) и заметно уменьшается с понижением температуры до ~0,05 % (ат.) (при 0 °C). Закалка из жидкого состояния

сплавов на основе Pb повышает максимальную растворимость Ca при температуре 326,1 °C до 0,95 % (ат.).

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 314.

Таблица 314. **Кристаллическая структура соединений системы Ca—Pb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
CaPb	AuCu	*tP*4, *P*4/*mmm*	0,5118	—	0,4491	[1]
Ca_2Pb	$PbCl_2$	*oP*12, *Pnma*	0,8075	0,5100	0,9647	[2]
Ca_5Pb_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3mc$	1,623	—	0,704	[3]
$CaPb_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4901	—	—	[1]

Литература

1. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1976. V. 48. N 1. P. 103—109.
2. Eckerlin P., Leicht E., Wölfel E. // Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 307. S. 145—154.
3. Helleis O., Kandlr H., Leicht E. et al. // Z. Anorg. All. Chem. 1963. Bd. 11. S. 308—313.

П.Б. Будберг, Л.Л. Зусман

Ca—Pd. КАЛЬЦИЙ—ПАЛЛАДИЙ

Диаграмма состояния Ca—Pd, построенная по результатам термического, рентгеновского и микроструктурного анализов [1], приведена на рис. 470. Сплавы кальция с палладием получали в молибденовых тиглях в среде Ar из Ca чистотой 99,5 % (по массе) и Pd чистотой 99,9 % (по массе).

В системе образуются шесть химических соединений, из них три Ca_3Pd_2, CaPd, $CaPd_2$ плавятся конгруэнтно при 755, 905 и 1300 °C, соответственно. Остальные соединения образуются по перитектическим реакциям. В системе кристаллизуются четыре эвтектики. Нонвариантные реакции приведены в табл. 315.

Таблица 315. **Нонвариантные реакции в системе Ca—Pd [1]**

Реакция	Содержание Pd в жидкой фазе, % (ат.)	Температура, °C
Ж + βCa ⇌ Ca_9Pd	10	665
Ж + Ca_5Pd_2 ⇌ Ca_3Pd	22,5	570
Ж + Ca_3Pd_2 ⇌ Ca_5Pd_2	25	595

Реакция	Содержание Pd в жидкой фазе, % (ат.)	Температура, °C
Ж ⇌ Cd_9Pd + Ca_3Pd	19	530
Ж ⇌ CaPd + Ca_3Pd_2	41	740
Ж ⇌ $CaPd_2$ + CaPd	54	845
Ж ⇌ (Pd) + $CaPd_2$	84	1090

Взаимная растворимость Ca и Pd в твердом состоянии незначительна. Лишь одна фаза в системе $CaPd_2$ обладает областью гомогенности от $CaPd_{1,86}$ (a = 0,7664 нм) до $CaPd_{3,17}$ (a = 0,7567 нм) при высоких температурах.

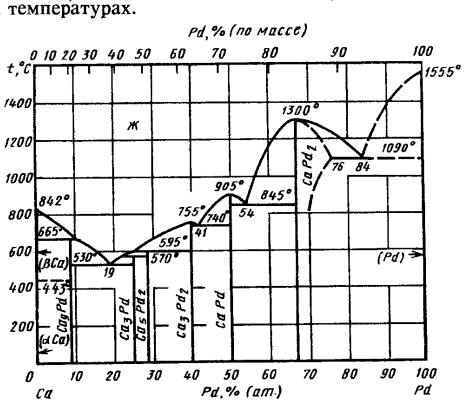


Рис. 470. Ca—Pd

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 316.

Таблица 316. Кристаллическая структура соединений системы Ca—Pd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Ca_3Pd	Fe_3C	$oP16$, $Pnma$	0,7699	0,9937	0,6691	[1]
Ca_5Pd_2 *	Mn_5C_2	$mC28$, $C2/c$	1,6694	0,6708	0,7704	[1]
Ca_3Pd_2	Er_3Ni_2	$hR45$, $R\bar{3}$	0,8939	—	1,6900	[1]
CaPd	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,3518 0,3516	— —	— —	[1] [2]
$CaPd_2$	$MgCu_2$	$cF24$, $Fd\bar{3}m$	0,7652	—	—	[1]

*β = 97,30°.

Литература

1. Palenzona A., Manfrinetti P. // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 307—312.
2. Iandelli A., Olcese G.L., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1980. V. 76. P. 317—321.

Л.Л. Зусман

Ca—Po. КАЛЬЦИЙ—ПОЛОНИЙ

Диаграмма состояния Ca—Po не изучена. Методом конденсации паров Po чистотой 99,0 % (по массе) на Ca высокой чистоты получено соединение CaPo с ГЦК структурой типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр.гр. $Fm\bar{3}m$), a = 0,6514 нм [1].

Литература

1. Witteman W.G., Giorgi A.L., Vierd D.T. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. N 2. P. 434—440.

Л.Л. Зусман

Ca—Pr. КАЛЬЦИЙ—ПРАЗЕОДИМ

Диаграмма состояния Ca—Pr экспериментально не изучена. Согласно работам [Э, 1] в системе Ca—Pr существует эквиатомное соединение CaPr с орторомбической структурой типа CaSi (пр.гр. $Cmcm$) и параметрами решетки a = 0,4474 нм, b = 1,1096 нм, c = = 0,406 нм. Этот вывод не согласуется с результатами построения диаграммы состояния Ca—Pr расчетным путем в работе [2], по данным которого Ca и Pr ограничено растворимы в жидком и твердом состояниях, область несмешиваемости при монотектической температуре 865 °C простирается от 2,54 до 82,5 % (ат.) Pr. Эвтектика в

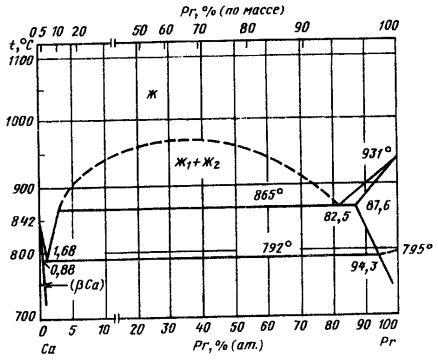


Рис. 471. Ca—Pr

системе Ca—Pr по расчетным данным кристаллизуется при температуре 792 °C и содержании 1,68 % (ат.) Pr (рис. 471). При расчете в работе [2] полиморфизм Pr не учитывали.

Литература

1. Iandelli A. // Atti. Acad. Nazl. Lincei. Rend. Classe, Sci. Fiz. Mat. Nat. 1955. V. 19. P. 307—313.
2. Вахобов А.В., Джураев Т.Д. // Журнал физической химии. 1974. Т. 48. № 6. С. 1608—1618.

Л.Л. Зусман

Ca—Pt. КАЛЬЦИЙ—ПЛАТИНА

Часть диаграммы состояния Ca—Pt, построенная по результатам термического и рентгеновского анализов, показана на рис. 472 [1]. Сплавы Ca с Pt получали нагревом компонентов в молибденовых тиглях, заваренных в среде инертного газа [1]. Исходными материалами служили Ca чистотой 99,5 % (по массе) и Pt чистотой 99,999 % (по массе). В работе [1] установлено существование в система трех новых соединений Ca_5Pt_2, Ca_5Pt_3, Ca_3Pt_2. На образование трех других соединений $CaPt_2$, Ca_2Pt_7, $CaPt_5$ указано ранее в работах [Ш, 2, 3], однако температуры плавления установлены лишь у трех соединений, богатых Ca. Все эти фазы образуются по перитектическим реакциям при температуре 850 °C (Ca_5Pt_2), 950 °C (Ca_5Pt_3) и 975 °C (Ca_3Pt_2). Сведения о кристаллической структуре соединений в системе Ca—Pt приведены в табл. 317.

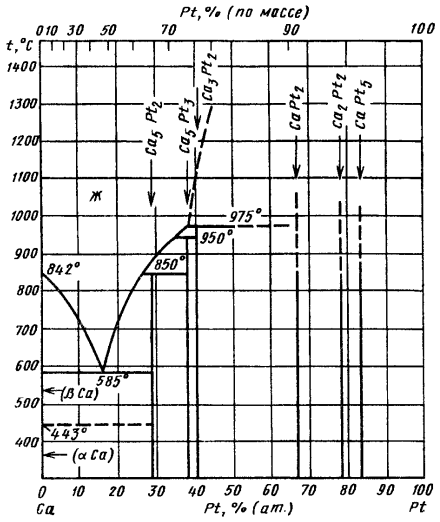


Рис. 472. Ca—Pt

Таблица 317. **Кристаллическая структура соединений системы Ca—Pt**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$Ca_5Pt_2^*$	Mn_5C_2	*mC*28, *C*2/2	1,6154	0,6627	0,7662	[1]
Ca_5Pt_3	W_5Si_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	1,1563	—	0,5753	[1]
Ca_3Pt_2	Er_3Ni_2	*hR*45, $R\bar{3}$	0,8786	—	1,6786	[1]
$CaPt_2$	$MgCu_2$	*cF*24, *Fd*3*m*	0,7598 0,7629	— —	— —	[3] [2]
Ca_2Pt_7	Ce_2Ni_7	*hP*36, $P6_3/mmc$	0,5349	—	2,630	[3]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$CaPt_5$	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5322	—	0,4368	[3]

*β = 97,47°.

Литература

1. Wood E.A., Compton V.B. // Acta Crystallogr. 1958. V. 11. N 6. P. 429–434.
2. Bronger W., Klemm W. // Z. Anorg. All. Chem. 1962. Bd. 319. S. 58–64.
3. Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1981. V. 78. N 2. P.P49–P53.

Л.Л. Зусман

Ca–Pu. КАЛЬЦИЙ–ПЛУТОНИЙ

Диаграмма состояния Ca–Pu не построена.

По данным работы [Э] Ca и Pu взаимно нерастворимы в твердом и жидком состоянии.

Л.Л. Зусман

Ca–Rb. КАЛЬЦИЙ–РУБИДИЙ

Диаграмма состояния Ca–Rb не построена.

Ca и Rb полностью не смешиваются в жидком и твердом состояниях [1].

Литература

1. Klemm W., Kunze D. // Systems of Alkali and Alkaline Earth Metals. Proc. Intern. Symp. on Alkali Metals. London: Chem. Special Publ, 1967. N 22. P. 3–22.

Л.Л. Зусман

Ca–Rh. КАЛЬЦИЙ–РОДИЙ

Диаграмма состояния Ca–Rh не построена. В работе [1] получено соединение состава $CaRh_2$ из компонентов путем нагрева в железных тиглях в атмосфере He. Установлено, что структура $CaRh_2$ изотипна $MgCu_2$ (символ Пирсона *cF*24, пр.гр. *Fd*3*m*), *a* = 0,7525 нм.

Литература

1. Wood E.A., Compton U.B. // Acta Crystallogr. 1958. V. 11. N 6. P. 429–434.

Л.Л. Зусман

Ca–S. КАЛЬЦИЙ–СЕРА

Диаграмма состояния Ca–S не построена. В системе образуются соединения CaS, CaS_5, CaS_4 и CaS_2. Сульфид CaS получен различными методами: путем прямого синтеза элементов, взаимодействием нагретых оксида и гидрооксида Ca с сернистым водородом, пропусканием сернистого водорода над нагретым до красного каления углекислым кальцием в течение 1 ч, в результате нагрева металлического Ca в сернистом газе до 500–600 °C [1, 2]. Температура плавления CaS равна 2525 °C [3]. Это соединение имеет структуру типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр.гр. *Fm*3*m*), параметр решетки *a* = 0,5696 нм определен для сплава с 44,1 % (ат.) S. Ранее в литературе параметр *a* решетки CaS указывали равным 0,56905 [Э] и 0,56836 нм [X]. Полисульфиды Ca (CaS_5, CaS_4 и CaS_2) получали действием S на CaS [5]; получить полисульфиды синтезом элементов не удается [6].

Литература

1. Родякин В.В. // Кальций, его соединения и сплавы. М.: Металлургия, 1967. 186 с.
2. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1979. Т. 4. 576 с.
3. Jusa R., Bunzen K. // J. Phys. Chem. 1958. V. 17. P. 82–91.
4. Petzel T. // Z. Anorg. All. Chem. 1973. Bd. 396. N 2. S. 173–177.
5. Славинский М.П. Физико-химические свойства элементов. М.: Металлургия, 1952. 149 с.
6. Robinzon P.L., Scott W.E. // J. Chem. Soc. 1931. V. 134. N 4. P. 693–701.

Л.Л. Зусман

Ca–Sb. КАЛЬЦИЙ–СУРЬМА

Диаграмма состояния Ca–Sb (рис. 473) построена по результатам дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов [1]. Сплавы Ca с Sb получали из компонентов Sb чистотой 99,99 % (по массе) и Ca чистотой 99,96 % (по массе) методом раздельной плавки в инертной среде в тиглях из Ta в квар-

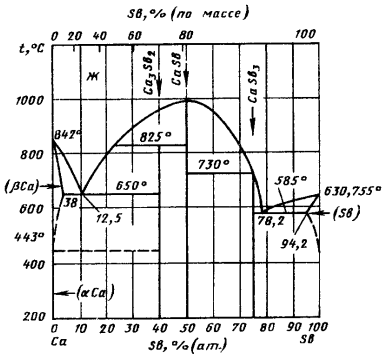


Рис. 473. Ca–Sb

цевых ампулах. Согласно работе [1] в системе Ca—Sb образуются три соединения: CaSb плавится конгруэнтно при 985 °C, Ca_3Sb_2 и $CaSb_3$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 825 и 730 °C, соответственно. Нонвариантное эвтектическое равновесие сплавов на основе Ca (состав эвтектической точки 12,5 % (ат.) Sb) происходит при температуре 650 °C, в сплавах на основе Sb — при температуре 585 °C и содержании 78,2 % (ат.) Sb. Максимальная растворимость Sb в Ca составляет 3,8 % (ат.) при эвтектической температуре 650 °C. Максимальная растворимость Ca в Sb при температуре 585 °C равна 5,8 % (ат.).

Для соединения, кристаллизующегося при 825 °C (см. рис. 473), в работах [X, 2] указана формула Ca_3Sb_2; согласно работе [3] эта фаза имеет состав Ca_3Sb_4 и отвечает ромбической структуре (пр.гр. *Pnma*) с параметрами a = 0,832 нм, b = 0,957 нм, c = 1,250 нм. В работе [4] этому соединению дана формула Ca_5Sb_3 (ромбическая структура, пр.гр. *Pnma*, a = 1,2502 нм, b = 0,512 нм, c = = 0,8287 нм). В работе [5] указано на существование соединения $Ca_{11}Sb_{10}$ со структурой типа $Ho_{11}Sb_{10}$ (пр.гр. $I4/mmm$) и фазы $CaSb_2$ (пр.гр. $P2_1/m$). Первое из этих соединений близко по составу CaSb, а второе — $CaSb_3$, указанным на диаграмме.

Литература

1. Ниязова З.У., Вахобов А.В., Джураев Т.Д.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1976. Т. 12. С. 1293—1294.
2. Kubashewski O., Walter A. // Z. Elektrochemie. 1939. Bd. 45. S. 732—740.
3. Brauer G., Miller O. // Angew. Chem. 1961. V. 73. P. 169—175.
4. Martinez-Ripoll M., Brauer G. // Acta Crystallogr. B. 1974. V. 30. N 4. P. 1083—1087.
5. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.

Л.Л. Зусман

Ca—Se. КАЛЬЦИЙ—СЕЛЕН

Диаграмма состояния Ca—Se не построена. В системе Ca—Se установлено образование одного соединения CaSe (66,33 % (по массе) Se). Это соединение было получено восстановлением $CaSeO_4$ водородом при 400—500 °C; действием паров Se на нагретый Ca или H_2Se на $Ca(NH_4)_2$; взаимодействием CaS с $HSeO_4$ с последующим прокаливанием продукта реакции при ~800 °C или SeO_2 при температурах выше 200 °C; синтезом из элементов при температурах выше 217 °C [1]. Температура плавления CaSe равна 1470 °C [2]. Оно имеет ГЦК структуру типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$), a = 0,5908 нм [2] (a = 0,5924 нм [X]). В работе [3] прокаливанием смеси CaO с Se получены продукты реакции с более высоким содержанием Se, чем CaSe. Согласно расчетам в работе [2] этими продуктами реакции являются фазы Ca_2Se_3, $CaSe_2$ и $CaSe_3$ с температурами плавления, соответственно, 890, 800 и 710 °C.

Литература

1. Оболочник В.А. Селениды. М.: Металлургия, 1972. 296 с.
2. Лыскова Ю.Б., Вахобов А.В. // Журнал физической химии. 1974. Т. 48. № 12. С. 2140—2152.
3. Goldschmidt V.M. // Scr. Acad. Oslo. 1926. V. 1. N 8. P. 1—6.

Л.Л. Зусман

Ca—Si. КАЛЬЦИЙ—КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния Ca—Si (рис. 474) построена по результатам термического, микроструктурного, рентгеновского и электронно-микроскопического анализов и измерения упругости паров Ca над расплавами. Сплавы Ca с Si получали из компонентов в атмосфере Ar в графитовом тигле [1]. Исходными материалами служили Ca чистотой 99,9 % (по массе) и Si чистотой 99,85 % (по массе). В системе образуется пять соединений: Ca_2Si (25,95 % (по массе) Si), Ca_5Si_3 (28,31 % (по массе) Si), CaSi (41,2 % (по массе) Si), Ca_3Si_4 (48,3 % (по массе) Si) и $CaSi_2$ (58,3 % (по массе) Si).

Соединения CaSi и $CaSi_2$ плавятся конгруэнтно при 1245 и 1000 °C, соединения Ca_2Si и Ca_3Si_4 образуются по перитектическим реакциям при температурах 900 и 1020 °C, соответственно.

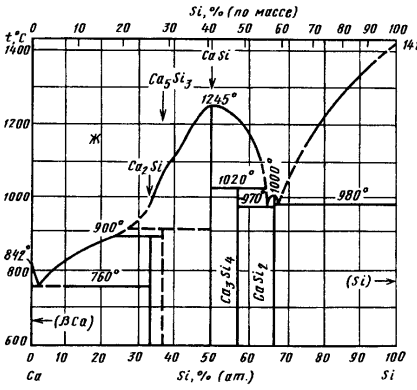


Рис. 474. Ca—Si

В сплавах системы кристаллизуются три эвтектики: (Ca) + Ca_2Si, Ca_3Si_4 + $CaSi_2$, $CaSi_2$ + (Si), соответственно, при 760, ~970 и 980 °C. Взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии не установлено.

Следует отметить, что диаграмма Ca—Si, по-видимому, нуждается в уточнении в области сплавов, богатых Ca. Так, по данным работы [3] существует еще одно соединение Ca_7Si. Кристаллическая структура соединений системы Ca—Si приведена в табл. 318. Для $CaSi_2$ обнаружено существование модификации с объемно-центрированной тетрагональной структурой, получаемой при температуре 1700—1800 °C и давлении 1,7—8,7 ГПа [4, 5]. Согласно работе [4] эта модификация $CaSi_2$, полученная при температуре 1500 °C и давлении 8,7 ГПа, при обычных температуре и давлении имеет параметры решетки a = 0,623 нм, c = 0,452 нм. По данным работы [5] та же модификация $CaSi_2$ после охлаждения и снятия давления имеет ОЦТ структуру типа $ThSi_2$ (символ Пирсона $tI12$, пр. гр. $I4_1/amd$), a = = 0,42832 нм, c = 1,9542 нм.

Таблица 318. Кристаллическая структура соединений системы Ca—Si

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Ca_2Si	$PbCl_2$	—, $Pnma$	0,7667	0,4799	0,9002	[II]
CaSi	CrB	$oC8$, $Cmcm$	0,4545	1,0728	0,3890	[6]
$CaSi_2$	$CaSi_2$	$hR6$, $R3m$	0,382	—	1,598	[7]
Ca_5Si_3	Cr_5B_3	$tI32$, $I4mcm$	—	—	—	[3]
Ca_7Si	$MgPt_7$	—, $Fm3m$	—	—	—	[3]

Литература

1. Wynnycky J.R., Pidgeon L.M. // High. Temp. Sci. 1972. V. 4. N 3. P. 192—204.
2. Wynnycky J.R. // High. Temp. Sci. 1972. V. 4. N 3. P. 205, 211.
3. Bruzzone G., Merlo F./ // J. Less-Common. Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.
4. Silverman M.S., Soulen J.R. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 1919—1923.
5. McWhan D.B., Compton V.B., Silverman M.S., Soulen J.R. // J. Less-Common Met. 1967. V. 12. P. 75—79.
6. Rieger W., Parthe E. // Acta Crystallogr. 1976. V. 22. N 6. P. 919—927.
7. Jahnson K.H., Schaffer H., Weiss A. // Z. Anorg. All. Chem. 1970. Bd. 372. S. 87—94.

Л.Л. Зусман

Ca—Sm. КАЛЬЦИЙ—САМАРИЙ

Сплавы Ca с Sm получены в работе [1] восстановлением $SmCl_2$ Ca. Систематических исследований сплавов системы Ca—Sm не проведено. Согласно работам [2, Ш] соединений в системе Ca—Sm не обнаружено. Гипотетическая диаграмма состояния Ca—Sm, построенная по данным расчета [3, 4], приведена на рис. 475. В твердом и жидком состояниях Ca и Sm ограниченно растворимы друг в друге.

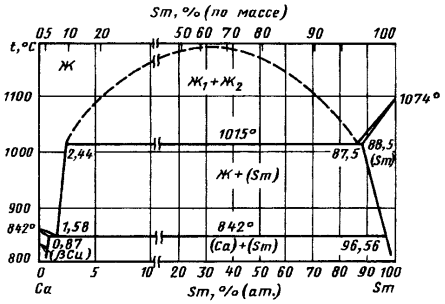


Рис. 475. Ca—Sm

Область несмешиваемости в жидком состоянии при монотектической температуре 1015 °C занимает интервал 2,44—87,5 % (ат.) Sm. Эвтектика (Ca) + (Sm) кристаллизуется при температуре 842 °C и содержании 1,58 % (ат.) Sm. Растворимость Sm в Ca при эвтектической температуре составляет 0,87 % (ат.) Sm, растворимость Ca в Sm при тех же условиях — 3,44 % (ат.).

Литература

1. Ahman D.H. // J. Inst. Met. 1952. V. 19. N 7. P. 198—203.
2. Kato H., Copeland M.I. // US At. Energy Comm. USBM-U-952. 1962. P. 8—11.
3. Вахобов А.В., Джураев Т.Д. // Журнал физической химии. 1974. Т. 48. № 6. С. 1608—1617.
4. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1979. Т. 4. 576 с.

Л.Л. Зусман

Ca—Sn. КАЛЬЦИЙ—ОЛОВО

Диаграмма состояния Ca—Sn, построенная по результатам термического, рентгеновского, микроструктурного анализов, а также измерения термоЭДС, микротвердости и электросопротивления сплавов, приведена на рис. 476 [X] с небольшими дополнениями с

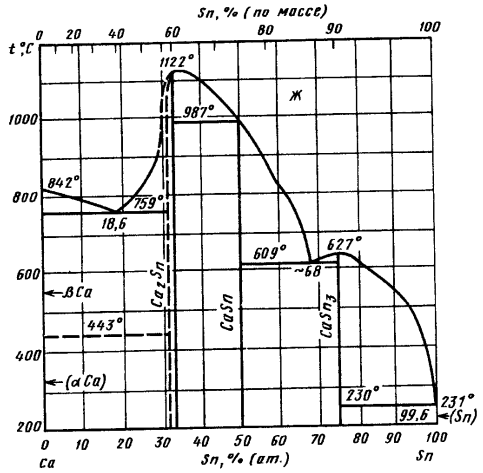


Рис. 476. Ca—Sn

учетом работ [1—4] (в справочнике [X] диаграмма построена в основном по данным работы [5]). В системе образуются три соединения Ca_2Sn (59,7 % (по массе) Sn), CaSn (74,76 % (по массе) Sn) и $CaSn_3$ (89,88 % (по массе) Sn). Заметной растворимости компонентов друг в друге не установлено. Соединения Ca_2Sn и $CaSn_3$ плавятся конгруэнтно при 1122 и 627 °C, соответственно. Соединение CaSn образуется по перитектической реакции при температуре 987 °C. Согласно работе [6] растворимость Ca в твердом Sn при температуре 200 °C составляет ~0,1 % (ат.). Кроме того, в работе [3] показано образование еще одного соединения с формулой $Ca_{31}Sn_{20}$ (39,21 % (ат.) Sn); это соединение образуется по перитектической реакции при температуре 1156 °C, что, однако, противоречит диаграмме, приведенной на рис. 476. Согласно работе [7] при закалке сплавов с 10 и 15 % (ат.) Ca до температуры 190 °C образуется метастабильная фаза γ с гексагональной решеткой типа $HgSn_{6-10}$ (пр. гр. *P6/mmm*), a = 0,3151 нм, c = 0,2994 нм (для сплава с 15 % (ат.) Ca [7]). Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 319.

Таблица 319. Кристаллическая структура соединений системы Ca—Sn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ca_2Sn	$PbCl_2$	—, *Pbnm*	0,9562	0,7975	0,5044	[П]
CaSn	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,4821	1,152	0,4349	[П, 8]
$CaSn_3$	$AuCu_3$	*cP*4, *Pm3m*	0,4742	—	—	[9, П]
$Ca_{31}Sn_{20}$	$Ca_{31}Sn_{20}$	—, *I4/mcm*	1,2542	—	4,000	[3]

Литература

1. Мурадов В.Г., Гельд П.В. // Журнал физической химии. 1966. Т. 40. № 10. С. 2633—2638.
2. Guadagno J.R., Pool M.J., Shen S.S. // Metall. Trans. 1970. V. 1. N 6. P. 1779—1789.
3. Fornasini M.L., Franceschi E. // Acta Crystallogr. 1977. Bd. 33. N 11. S. 3476—3479.
4. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1979. Т. 4. 576 с.
5. Hume-Rothery W. // J. Inst. Met. 1926. V. 35. P. 319—326.
6. Jenckel E., Roth L. // Z. Metallkunde. 1938. Bd. 30. S. 135—140.
7. Kane R.H., Giessen B.C., Grant N.J. // Acta Metall. 1966. V. 14. N 3. P. 605—610.
8. Eskerlin P., Meyer H.J., Wolfer E. // Z. Anorg. All. Chem. 1955. Bd. 281. N 5—6. S. 322—329.
9. Zintl E., Neumayer S. // Z. Elektrochemie. 1933. Bd. 39. S. 86—97.

Л.Л. Зусман

Ca—Sr. КАЛЬЦИЙ—СТРОНЦИЙ

Сплавы системы Ca—Sr исследовали методами дифференциального термического и рентгеновского анализов в ряде работ [1, X, Э]. На рис. 477 представлена диаграмма состояния Ca—Sr согласно обзору [2]. Ca и Sr образуют непрерывный ряд растворов в жидком и твердом состояниях; минимум на кривой солидус отнесен к 62 % (ат.) Sr при температуре 738 °C.

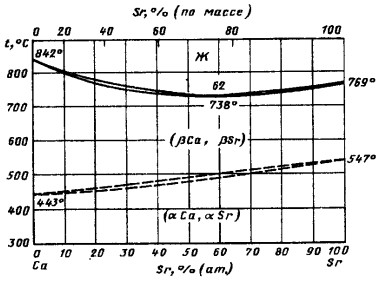


Рис. 477. Ca—Sr

Литература

1. Schottmiller J.C., King A.J., Kanda F.A. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. N 10. P. 1446—1449.
2. Chase M.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. N 1. P. 123—124.

Л.Л. Зусман

Ca—Te. КАЛЬЦИЙ—ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Ca—Te не построена. По данным работы [X] в системе Ca—Te существует соединение CaTe (76,10 % (по массе) Te). Это соединение было получено воздействием паров Te на металлический Ca при температуре 500 °C в токе водорода [X], прямым синтезом при 980 °C [1], восстановлением $CaTeO_4$ водородом при 680 °C [2] или углем в токе водорода [3]. Согласно работам [3, 4] существуют также соединение Ca_2Te_3 (82,69 % (по массе) Te) и фаза $CaTe_2$ (86,42 % (по массе) Te). Температура плавления теллуридов CaTe, Ca_2Te_3 и $CaTe_2$, соответственно, равна 1510, 970 и 900 °C. Соединение CaTe имеет ГЦК структуру типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. *Fm*3*m*), *a* = 0,6358 нм [X, П].

Литература

1. Bridgman P.W. // Proc. Amer. Acad. Arts. Sci. 1940. V. 74. P. 21—26.
2. Haase M. // Z. Krist. 1927. Bd. 65. N 3. S. 509—514.
3. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1979. Т. 4. 576 с.
4. Лыскова Ю.Б., Вахобов А.В. // Журнал физической химии. 1974. Т. 48. № 8. С. 2140—2142.

Л.Л. Зусман

Ca—Ti. КАЛЬЦИЙ—ТИТАН

Сплавы Ca с Ti получали в титановых контейнерах в атмосфере Ar, используя в качестве шихтовых материалов Ti губку чистотой 99,7 % (по массе) и электролитический Ca в виде порошка высокой чистоты. Диаграмма состояния Ca—Ti приведена на рис. 478 по данным работы [1]. Растворимость Ti в расплавленном Ca при температурах 1250, 1000, 860 °C составляет 0,18, 0,08 и 0,05 % (по массе), соответственно. Растворимость Ca в βTi при температуре 1300 °C равна 0,13 % (по массе), в интервале температур 1150—890 °C — 0,004—0,009 % (по массе), а в αTi при температуре 845 °C — 0,035 % (по массе). В интервале температур 875—890 °C осуществляется перитектическое превращение, связанное с α ⇌ β-переходом Ti. Другое нонвариантное превращение при температуре ~850 °C, видимо, также является перитектическим, однако эвтектический характер его не отрицается [1].

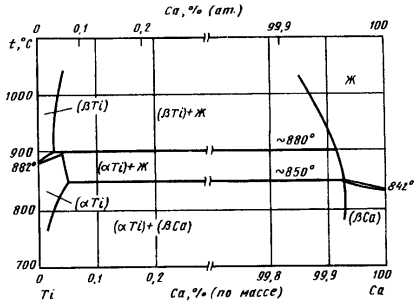


Рис. 478. Ca—Ti

Литература

1. Obinata I., Takeuchi Y., Saikawa S. // Trans. ASM. 1960. V. 52. N 4. P. 1072—1081.

Л.Л. Зусман

Ca—Tl. КАЛЬЦИЙ—ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Ca—Tl построена по результатам термического, микроструктурного, рентгеновского и химического анализов [1]. Сплавы Ca с Tl получали из компонентов в железных тиглях в атмосфере Ar, используя в качестве шихтовых материалов Ca чистотой 99,8 % (по массе) и Tl чистотой 99,999 % (по массе) [1]. В системе образуется пять соединений, из которых CaTl и Ca_5Tl_2 плавятся конгруэнтно при 980 и 742 °C, соответственно, а $CaTl_3$, Ca_3Tl_4 и Ca_3Tl образуются по перитектическим реакциям при температурах 525, 564 и 625 °C, соответственно. Область гомогенности соединения CaTl отвечает 50—53 % (ат.) Ca. При температуре 700 °C и содержании 66 % (ат.) Ca кристаллизуется эвтектика CaTl + + Ca_5Tl_2. При температуре 547 °C и содержании 84,7 % (ат.) Ca также осуществляется эвтектическая кристаллизация с образованием смеси Ca_3Tl + βCa. Твердые растворы на основе β и α модификаций Tl содержат ~2,5 % (ат.) Ca и образуются по перитектической реакции при 313 °C и перитектоидной при 265 °C. Кристаллическая структура соединений системы Ca—Tl приведена в табл. 320 [1].

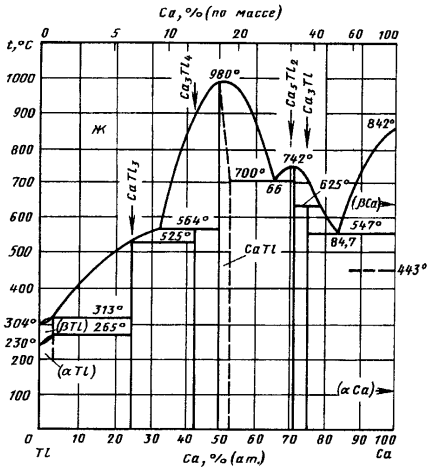


Рис. 479. Ca—Tl

Таблица 320. Кристаллическая структура соединений системы Ca—Tl

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметр решетки a, нм	Примечание
Ca_3Tl	Ca_3In	—, $Fm3m$	0,785	—
CaTl	CsCl	$cP2$, $Fm3m$	0,3855	При концентрации 50 % (ат.) Tl
			0,3851	Для состава $CaTl_{1,08}$
			0,3864	Для состава $CaTl_{0,87}$
$CaTl_3$	$AuCu_3$	$oP4$, $Pm3m$	0,4803	—

Литература

1. Bruzzone G. // Ann. Chim. (Rome). 1966. V. 56. P. 1306—1312.

Л.Л. Зусман

Ca—U. КАЛЬЦИЙ—УРАН

Диаграмма состояния Ca—U не построена.

При попытке приготовления сплавов Ca с U не обнаружено взаимодействия между этими металлами после нагрева их при 800 °C в течение 24 ч [1].

Литература

1. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1979. Т. 4. 576. с.

Л.Л. Зусман

Ca—V. КАЛЬЦИЙ—ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Ca—V экспериментально не построена. Сплавы этой системы можно приготовить растворением этих элементов в Hg и последующей дисцилляцией Hg [Ш]. Однако в работе [1] отмечают, что при таком способе получения сплавов имеется боль-

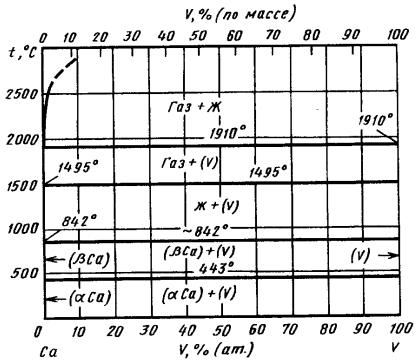


Рис. 480. Ca—V

шая вероятность возникновения скорее метастабильных равновесий, чем стабильных. В работе [1] рассчитана равновесная диаграмма Ca—V с помощью модели регулярных растворов. Этот вариант диаграммы приведен на рис. 480.

Литература

1. Smith J.F., Lee K.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 4. P. 466—469.

Н.Р. Бочвар

Ca—W. КАЛЬЦИЙ—ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния Ca—W не построена.

По данным работы [1] Ca и W не взаимодействуют между собой.

Литература

1. Kremer D. // Abh. Inst. Metallhüttenwes. Elektrometall. Tech. Hochsch. Aachen. 1916. Bd. 1. N 2. S. 7—8.

Л.Л. Зусман

Ca—Y. КАЛЬЦИЙ—ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Ca—Y исследована в работах [1, 2]. На рис. 481 приведен вариант диаграммы согласно работе [2]. В системе установлено наличие значительной области несмешиваемости в жидком состоянии в интервале концентраций 10—77 % (ат.) Y.

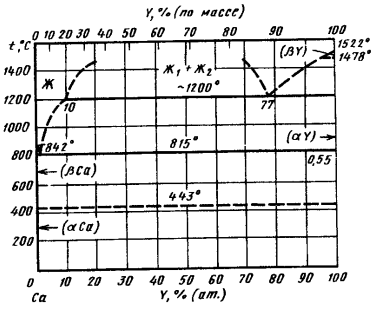


Рис. 481. Ca—Y

Растворимость компонентов друг в друге при эвтектической температуре 815 °C незначительна, растворимость Ca в Y при этой температуре составляет 0,55 % (ат.).

Литература

1. Строганова В.Ф., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. Редкоземельные металлы и сплавы. М.: Наука, 1971. 125 с.
2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 6. P. 519—520.

Н.Р. Бочвар

Ca—Yb. КАЛЬЦИЙ—ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Ca—Yb приведена на рис. 482 по данным работ [1, 2]. Сплавы получали в тиглях из Ta в инертной среде. Исходными материалами служили Ca чистотой 99,9 % (по массе) с 0,025 % (по массе) Sr и Yb чистотой 99,8 % (по массе) с 0,06 % (по

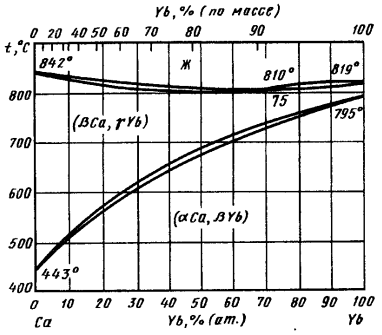


Рис. 482. Ca—Yb

массе) Ca и 0,045 % (по массе) Ta. В системе установлено образование непрерывных рядов твердых растворов между изоморфными модификациями металлов. При температуре 810±2 °C и содержании 75 % (ат.) Yb наблюдается минимум на диаграмме плавкости.

Литература

1. Soderquist S.D., Kayser F.X. // J. Less-Common Met. 1968. V. 16. N 4. P. 361—365.
2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 6. P. 521—522.

Л.Л. Зусман

Ca—Zn. КАЛЬЦИЙ—ЦИНК

Сплавы Ca с Zn приготовляли в тиглях из Ta в атмосфере He, используя в качестве шихтовых материалов Zn чистотой 99,99 % (по массе), дополнительно очищенный дисцилляцией в вакууме, и Ca с суммарным содержанием Sr и Ba менее 0,1 % (по массе) и других металлических примесей менее 0,08 % (по массе). Содержание N и H в Ca составляло 0,0024 % (по массе) и 0,02 % (по массе), соответственно. Диаграмма состояния Ca—Zn, построенная по результатам

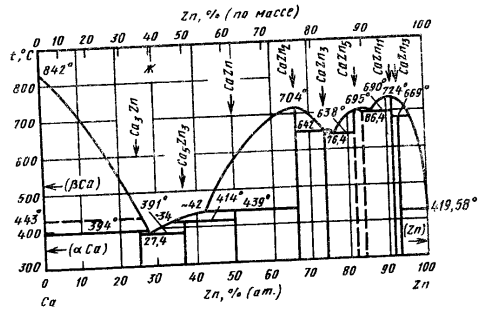


Рис. 483. Ca—Zn

термического, рентгеновского анализов, а также измерения упругости пара, приведена на рис. 483 [1]. В системе установлено образование восьми соединений. Соединения $CaZn_2$ (76,53 % (по массе) Zn), $CaZn_5$ (89,08 % (по массе) Zn), $CaZn_{11}$ (94,72 % (по массе) Zn) плавятся при температурах 704, 695 и 724 °C, соответственно. Соединения Ca_3Zn (35,22 % (по массе) Zn), Ca_5Zn_3 (48,24 % (по массе) Zn), CaZn (62,0 % (по массе) Zn), $CaZn_3$ (82,33 % (по массе) Zn) и $CaZn_{13}$ (95,5 % (по массе) Zn) образуются по перитектическим реакциям при температурах 394, 414, 439, 642 и 669 °C, соответственно. В системе протекают три эвтектических превращения при температурах 391, 638, 690 °C и содержании 27,4, 76,4 и 86,7 % (ат.) Zn. Соединение $CaZn_5$ имеет область гомогенности, отвечающую 82—84 % (ат.) Zn. Взаимная растворимость Ca и Zn в твердом состоянии не установлена. Сведения о кристаллической структуре соединений в системе Ca—Zn приведены в табл. 321.

Таблица 321. Кристаллическая структура соединений системы Ca—Zn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ca_3Zn	Re_3B	*oC*16, *Cmcm*	0,4150	1,3258	1,0186	[2, 3]
Ca_5Zn_3	Cr_5B_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	0,7954	—	1,5443	[2, 3]
CaZn	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,4202	1,610	0,4442	[2, 3]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$CaZn_2$	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,4591	0,7337	0,7667	[4, 5]
$CaZn_3$	$CaZn_8$	*hP*32, $P6_3/mmc$	0,9157	—	0,7297	[2, 3]
$CaZn_5$	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5380	—	0,4275	[1]
$CaZn_{11}$	$BaCd_{11}$	*tI*48, $I4_1/amd$	1,0699	—	0,6830	[6]
$CaZn_{13}$	$NaZn_{13}$	*cF*112, *Fm*3*c*	1,2185	—	—	[6]

Литература

1. Messing A.F., Adams M.D., Streunenberg R.K. // Trans. ASM. 1963. V. 56. P. 345—354.
2. Fornasini M.L., Merlo F. // Acta Crystallogr. 1980. V. 36. N. 8. P. 1739—1744.
3. Fornasini M.L., Merlo F., Shubert K. // J. Less-Common Met. 1981. V. 79. N 1. P. 111—119.
4. Schulze G.E.R., Wieting J. // Z. Metallkunde. 1961. V. 52. P. 743—754.
5. Wieting J. // Naturwissenschaften. 1961. Bd. 48. S. 401—408.
6. Iandelli A., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1967. V. 12. N 5. P. 333—343.

Л.Л. Зусман

Ca—Zr. КАЛЬЦИЙ—ЦИРКОНИЙ

Систематические данные о взаимодействии Ca с Zr в литературе отсутствуют. Сообщается лишь о том, что Ca повышает температуру полиморфного α ⇌ β-превращения Zr [1], в области сплавов, богатых Zr, происходит эвтектоидная реакция [2].

Литература

1. Приданцева К.С. // Труды Центр. науч.-исслед. ин-та черн. металлур. 1967. Вып. 51. С. 139.
2. Borchers H., Saur G., Lehmann W. // Z. Metallkunde. 1969. Bd. 23. N 3. S. 543—549.

Л.Л. Зусман

Cd—Ce. КАДМИЙ—ЦЕРИЙ

Диаграмма состояния Cd—Ce (рис. 484) построена в области сплавов на основе Cd, содержащих не более 7 % (ат.) Ce [1, Э, Ш]. Сплавы с бóльшим содержанием Ce исследованы только на предмет возможного образования соединений. Данные о стехиометрическом составе установленных фаз и их кристаллической структуре приведе-

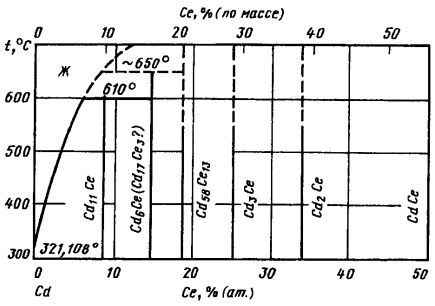


Рис. 484. Cd—Ce

ны в табл. 322 согласно работам [2, М]. Сплавы изготовляли нагревом смеси чистых компонентов до температуры, превышающей температуру плавления Cd, выдерживали до полного растворения Cd и медленно охлаждали [1]. После нагрева и выдержки при температуре 363—610 °С сплавы фильтровали и жидкую фазу подвергали химическому анализу. Исследование проводили методом термического анализа.

Таблица 322. Кристаллическая структура соединений системы Cd—Ce

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
CdCe	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	0,3865	—
Cd_2Ce	CdI_2	*hP*3, *P*3*m*1	0,5077	0,3447
Cd_3Ce	$BiLi_3$	*cF*16, *Fm*3*m*	0,7228	—
$Cd_{58}Ce_{13}$	$Pu_{13}Zn_{58}$	*hP*142, $P6_3/mmc$	1,577	1,577
Cd_6Ce	YCd_6	*cI*168, *Im*3	—	—
$Cd_{17}Ce_{13}$	$Be_{17}Ru_3$	*cI*160, *Im*3	1,578	—
$Cd_{11}Ce$	$BaHg_{11}$	*cP*36, *Pm*3*m*	0,9319	—

Растворимость Ce в жидком Cd интервале температур 363—610 °С подчиняется зависимости $\lg x = 7{,}392 - 5886/t$, где x — Ce, % (ат.); t — °С. Наиболее богатое Cd соединение $Cd_{11}Ce$ образуется по перитектической реакции при температуре 610 °С. Растворимость Ce в жидком Cd при этой температуре составляет 5,3 % (ат.). Вариант фазовых равновесий в системе Cd—Ce, представленный в справочнике [М], практически основывается на данных работы [1] (см. рис. 484), в которой указывается на неравновесный характер превращений в сплавах вблизи фазы $Cd_{11}Ce$ и возможность эвтектической реакции в интервале концентраций Ce—CdCe при температуре ~575 °С. В работе [2] предполагают, что соединение Cd_6Ce (14,28 % (ат.) Ce), вероятно, отвечает формуле $Cd_{17}Ce_3$ (15 % (ат.) Ce). Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 322.

Литература

1. Johnson I., Anderson K.E., Bloumquist R.A. // Trans. ASM. 1966. V. 59. P. 352—355.
2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений. Львов: Выща школа, 1982. 253 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Cd—Co. КАДМИЙ—КОБАЛЬТ

Диаграмма состояния Cd—Co не построена. Обзор исследований по фазовым равновесиям в этой системе дан в работах [Х, Ш]. В сплавах, содержащих до 10 % (по массе) Co, полученных непосредственно растворением металлического Co в расплавленном Cd, на кривых охлаждения отмечена остановка при температуре 316 °С, соответствующая по результатам изучения микроструктуры эвтектической кристаллизации. При этом температура плавления Cd равна 322 °С.

На основании микроструктурного исследования сделано заключение о существовании соединения $Cd_{12}Co_5$ со структурой γ-латуни. Добавки 0,3 и 1,5 % (по массе) Cd повышают температуру полиморфного превращения от 427 до 472 и 482 °С, соответственно.

Растворимость Cd в Co оценена в 0,5 % (по массе). Растворимость Co (99,95 % (по массе) Co) в жидком Cd (99,95 % (по массе) Cd) в интервале температур 334—353 °С, определенная химическим анализом равновесной с твердой фазой жидкости, может быть представлена зависимостью

$$\lg x = (1{,}594 \div 6{,}515)\,10^3/T + 1{,}707 \cdot 10^6/T^2,$$

где x — атомная доля Co; T — температура, К.

Л.С. Гузей

Cd—Cr. КАДМИЙ—ХРОМ

Диаграмма состояния Cd—Cr не построена. Рентгеновским анализом показано отсутствие интерметаллических соединений в сплавах системы Cd—Cr [X, Ш, 1].

Растворимость Cr чистотой 99,99 % (по массе) в жидком Cd (чистотой 99,95 % (по массе)) в температурном интервале 450—650 °C подчиняется зависимости $\lg x = -1{,}606 - 2605/T$, где x — Cr, % (ат.); T — температура, K. Абсолютные значения растворимости приведены ниже [2].

Температура, °C	451	499,9	548,4	599,4	650,4
Растворимость Cr, % (ат.)	$2{,}78\cdot10^{-4}$	$4{,}95\cdot10^{-4}$	$8{,}33\cdot10^{-4}$	$11{,}4\cdot10^{-4}$	$16{,}7\cdot10^{-4}$

Литература

1. Raub E., Plate W. // Z. Metallkunde. 1951. Bd. 42. S. 76.
2. Chasanov M.G., Hunt P.D., Johnon I., Feder H.M. // Trans. AIME. V. 224. 1962. P. 935—939.

К.Б. Поварова

Cd—Cs. КАДМИЙ—ЦЕЗИЙ

Диаграмма состояния Cs—Cd экспериментально не построена. В работе [1] сообщается о получении синтезом из компонентов в среде инертного газа в стальных тиглях соединения $CsCd_{13}$ (92,86 % (ат.) Cd), которое имеет кубическую структуру типа Na (символ Пирсона $cF112$, пр. гр. $Fm\bar{3}c$), a = 1,392 нм. В работе [2] предположено, что диаграмма состояния Cd—Cs подобна диаграммам Cd—K, Na—Zn и

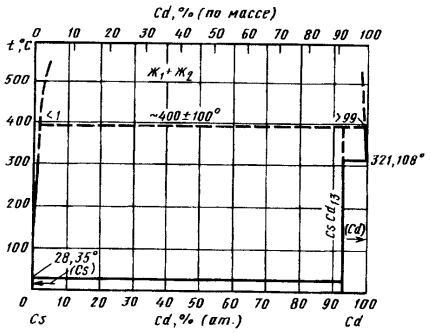


Рис. 485. Cd—Cs

K—Zn (рис. 485). По аналогии с другими системами Cd со щелочными металлами взаимная растворимость жидких Cd и Cs при температуре 500 °C должна быть менее 1 % (ат.), а температура плавления фазы $CsCd_{13}$ не превышать температуры плавления KCd_{13} (487 °C).

Литература

1. Zintl K., Hauch W. // Z. Electrochemie. 1938. Bd. 44. S. 104—111.
2. Pelton A.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 6. P. 541—542.

Н.Р. Бочвар

Cd—Cu. КАДМИЙ—МЕДЬ

Обобщенный вариант диаграммы состояния Cu—Cd приведен на рис. 486 по данным термического, микроструктурного и рентгеновского анализов [1—3]. В качестве шихтовых материалов использовали электролитическую Cu и Cd чистотой 99,9 % (по массе). В системе установлено образование четырех соединений: $Cu_2Cd(\beta)$, $Cu_4Cd_3(\delta)$, $Cu_2Cd_3(\gamma)$ [1] (или Cu_5Cd_8 [4, 5]) и $CuCd_3(\varepsilon)$ [1, 6] (или Cu_3Cd_{10} [3]). Соединение Cu_5Cd_8 образуется конгруэнтно при температуре 563 °C. Другие соединения (β, δ, γ) образуются по перитектическим реакциям при температурах 549, 547 и 397 °C, соответственно.

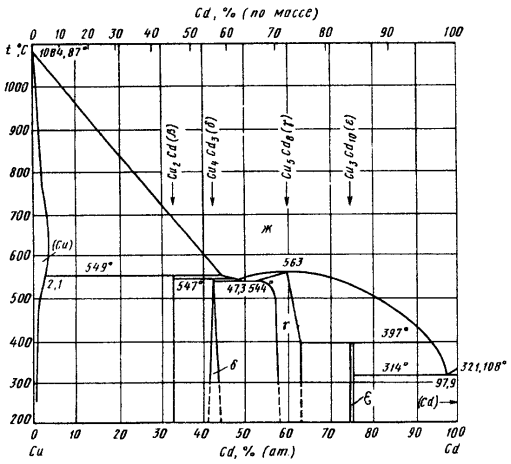


Рис. 486. Cd—Cu

При температурах 544 и 314 °С и содержаниях 47,3 и 97,9 % (ат.) Cd, соответственно, осуществляются эвтектические превращения. Авторы работы [1] отмечают, что соединение Cu_4Cd_3 практически невозможно получить в результате охлаждения из жидкости. Вследствие малой разницы в температурах перитектической и эвтектической реакций (549 и 544 °С) имеющее место переохлаждение приводит к кристаллизации метастабильной эвтектики $Cu_4Cd_3 + Cu_5Cd_8$. Аналогичные результаты приведены в работе [7] при электронно-микроскопическом исследовании медленноохлажденного сплава Cu с 41 % (ат.) Cd. Соединение Cu_4Cd_3 может быть получено после длительного отжига при температурах 450—500 °С.

Область существования твердого раствора на основе Cu определена в работах [2, 4, 8, 9]. Растворимость Cd в Cu носит ретроградный характер и составляет 2,56 % (ат.) при температуре 650 °С, 0,33 % (ат.) — при 1055 °С и 0,26 % (ат.) — при 300 °С [2]. Растворимость Cu в Cd составляет 0,12 % (ат.) при температуре 300 °С [1].

Соединение Cu_2Cd имеет структуру типа $MgNi_2$ (символ Пирсона *hP*24, пр. гр. $P6_3/mmc$) с параметрами a = 0,50115 нм, c = 1,621 нм [3], в то время как в работе [10] это соединение имеет структуру типа $MgZn_2$ (символ Пирсона *hP*12, пр. гр. $P6_3/mmc$) с параметрами a = 0,496 нм, c = 0,799 нм. В работе [11] сообщается, что фаза Cu_2Cd существует в двух полиморфных модификациях. Соединение Cu_4Cd_3 (42,86 % (ат.) Cd) имеет кубическую структуру с параметром a = 2,583 нм [5], фаза Cu_5Cd_8 (61,54 % (ат.) Cd) — структуру γ-латуни. Сплав с 60,4 % (ат.) Cd имеет параметр a = 0,9615 нм [4]. Соединение Cu_3Cd_{10} изоструктурно Mn_3Al_{10} (пр. гр. $P6_3/mmc$), параметры решетки a = 0,81180 нм, c = 0,8751 нм [2].

Литература

1. Jenkins C.H., Hanson D. // J. Inst. Met. 1924. V. 31. P. 257—270.
2. Sulonen M.S. // Acta Polytech. Scand. 1962. V. 18. P. 22.
3. Schubert K. // Z. Metallkunde. 1982. Bd. 73. N 4. S. 262—264.
4. Owen E.A., Pickup L. // Proc. Roy. Soc. (London) A. 1933. V. 139. P. 526—541.
5. Samson S. // Nature. 1962. Bd. 195. S. 259—262.
6. Borg R. // Trans. AIME. 1961. V. 221. P. 527—531.
7. Torres-Villaseuer G., Schryvers D., Van Landuyty et al. // Scr. Metall. 1986. V. 20. N 3. P. 345—349.
8. Погодин С.А., Михеева В.И., Каган Г.А. // Изв. Института физико-химического анализа. 1935. № 7. С. 39—47.
9. Raub E. // Z. Metallkunde. 1947. Bd. 38. S. 119—120.
10. Крипякевич П.И., Гладышевский Е.И., Черкашин Е.Е. // Доклады АН СССР. 1952. Вып. 82. С. 253—256.

Н.Р. Бочвар

Cd—Dy. КАДМИЙ—ДИСПРОЗИЙ

Диаграмма состояния Cd—Dy не построена. В работе [Э] указывается, что растворимость Dy в жидком Cd в интервале температур 325—542 °С может быть представлена зависимостью $\lg x = 3{,}335 - 2450/t$, где x — Dy, % (ат.); t — температура, °С.

Наиболее богатое Cd соединение Cd_6Dy, видимо, существует в узком интервале концентраций [Ш]. По данным работы [1] в системе Cd—Dy образуется пять соединений, структура которых приведена в табл. 323.

Таблица 323. Кристаллическая структура соединений системы Cd—Dy

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
CdDy	CsCl	*cP*2, $Pm3m$	0,3711	—	—
Cd_2Dy	Cd_2Ce	*hP*3, $P3m1$	0,489	—	0,344
Cd_3Dy	Cd_3Er	—, $Cmcm$	0,7052	1,082	0,4833
$Cd_{45}Dy_{11}$	$Cd_{45}Sm_{11}$	*cF*448, $F\bar{4}3m$	2,1550	—	—
$Cd_{17}Dy_3$ (Cd_6Dy)	$Be_{17}Ru_3$	*cI*160, $Im3$	1,5472	—	—

Литература

1. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Cd—Er. КАДМИЙ—ЭРБИЙ

Диаграмма состояния Cd—Er не построена. В работе [Э] указано, что растворимость Er в жидком Cd может быть представлена зависимостью

$$\lg x = 6{,}309 - 6644/t,$$

где x — Er, % (ат.); t — температура, °С.

В равновесии с жидким Cd находится соединение Cd_6Er, существующее в узком интервале концентраций. По данным работы [1] в системе Cd—Er установлено образование пяти соединений, кристаллическая структура которых приведена в табл. 324.

Таблица 324. Кристаллическая структура соединений системы Cd—Er

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
CdEr	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	0,3678	—	—
Cd_2Er	Cd_2Ce	*hP*3, *Pm*31	0,4856	—	0,3425
Cd_3Er	Cd_3Ce	—, *Cmcm*	0,7094	1,0678	0,4804
$Cd_{45}Er_{11}$	$Cd_{45}Sm_{11}$	*cF*448, *F*43*m*	2,1450	—	—
$Cd_{17}Er_3$ (Cd_6Er)	$Be_{17}Ru_3$	*cI*160, *Im*3	1,5431	—	—

Литература

1. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов.: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Cd—Eu. КАДМИЙ—ЕВРОПИЙ

Диаграмма состояния Cd—Eu (рис. 487) построена в работах [1, Э, Ш]. Сплавы изготовляли в дуговой печи в атмосфере Ar. В качестве шихтовых материалов использовали Cd чистотой 99,97 % (по массе) и Eu чистотой 99,8 % (по массе). Исследование было проведено методами дифференциального термического, рентгеновского, микроструктурного анализов, измерением магнитной восприимчивости. В системе Cd—Eu установлено образование семи соединений. Соединения $Cd_{58}Eu_{13}$, Cd_2Eu и Cd_3Eu_5 плавятся конгруэнтно при температурах 695, 720 и 760 °С, соответственно. Соединения $Cd_{11}Eu$, $Cd_{17}Eu_3$, $Cd_{51}Eu_{14}$ и Cd_8Eu_3 образуются по перитектическим реакциям при температуре 503, 671, 673 и 652 °С, соответственно. В системе кристаллизуются четыре эвтектики, одна из которых со стороны Cd вырождена. В табл. 325 приведены сведения о кристаллической структуре соединений системы Cd—Eu.

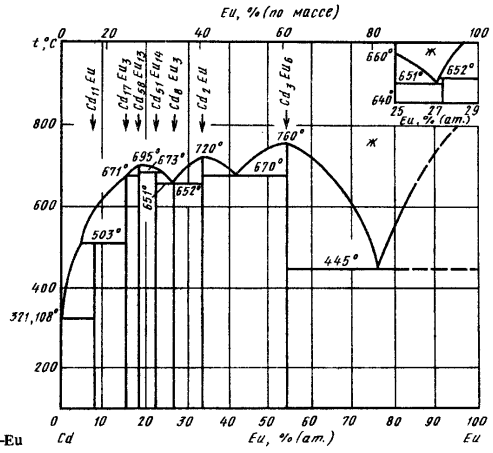


Рис. 487. Cd—Eu

Кристаллическая структура соединений Cd_2Eu и Cd_8Eu_3 не определена.

Таблица 325. Кристаллическая структура соединений системы Cd—Eu

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
Cd_5Eu_6	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3951	—
$Cd_{51}Eu_{14}$	$Ag_{51}Gd_{14}$	*hP*68, *P*6/*m*	1,361	0,983
$Cd_{58}Eu_{13}$	$Zn_{58}Gd_{13}$	*hP*142, $P6_3mc$	1,597	1,585
$Cd_{17}Eu_3$	$Be_{17}Ru_3$	*cI*160, *Im*3	1,5895	—
$Cd_{11}Eu$	$Cd_{11}Ba$	*tI*48, $I4_1/amd$	1,191	0,765

Литература

1. **Koster W., Meihner J.** // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 10. S. 695—703.
2. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов.: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Cd—Fe. КАДМИЙ—ЖЕЛЕЗО

Диаграмма состояния Fe—Cd не построена [1]. В работе [2] изучена диффузия Cd в Fe при температуре 750 °С. Радиохимическим методом определена растворимость Fe в жидком Cd, равная $4{,}4\cdot10^{-4}$ % (ат.) при 647 °С и $2{,}4\cdot10^{-4}$ % (ат.) при 421 °С [3]. На основании исследования поверхностных диффузионных процессов сделан вывод о существовании твердых растворов на основе Cd и Fe [4].

Литература

1. Диаграммы состояния металлических систем на основе железа: Справочник / Под ред. О.А. Банных, М.Е. Дриц. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
2. Агеев Н.В., Замоторин М.И. // Труды Ленинградского политехнического института. 1928. Т. 31. С. 15—28.
3. Chasanov M.G., Hund P.D., Johnson I., Fedel N.M. // Trans. AIME. V. 224. P. 935—939.
4. Парфенова М.И., Изгарышев Н.А. // Журнал прикладной химии. 1952. Т. 25. С. 752—756.

Г.К. Алексеенко

Cd—Ga. КАДМИЙ—ГАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Cd—Ga приведена в работе [1]. Исследование выполнено методами термического и рентгеновского анализов. Диаграмма состояния Cd—Ga (рис. 488) характеризуется отсутствием интерметаллических соединений и существованием области несмешиваемости в жидком состоянии с критической точкой при температуре 295 °С. При монотектической температуре область несмешиваемости распространяется от 22,7 до 72,5 % (ат.) Ga. При температуре 29,38 °С и содержании 99,7 % (ат.) Ga кристаллизуется вырожденная эвтектика. Растворимость Ga в Cd в твердом состоянии составляет менее 1 % (ат.), а Cd в Ga — практически незаметна.

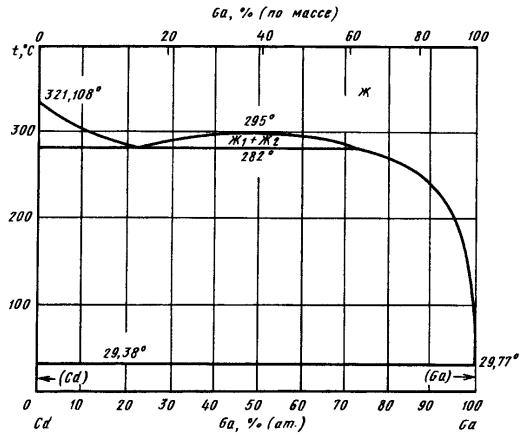


Рис. 488. Cd—Ga

Литература

1. Heuman Th., Predel D. // Z. Metallkunde. 1958. Bd. 2. S. 290—295.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Cd—Gd. КАДМИЙ—ГАДОЛИНИЙ

Диаграмма состояния Cd—Gd (рис. 489) построена в работе [1]. Сплавы получали в молибденовых контейнерах в атмосфере Ar. В качестве шихтовых материалов использовали Cd чистотой 99,999 % (по массе) и Gd чистотой 99,9 % (по массе). Исследование диаграммы состояния Cd—Gd проводили методами рентгеновского, микрос-

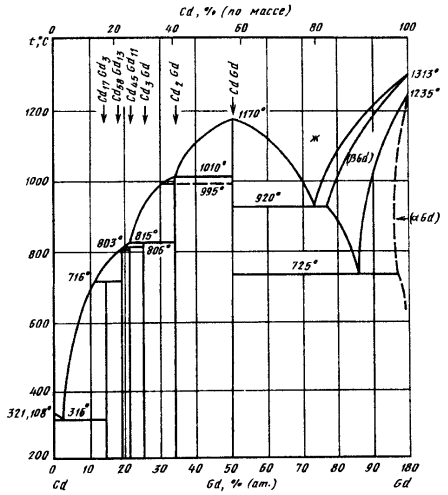


Рис. 489. Cd—Gd

труктурного, химического и дифференциального термического анализов. В системе установлено образование шести соединений. Соединение CdGd плавится конгруэнтно при 1170 °С, остальные фазы $Cd_{17}Gd_3$ (716 °С), $Cd_{58}Gd_{13}$ (803 °С), $Cd_{45}Gd_{11}$ (806 °С), Cd_3Gd (815 °С), Cd_2Gd (1010 °С) кристаллизуются по перитектическим реакциям. Соединение Cd_2Gd претерпевает полиморфное превращение при температуре 995 °С. Эвтектики Cd + $Cd_{17}Gd_3$, αGd + CdGd

кристаллизуются при температурах 316 °С (2,5 % (ат.) Gd) и 920 °С (72 % (ат.) Gd), соответственно. Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в работе [2] (табл. 326).

Таблица 326. Кристаллическая структура соединений системы Cd—Gd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
CdGd	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3750	—
Cd_2Gd (НТМ)*	Cd_2Ce	*hP*3, $P\bar{3}m1$	0,4941	0,3467
Cd_3Gd	Mg_3Cd	—, $P6_3/mmc$	0,6621	0,4933
$Cd_{45}Gd_{11}$	$Cd_{45}Sm_{11}$	*cH*448, *F*43*m*	0,1603	—
$Cd_{58}Gd_{13}$	$Zn_{58}Gd_{13}$	*hP*142, $P3_3mc$	1,540	1,528
$Cd_{17}Gd_3$	$Be_{17}Ru_3$	*cI*160, *I*m3	1,5524	—

*Кристаллическая структура высокотемпературной модификации (ВТМ) фазы Cd_2Gd не определена.

Литература

1. Bruzzone G., Fornasini M.L., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1971. V. 25. N 3. P. 295—301.
2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов.: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Cd—Ge. КАДМИЙ—ГЕРМАНИЙ

Диаграмма состояния рассмотрена в работах [Х, Э, Ш] и уточнена в работе [1].

Сплавы готовили в эвакуированных кварцевых ампулах из металлов одинаковой чистоты: 99,9999 % (по массе).

При исследовании применяли метод дифференциального термического анализа и "точки росы".

Диаграмма состояния (рис. 490) построена при давлении 1 МПа и иллюстрирует равновесия не только жидкой и твердой, но и газообразной фазы. Штриховой линией показано предполагаемое положение границ фазовых полей. Соединения в системе не образуются.

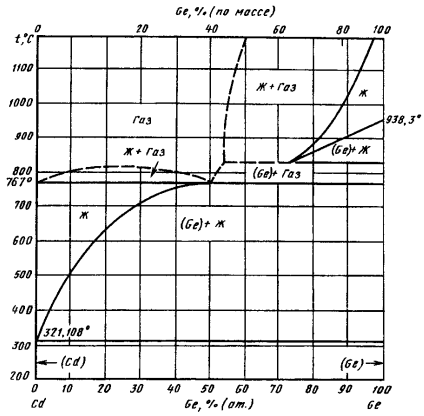


Рис. 490. Cd—Ge

Сплавы системы Cd—Ge склонны к ликвации и с трудом приводятся к равновесному состоянию, так как процесс осложняется испарением кадмия при температуре выше 770 °С.

Литература

1. Thomas M.E., Richter P.W., Clark J.B. // High. Temp. Sci. 1985. V. 19. N 1. P. 89—91.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Cd—Hf. КАДМИЙ—ГАФНИЙ

Диаграмма состояния Cd—Hf в литературе отсутствует. В системе образуются два соединения: CdHf и $CdHf_2$ [Ш, 1, 2]. Соединение CdHf имеет тетрагональную структуру типа TiCu с параметрами решетки a = 0,311 нм, c = 0,867 нм [1], соединение $CdHf_2$ — тетрагональную объемно-центрированную структуру типа Zr_2Cu с параметрами решетки a = 0,327 нм, c = 1,188 нм [2].

Литература

1. Schubert K., Meissner H.G., Rossteutscher W. // Naturwissenschaften. 1964. Bd. 51. N 21. S. 507.
2. Schubert K., Meissner H.G., Raman A., Rossteutscher W. // Naturwissenschaften. 1964. Bd. 51. S. 287.

Г.К. Алексеенко

Cd—Hg. КАДМИЙ—РТУТЬ

Диаграмма состояния Cd—Hg рассмотрена в работах [X, Э, Ш]. На рис. 491 представлена диаграмма состояния, построенная по результатам термического и рентгеновского анализов [1]. Для приготовления сплавов использовали Cd чистотой 99,9998 % и Hg чистотой 99,9995 % (по массе). В сплавах системы при температуре 188 °C протекает перитектическая реакция, по которой образуется промежуточная фаза ω. При температурах ниже 0 °C имеет место упорядочение фазы ω с образованием сверхструктур типа Cd_2Hg и Hg_2Cd, обозначенных как фазы ω′ и ω″.

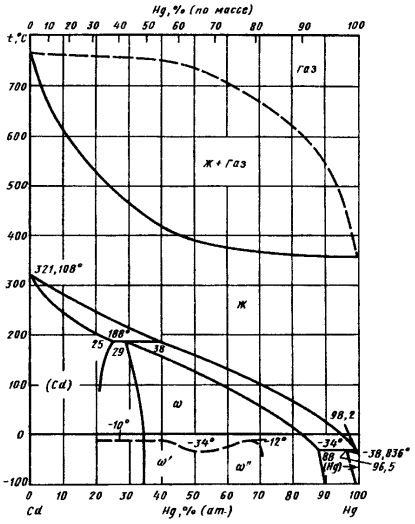


Рис. 491. Cd—Hg

Промежуточная фаза ω имеет тетрагональную структуру с параметрами решетки a = 0,394 нм, c = 0,291 нм [X].

Литература

1. Predel B., Schwerman W. / J. Inst. Met. 1969. V. 97. N 4. P. 122—125.

Г.К. Алексеенко

Cd—Ho. КАДМИЙ—ГОЛЬМИЙ

Диаграмма состояния Cd—Ho не построена.

Растворимость гольмия в жидком кадмии в интервале температур 324—628 °C описывается уравнением

$$\lg x = 3{,}409 - 2494/t,$$

где x — Ho, % (ат.); t — температура °C.

В равновесии с жидким кадмием находится соединение $HoCd_6$. Предположительно соединение $HoCd_6$ существует в узком интервале концентрации [Ш].

В системе Cd—Ho обнаружено пять интерметаллических соединений, структура которых приведена в табл. 327.

Таблица 327. Кристаллическая структура соединений системы Cd—Ho

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
HoCd	CeCd	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,3703 0,3701	— —	— —	[1] [2]
$HoCd_2$	$CeCd_2$	$hP3$, $P\bar{3}m1$	0,4899	—	0,3430	[3]
$HoCd_3$	$ErCd_3$	—, $Cmcm$	0,7077	1,0765	0,4818	[4]
$HoCd_4$	$Sm_{11}Cd_{45}$	$cF448$, $F\bar{4}3m$	2,1478	—	—	[4]
$HoCd_6$	$CeCd_6$	—, $Im3$	1,5450	—	—	[5]
	$Be_{17}Ru_3$	$cI160$, $Im\bar{3}$	—	—	—	[M]

Литература

1. Iandelli A., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 1. P. 1—6.
2. Chao C.C., Duwez P. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 7. P. 2631—2632.
3. Iandelli A., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1968. V. 15. N 3. P. 283—284.
4. Bruzzone G., Fornasini M.L., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1973. V. 30. N 3. P. 361—375.
5. Johnson I., Schablaske R., Tani B., Anderson K. // Trans. AIME. 1964. V. 230. N 6. P. 1485—1487.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Cd—In. КАДМИЙ—ИНДИЙ

Диаграмма состояния Cd—In рассмотрена в работах [X, Э, Ш]. На рис. 492 представлена диаграмма состояния, построенная по данным термического, дилатометрического и рентгеноструктурного анализов [1]. В системе образуются два соединения: $InCd_3$ и β. Фаза β образу-

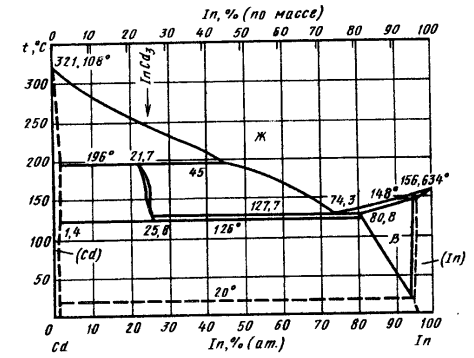


Рис. 492. Cd—In

ется по перитектической реакции при температуре 148 °С. При температуре 20 °С фаза β, содержащая 94,0 % (ат.) In, распадается на смесь твердых растворов на основе кадмия и индия. Соединение $InCd_3$ образуется по перитектической реакции и существует в интервале температур 127—196 °С [2]. Эвтектика кристаллизуется при температуре 127,7 °С, эвтектическая точка отвечает 74,3 % (ат.) In.

Растворимость In в Cd в интервале температур 126—196 °С составляет 1,4 % (ат.), а растворимость Cd в In при температуре 120 °С — 18 % (ат.).

Диаграмма состояния Cd—In, построенная с помощью калориметрического метода [2], показала хорошее соответствие с диаграммой, построенной по данным работы [1].

Фаза β имеет ГЦК структуру с параметром решетки a = 0,45131 (7) нм.

Литература

1. Heumann T., Predel B. // Z. Metallkunde. 1962. Bd. 53. N 4. S. 240—248.
2. Rosina A. // Rud.-Metal. Zbornic. 1971. N 2—3. P. 217—237.

Г.К. Алексеенко

Cd—K. КАДМИЙ—КАЛИЙ

Диаграмма состояния Cd—K приведена на рис. 493 по данным работы [1] и построена на основании обобщения литературных данных по фазовым равновесиям в этой системе.

В системе существует широкая область расслаивания в области составов 15—94 % (ат.) K. Температура монотектической реакции

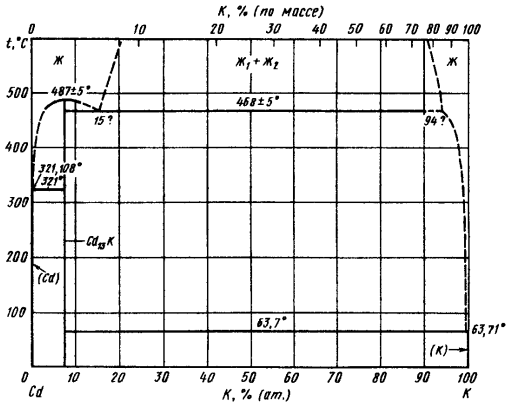


Рис. 493. Cd—K

составляет 468 °С. В системе обнаружено одно соединение $Cd_{13}K$, плавящееся конгруэнтно при 487 °С. Как со стороны K, так и со стороны Cd существует вырожденная эвтектика при температурах 63,71 и 321 °С, соответственно.

Соединение $Cd_{13}K$ имеет кубическую структуру типа $NaZn_{13}$ (пространственная группа $Fm\bar{3}c$), параметр решетки a = 1,3803 нм [2].

Литература

1. Pelton A.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 6. P. 543—544, 577—578.
2. Shoemaker D.P., Marsh R.E., Ewing F.J., Pauling L. // Acta Crystallogr. 1952. V. 5. N 5. P. 637—644.

Л.Л. Зусман, Л.Е. Шелимова

Cd—Kr. КАДМИЙ—КРИПТОН

Диаграмма состояния Cd—Kr не построена.

Растворимость криптона в жидком кадмии, определенная при температурах 1100 и 1500 °С, составляет $8{,}7\cdot10^{-10}$ и $16{,}0\times10^{-10}$ % (ат.) [Э, 1].

Литература

1. Johnson G.W. // Philos. Mag. 1961. V. 6. N 67. P. 943—946.

Г.К. Алексеенко

Cd—La. КАДМИЙ—ЛАНТАН

Диаграмма состояния Cd—La (рис. 494) построена по результатам ДТА, микро- и рентгеноструктурного анализов [1].

Сплавы готовили в молибденовых контейнерах путем спекания в атмосфере аргона с использованием Cd и La чистотой 99,999 и 99,6 % (по массе), соответственно.

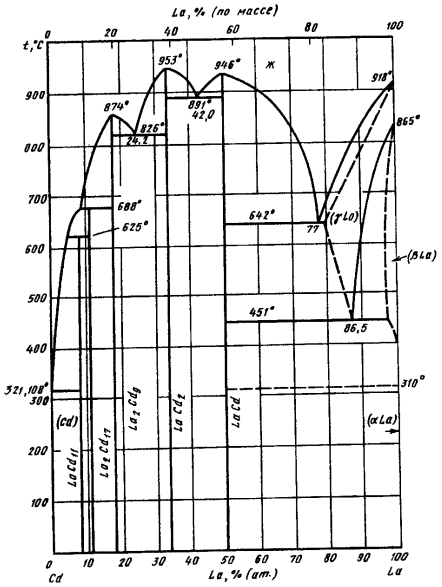


Рис. 494. Cd—La

В системе образуются пять интерметаллических соединений, из которых La_2Cd_9, $LaCd_2$, LaCd плавятся конгруэнтно при температурах 874, 953 и 946 °C, соответственно. Соединения $LaCd_{11}$ и La_2Cd_{17} образуются по перитектическим реакциям при температурах 625 и 688 °C, соответственно. В системе обнаружено три эвтектики: La_2Cd_9 + $LaCd_2$ при температуре 826 °C и содержании 24,2 % (ат.) La; $LaCd_2$ + LaCd при температуре 891 °C и содержании 42,0 % (ат.) La; LaCd + (γLa) при температуре 642 °C и содержании 77 % (ат.) La. Кадмий снижает температуру γ → β фазового перехода в лантане. Эвтектоидная реакция (γLa) ⇌ (βLa) + LaCd протекает при температуре 451 °C и содержании 86,5 % (ат.) La.

Растворимость кадмия в βLa максимальна при температуре 451 °C и достигает 2,5 % (ат.) Cd. Растворимость кадмия в γLa составляет более 15 % (ат.) при температуре эвтектики.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 328.

Таблица 328. Кристаллическая структура соединений системы Cd—La

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
LaCd	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3905	—	[2]
$LaCd_2$	$CeCd_2$	*hP*3, $P\bar{3}m1$	0,5076 0,5074	0,3576 0,3565	[1] [3]
La_2Cd_9	$Pu_{13}Zn_{58}$	—, $P6_3/mmc$	1,5850	1,563	[1, 4]
La_2Cd_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	1,0042	0,9825	[1, 4]
$LaCd_{11}$	$BaHg_{11}$	*cP*36, $Pm\bar{3}m$	0,9333	—	[1]

Литература

1. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1973. V. 30. N 2. P. 303—305.
2. Iandelli A., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 1. P. 1—6.
3. Iandelli A., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1968. V. 15. N 3. P. 273—284.
4. Bruzzone G., Fornasini M.L., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1973. V. 30. N 3. P. 361—375.

В.П. Полякова

Cd—Li. КАДМИЙ—ЛИТИЙ

Диаграмма состояния системы Cd—Li, исследованной методами термического, микроскопического, дилатометрического, микрорентгеноспектрального анализов, измерения электросопротивления, представлена на рис. 495 по данным работ [X, 1].

Установлено, что литий и кадмий в жидком состоянии смешиваются неограниченно, а в твердом состоянии образуют три соединения (Cd_3Li, CdLi, $CdLi_3$) и твердые растворы на основе Cd и Li.

Соединение Cd_3Li существует в интервале концентраций 20—29 % (ат.) Li и устойчиво при температуре до 370 °C. Соединение CdLi

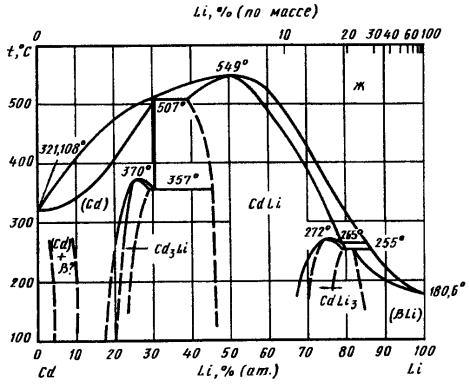


Рис. 495. Cd—Li

имеет широкую область гомогенности (40—78 % ат. Li) и плавится конгруэнтно при 549 °C по данным работы [1] или при 546 °C по данным работы [2]. Соединение $CdLi_3$ существует в области концентраций 70—78 % (ат.) Li и устойчиво при температуре до 272 °C.

Максимальная растворимость Li в Cd при 507 °C составляет 30 % (ат.), при 25 °C — 20 % (ат.). Согласно работе [3] легирование кадмия литием практически не влияет на параметр решетки Cd. Параметр ОЦК решетки *a* лития уменьшается от 0,35093 до 0,34921 нм при введении 2,5 % (ат.) Cd [4]. Максимальная растворимость кадмия в твердом литии достигает 13,5 % (ат.) при температуре 255 °C.

Кристаллическая структура соединений системы Cd—Li представлена в табл. 329.

Таблица 329. Кристаллическая структура соединений системы Cd—Li [X]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
Cd_3Li	Mg	*hP*2, $P6_3/mmc$	0,3089	0,4899
CdLi (50,7 % ат. Li)	NaTl	*cF*16, *Fd*3*m*	0,6701	—
$CdLi_3$ (76,5 % ат. Li)	Cu	*cF*4, *Fm*3*m*	0,4259	—

Литература

1. Schurmann E., Moding H. // Giessereiforschung. 1984. Bd. 36. N 2. S. 53—66.
2. Van der Marel C., Vinte G.J.B., Hennephov J., Van der Lugt W. // J. Phys. Chem. Solids. 1982. V. 43. P. 1013—1014.
3. Farrar R.A., King H.W. // Metallography. 1968. N 1. P. 79—90.
4. Kellington S.H., Loveridge P., Titwan J.M. // Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D.) 1969. V. 2. N 8. P. 1162—1171.

Л.Л. Зусман, Л.Е. Шелимова

Cd—Lu. КАДМИЙ—ЛЮТЕЦИЙ

Диаграмма состояния Cd—Lu не построена.

Растворимость Lu в жидком Cd в интервале температур 324—557 °C описывается уравнением [1]

$$\ln x = 7{,}328 - 7630/t^2,$$

где x — Lu, % (ат.); t — температура, °C.

В равновесии с жидким кадмием находится соединение $LuCd_6$. Соединение CuCd возможно существует в узком интервале концентраций [Э, Ш, 1].

В системе обнаружено пять интерметаллических соединений, структура которых приведена в табл. 330.

Таблица 330. Кристаллическая структура соединений системы Cd—Lu

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
LuCd	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3640	—	—	[2]
$LuCd_2$	$CeCd_2$	*hP*3, $P\bar{3}m1$	0,4865	—	0,3882	[3]
$LuCd_3$	$ErCd_3$	—, *Cmcm*	0,7140	1,0517	0,4771	[4]
$LuCd_4$	$Sm_{11}Cd_{45}$	*cF*448, $F\bar{4}3m$	2,1402	—	—	[4]
$LuCd_6$	$CeCd_6$	—, $Im\bar{3}$	0,5376	—	—	[1]
	$(Be_{17}Ru_3)$	*cI*160, $Im\bar{3}$	—	—	—	[M]

Литература

1. Johnson I., Schablaske R., Tani B., Anderson K. // Trans. AIME. 1964. V. 230. N 6. P. 1485—1487.
2. Iandelli A., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 1. P. 1—6.
3. Iandelli A., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1968. V. 15. N 3. P. 273—284.
4. Bruzzone G., Fornasini M.L., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1973. V. 30. N 3. P. 361—375.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Cd—Mg. КАДМИЙ—МАГНИЙ

Изучению диаграммы состояния системы Cd—Mg посвящено большое число исследований, обзор которых дан в работах [X, 1, 2]. На рис. 496 представлена диаграмма состояния согласно работе [2]. Система характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов (α). При температурах ниже линии солидус имеет место

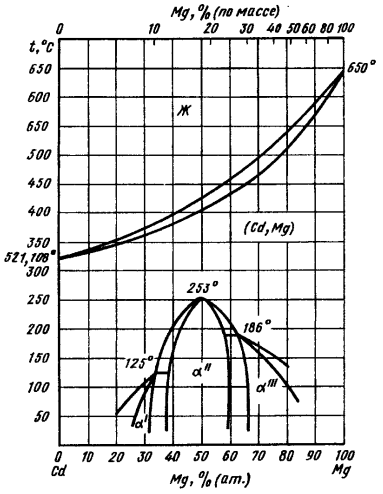


Рис. 496. Cd—Mg

упорядочение с образованием трех фаз: α' ($MgCd_3$), α''(MgCd) и α'''(Mg_3Cd). В системе протекают две перитектоидные реакции — α + + α'' = α' и α + α'' = α''' при температурах 125 и 186 °C, соответственно. Температура максимума области упорядочения фазы α'' соответствует 240 °C по данным работы [1] или 253 °C по данным работы [2].

Кристаллическая структура промежуточных фаз системы Cd—Mg представлена в табл. 331 [2].

Таблица 331. Кристаллическая структура соединений системы Cd—Mg

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$MgCd_3$	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,62335	—	0,50450
MgCd*	AuCd	*cP*4, *Pmma*	0,50051	0,32217	0,52700
Mg_3Cd	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,6313	—	0,5074

*49,7 % (ат.) Mg.

Литература

1. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства металлических систем. М.: Наука, 1979. Т. 4. 576 с.
2. Mozer Z., Gasior W., Wypartowicz J., Zabdyr L. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 1. P. 23—30.

Л.Л. Рохлин

Cd—Mn. КАДМИЙ—МАРГАНЕЦ

В литературе имеются данные о небольшой растворимости Mn в Cd [X]. Растворимость Mn чистотой 99,9 % (по массе) в жидком Cd чистотой 99,95 % (по массе) в интервале температур 328—652 °C описывается следующим уравнением [1]:

$$\lg x = 1{,}263 - 3{,}054 \cdot 10^3/Tx + 0{,}4476 \cdot 10^6/T^2,$$

где x — атомная доля Mn; T — температура, K.

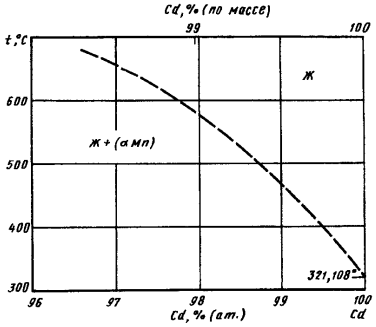


Рис. 497. Cd—Mn

Данные термического анализа показали, что в богатых Cd сплавах протекает эвтектическая реакция при температуре 320,1 °С [1]. Предполагаемая диаграмма состояния со стороны Cd представлена на рис. 497 по данным работы [М].

Литература

1. Chasanov M.G., Hunt P.D., Johnson I., Feder H.M. // Trans. AIME. 1962. V. 224. N 5. P. 935—939.

Г.К. Алексеенко

Cd—Mo. КАДМИЙ—МОЛИБДЕН

Диаграмма Cd—Mo не построена.

По данным работ [1, 2] Cd и Mo не взаимодействуют между собой при температурах до 1000 °С.

Литература

1. Raub E., Plate W. // Z. Metallkunde. 1951. Bd. 42. N 3. S. 76—82.
2. Brewer L., Lamoreaux R.H. Energy Review. Special Issue N 7. "Molybdenum: Physiko-Chemical properties of its compounds and alloys". Vienna: International Atomic Energy Agency. 1980. P. 195—356.

К.Б. Поварова

Cd—N. КАДМИЙ—АЗОТ

Диаграмма состояния Cd—N не построена.

По данным работы [X] азот не растворяется в кадмии при температуре до 400 °С ни в твердом, ни в жидком состоянии.

В системе обнаружены два соединения: Cd_3N_2 и $Cd(N_3)_2$ [Э]. Соединение Cd_3N_2 имеет ОЦК структуру типа Mn_2O_3 с параметром решетки a = 1,081 [2] и разлагается при температуре 320 °С [Э]. Соединение $Cd(N_3)_2$ имеет ромбическую структуру с параметрами решетки a = 0,782 нм, b = 0,646 нм, c = 1,604 нм [Э]. Распад этого соединения сопровождается взрывом.

Г.К. Алексеенко

Cd—Na. КАДМИЙ—НАТРИЙ

Диаграмма состояния Cd—Na построена по результатам термического и рентгеновского анализов и представлена на рис. 498 по данным работ [X, 1].

В системе образуются соединения Cd_2Na и $Cd_{11}Na_2$ плавящиеся конгруэнтно при температурах 384 и 363 °С, соответственно, протекают три реакции эвтектического типа при температурах 288; 348; 95,4 °С.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов соединения Cd_2Na показал, что оно имеет ГЦК решетку с параметром a = 3,056 нм

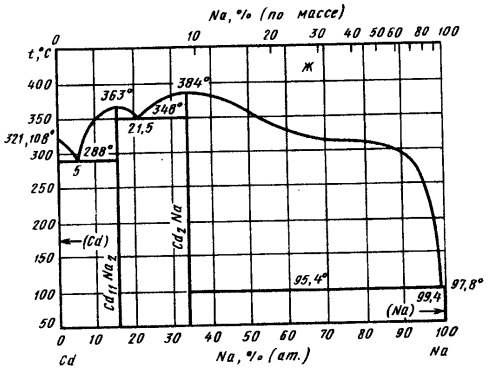


Рис. 498. Cd—Na

(пространственная группа $Fd\bar{3}m$; 408 атомов Na и 784 атома Cd в элементарной ячейке) [Ш]. Соединение $Cd_{11}Na_2$ имеет кубическую структуру типа Mg_2Zn_{11} с параметром решетки a = 0,9322 нм (пространственная группа $Pm\bar{3}$) [2].

Литература

1. Weeks J.R., Davies H.A. // AEC Report Conf. 660712—1, BNL — 10372. 1964. P. 23.
2. Корниенко В.Н., Журавлев Н.Н. // Кристаллография. 1972. Т. 17. № 4. С. 863—871.

Л.Л. Зусман

Cd—Nd. КАДМИЙ—НЕОДИМ

Диаграмма состояния Cd—Nd (рис. 499) построена по результатам ДТА в области концентраций 0—7 % (ат.) Nd [1]. Сплавы готовили путем длительной выдержки смеси чистых компонентов при температурах выше температуры плавления Cd до полного растворения Nd.

Растворимость Nd в жидком Cd по данным работы [1] приведена ниже:

Температура, °С	347	386	419	457	498
Растворимость Nd, % (ат.)	0,0327	0,101	0,242	0,57	1,44

Соединение $NdCd_{11}$ образуется по перитектической реакции Ж + + $NdCd_6$ ⇌ $NdCd_{11}$ при температуре 530 °С [1] и находится в равновесии с жидким Cd в области температур 347—500 °С.

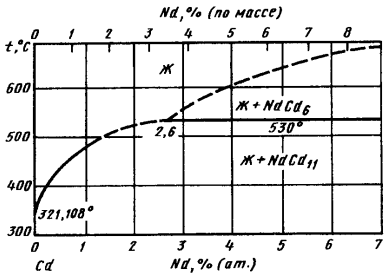


Рис. 499. Cd—Nd

В системе по различным данным образуются семь промежуточных фаз, кристаллическая структура которых дана в табл. 332.

Таблица 332. Кристаллическая структура соединений системы Cd—Nd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
NdCd	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,3811	—	[2]
$NdCd_2$	$CeCd_2$	$hP3$, $P\bar{3}m1$	0,5009	0,3469	[3, 4]
$NdCd_3$	Fe_3Al	—, $Fm3m$	0,7182	—	[4]
$NdCd_4$	$Sm_{11}Cd_{45}$	$cF448$, $F\bar{4}3m$	2,1783	—	[4]
Nd_2Cd_9	$Pd_{13}Zn_{58}$	—, $P6_3/mmc$	1,561	1,544	[4]
$NdCd_6$	$Be_{17}Ru_3$ ($CeCd_6$)	$cI160$, $Im\bar{3}$	1,5625	—	[5]
$NdCd_{11}$	$BaHg_{11}$	$cP36$, $Pm\bar{3}m$	0,9294	—	[Э]

Литература

1. Johnson J., Anderson K.E., Blomquist A. // Trans. ASM. 1966. V. 59. N 2. P. 352—355.
2. Chao C.C., Duwez P. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 7. P. 2631—2632.
3. Iandelli A., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1968. V. 15. N 3. P. 273—284.
4. Bruzzone G., Fornasini M.L., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1973. V. 30. N 3. P. 361—375.
5. Johnson J., Schlablaske R., Tani B., Anderson K.E. // Trans. AIME. 1964. V. 230. N 6. P. 1485—1487.

В.П. Полякова

Cd—Ni. КАДМИЙ—НИКЕЛЬ

Данные по диаграмме состояния Cd—Ni обобщены в работах [X, Ш]. На рис. 500 представлена диаграмма состояния, приведенная в работе [1], которая построена на основании обобщения литературных данных по фазовым равновесиям и их оптимизации с использованием модели идеальных растворов.

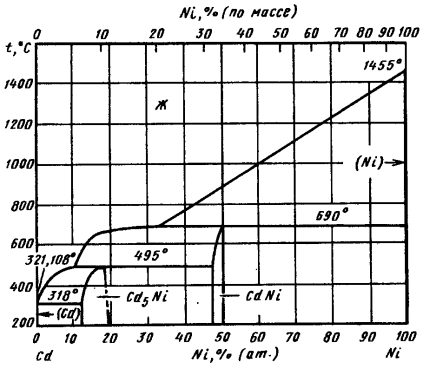


Рис. 500. Cd—Ni

В системе существуют два соединения Cd_5Ni и CdNi, образующиеся по перитектическим реакциям при температурах 495 и 690 °C, соответственно. При температуре 318 °C протекает эвтектическая реакция Ж ⇌ Cd + Cd_5Ni. Взаимная растворимость Cd и Ni незначительна.

Соединение Cd_5Ni имеет структуру типа Cu_9Al_4 с параметром решетки a = 0,9773 нм (пространственная группа $P\bar{4}3m$), соединение CdNi — структуру типа Fe_3W_3C с параметром a = 1,387 нм (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) [1].

Литература

1. Shunk F.A., Nash P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. V. 8. N 2. P. 122—124, 183—184.

Г.К. Алексеенко

Cd—O. КАДМИЙ—КИСЛОРОД

В первых публикациях о взаимодействии кадмия с кислородом сообщается об образовании двух оксидов CdO и CdO_2 [X, Э]. На рис. 501 представлена схематическая диаграмма состояния по данным работы [1], построенная на основе обобщения литературных данных по фазовым равновесиям в системе Cd—O в интервале концентраций 0—70 % (ат.) O, характер образования оксидов CdO и CdO_2 не установлен. Растворимость кислорода в кадмии в жидком и твердом состоянии незначительна.

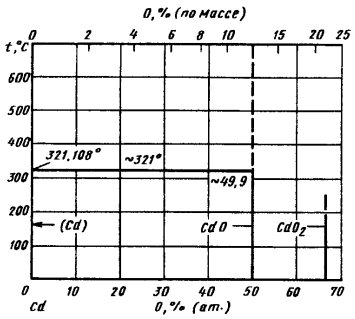


Рис. 501. Cd—O

Соединение CdO имеет решетку типа NaCl (символ Пирсона, *cP*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром a = 0,46951 нм, а соединение CdO_2 — кубическую структуру типа пирита FeS_2 (символ Пирсона *cP*12, пр. гр. *Pa*3) с параметром a = 0,5311 нм [1].

Литература

1. Wriedt H.A. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 2. P. 140—147, 185—186.

Г.К. Алексеенко

Cd—P. КАДМИЙ—ФОСФОР

Диаграмма состояния Cd—P не построена. В работе [X] сообщается о существовании двух фосфидов: Cd_3P_2 и CdP_2. Фосфид Cd_3P_2 имеет тетрагональную решетку типа Zn_3P_2 с параметрами a = = 0,876 нм и c = 1,230 нм, фосфид CdP_2 — тетрагональную решетку с параметрами a = 0,529 нм, c = 1,974 нм.

Г.К. Алексеенко

Cd—Pb. КАДМИЙ—СВИНЕЦ

Данные по диаграмме состояния Cd—Pb обобщены в работах [X, Э, Ш, 1, 2]. На рис. 502 представлена диаграмма состояния по данным работы [X]. Диаграмма эвтектического типа, эвтектика кристаллизуется при температуре 248 °C и содержании 72 % (ат.) Pb. В работах [3, 4] установлено, что эвтектическая температура повышается до 428 °C при увеличении давления до 4 ГПа.

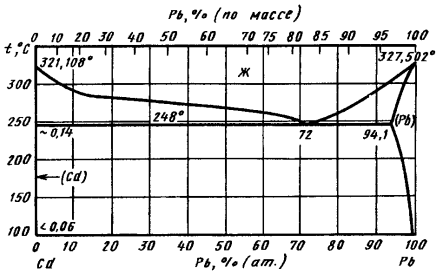


Рис. 502. Cd—Pb

Растворимость Pb в Cd не превышает 0,14 % (ат.), а растворимость Cd в Pb составляет 0,5; 1,5 и 2,5 % (ат.) при температурах 50; 130 и 200 °C, соответственно [Э].

Литература

1. Залкин В.М. // Журнал физической химии. 1972. Т. 46. № 1. С. 8—10.
2. Bale C.W., Pelton A.D. // Metall. Trans. 1983. V. 14. N 1—4. P. 77—83.
3. Pacey R.A., Metcalfe B., Clark J.B. // South Afr. J. Phys. 1979. V. 2. N 4. P. 125—128.
4. Clark J.B., Richter P.W. // High Pressure Science and Technology: Proc. 7-th Int. AIRAPT Conf., Le Creusot. 1979, Oxford: Pergamon Press, 1980. V. 1. P. 363—371.

Г.К. Алексеенко

Cd—Pd. КАДМИЙ—ПАЛЛАДИЙ

Диаграмма состояния Cd—Pd (рис. 503) построена по результатам термического, рентгеновского, микроскопического анализов, а также измерения магнитной восприимчивости [X]. В системе обнаружено шесть промежуточных фаз: α_1', α'', β, γ', γ_1 и γ.

Растворимость Cd в твердом Pd составляет около 27 % (ат.). Растворимость Pd в твердом Cd незначительна. Кадмий образует с фазой γ эвтектику при температуре 320,4 °C и содержании 0,3 % (по массе) Pd.

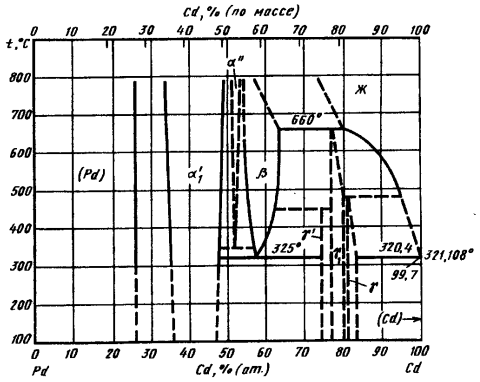


Рис. 503. Cd—Pd

Кристаллическая структура соединений, полученных закалкой от 800 °С, в области концентраций 40—70 % (ат.) Cd изучена в работе [1]. Параметры решетки β и α_1' фаз зависят от состава в пределах их областей гомогенности. В работе [1] полагают, что фаза α″ является метастабильной. Со стороны Cd установлено существование трех фаз Юм-Розери (γ, γ_1, γ′) с ОЦК структурой [X]. Фаза γ существует в интервале концентраций приблизительно 80,7—83,3 % (ат.) Cd, а фаза γ_1 (вероятно, с более низкой симметрией) — в интервале концентраций 77—80 % (ат.) Cd. Фаза γ′ представляет собой еще одну модификацию, образующуюся при содержании приблизительно 75 % (ат.) Cd. Границы областей существования этих фаз установлены путем измерения магнитной восприимчивости [X]. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 333.

Таблица 333. Кристаллическая структура соединений системы Cd—Pd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	c	
β*	—	—	0,32308	—	При концентрации 56,8 % (ат.) Cd [1]
	—	—	0,32520	—	При концентрации 59,2 % (ат.) Cd [1]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	c	
α_1'	CuAu	tP4,	0,42349	0,35840	При концентрации 35,2 % (ат.) Cd [1]
		P4/mmm	0,42847	0,36390	При концентрации 52,0 % (ат.) Cd [1]
γ_1*	—	—	0,993	—	При концентрации 78,0 % (ат.) Cd [X]
γ	Cu_5Zn_8	cI52, $I\bar{4}3m$	0,996	—	При концентрации 82,5 % (ат.) Cd [X]

*Кубическая сингония.

Литература

1. Neuman J.P., Micula A., Chang Y.A. // Metall. Trans. 1982. V. A 13. N 7. P. 1123—1126.

Г.К. Алексеенко, Л.Е. Шелимова

Cd—Po. КАДМИЙ—ПОЛОНИЙ

Диаграмма состояния системы Cd—Po не построена. В работе [Э] сообщено об образовании соединения CdPo с ГЦК структурой типа ZnS с параметром решетки $a = 0{,}6665$ (4) нм.

Растворимость Po в Cd в твердом состоянии составляет $2{,}3\times10^{-11}$ % (по массе [X].

Г.К. Алексеенко

Cd—Pr. КАДМИЙ—ПРАЗЕОДИМ

Фазовые равновесия в системе Cd—Pr изучены в работе [1] в области концентрации 0—7 % (ат.) Pr. На рис. 504 представлена диаграмма состояния согласно работе [M], построенная на основании данных работы [1] и результатов структурных исследований [2].

Сплавы готовили путем нагрева смеси компонентов до температуры, превышающей температуру плавления Cd, и выдерживали до полного растворения Pr при температуре 350—534 °С.

В системе установлено существование восьми соединений, состав и кристаллическая структура которых приведены в табл. 334 по данным работ [2, M]. Все соединения образуются по перитектическим реакциям. Данные термического анализа имеются только для температуры образования соединения $Cd_{11}Pr$, согласно этим данным реакция Ж + $Cd_{17}Pr_3$ ⇌ $Cd_{11}Pr$ протекает при температуре 570 °С

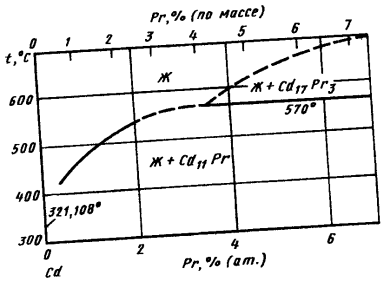


Рис. 504. Cd—Pr

[1]. Энтальпия реакции образования соединения $Cd_{11}Pr$ составляет 288,7 кДж/моль (635—825 °С) [1].

Растворимость Pr в жидком Cd составляет 3,5 % (ат.) при температуре перитектической реакции. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 334.

Таблица 334. Кристаллическая структура соединений системы Cd—Pr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
CdPr	CsCl	cP2, $Pm\bar{3}m$	0,3830	—	[2]
Cd_2Pr	Cd_2Ce	hP3, $P\bar{3}m1$	0,5043	0,3445	[2]
Cd_3Pr	BiF_3 $BiLi_3$	cF16, $Fm\bar{3}m$	0,7182	—	[2]
$Cd_{45}Pr_{11}$	$Cd_{45}Sm_{11}$	cF448, $F\bar{4}3m$	2,1842	—	[2]
$Cd_{58}Pr_{13}$	$Zn_{58}Gd_{13}$ $Zn_{58}Pu_{13}$	hP142, $P6_3mc$	1,571	1,552	[2]
Cd_6Pr	Cd_6V	cI184, $Im\bar{3}$	—	—	[M]
$Cd_{17}Pr_3$	$Be_{17}Ru_3$	cI160, $Im\bar{3}$	1,5780	—	[2]
$Cd_{11}Pr$	$Hg_{11}Ba$	cP36, $Pm\bar{3}m$	0,9306	—	[2]

Литература

1. Johnson I., Anderson K.E., Bloumquist R.A. // Trans. ASM. 1966. V. 59. N 2. P. 352—355.
2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Cd—Pt. КАДМИЙ—ПЛАТИНА

Диаграмма состояния Cd—Pt представлена на рис. 505 по данным работы [X]. Со стороны Cd установлено существование трех фаз Юм-Розери (γ, γ_1, γ_2), образующихся по перитектическим реакциям при температурах 670, 710 и 730 °С, соответственно. Области гомогенности этих фаз лежат в пределах: 82,5—85,5; 75,5—77,0 и 72,0—74,0 % (ат.) Cd, соответственно. Соединение $PtCd_2$ образуется по перитектической реакции при температуре 770 °С. Со стороны Pt

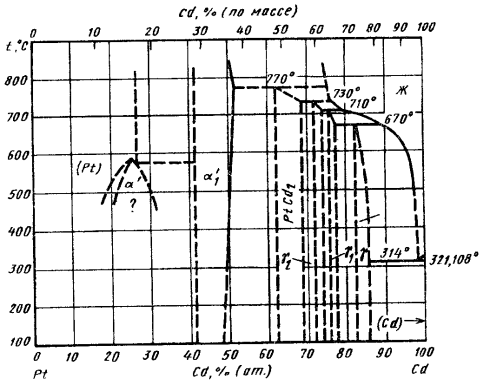


Рис. 505. Cd—Pt

существуют твердый раствор на основе Pt и фазы α', α'_1, области гомогенности которых определены рентгенографически, а также измерением магнитной восприимчивости. Превращение (Pt) ⇄ α' в области концентраций 20—25 % (ат.) Cd происходит между 600 и 550 °С.

В работе [1] проведены термодинамические расчеты фазовых равновесий в системе Cd—Pt в интервале температур 526—1016 °С с

использованием экспериментально определенных значений парциального давления паров кадмия.

Кристаллическая структура некоторых фаз, образующихся в системе Cd—Pt, представлена в табл. 335 [X].

Таблица 335. Кристаллическая структура соединений системы Cd—Pt

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*c*	
γ*	—	—	0,989(7)	—	При концентрации 83,9 % (ат.) Cd
$PtCd_2$	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	—	—	—
α_1'	CuAu	*tP*4, *P*4/*mmm*	0,417(4)	0,381(5)	При концентрации 48,5 % (ат.) Cd

*Кубическая сингония.

Литература

1. Kuo Shin-Hsin, Chang Y.A., Ipser H. // Z. Metallkunde. 1979. Bd. 70. N 1. S. 26—32.

Г.К. Алексеенко

Cd—Pu. КАДМИЙ—ПЛУТОНИЙ

Диаграмма состояния Cd—Pu построена по результатам термического, микроскопического и рентгеноспектрального анализов и приведена на рис. 506 по данным работ [Ш, 1]. Сплавы готовили из Cd чистотой 99,99 % (по массе) и Pu с содержанием примесей, % (по массе): 0,0215 C; 0,0075 Si; 0,006 Tc; 0,004 Ni и 0,0025 Ac.

В системе существуют четыре соединения: $PuCd_{11}$, $PuCd_6$, $PuCd_4$ и $PuCd_2$. Первые три соединения образуются по перитектическим реакциям при температурах 410, 730, 800 °C, соответственно. Соединение $PuCd_2$ плавится конгруэнтно при 945 °C. При температуре 910 °C и содержании 40 % (ат.) Pu в системе имеет место монотектическая реакция. Установлено существование двухфазных областей $PuCd_2$ с полиморфными модификациями Pu (ε, δ, γ, β и α), которые расположены при температуре ниже 650, 500, 320, 220 и 120 °C, соответственно.

Растворимость Pu в жидком Cd может быть представлена уравнениями:

$$\lg x = 6{,}223 - 4282/T$$

в интервале температур 355—399 °C

$$\text{и } \lg x = 5{,}148 - 5277/T + 1{,}156 \cdot 10^6/T^2$$

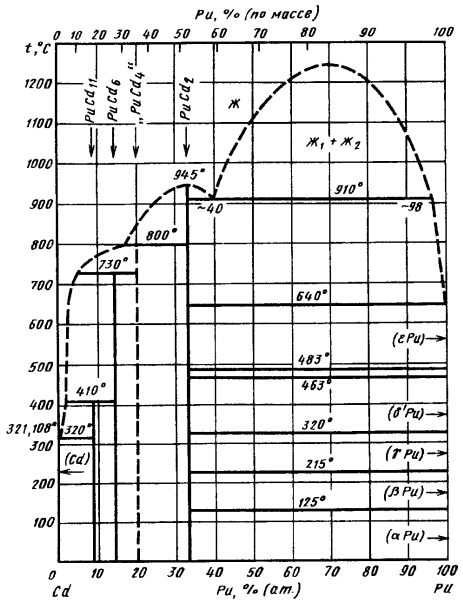


Рис. 506. Cd—Pu

в интервале температур 399—632 °C [2], где x — Pu, % (ат.); T — температура, K.

Соединение $PuCd_{11}$ имеет структуру типа $BaHg_{11}$ (символ Пирсона *cP*36, пр. гр. $Pm\bar{3}m$) с параметром решетки a = 0,9282 нм, соединение $PuCd_6$ — кубическую структуру типа $GeCd_6$ с параметром решетки a = 1,559 нм [2].

Литература

1. Etter D.E., Martin L.B., Roesch D.L. et al. // Trans. AIME. 1965. V. 233. N 11. P. 2011—2013.
2. Johnson J., Chasanov M.G., Yonco R.M. // Trans. AIME. 1965. V. 233. N 7. P. 1408—1414.

Г.К. Алексеенко

Cd—Rb. КАДМИЙ—РУБИДИЙ

Диаграмма состояния Cd—Rb представлена на рис. 507 по данным работы [1]. В системе существует широкая область расслаивания, температура монотектической реакции соответствует примерно 500 °С. В системе установлено существование соединения $Cd_{13}Rb$ со структурой типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона $cF112$, пр. гр. $Fm\bar{3}c$). Параметр решетки для сплава с содержанием 7,57 % (ат.) Rb a = = 1,391 нм [1].

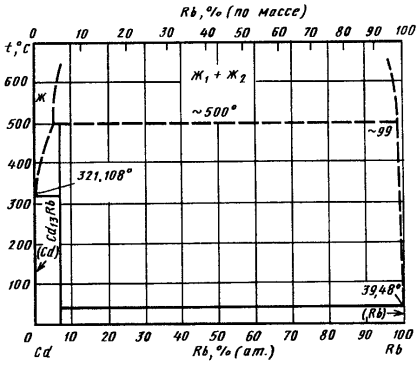


Рис. 507. Cd—Rb

Литература

1. Zintle E., Haucke W. // Z. Electrochemie. 1938. Bd. 44. N 1. S. 104—111.

Л.Л. Зусман

Cd—Rh. КАДМИЙ—РОДИЙ

Диаграмма состояния Cd—Rh не построена. В системе предполагается образование соединения Rh_5Cd_{21} [80,77 % (ат.) Cd] со структурой типа γ латуни (пространственная группа $I\bar{4}3m$) [X].

Растворимость Rh в Cd составляет примерно 0,1 % (по массе) при температуре 250 °С [1].

Литература

1. Александров Б.Н., Дукин В.В. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1972. Т. 63 № 2(8). С. 648—659.

С.П. Алисова

Cd—Ru. КАДМИЙ—РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния Cd—Ru не построена. По результатам прогнозирования химических соединений с использованием ЭВМ сделан вывод о возможности существования соединений Cd_2Ru и $CdRu_2$ со структурами типа фаз Лавеса, а также соединений Cd_3Ru, CdRu и $CdRu_3$, тип структуры которых не определен [1].

Литература

1. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1979. Т. 4. 576 с.

В.П. Полякова

Cd—S. КАДМИЙ—СЕРА

Диаграмма состояния Cd—S приведена на рис. 508 по данным работы [1]. Соединение CdS плавится конгруэнтно при 1475±15 °С. Растворимость S в Cd при температуре до 850—900 °С незначительна, а при температурах 950 и 1100 °С составляет 1,34 и 4,58 % (ат.), соответственно.

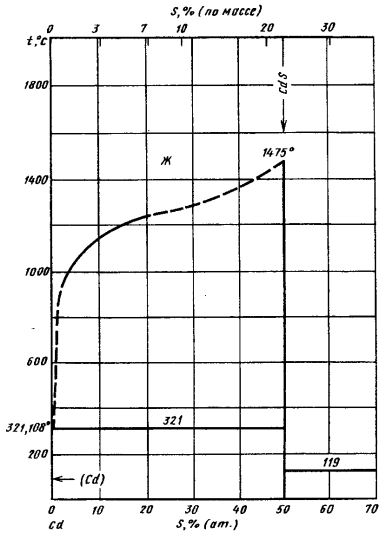


Рис. 508. Cd—S

В зависимости от способа получения сульфид кадмия при нормальном давлении имеет структуру типа вюртцита (символ Пирсона $hP4$, пр. гр. $P6_3mc$) с параметрами решетки a = 0,41368(3) нм, c = = 0,67163(2) нм или сфалерита (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $F\bar{4}3m$) с параметром a = 0,583 нм [Ш].

При высоких давлениях существует модификация со структурой типа NaCl (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), параметр решетки a составляет 0,527(1) нм при давлении 8,8 ГПа, 0,530 нм при давлении 1,95 ГПа и 0,532 нм при давлении 3,3 ГПа [Ш]. Других структурных изменений в CdS не наблюдается вплоть до давлений 20 ГПа.

Известна гексагональная политипная форма CdS (24 H) с параметрами решетки a = 0,412(2) нм и c = 8,08(7) нм [Ш].

При давлении 6,5 ГПа синтезировано соединение CdS_2 со структурой пирита (символ Пирсона $hP4$, пр. гр. $P6_3mc$) с параметром решетки a = 0,63032 нм [2].

Литература

1. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1979. Т. 4. 576 с.
2. Bither T.A., Bouchard R.J., Cloud W.H. et al. // Inorg. Chem. 1968. V. 7. N 12. P. 2208—2220.

Г.К. Алексеенко

Cd—Sb. КАДМИЙ—СУРЬМА

Данные по фазовым равновесиям в системе Cd—Sb обобщены в работах [X, Э, Ш]. На рис. 509 представлена диаграмма состояния по данным работы [1]. Сплавы были получены сплавлением в вакуумированных кварцевых ампулах Cd и Sb чистотой 99,99 и 99,999 % (по массе), соответственно. Исследование проводилось методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов. На равновесной диаграмме существует одно соединение CdSb, плавящееся конгруэнтно при 456 °С и образующее эвтектики с (Cd) и (Sb) при температурах 290 °С и 445 °С, соответственно. Область гомогенности CdSb лежит в пределах 49,95—50,25 % (ат.) Sb; 49,83—50,30 % (ат.) Sb и 49,95—50,42 % (ат.) Sb при температурах 150, 250 и 350 °С, соответственно [2, 3].

В работе [4] построена P—T-диаграмма для CdSb стехиометрического состава. С повышением давления температура конгруэнтного плавления CdSb понижается.

По результатам исследования закаленных сплавов построена метастабильная диаграмма состояния, которая также представлена на рис. 509 штриховой линией [1]. В метастабильном состоянии обнаружены еще два соединения — Cd_3Sb_2 и Cd_4Sb_3. На диаграмме линия

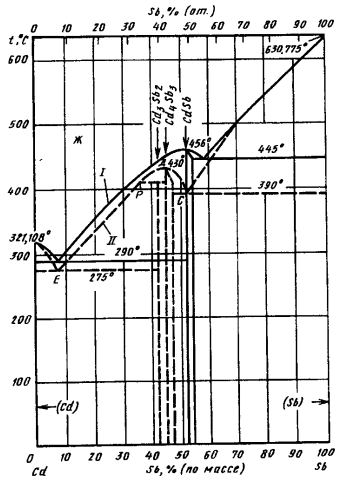


Рис. 509. Cd—Sb:
I — стабильная диаграмма; *II* — метастабильная диаграмма

EP отвечает температурам кристаллизации соединения Cd_3Sb_2, которое при температуре 410 °С претерпевает перитектическое превращение. Ветвь *РДС* соответствует температурам кристаллизации второго метастабильного соединения Cd_4Sb_3.

Кристаллическая структура перечисленных соединений приведена в табл. 336.

Таблица 336. **Кристаллическая структура соединений системы Cd—Sb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
CdSb	CdSb	$oP16$, $Pbca$	0,648(1)	0,826(1)	0,856(1)	[5]
Cd_3Sb_2*	—	—	0,721	1,354	0,617	[X]
Cd_4Sb_3**	—	—	0,81	—	1,30	[6]

*Моноклинная сингония, β = 100,23°.
**Тетрагональная сингония.

Литература

1. Угай Я.А., Маршакова Т.А., Алейникова К.Б., Демина Н.П. Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. № 8. С. 1360—1369.
2. Mayer H.W., Mikhail I., Schubert K. // J. Less-Common Met. 1978. V. 59. N 1. P. 43—52.
3. Махова М.К., Белоцкий Д.И., Коцюмаха М.П. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 2. С. 204—206.
4. Aptekar I.L., Belash I.T., Polyatvskii E.G. // High Temp.—High Pressures. 1977. V. 9. N 6. P. 641—644.
5. Келоглы Ю.П., Федорко А.С. // Журнал структурной химии. 1964. Т. 5. № 2. С. 236—241.
6. Угай Я.А., Долгова Ю.Я., Зюбина Т.А. // Доклады АН СССР. 1961. Т. 138. № 4. С. 856—858.

Г.К. Алексеенко, Л.Е. Шелимова

Cd—Sc. КАДМИЙ—СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Cd—Sc не построена. По данным работы [Ш] определена растворимость Cd в жидком Sc и обнаружено существование двух интерметаллических соединений Cd_3Sc и CdSc. Систему исследовали методами термического, колориметрического, микроскопического и рентгеноструктурного анализов. Для получения сплавов использовали Cd и Sc чистотой 99,95 и 99,9 % (по массе), соответственно.

Растворимость Sc в жидком Cd по данным колориметрического анализа увеличивается от 1,05 до 7,05 % (ат.) Sc при повышении температуры от 348,8 до 606,4 °С. Данные о растворимости, подтвержденные металлографическими исследованиями, свидетельствуют о наличии перитектической реакции при температуре 422 °С. Площадки на термограммах, полученных при нагреве, соответствовали температуре 414 °С. Соединение Cd_3Sc получали экстрагированием из расплава, закаленного с температуры 500 °С. Кристаллическая структура соединений Cd_3Sc и CdSc приведена в табл. 337 [Ш].

Таблица 337. Кубическая структура соединений системы Cd—Sc

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Cd_3Sc	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,6324—0,6330	—	0,4853
CdSc	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3513(2)	—	—

Н.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Cd—Se. КАДМИЙ—СЕЛЕН

Диаграмма состояния Cd—Se представлена на рис. 510 по данным работы [1]. В системе существует одно соединение CdSe, плавящееся конгруэнтно при 1239 °С. Соединение образует вырожденные эвтектики с Cd и Se при температурах 317 и 213 °С, соответственно. В интервале концентраций 73—99 % (ат.) Se имеет место расслаивание в жидком состоянии. Температура монотектической реакции составляет 991 °С.

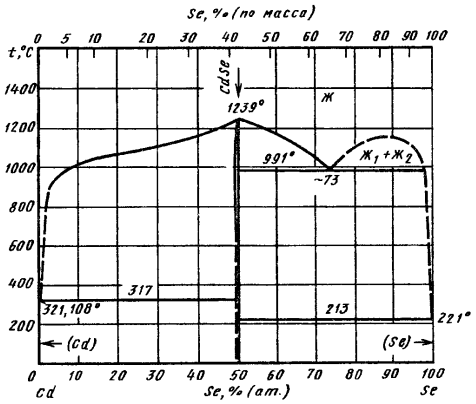


Рис. 510. Cd—Se

Соединение CdSe растворяет 0,010—0,015 % (ат.) Cd при температуре 317 °С и менее 0,002 % (ат.) Se при температуре 213 °С [1].

В зависимости от способа получения CdSe может существовать в двух модификациях — типа вюртцита или сфалерита. Первая модификация образуется при прямом синтезе из элементов, параметры решетки a = 0,4300 нм, c = 0,7010 нм (пр. гр. $P6_3mc$). Вторая модификация (пр. гр. $F\bar{4}3m$) получается осаждением из водных растворов и имеет параметр решетки a = 0,6084 нм [1].

Существует гексагональная 24-слойная политипная форма CdSe (24 H) с параметрами a = 0,4291(1) нм, c = 8,43(5) нм [2].

В условиях высокого давления получена модификация CdSe со структурой типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром решетки a = 0,554 нм (3,0 ГПа) [Ш].

В работе [V-C] сообщается об образовании соединения $CdSe_2$, полученном при давлении 6,5 ГПа, со структурой типа FeS_2 (пирита) (символ Пирсона *hP*4, пр. гр. *Pa*3) с параметром решетки a = = 0,6615 нм.

Литература

1. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1979. Т. 4. 576 с.
2. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая и др. М.: Наука, 1975. 220 с.

Г.К. Алексеенко

Cd—Si. КАДМИЙ—КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния Cd—Si (рис. 511) построена по данным работы [M]. Предположительно в системе при температуре 320 °C протекает нонвариантная реакция перитектического или эвтектического типа.

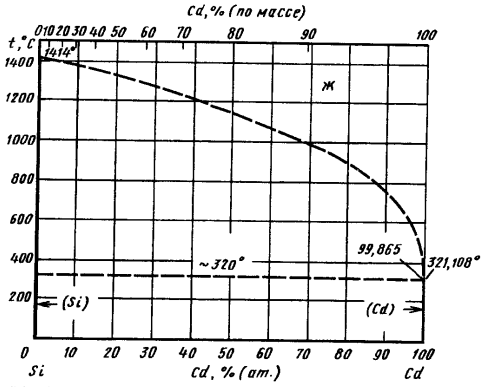


Рис. 511. Cd—Si

Методом меченых атомов установлено, что растворимость Cd в Si в твердом состоянии при температуре 1200 °C составляет $2 \cdot 10^{-6}$—$6 \cdot 10^{-5}$ % (ат.) [Э].

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Cd—Sm. КАДМИЙ—САМАРИЙ

Фазовые равновесия в системе Cd—Sm исследовали в работе [1] в интервале концентраций 0—7 % (ат.) Sm и в работе [2] в интервале концентраций 0—50 % (ат.) Sm. Результаты этих исследований представлены на рис. 512. Сплавы готовили спеканием порошкообразных металлов Cd и Sm чистотой 99,999 % и 99,0 % (по массе), соответственно, в молибденовых контейнерах в атмосфере аргона и исследовали методами ДТА, микроскопического и рентгеноструктурного анализов.

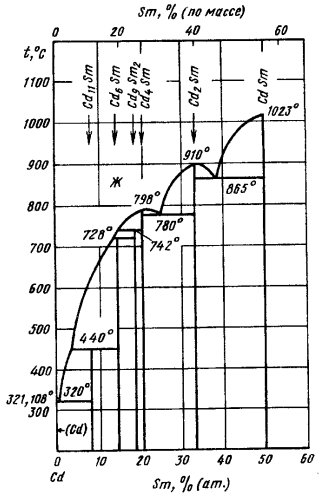


Рис. 512. Cd—Sm

В системе обнаружено шесть интерметаллических соединений. Соединения CdSm, Cd_2Sm и CdSm плавятся конгруэнтно при 1023, 910 и 798 °C, соответственно. Соединения Cd_9Sm_2, Cd_6Sm и $Cd_{11}Sm$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 742, 728 и 440 °C, соответственно. При содержании 38 % (ат.) Sm и температуре 865 °C, а также при содержании 24,5 % (ат.) Sm и температуре 780 °C в системе кристаллизуются две эвтектики.

Кристаллическая структура соединений дана в табл. 338.

Таблица 338. Кристаллическая структура соединений системы Cd—Sm [3]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
CdSm	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3782	—
Cd_2Sm	Cd_2Ce	*hP*3, $P\bar{3}m1$	0,4977	0,3455
Cd_4Sm	Cu_5Zn_8	*cI*52, $I\bar{4}3m$	2,1693	—
Cd_9Sm_2	Zn_9Pu_2	—, $P6_3/mmc$	1,1551	1,536
Cd_6Sm	Cd_6Y	*cI*184, $Im\bar{3}$	1,5572	—
$Cd_{11}Sm$	$Hg_{11}Ba$	*cP*36, $Pm\bar{3}m$	0,9288	—

Литература

1. Johnson J., Anderson K.E., Bloumquist R.A. // Trans. ASM. 1966. V. 59. N 2. P. 352—355.
2. Bruzzone G., Fornasini M.L. // J. Less-Common Met. 1974. V. 37. N 2. P. 289—292.
3. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Cd—Sn. КАДМИЙ—ОЛОВО

Обзор данных по фазовым равновесиям в системе Cd—Sn сделан в работах [X, Э, Ш]. Диаграмма состояния на рис. 513 приведена по данным работы [X]. В системе существует одно соединение (фаза β), которое образуется по перитектической реакции при температуре 223 °C. При температуре 177 °C в системе протекает эвтектическая реакция Ж ⇌ (Cd) + β. При температуре 133 °C фаза β претерпевает эвтектоидный распад на (Cd) и (Sn). Часть диаграммы состояния со стороны Sn подтверждена результатами работы [1].

Данные по растворимости Sn в твердом Cd приведены в работах [2, Ш]. Согласно работе [2] растворимость Sn в Cd составляет: 4,74; 2,64; 1,06; 0,3—0,4 % (ат.) Sn при температурах 176, 133, 100 и 20 °C, соответственно. Растворимость Cd в Sn при температуре 223 °C составляет 0,75 % (по массе) [Ш].

В работе [3] построены изобарические сечения *p—T—x*-диаграммы состояния системы Cd—Sn при давлениях: 0,1 МПа, 1,2; 3 и 4 ГПа и

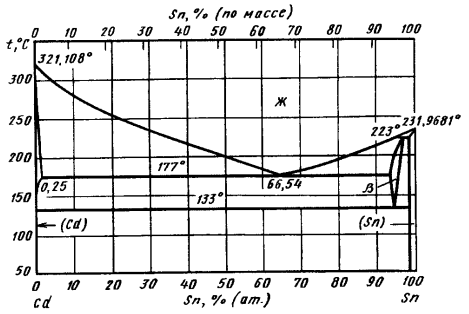


Рис. 513. Cd—Sn

показано, что с повышением давления эвтектическая температура повышается.

Фаза β имеет гексагональную решетку с параметрами *a* = = 0,32328 нм и *c* = 0,30023 нм при содержании 4,89 % (ат.) Cd и температуре 176 °C [X].

Литература

1. Nisikava S. // Seisan Kenkyu. Monthly J. Inst. Inlustr. Sci. Univ. Tokyo. 1968. V. 20. N 10. P. 524—525, 528.
2. Глазов В.М., Корольков Г.А., Чистяков Ю.Д. // Изв. АН СССР. ОТН. 1955. № 12. С. 131—135.
3. Clark J.B., Richter P.W. // High Pressure Science and Technology: Proc. 7th Int. AIRAPT Conf. Le Creusot. 1979. Oxford: Pergamon Press, 1980. V. 1. P. 363—371.

Г.К. Алексеенко

Cd—Sr. КАДМИЙ—СТРОНЦИЙ

Фазовые равновесия в системе Cd—Sr исследованы методами термического, микроскопического и рентгеноструктурного анализов, а также измерением магнитных свойств сплавов в работах [X, 1—4]. Диаграмма состояния Cd—Sr представлена на рис. 514 в основном по данным работы [2], в которой сплавы были получены в дуговой печи из Cd и Sr чистотой 99,97 % и 99,5 % (по массе), соответственно.

В системе образуются шесть соединений, из которых два — Cd_2Sr и $Cd_{58}Sr_{13}$ плавятся конгруэнтно при 730 и 629 °C, соответственно, а остальные — $Cd_{11}Sr$, Cd_6Sr, CdSr и $CdSr_2$ образуются по перитектическим реакциям (табл. 339). Области гомогенности у всех перечисленных соединений практически отсутствуют. Температуры трех эвтектических реакций, протекающих в системе, даны в табл. 339.

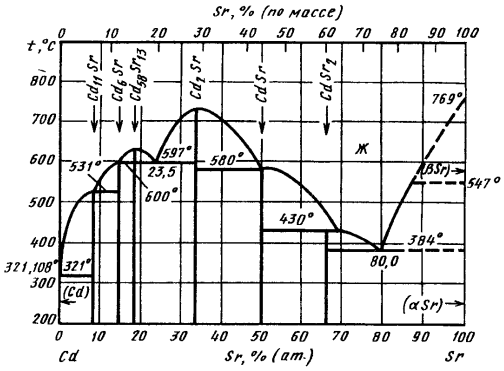


Рис. 514. Cd—Sr

Кристаллическая структура соединений, образующихся в системе Cd—Sr, представлена в табл. 340.

Таблица 339. Нонвариантные реакции в системе Cd—Sr [2]

Реакция	Содержание Sr в фазах, % (ат.)	Температура, °C
Ж ⇌ (Cd) + $Cd_{11}Sr$	≈ 0; ≈ 0; 8,3	321
Ж + Cd_6Sr ⇌ $Cd_{11}Sr$	≈ 8,3; 14,3; 8,3	531
Ж + $Cd_{58}Sr_{13}$ ⇌ Cd_6Sr	≈ 14,3; 18,3; 14,3	600
Ж ⇌ $Cd_{58}Sr_{13}$ + Cd_2Sr	23,5; 18,3; 33,3	597
Ж + Cd_2Sr ⇌ CdSr	≈ 50; 33,3; 50	580
Ж + CdSr ⇌ $CdSr_2$	70; 50; 66,7	430
Ж ⇌ $CdSr_2$ + (Sr)	80; 66,7; 100	384

Таблица 340. Кристаллическая структура соединений системы Cd—Sr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$Cd_{11}Sr$	$BaCd_{11}$	*tI*48, $I4_1/amd$	1,198 1,202	— —	0,767 0,769	[2] [X]
Cd_6Sr	Cd_6Y	*cI*184, $Im\bar{3}$	1,604	—	—	[2]
Cd_2Sr	Cu_2Ce	*oI*12, *Imma*	0,5046	0,8008	0,8451	[2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$Cd_{58}Sr_{13}$	$Zn_{58}Pu_{13}$	*hP*142, $P6_3/mmc$	1,6068	—	1,5910	[X] [4]
CdSr	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	0,4025 0,4011	— —	— —	[2] [X, 1, 2]
Cd_3Sr_5	B_3Cr_5	*tI*32, *I*4/*mcm*	—	—	—	[3]

Литература

1. Laube E., Nowotny H. // Monatsh. Chem. 1963. Bd. 94. S. 851—856.
2. Köster W., Meixner J. // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 10. S. 695—703.
3. Bruzzone G. // Gazz. Chim. ital. 1972. V. 102. P. 234—240.
4. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.

Л.Е. Шелимова

Cd—Tb. КАДМИЙ—ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Cd—Tb не построена. Согласно работе [Э] растворимость Tb в жидком Cd в интервале температур 321—535 °C описывается уравнением

$$\lg x = 3{,}296 - 2425/t,$$

где x — Tb, % (ат.); t — температура, °C.

В равновесии с жидким Cd находится соединение Cd_6Tb, имеющее узкую область гомогенности [Ш].

В системе Cd—Tb существует шесть соединений, кристаллическая структура которых приведена в табл. 341.

Таблица 341. Кристаллическая структура соединений системы Cd—Tb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
CdTb	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3720	—	—	[1]
Cd_2Tb	Cd_2Ce или Анти CdI_2	*hP*3, $P\bar{3}m1$	0,4905	—	0,3450	[1] [M]
βCd_3Tb	Mg_3Cd или Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,6595	—	0,5923	[1] [M]
αCd_3Tb	Cd_3Fr	—, *Cmcm*	0,6963	1,097	0,4851	[1]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$Cd_{17}Tb_3$	$Be_{17}Ru_3$	*cI*160, *Im*3	1,5494	—	—	[1]
Cd_6Tb	Cd_6V	*cI*184, $Im\bar{3}$	—	—	—	[M]

Литература

1. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Cd—Tc. КАДМИЙ—ТЕХНЕЦИЙ

Диаграмма состояния Cd—Tc не построена. Никакого взаимодействия между металлами не наблюдалось после выдержки Tc в жидком Cd при температуре 500 °C в течение четырех дней [Ш].

Г.К. Алексеенко

Cd—Te. КАДМИЙ—ТЕЛЛУР

Обзор данных по фазовым равновесиям в системе Cd—Te представлен в работах [X, Э, Ш]. На рис. 515 приведена диаграмма состояния системы Cd—Te, построенная в работе [1] на основании результатов термического анализа. Температура плавления соединения CdTe соответствует 1092 °C по данным работы [1] или 1098 °C по данным работы [Э]. Максимум на кривой ликвидус смещен в сторону избытка теллура относительно стехиометрического состава на $4 \cdot 10^{-4}$ % (ат.) [2]. Соединение CdTe имеет узкую область гомогенности: при 727 °C она простирается на $2 \cdot 10^{-4}$ % (ат.) как в сторону избытка Cd, так и в сторону избытка Te [2].

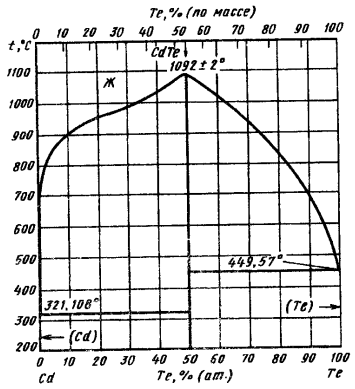


Рис. 515. Cd—Te

Вырожденные эвтектики со стороны Cd и Te имеют температуру плавления чистых металлов. Результаты термодинамических расчетов фазовых равновесий в системе Cd—Te [Э] находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Температура плавления CdTe понижается с увеличением давления [4]. Соединение CdTe может существовать в двух модификациях: в структуре типа вюртцита и сфалерита. Модификация со структурой типа сфалерита (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $F\bar{4}3m$) имеет параметр решетки a = 0,6482(2) нм или a = 0,6488(2) нм [Ш]. Параметры решетки модификации типа вюртцита (символ Пирсона *hP*4, пр. гр. $P6_3/mc$): a = 0,457 нм и c = 0,747 нм [2].

Согласно работе [Э] при осаждении из газовой фазы может образоваться 12-слойная гексагональная форма (12 H) с параметрами a = = 0,460(2) нм и c = 4,51 нм.

Литература

1. **Lorenz M.R.** // J. Phys. Chem. Solids. 1962. V. 23. N 7. P. 939—947.
2. **Полупроводниковые** халькогениды и сплавы на их основе / Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая и др. М.: Наука, 1975. 220 с.
3. **Sundman B., Argen J.** // Alloy Phase Diagrams, Symp. Boston. Nov. 1982. New-York: Elsevier Science Publishing Co. 1983. P. 115—127.
4. **Ротнер Ю.М., Суранов А.В., Ворона Ю.В.** // Влияние высоких давлений на вещество: Материалы 2-го Украинского республиканского семинара. Киев, 1978. С. 72—75.

Г.К. Алексеенко, Л.Е. Шелимова

Cd—Th. КАДМИЙ—ТОРИЙ

На рис. 516 представлена диаграмма состояния Cd—Th, построенная по данным работы [1] на основании результатов ДТА, рентгеновского и микроскопического анализов. Сплавы получали из Cd и Th чистотой 99,999 % и 99,8 % (по массе), соответственно, в высокочастотной печи в атмосфере аргона в заваренных молибденовых тиглях.

В системе образуются шесть соединений, из которых только $ThCd_2$ плавится конгруэнтно при 995 °C, а остальные пять соединений — ThCd, $ThCd_3$, Th_6Cd_{23}, $ThCd_5$ и $ThCd_{11}$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 930, 895, 780, 740 и 525 °C, соответственно. В работе [2] предполагается существование семи промежуточных фаз в области составов до 50 % (ат.) Th:

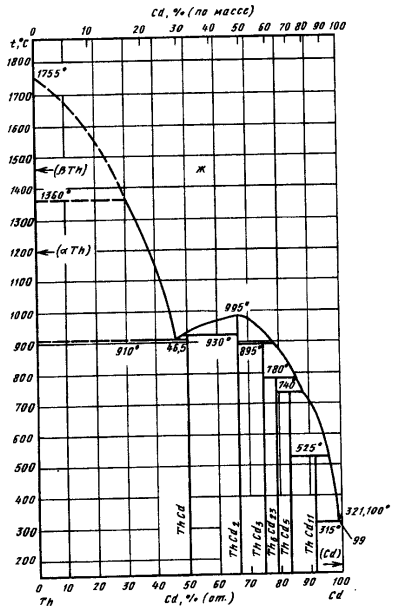


Рис. 516. Cd—Th

$ThCd_{11}$, $ThCd_5$, $ThCd_{3,5}$, $ThCd_3$, $ThCd_2$, $ThCd_{1,5}$ и ThCd, образующихся по перитектическим реакциям при температурах 568, 781, 827, 880, 907, 945 и 965 °C, соответственно.

Согласно работе [2] температурная зависимость растворимости Th в жидком Cd в интервале температур 326—569 °C описывается уравнением

$$\lg x = 7{,}349 - 5458/T,$$

а в интервале температур 661—748 °C

$$\lg x = 7{,}705 - 10142/T + 3{,}688 \cdot 10^6/T^2,$$

где x — Th, % (по массе); T — температура, K.

В системе протекают две реакции эвтектического типа: Ж ⇄ (αTh) + ThCd при температуре 910 °C и содержании 53,5 % (ат.) Th и Ж ⇄ $ThCd_{11}$ + (Cd) при температуре 315 °C и содержании 1 % (ат.) Th [1].

Кристаллическая структура соединений, образующихся в системе Cd—Th, представлена в табл. 342.

Таблица 342. **Кристаллическая структура соединений системы Cd—Th**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$ThCd_{11}$	$BaHg_{11}$	*cP*36, $Pm\bar{3}m$	0,9275 0,9274	— —	— —	[1] [3]
$ThCd_5$	$EuMg_5$	—, $P6_3/mmc$	0,9801 0,9812	— —	1,0113 1,0102	[1] [4]
Th_6Cd_{23}	Th_6Mn_{23}	*cF*116, $Fm\bar{3}m$	1,4142	—	—	[1]
$ThCd_3$	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,6778	—	0,4933	[1]
$ThCd_2$	AlB_2	*hP*3, $P6/mmm$	0,4988*	—	0,3537*	[1]
			0,5002**	—	0,3517**	[1]
			0,5011***	—	0,3501***	[1]
			0,5005	—	0,3514	[Э]
ThCd	ThCd	*oP*24, $Pma2$	1,173	0,993	0,606	[1]

*Со стороны избытка Cd.
**Стехиометрический состав.
***Со стороны избытка Th.

Литература

1. Palenzona O., Cirafici S. // J. Less-Common Met. 1981. V. 77. N 2. P. 215—220.
2. Bates J., Ader M., Meisenhelder J. et al. // J. Less-Common Met. 1981. V. 77. N 2. P. 205—213.
3. Bruzzone G., Fornasini M.L., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1973. V. 30. N 3. P. 361—375.
4. Fornasini M.L. // J. Less-Common Met. 1971. V. 25. N 3. P. 329—336.

Г.К. Алексеенко

Cd—Ti. КАДМИЙ—ТИТАН

Диаграмма состояния Cd—Ti построена в работе [1] на основании обобщения результатов ДТА, микроструктурного и рентгеновского анализов (рис. 517). В системе существуют два соединения с узкими областями гомогенности Ti_2Cd и TiCd, образующиеся по перитектическим реакциям при температуре между 800 и 900 °C (Ti_2Cd) и температуре 620 °C (TiCd). Со стороны Cd имеется вырожденная эвтектика.

Растворимость Cd в βTi достигает 30 % (ат.), а в αTi — 6,5 % (ат.). Кадмий снижает температуру полиморфного перехода в Ti до 785 °C [1]. По данным химического анализа растворимость Ti в жидком Cd изменяется от 0,0119 % (по массе) при температуре 339 °C до 0,064 % (по массе) при температуре 620 °C [Ш].

Данные по кристаллической структуре соединений Ti_2Cd и TiCd приведены в табл. 343 [Ш].

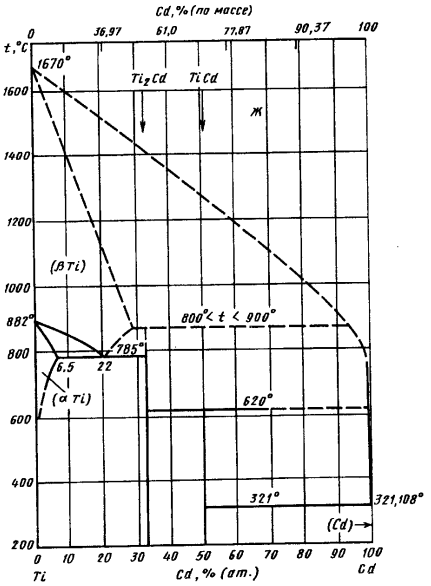


Рис. 517. Cd—Ti

Таблица 343. Кристаллическая структура соединений системы Cd—Ti

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
Ti_2Cd	$MoSi_2$	*t*16, *I*4/*mmm*	0,2815	1,342
TiCd	TiCu	*tP*4, *P*4/*nmm*	0,2904	0,8954

Литература

1. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1979. Т. 4. 576 с.

В.П. Полякова

Cd—Tl. КАДМИЙ—ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Cd—Tl представляет простую диаграмму эвтектического типа без образования промежуточных фаз [Х, Э, Ш]. На рис. 518 приведена диаграмма состояния, построенная в работе [1] на основании результатов ДТА. Эвтектическая реакция Ж ⇄ (Cd) + (βTl) протекает при температуре 201,6 °C и содержании 71 % (ат.) Tl по данным работы [1] или при температуре 203,5 °C и содержании 73 % (ат.) Tl согласно работе [Э]. Температура эвтек-

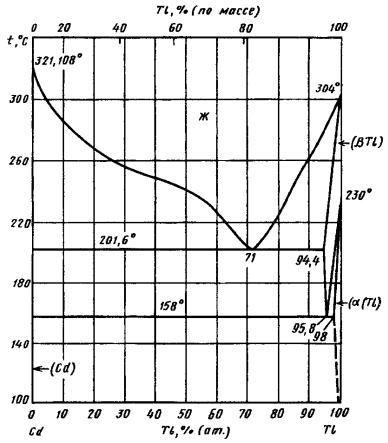


Рис. 518. Cd—Tl

тоидного распада (βTl) ⇄ (αTl) + (Cd) соответствует 158 °C по данным работы [1] или 165 °C по данным работы [Э]. Положение эвтектоидной точки отвечает 95,8 % (ат.) Tl согласно работе [1] и 97 % (ат.) Tl согласно работе [Э].

Максимальная растворимость Tl в Cd составляет менее 0,3 % (ат.) [1]. По данным работы [Ш] при температуре до 150 °C Tl практически нерастворим в Cd. Максимальная растворимость Cd в βTl равна 5,6 % (ат.), а в αTl — примерно 2 % (ат.) [1]. По данным измерения электросопротивления растворимость Cd в Tl составляет: 2,25; 1,75; 0,75 и 0,5 % (ат.) Cd при 150, 130, 90 и 50 °C, соответственно [Ш].

Влияние давления на фазовые равновесия в системе Cd—Tl изучено в работе [2]. При увеличении давления эвтектическая температура возрастает (до ≈343 °C при давлении 3,3 ГПа), а температура эвтектоидного распада изменяется с ростом давления по кривой с максимумом (168,7 °C при давлении 0,69 ГПа).

Литература

1. **Predel B.** // Z. Metallkunde. 1964. Bd. 55. N 9. S. 530—536.
2. **Clark J.B., Richter P.W.** // High Pressure Science and Technology: Proc. 7-th Int. AIRAPT Conf. Le Creusot. 1979. Oxford: Pergamon Press, 1980. V. 1. P. 363—371.

Г.К. Алексеенко

Cd—Tm. КАДМИЙ—ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Cd—Tm не построена. Согласно работе [M] в системе существует пять соединений: TmCd, $TmCd_2$, $TmCd_3$, $Tm_{11}Cd_{45}$ и $TmCd_6$. Предположительно существование эвтектики (Tm) + TmCd с температурой плавления, лежащей в интервале температур 1021—1103 °C. Наиболее богатое Cd соединение $TmCd_6$ существует в узком интервале концентраций [Ш].

Растворимость Tm в жидком Cd описывается уравнением

$$\lg[\mathrm{Tm},\ \%\ (\text{ат.})] = 3{,}488 - 2514/t,$$

где t — температура, °C [Э].

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 344.

Таблица 344. **Кристаллическая структура соединений системы Cd—Tm**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
TmCd	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3663	—	—	[1]
$TmCd_2$	$CeCd_2$	*hP*3, $P\bar{3}m1$	0,4880	—	0,3413	[2]
$TmCd_3$	$ErCd_3$	—, *Cmcm*	0,7103	1,0617	0,4795	[3]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$Tm_{11}Cd_{45}$	$Sm_{11}Cd_{45}$	*cF*448	2,1427	—	—	[3]
$TmCd_6$	$CeCd_6$	—, $Im\bar{3}$	1,5411	—	—	[4]
$TmCd_6$	$CeCd_6$ Ru_3Be_{17}	*cI*160, $Im\bar{3}$	—	—	—	[M]

Литература

1. **Chao C.C., Duwez P.** // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 7. P. 2631—2632.
2. **Iandelli A., Palenzona A.** // J. Less-Common Met. 1968. V. 15. N 3. P. 273—284.
3. **Bruzzone G., Fornasini M.L., Merlo F.** // J. Less-Common Met. 1973. V. 30. N 3. P. 361—375.
4. **Johnson I., Schablaske R., Tani B., Anderson K.** // Trans. AIME. 1964. V. 230. N 6. P. 1485—1487.

В.П. Полякова

Cd—U. КАДМИЙ—УРАН

Диаграмма состояния Cd—U, представленная на рис. 519, построена на основании обобщения имеющихся в литературе данных ДТА, металлографического, рентгеноструктурного и химического анализов. В системе обнаружено одно соединение UCd_{11}, образующееся по

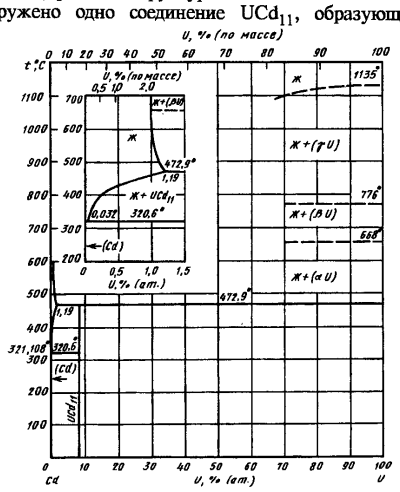


Рис. 519. Cd—U

перитектической реакции при температуре 472,9 °С. Со стороны Cd имеется вырожденная эвтектика; эвтектическая точка лежит при температуре 320,6 °С и содержании 0,032 % (ат.) U [Э].

Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии незначительна. Кривая ликвидус в интервале температур 473—600 °С имеет ретроградный характер. Часть диаграммы состояния со стороны U нуждается в уточнении.

Соединение UCd_{11} имеет структуру типа $BaHg_{11}$ (символ Пирсона $cP36$, пр. гр. $Pm\bar{3}m$) с параметром решетки a = 0,9289 нм [Э].

Г.К. Алексеенко

Cd—V. КАДМИЙ—ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Cd—V не построена. По данным работы [Ш] растворимость V в жидком Cd при температуре 650 °С составляет менее $0{,}2\cdot 10^{-4}$ % (по массе) [менее $4{,}4\cdot 10^{-3}$ % (ат.)].

В работе [1] получено соединение V_3Cd_2, которое кристаллизуется в структуре типа Cr_3Si (символ Пирсона $cP8$, пр. гр. $Pm\bar{3}n$) с параметром a = 0,4943 нм.

Литература

1. Holleck H., Nowotny H., Benesovsky F. // Monatsh. Chem. 1963. Bd. 94. N 2. S. 473—476.

В.П. Полякова

Cd—Y. КАДМИЙ—ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Cd—Y (рис. 520) построена в работе [1] в интервале концентраций 50—100 % (ат.) Cd по результатам ДТА, микроструктурного и рентгеновского анализов. Для получения сплавов использовали Cd чистотой 99,95 и 99,999 % (по массе) и Y чистотой 99,9 % (по массе).

В исследованном интервале концентраций установлено существование пяти промежуточных фаз, из которых YCd_6, YCd_4, YCd_3 и YCd_2 образуются по перитектическим реакциям при температурах 710, 760, 810 и 1015 °С, соответственно. Согласно работе [М] соединению YCd_4 может быть приписана формула $Y_{11}Cd_{45}$. Предположительно соединение YCd плавится конгруэнтно при температуре выше 1300 °С. Взаимная растворимость компонентов и области гомогенности промежуточных фаз не определялись. Эвтектическая реакция Ж ⇄ ⇄ (Y) + YCd протекает предположительно при температуре 965 °С; эвтектическая точка соответствует 32 % (по массе) Cd. Со стороны Cd имеется вырожденная эвтектика при температуре 321 °С [1].

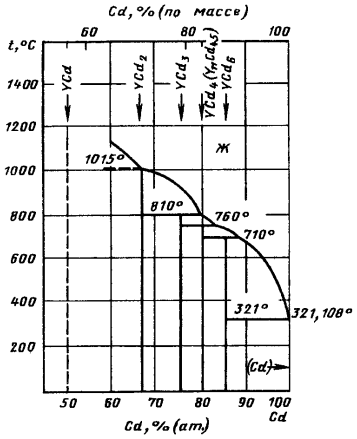


Рис. 520. Cd—Y

В работе [2] при содержании 81,7 % (ат.) Cd установлено одно соединение Y_2Cd_9, которое, вероятно, образуется по перитектической реакции при температуре ниже 760 °С [М].

Данные по кристаллической структуре соединений представлены в табл. 345.

Таблица 345. Кристаллическая структура соединений системы Cd—Y

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
YCd	CsCL	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,3707 0,3722	— —	— —	[Ш] [3]
YCd_2	$CeCd_2$	$hP3$, $P\bar{3}m1$	0,4879	—	0,3500	[4]
YCd_3	$ErCd_3$	—, $Cmcm$	0,7044	1,0864	0,4837	[2]
YCd_4	$Sm_{11}Cd_{45}$	$cF448$, $F\bar{4}3m$	2,1492	—	—	[1]
Y_2Cd_9 ($Y_{13}Cd_{58}$)	$Pu_{13}Zr_{58}$	—, $P6_3/mmc$	1,535	—	1,524	[2]
YCd_6	Ru_3Be_{17}	$cI160$, $Im\bar{3}$	1,5479	—	—	[1, 5]

Литература

1. Ryba E., Keiriwal P.K., Elmendorf R. // J. Less-Common Met. 1969. V. 18. N 4. P. 419—422.
2. Bruzzone G., Fornasini M.L., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1973. V. 30. N 3. P. 361—375.
3. Chao C.C., Duwez P. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 7. P. 2631—2632.
4. Elmendorf R., Ryba E. // Acta Crystallogr. 1968. V. 24. N 3. P. 462—463.
5. Larson A.C., Cromer D.T. // Acta Crystallogr. B. 1971. V. 27. N 10. P. 1875—1879.

В.П. Полякова

Cd—Yb. КАДМИЙ—ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Cd—Yb (рис. 521) построена по результатам ДТА, микроскопического и рентгеновского анализов с использованием Cd и Yb чистотой 99,999 % и 99,9 % (по массе) [1].

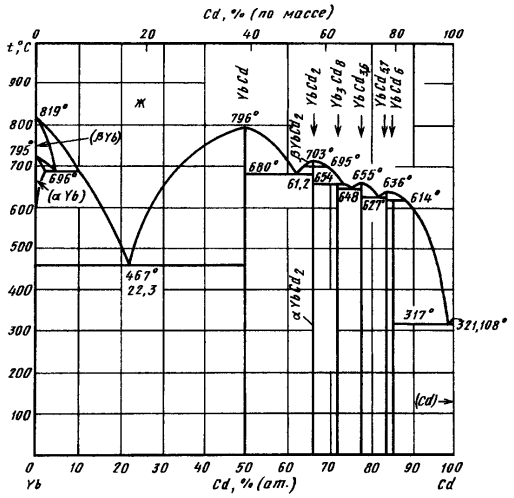


Рис. 521. Cd—Yb

В системе установлено существование шести промежуточных фаз, из которых YbCd, $YbCd_2$, $YbCd_{3,6}$ ($Yb_{14}Cd_{51}$) и $YbCd_{5,7}$ плавятся конгруэнтно при температурах 796, 703, 655 и 636 °C, соответственно. Соединения Yb_3Cd_8 и $YbCd_6$ образуются по перитектическим

реакциям при температурах 654 и 614 °C, соответственно. Соединение $YbCd_2$ существует в двух модификациях, температура полиморфного перехода соответствует 695 °C.

Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии незначительна. Растворимость Yb в жидком Cd в интервале температур 326—504 °C описывается уравнением [Э]

$$\lg x = 2{,}922 - 1957/t,$$

где x — Yb, % (ат.); t — температура, °C.

Кадмий снижает температуру полиморфного перехода Yb с 760 до 696 °C [1]. Нонвариантные реакции эвтектического типа, протекающие в системе Cd—Yb, представлены в табл. 346.

Кристаллическая структура промежуточных фаз в системе Cd—Yb приведена в табл. 347.

Таблица 346. Нонвариантные реакции в системе Cd—Yb [1]

Реакция	Содержание Cd в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж ⇌ (αYb) + YbCd	22,3;	≈ 0;	50	467
Ж ⇌ YbCd + $\beta YbCd_2$	61,2;	50;	66,7	680
Ж ⇌ Yb_3Cd_8 + $YbCd_{3,6}$	75,0;	72,7;	78,3	648
Ж ⇌ $YbCd_{3,6}$ + $YbCd_{5,7}$	82,5;	78,3	85,0	627
Ж ⇌ $YbCd_6$ + (Cd)	99,0;	85,7;	≈ 100	317

Таблица 347. Кристаллическая структура соединений системы Cd—Yb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
YbCd	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,3809	—	[1]
$\alpha YbCd_2$	$MgZn_2$	$hP60$, $P6_3/mmc$	0,5989	0,9597	[1]
Yb_3Cd_8	Eu_3Cd_8	—	—	—	[1]
$YbCd_{3,6}$	$GdAg_{3,6}$	$hP68$, $P6/m$	1,3441	0,9655	[1]
$YbCd_6$	$YbCd_6$	$cI176$, $Im\bar{3}$	1,5638 1,5644	— —	[1] [Ш]

Литература

1. Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1971. V. 25. N 4. P. 367—372.

В.П. Полякова, Л.Е. Шелимова

Cd—Zn. КАДМИЙ—ЦИНК

Диаграмма состояния Cd—Zn (рис. 522) построена по результатам ДТА, микроструктурного, рентгеновского, термодинамического анализов, а также измерения физических свойств [X, 1]. Диаграмма состояния является диаграммой эвтектического типа с ограниченными областями твердых растворов на основе компонентов. Координаты эвтектической точки соответствуют 266 °С и 26,5 % (ат.) Zn [X].

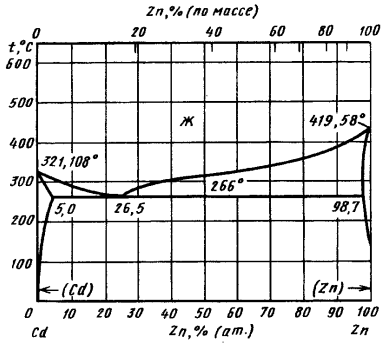


Рис. 522. Cd—Zn

Растворимость Zn в Cd составляет 5,0; 2,9 и 1,2 % (ат.) при температурах 266, 200 и 140 °С, соответственно. Кривая солидуса со стороны Zn носит ретроградный характер с максимумом растворимости 1,5 % (ат.) Cd при температуре 350 °С. Растворимость при более низких температурах 266, 200 и 150 °С составляет 1,3; 1,05 и 0,41 % (ат.) Cd, соответственно [X].

Расчет диаграммы состояния при совместном использовании теории псевдопотенциала и термодинамической теории возмущения подтверждает положение фазовых областей в системе Cd—Zn [2].

Литература

1. Вол Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1979. Т. 4. 576 с.
2. Ланда А.И., Панин В.Е. // Диаграммы состояния в материаловедении: Материалы 2-й Всесоюзной школы. Киев: Ин-т проблем материаловедения. 1984. С. 209—216.

В.П. Полякова

Cd—Zr. КАДМИЙ—ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Cd—Zr не построена. По данным работ [X, Э, Ш, 1—4] в системе обнаружено пять промежуточных фаз: $ZrCd_3$, $ZrCd_2$, ZrCd, Zr_3Cd_2 и Zr_2Cd. Предположительно, ближайшая к Cd фаза, вероятно, $ZrCd_3$ образуется по перитектической реакции при температуре 452 °С [Ш].

Растворимость Zr в твердом Cd не определялась. Растворимость Zr в жидком Cd в интервале температур 350—600 °С составляет: 0,05; 0,22; 0,37 % (ат.) Zr при температурах 350, 450 и 550 °С, соответственно [Ш]. В работах [Э, 4] отмечается большая растворимость Cd в α и βZr — 15—17 % (ат.).

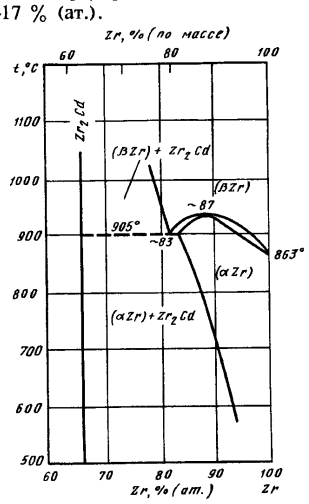


Рис. 523. Cd—Zr

Кадмий повышает температуру полиморфного перехода в Zr, которая проходит через максимум при 13 % (ат.) Cd (рис. 523). Существование максимума приводит к протеканию эвтектоидной реакции (βZr) ⇌ (αZr) + Zr_2Cd при температуре 905 °С [4]. Добавки Cd уменьшают параметры решетки *a* и *c*αZr [Э, 4].

Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 348.

Таблица 348. Кристаллическая структура соединений системы Cd—Zr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$ZrCd_3$	$CuTi_3$	—, *P*4/*mmm*	0,4418 0,44151	— —	0,4301 0,43073	[1] [2, 3]
$ZrCd_2$*	—	—, *Pa*3	0,43768	—	—	[2, 3]
		—, *Pn*3	0,4377	—	—	[1]
ZrCd	TiCu	*tP*4, *P*4/*mmm*	0,314	—	0,875	[1]
Zr_3Cd_2	Cd_2Zr_3	*oP*5, *Pmmm*	0,786	0,652	0,530	[2, 3]
Zr_2Cd	Zr_2Cu	—	0,315	—	1,337	[1]

*Кубическая сингония.

Литература

1. Rossteutscher W., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 10. S. 730—734.
2. Arunsingh B.D., Dayal B. // Acta Crystallogr. B. 1969. V. 25. N 5. P. 1010—1011.
3. Arunsingh B.D., Dayal B. // Z. Metallkunde. 1969. Bd. 60. N 7. S. 610—613.
4. Frye J.H., Betterton J.O., Easton D.S. // Acta Metall. 1972. V. 20. N 10. P. 1183—1195.

Л.А. Третьяченко

Ce—Co. ЦЕРИЙ—КОБАЛЬТ

Изучению фазовых равновесий в системе Ce—Co посвящены многочисленные исследования [X, Э, Ш, 1—4]. Исследования проводили методами ДТА, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов. Для получения сплавов использовали Ce и Co чистотой 99,9 и 99,99 % (по массе), соответственно [1, 3].

Согласно работе [1] в системе существует шесть соединений, из которых только $Ce_{24}Co_{11}$ плавится конгруэнтно при 445 °C, а остальные соединения $CeCo_2$, $CeCo_3$, Ce_2Co_7, $CeCo_5$ и Ce_2Co_{17} образуются по перитектическим реакциям при температурах 1050, 1115, 1155, 1215 и 1230 °C, соответственно.

Согласно работе [3] в интервале концентраций 75—100 % (ат.) Co существуют четыре соединения Ce_2Co_7, Ce_5Co_{19}, $CeCo_5$ и Ce_2Co_{17}. Соединения $CeCo_5$ и Ce_2Co_{17} плавятся конгруэнтно и имеют заметные области гомогенности. Область гомогенности соединения

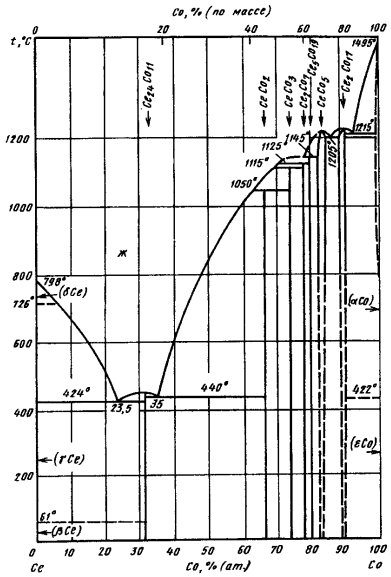


Рис. 524. Ce—Co

$CeCo5_{5+x}$ простирается от 83,6 до 85,7 % (ат.) Co, а соединения Ce_2Co_{17} от 88,3 до 90,0 % (ат.) Co [2].

Конгруэнтный характер плавления соединений $CeCo_{5+x}$ и Ce_2Co_{17} подтвержден в работе [4]. Согласно работе [4] в системе существует семь соединений, из которых соединения $Ce_{24}Co_{11}$, $CeCo_5$ и Ce_2Co_{17} плавятся конгруэнтно при температурах 440, 1224 и 1233 °C, соответственно. Соединения $CeCo_2$, $CeCo_3$, Ce_2Co_7 и Ce_5Co_{19} образуются по перитектическим реакциям при 1036, 1081, 1125 и 1145 °C, соответственно.

Таким образом, в настоящее время надежно установлено существование семи соединений в системе Ce—Co, в том числе и соединение Ce_5Co_{19}, которое не было обнаружено в работе [1]. Так же, в отличие от данных работы [1], в работах [3, 4] установлен конгруэнтный характер плавления соединений $CeCo_5$ и Ce_2Co_{17}, причем

температуры плавления этих соединений [4] близки к температурам перитектических реакций, указанных в работе [1].

На рис. 524 представлена диаграмма состояния, построенная на основе обобщения результатов исследований [1—4]: в интервале концентраций 0—70 % (ат.) Co — по данным работы [1] и в интервале концентраций 70—100 % — по данным работ [2—4].

Нонвариантные реакции эвтектического типа, протекающие в системе Ce—Co, представлены в табл. 349.

Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии незначительна: по данным работы [4] растворимость Ce в Co при температуре 100 °C составляет менее 0,05 % (ат.).

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 350.

Таблица 349. **Нонвариантные реакции в системе Ce—Co**

Реакция	Содержание Co в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (γCe) + $Ce_{24}Co_{11}$	23,5;	≈ 0;	30,5	424	[1]
	24,1;	≈ 0;	30,5	418	[4]
Ж ⇌ $Ce_{24}Co_{11}$ + $CeCo_2$	35,0;	30,5;	66,7	440	[1]
	34,0;	30,5;	66,7	435	[4]
Ж ⇌ $CeCo_5$ + Ce_2Co_{17}	85,8;	83,5;	89,5	1205	[4]
Ж ⇌ Ce_2Co_{17} + (Co)	92,9;	89,5;	≈ 100	1215	[4]

Таблица 350. **Кристаллическая структура соединений системы Ce—Co**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$Ce_{24}Co_{11}$	$Ce_{24}Co_{11}$	*hP*70, $P6_3mc$	0,9587 —	2,1825	[5]
$CeCo_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7162	—	[6]
$CeCo_3$	$PuNi_3$	—, $R3m$	0,496 0,4994	2,481 2,461	[2] [7]
Ce_2Co_7	Gd_2Co_7	—, $R3m$	0,493(8) 0,4956 0,4940	3,650(1) 3,6525 3,652	[3] [2] [1]
Ce_5Co_{19}	Ce_5Co_{19}	*hR*24, $R\bar{3}m$	0,494 0,4947	4,874 4,8743	[3] [2]
$CeCo_5$	$CaCu_5$	*hP*6, $P6/mmc$	0,493(3)—0,492(7) 0,4903 0,492	0,410(5)—0,404(5) 0,4016 0,403	[3] [8] [2]
Ce_2Co_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,837(8)—0,840(0) 0,838	0,814(8)—0,815(1) 0,812	[3] [9]

Литература

1. Buschow K.H.J. // Philips Res. Rep. 1971. V. 26. N 1. P. 49—64.
2. Khan Y. // Acta Crystallogr. B. 1974. V. 30. N 6. P. 1533—1537.
3. Khan Y. // J. Less-Common Met. 1974. V. 34. N 2. P. 191—200.
4. Zhuang Yu-zhi, Guan Xiao-hua, Jin Xi-mei // Proc. 5th Nat. Symp. Phase Diagr. Wuhan. Nov. 18—21, 1988: Dig. — [Wuhan, 1988]. P. 32.
5. Larson A.C., Cromer D.T. // Acta Crystallogr. 1962. V. 15. N 12. P. 1224—1227.
6. Ross J.W., Crangle J. // Phys. Rev. 1964. V. 133. N 2A. P. 509—510.
7. Ostertag W. // Trans. AIME. 1967. V. 239. N 5. P. 690—694.
8. Dwight A.E. Trans. ASM. 1961. V. 53. P. 479.
9. Заречник О.С., Крипякевич П.И. // Доклады АН УРСР. 1964. № 12. С. 1593—1595.

В.П. Полякова, Л.Е. Шелимова

Ce—Cr. ЦЕРИЙ—ХРОМ

Диаграмма состояния Ce—Cr изучена в работах [X, Э, 1—4] и приведена на рис. 525 по данным работы [4]. В системе имеется широкая область расслаивания — в интервале концентраций 1,5—70 % (ат.) Ce. Температура монотектической реакции соответствует 1780 °C по данным работы [1] и 1790 °C по данным работ [2, 4]. Эвтектическая реакция $Ж_2$ ⇌ (Cr) + (δCe) протекает при 797 °C по данным работы [1] и при 765 °C по данным работы [4]. Положение эвтектической точки соответствует 97,8 % (ат.) Ce [4]. Эвтектоидный распад (δCe) ⇌ (Cr) + (γCe) происходит при температуре 685 °C [4].

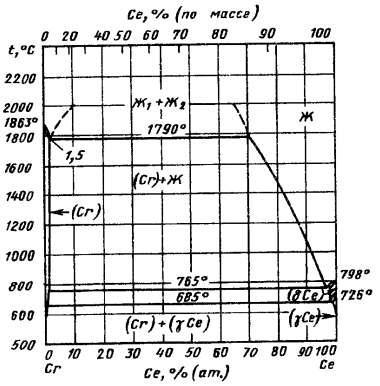


Рис. 525. Ce—Cr

Согласно работам [1, Э] растворимость Ce в Cr составляет ≈2,7; 0,75 и менее 0,13 % (ат.) при температурах 1780, 1500 и 1260 °C, соответственно [2, 3]. Растворимость Ce в Cr по данным работ приведена ниже:

Температура, °C	1790	1750	1700	1600	1000	727
Растворимость Ce, % (ат.)	≈1,2	0,93	0,69	0,46	0,18	0,006

Литература

1. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Холопов А.В. // Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. № 2. С. 435—438.
2. Кобзенко Г.Ф., Холодов А.Г., Иванченко В.Г. и др. // ДАН УССР. Сер. А. 1970. № 11. С. 1045—1048.
3. Свечников В.Н., Иванченко В.Г., Кобзенко Г.Ф. // Диаграммы состояния металлических систем. Термодинамические расчеты и экспериментальные методы. Сб. научн. трудов. М.: Наука, 1981. С. 85—90.
4. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Иванченко В.Г., Мартынчук Е.Л. // ДАН УРСР. Сер. А. 1969. № 4. С. 354—356.

К.Б. Поварова

Ce—Cu. ЦЕРИЙ—МЕДЬ

Диаграмма состояния Ce—Cu (рис. 526) построена на основании результатов ДТА, металлографического, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов, а также измерения микротвердости по совокупности работ [X, Э, Ш]. Для получения сплавов

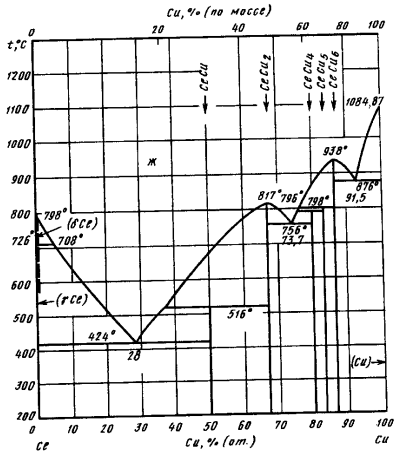


Рис. 526. Ce—Cu

использовали Ce чистотой 96,7 [X]; 99,6—99,78 [Э]; 99,0—99,5 % [Ш] (по массе) и Cu чистотой 99,999 % (по массе).

В системе существуют пять соединений, из которых $CeCu_6$ и $CeCu_2$ плавятся конгруэнтно при температурах 940 и 820 °C [X] или при 938 и 817 °C [Э], соответственно. Соединения CeCu, $CeCu_4$ и $CeCu_5$ образуются по перитектическим реакциям, которые вместе с реакциями эвтектического типа приведены в табл. 351.

Растворимость Cu в твердом Ce составляет 0,44; 0,31; 0,31; 0,20; 0,16 % (ат.) при температурах 870, 800, 500 и 300 °C, соответственно.

Кристаллическая структура промежуточных фаз, образующихся в системе Ce—Cu, представлена в табл. 352.

Таблица 351. Нонвариантные реакции в системе Ce—Cu

Реакция	Содержание Ce в фазах, % (ат.)	Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (Ce) + CeCu	72; ≈ 99,8; 50,0	415	[X]
	72; ≈ 99,8; 50,0	424	[Э]
Ж + $CeCu_2$ ⇌ CeCu	≈ 64,3; 33,3; 50,0	515	[X]
	60,3; 33,3; 50,0	516	[Э]
Ж ⇌ $CeCu_2$ + $CeCu_4$	26,5; 33,3; 20,0	755	[X]
	26,3; 33,3; 20,0	756	[Э]
Ж + $CeCu_5$ ⇌ $CeCu_4$	≈ 25,7; 16,7; 20,0	780	[X]
	23,5; 16,7; 20,0	798	[Э]
Ж + $CeCu_6$ ⇌ $CeCu_5$	≈ 25,0; 14,3; 16,7	798	[Ш]
Ж ⇌ (Cu) + $CeCu_6$	8,0; ≈ 0; 14,3	875	[X]
	8,5; ≈ 0; 14,3	876	[Э]

Таблица 352. Кристаллическая структура соединений системы Ce—Cu

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$CeCu_6$	$CeCu_6$	*oP*28, *Pnma*	0,8112 0,8108	0,5102 0,5102	1,0162 1,0160	[1] [2]
$CeCu_5$	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,514	—	0,411	[3]
$CeCu_4$	—	—, *Pnnm*	0,6626 0,454	0,6644 0,810	0,8098 0,919	[Ш] [3]
$CeCu_2$	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,443 0,4425	0,705 0,7057	0,745 0,7475	[4] [5, 6]
CeCu	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,730	0,430	0,636	[7]

Литература

1. Cromer D.T., Larson A.C., Roof R.B. // Acta Crystallogr. 1960. V. 13. N 11. P. 913—918.
2. Cirafici S., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1977. V. 53. N 2. P. 199—203.
3. Rhinehaimer T.V., Etter D.E., Selle J.E., Tucker P.A. // Trans. AIME. 1964. V. 230. N 15. P. 1193—1198.
4. Larson A.C., Cromer D.T. // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. N 1. P. 73—74.
5. Storm F.R., Benson K.E. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. N 7. P. 701.
6. Iandelli A., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1968. V. 15. N 3. P. 273—284.
7. Larson A.C., Cromer D.T. // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. N 5. P. 545—546.

В.П. Полякова, Л.Е. Шелимова

Ce—Dy. ЦЕРИЙ—ДИСПРОЗИЙ

Фазовая диаграмма Ce—Dy отсутствует [1]. Ce и Dy в металлическом состоянии имеют изотипное строение с тремя коллективизированными $5d^16s^2$ электронами. Они имеют одинаковые высокотемпературные ОЦК модификации, а при более низких температурах—гексагональные плотноупакованные структуры: ДГПУ βCe и ГПУ αDy с близким параметром *a*. Их атомные радиусы отличаются лишь на 3,3 %. В табл. 353 приведены кристаллохимические данные Ce и Dy [1].

Таблица 353. Кристаллохимические характеристики элементов системы Ce—Dy

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура, °C	Реакция
			a	*c*		
58Ce	αCe	Cu, ГЦК	0,485	—	−177	αCe ⇌ βCe
	βCe	αLa, ДГПУ	0,3681	1,1857	61	βCe ⇌ γCe
	γCe	Cu, ГЦК	0,5161	—	726	γCe ⇌ δCe
	δCe	W, ОЦК	0,412	—	798	Ж ⇌ δCe
66Dy	αDy	Mg, ГПУ	0,35915	0,5650	1381	αDy ⇌ βDy
	βDy	W, ОЦК	0,398	—	1412	Ж ⇌ βDy

Близость электронного и кристаллического строения Ce и Dy предопределяет образование между ними непрерывных рядов высокотемпературных ОЦК растворов и непрерывных плотных гексагональных растворов между ДГПУ βCe и ГПУ αDy, как в исследованных системах Ce с Sm, Gd, Y. На предлагаемой диаграмме Ce—Dy (рис. 527) вследствие существенного отклонения растворов от идеальных между линиями ликвидуса и солидуса, так же как между линиями солидуса, образуются широкие двухфазные области. Высокотемпературные ОЦК растворы при понижении температуры распадаются

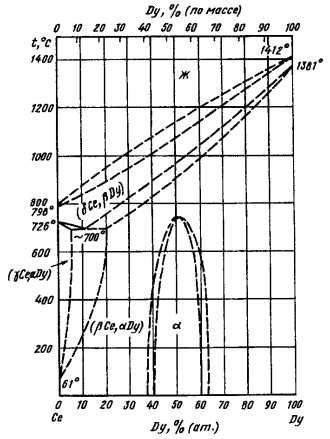


Рис. 527. Ce—Dy

на ГЦК растворы на основе γCe и ДГПУ-растворы на основе βCe. При понижении температуры ниже 750 °C в связи с образованием фазы типа αSm непрерывные ряды ДГПУ — ГПУ растворов, как и в других системах между цериевыми и иттриевыми лантанидами, распадаются на ДГПУ и ГПУ-растворы на основе βCe и αDy. Область стабильности фазы α указана штриховыми линиями. Представленная фазовая диаграмма Ce—Dy ориентировочна.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New-York. Oxford. Tokyo: North—Holland Physics Publishing Co. 1986. V. 8. Chap. 54.

В.К. Григорович

Ce—Er. ЦЕРИЙ—ЭРБИЙ

Фазовая диаграмма Ce—Er экспериментально не построена [1]. Однако Ce и Er в металлическом состоянии изоэлектроны, имеют три коллективизированных $5d^16s^2$ валентных электрона. Их плотные гексагональные структуры обладают близкими параметрами решеток, атомные радиусы отличаются всего на 4,3 %. В табл. 354 приведены кристаллохимические данные Ce и Er.

Таблица 354. **Кристаллохимические характеристики элементов системы Ce—Er**

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура, °C	Реакция	Источник
			a	*c*			
58Ce	αCe	Cu, ГЦК	0,485	—	−177	αCe ⇌ βCe	[1]
	βCe	αLa, ДГПУ	0,3681	1,1857	61	βCe ⇌ γCe	[1]
	γCe	Cu, ГЦК	0,5161	—	726	γCe ⇌ δCe	[1]
	δCe	W, ОЦК	0,412	—	798	Ж ⇌ δCe	[1]
69Er	—	Mg, ГПУ	0,35592	0,55850	1529	Ж ⇌ Er	[1]
			—	—	1555	$Ж_{ГПУ}$ ⇌ $Ж_{ОЦК}$	[2]

Благодаря близости электронно-кристаллического строения и атомных радиусов βCe и Er при высоких температурах так же в системе Ce—Er, как и в системах Ce—Gd и Ce—Y, образуются непрерывные ряды растворов с плотной гексагональной структурой, непрерывно переходящих от ДГПУ структуры βCe к ГПУ структуре Er по механизму дефектов укладки. Вследствие большого различия температур плавления Ce и Er кристаллизация их сплавов должна происходить по перитектической реакции, как в системе Nd—Er. В приближении идеальных растворов пересечение прямых, соединяющих температуры плавления 798 и 1529 °C и превращения 726 и 1555 °C, определяет перитектическую точку при температуре 1285 °C и содержании 67 % (ат.) Er (рис. 528). Расплавы, близкие к Er, испытывают превращение ближнего порядка $Ж_{ГПУ}$ ⇌ $Ж_{ОЦК}$, показанное штриховой прямой. Высокотемпературный ОЦК раствор на основе δCe при температуре около 700 °C распадается по эвтектоидной реакции на ГЦК γCe и раствор на основе ДГПУ βCe. При температуре ниже 735 °C вблизи концентрации 47,5 % (ат.) Er образуется промежуточная фаза со структурой αSm, куполообразная область которой разделяет области ДГПУ раствора на основе βCe и ГПУ раствора на основе Er.

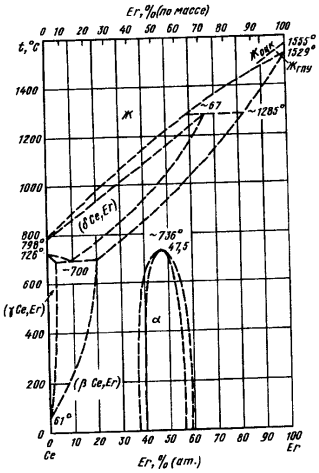


Рис. 528. Ce—Er

Исследования структуры и параметров решетки показали, что закаленный сплав с 2 % (ат.) Er имел ГЦК структуру с параметром a = 0,5160 нм [1]. Данные о параметрах решетки ДГПУ фазы отсутствуют. Фаза αSm должна существовать в сплавах с 40—50 % (ат.) Er [3]. Действительно, сплав с 50 % (ат.) Er имеет такую структуру (a = 0,3614 нм, c = 2,6035 нм) [4]. Сплавы, содержащие от 60 до 100 % (ат.) Er, имеют ГПУ структуру Er [3]. В этой области составов отмечено отклонение параметров решетки от правила Вегарда — положительное для a и небольшое отрицательное для c [1].

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New-York. Oxford. Tokyo: North—Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.
2. Григорович В.К., Григорович К.В. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докл. на VII Всесоюзной конф. Челябинск, 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250—252.
3. Harris I.R., Raynor G.V. // J. Less-Common Met. 1969. V. 17. N 3. P. 336—339.
4. Norman M., Harrris I.R., Raynor G.V. // J. Less-Common Met. 1967. V. 13. P. 24—29.

В.К. Григорович

Ce—Eu. ЦЕРИЙ—ЕВРОПИЙ

Диаграмма состояния Ce—Eu не построена. Согласно предварительным данным [1] между δCe и Eu существует непрерывный ряд твердых растворов. Однако в работе [M] предполагается, что по аналогии с системами Lu—Yb и Ca—La в системе Ce—Eu протекает монотектическая реакция.

В работе [1] отмечается ограниченная растворимость Eu в γCe. Согласно работе [Ш] растворимость Eu в γCe при температуре 520 °C составляет 4,6 % (ат.). При этой температуре (γCe) находится в равновесии с чистым Eu.

Литература

1. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Торчинова Р.С. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1967. № 2. С. 25—31.

В.П. Полякова

Ce—Fe. ЦЕРИЙ—ЖЕЛЕЗО

Диаграмма состояния Ce—Fe (рис. 529) построена в работе [1] на основании результатов ДТА, рентгеновского, микрорентгеноспектрального и микроструктурного анализов с использованием Fe и Ce чистотой 99,9 % (по массе). Температуры полиморфных превращений Ce и Fe приведены в соответствии с работой [M].

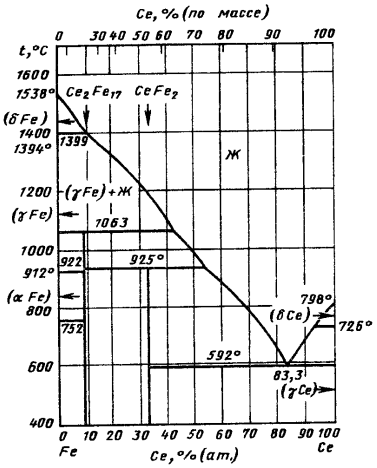


Рис. 529. Ce—Fe

В системе существуют два соединения $CeFe_2$ и Ce_2Fe_{17}, которые образуются по перитектическим реакциям при температурах 925 и 1063 °C, соответственно. При температуре 592 °C и содержании 83,3 % (ат.) Ce образуется эвтектика (Ce) + $CeFe_2$. Легирование железа церием повышает температуру $\alpha \rightleftarrows \gamma$ фазового перехода в Fe до 922 °C. Соединение Ce_2Fe_{17} претерпевает полиморфное превращение при температуре 922—925 °C [2].

Растворимость Ce в Fe составляет менее 0,1 или 0,4 % (по массе) [X]. Согласно работам [Ш, 1] растворимость Ce в Fe составляет 0,35—0,40 и 0,1 % (по массе) при температурах 600 и 850—900 °C, соответственно. По данным работы [3] растворимость Ce в γFe равна 0,596 % (по массе) (950 °C), а в αFe — 0,673 и 0,439 % (по массе) при температурах 890 и 860 °C, соответственно. Согласно термодинамическим расчетам [4] растворимость Ce в γFe при 1200 °C составляет 0,02 % (ат.).

Данные по кристаллической структуре приведены в табл. 355.

Таблица 355. Кристаллическая структура соединений системы Ce—Fe

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
αCe_2Fe_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8490	0,8281	[5]
$\beta Ce_2Fe_{17}^*$	Th_2Zn_{17}	—	0,8490 0,847 0,8485	1,2416 1,241 1,2433	[5] [6] [1]
$CeFe_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7296 0,7303 0,725 0,73005	— — — —	[1] [7] [8] [9]

*Тригональная сингония.

Литература

1. Chuang Y.C., Wu C.H., Shao Z.B. // J. Less-Common Met. 1987. V. 136. N 1. P. 147—153.
2. Weijing Zhang, Guoquan Liu, Ke Han. // Univ. Sci and Technol. Beijing. Dep. Mater. Sci. and Eng. Res. Group Phase Equilibr. Mater. [Rept.]. 1989. N 3. P. 1—9.
3. Li Xingkang, Wang Zhigum, Liu Guoquan, Zhang Weijing, Pan Shuning // Proc. 6th Nat. Symp. Phase Diagr. Shenyang Nov. 20—24. 1990. Shenyang: 1990. P. 125—126.
4. Kuchar L., Repiska L., Koneorova L., Beffyova Z. // Sb. Vedekych Praci Vysoke Skoly Banske V Ostrave. 1980. V. 26. P. 119—136.
5. Buschov K.H.J., Wieringen J.S. // Phys. Status Solidi. 1970. V. 42. N 1. P. 231—239.
6. Заречнюк О.С., Крипякевич П.И. // Кристаллография. 1962. Т. 7. № 4. С. 543—554.
7. Wernick J.H., Geller S. // Trans. AIME. 1960. V. 218. N 5. P. 866—868.
8. Nassau K.J. // J. Phys. Chem. Solids. 1960. V. 16. N 1/2. P. 123—130.
9. Mansey R.S., Raynor G.V., Harris I.R. // J. Less-Common Met. 1968. V. 14. N 3. P. 329—336.

Т.В. Добаткина, Л.Е. Шелимова

Ce—Ga. ЦЕРИЙ—ГАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Ce—Ga (рис. 530) изучена в работах [1—4]. Исследование проводилось методами микроструктурного, рентгеновского, химического анализов, а также методом электронной микроскопии с использованием Ce чистотой 99,9 % (по массе) и Ga чистотой 99,999 % [1] или 99,99 % (по массе) [2, 4].

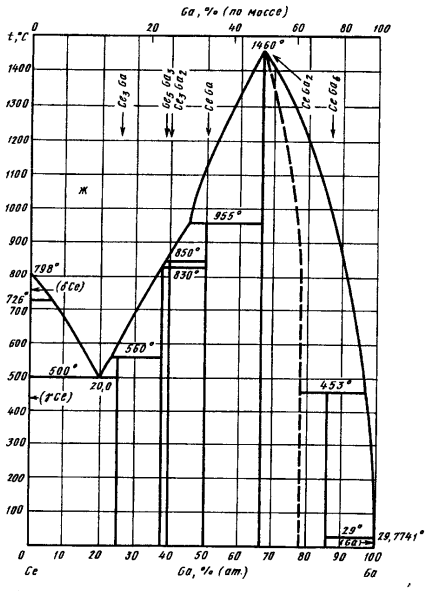


Рис. 530. Ce—Ga

В системе существуют шесть соединений, из которых только $CeGa_2$ плавится конгруэнтно при 1460±5 °C [1] или при 1444 °C [2, 4]. Соединения Ce_3Ga, Ce_5Ga_3, Ce_3Ga_2, CeGa и $CeGa_6$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 560 °C [1]; 830±5 °C [1]; 850±3 °C [2]; 955±5 °C [1] (960 °C [3]) и 453±7 °C [4], соответственно. В работе [4] предполагается, что соединение

$CeGa_2$ имеет область гомогенности ~10 % (ат.), простирающуюся в сторону избытка Ga.

Взаимная растворимость компонентов незначительна. Со стороны Ce наблюдается эвтектическое взаимодействие Ж ⇄ (γCe) + Ce_3Ga при температуре 500±30 °C и содержании ~20 % (ат.) Ga [1] или при температуре 495±3 °C и содержании 18,25 % (ат.) Ga [2]. Со стороны Ga имеется вырожденная эвтектика с температурой плавления 29±2 °C.

Данные по кристаллической структуре соединений представлены в табл. 356.

Таблица 356. **Кристаллическая структура соединений системы Ce—Ga**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$CeGa_6$	$PuGa_6$	*tP*14, *P*4/*nbm*	0,603	—	0,7632	[4]
$CeGa_2$	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,4310—0,4329*	—	0,4323—0,4332*	[4]
			0,4311	—	0,4327	[2]
			0,432	—	0,434	[Э]
			0,4321	—	0,4320	[Ш]
CeGa	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,4453	1,1402	0,4191	[2]
			0,44651	1,14248	0,42153	[5]
			0,447	1,134	0,421	[6]
Ce_3Ga_2	Zr_3Al_2	*tP*20, $P4_2/mbm$	0,830	—	0,764	[2]
Ce_5Ga_3	W_5Si_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	1,244	—	0,5571	[3]
Ce_3Ga	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,540	—	—	[3]

*В интервале концентраций 67—79 % (ат.) Ga.

Литература

1. Яценко С.П., Семенов Б.Г., Чунтонов К.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1977. № 6. С. 185—187.
2. Dayan D., Pelleg J. // J. Less-Common Met. 1979. V. 68. N 2. P. 199—205.
3. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G. et al. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 2. P. 185—199.
4. Kimmel G., Dayan D., Grill A. et al. // J. Less-Common Met. 1980. V. 75. N 1. P. 133—140.
5. Dwigt A.E., Downey J.W., Conner R.A. // Acta Crystallogr. 1967. V. 23. N 5. P. 860—862.
6. Hohnke O., Parthe E. // Acta Crystallogr. 1965. V. 20. N 3. P. 572—574.

В.П. Полякова

Ce—Gd. ЦЕРИЙ—ГАДОЛИНИЙ

Примерная диаграмма состояния (рис. 531) Ce—Gd построена в работе [1] по результатам ДТА, металлографического, дилатометрического и рентгеновского анализов, а также термомагнитных исследований. На вставке (см. рис. 531) показан также другой вариант диаграммы состояния в интервале концентраций 40—100 % (ат.) Gd [1]. Для получения сплавов использовали Ce и Gd чистотой 99,0 % (по массе). Сплавы готовили в дуговой печи в атмосфере аргона и подвергали гомогенизирующему отжигу в течение 200 ч при 600 °C при содержании менее 30 % (по массе) Gd и 700 °C при большем его содержании.

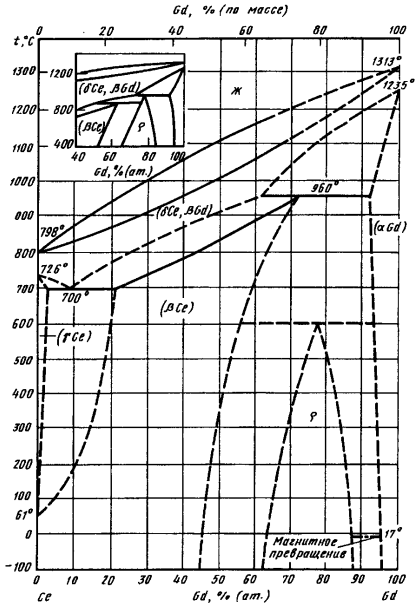


Рис. 531. Ce—Gd

В системе существует непрерывный ряд твердых растворов между δCe и βGa. По данным работы [2] промежуточная фаза ρ наблюдается в сплавах с 65—75 % (ат.) Gd после их закалки от 650 °C, причем она находится в равновесии с твердыми растворами (βCe) и (αGd), имеющими гексагональную структуру. Границы области существования фазы ρ и двухфазных областей ρ + (βCe) и ρ + (αGd) показаны штриховой линией, так как механизм образования фазы ρ полностью не выяснен.

Промежуточная фаза ρ имеет ромбоэдрическую структуру типа αSm (пр. гр. $R\bar{3}m$), параметры эквивалентной гексагональной ячейки $a = 0{,}364(1)$ нм, $c = 2{,}627(1)$ [80 % (ат.) Gd] по данным работы [1] и $a = 0{,}3618$ нм, $c = 2{,}6289$ нм [70 % (ат.) Gd] по данным работы [2]. В работе [3] путем определения параметров решетки в зависимости от состава показано, что область твердого раствора γCe простирается до 5 % (ат.) Gd при температуре 450 °C.

Литература

1. Буров И.В., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. // Журнал неорганической химии. 1963. Т. 8. № 12. С. 2685—2693.
2. Lundin C.E., Nachman J.F. // U.S. Atomic Ehergy Comm. DRI — 2141. 1964.
3. Gschneidner, Jr., K.A., Elliot R.O., Prince A. et al. // Rare Earth Research. Proc. 2-nd Conf. ed. by J.F. Nachman and C.E. Lundin. N-Y.: Gordon and Breach, Science Publishers. Inc. 1962. P. 71—86.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—Ge. ЦЕРИЙ—ГЕРМАНИЙ

Диаграмма состояния Ce—Ge построена в работе [1] в интервале концентраций 50—100 % (ат.) Ge. Полностью диаграмма состояния представлена в работах [2, 3], однако более достоверной является диаграмма, предложенная в работе [2], поскольку в этой работе использовался более совершенный способ приготовления сплавов. Для получения сплавов использовали Ce и Ge чистотой 99,71 и 99,99 % (по массе), соответственно. Исследование проводилось методами ДТА, дилатометрического, микроструктурного и рентгеновского анализов.

Диаграмма состояния Ce—Ge приведена на рис. 532 по данным [1, 2]. В системе существуют шесть промежуточных фаз, из которых соединения $CeGe_{2-x}$ и Ce_5Ge_3 плавятся конгруэнтно при температурах 1513 и 1500 °C, соответственно. Соединения CeGe и Ce_3Ge образуются по перитектическим, а Ce_4Ge_3 и Ce_5Ge_4 — по перитектоидным реакциям (табл. 357) [2]. Соединения CeGe и $CeGe_2$ имеют незначительные области гомогенности. В соединении $CeGe_2$ при температурах 490—560 °C (в зависимости от степени отклонения от стехиометрии) происходит полиморфное превращение.

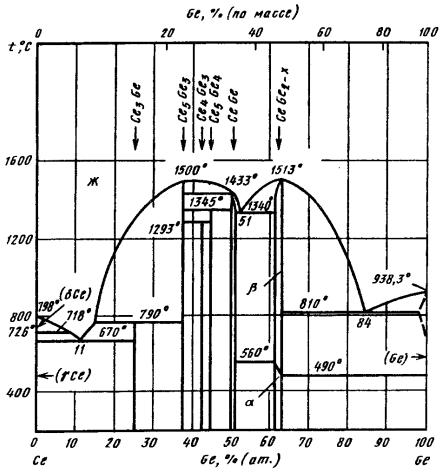


Рис. 532. Ce—Ge

Кристаллическая структура германидов церия изучалась многими авторами, результаты обобщены в работе [4] и представлены в табл. 358.

Таблица 357. Нонвариантные реакции в системе Ce—Ge

Реакция	Содержание Ge в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж ⇌ (γCe) + Ce_3Ge	11,0;	⇌ 0;	25,0	670
Ж + Ce_5Ge_3 ⇌ Ce_3Ge	15,0;	37,5;	25,0	790
Ce_5Ge_3 + Ce_5Ge_4 ⇌ Ce_4Ge_3	37,5;	44,5;	42,9	1293
CeGe + Ce_5Ge_3 ⇌ Ce_5Ge_4	49,0;	37,5;	44,5	1345
Ж + Ce_5Ge_3 ⇌ CeGe	≈ 50,51;	37,5;	50,0	1433
Ж ⇌ CeGe + $\beta CeGe_{2-x}$	51,0;	50,0;	61,1	1340
Ж ⇌ $\beta CeGe_{2-x}$ + (Ge)	84,0;	62,12;	≈ 99,5	810

Таблица 358. Кристаллическая структура соединений системы Ce—Ge

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$\alpha CeGe_{2-x}$	$\alpha GdSi_2$	*oI*12, *Imma*	0,4355	0,4247	1,4054
$\beta CeGe_{2-x}$	$\alpha ThSi_2$	*tI*12, $I4_1/amd$	0,4248	—	1,4186
CeGe	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,8354(5)	0,4082(3)	0,6033(3)
Ce_5Ge_4	Sm_5Ge_4	*oP*36, *Pnma*	0,795(2)	1,522(3)	0,806(2)
Ce_4Ge_3	P_4Th_3	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,9214(4)	—	—
Ce_5Ge_3	Mg_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8870	—	0,6588
Ce_3Ge	Ti_3P	*tP*32, $P4_2/n$	1,224(3)	—	0,640(5)

Литература

1. Еременко В.Н., Зьюнг Куок Ши, Буянов Ю.И. и др. // Порошковая металлургия. 1971. № 9. С. 46—49.
2. Еременко В.Н., Зьюнг Куок Ши, Буянов Ю.И. и др. // Доклады АН СССР. Сер. Б. 1972. № 12. С. 1080—1084.
3. Рустамов П.Г., Насибов И.О., Алиев М.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1974. Т. 10. № 1. С. 13—17.
4. Gokhale A.B., Abbaschian G.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 2. P. 142—146.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—H. ЦЕРИЙ—ВОДОРОД

Обзор данных по взаимодействию между Ce и H сделан в работах [X, Э, Ш]. В системе найдены два соединения CeH_2 и CeH_3, между которыми существует область гомогенности (рис. 533) [Э]. Соединение CeH_3 плавится при 1065 °C, а CeH_2 разлагается при 1080 °C [Э]. В работе [1] исследована система Ce—H в интервале температур 200—500 °C и 820—1150 °C с помощью рентгеновского и химического анализов, а также измерения равновесного давления водорода с использованием Ce чистотой 99,99 % (по массе). Установлено, что при температуре 1025 °C протекает перитектическая реакция Ж + + CeH_x ⇌ (δCe), а при температуре 970 °C происходит неизвестное ранее превращение. В интервале концентраций 2 < H/Ce < 3 наблюдается сложное изменение параметра решетки в зависимости от содержания водорода, позволяющее предполагать существование четырех фазовых областей.

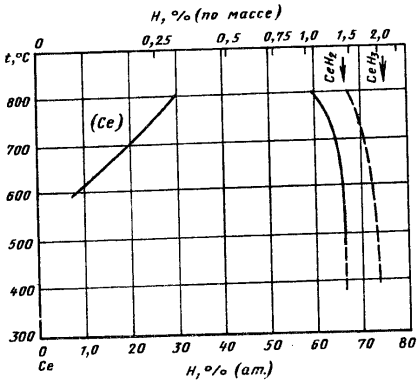


Рис. 533. Ce—H

Растворимость H в γCe в интервале температур 500—700 °C описывается уравнением

$$\lg x = 0{,}5 \lg p_{H_2} - 2{,}6 + 3900/T,$$

где x — H, % (ат.); T — температура, K.

Давление диссоциации гидрида CeH_x в интервале температур 500—750 °C описывается уравнением [2]

$$\lg(1{,}3 \cdot 10^{-4} p) = 10{,}8 - 10920/T,$$

где p — давление, МПа; T — температура, K.

Промежуточный гидрид имеет ГЦК структуру, структурный тип изменяется от CaF_2 к BiF_3, период ячейки уменьшается от 0,5580 до 0,5545 нм при переходе от CeH_2 к CeH_3 [Э]. Методом нейтронной дифракции установлено, что твердый раствор образуется путем встраивания атомов водорода в октаэдрические позиции [Э]. Изменение цвета гидридов от темно-зеленого (CeH_2) до коричнево-бронзового, серого и ярко-черного (CeH_3) коррелирует с изменением параметра решетки.

Предполагается существование неравновесного гидрида $CeH_{0,7}$ с кубической решеткой типа NaCl (a = 0,504 нм) [Э].

В работах [3 и 4] построены p—x-изотермы для области составов H/Ce = 0,2÷1,9 (600—900 °C) и H/Ce = 2,2÷2,9 (423—823 °C), соответственно.

Литература

1. Tellefsen M., Kaldis E., Jilek E. // J. Less-Common Met. 1985. V. 110. N 1—2. P. 107—117.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. // Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. С. 364.
3. Фадеев В.И., Ижванов Л.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 4. С. 97—98.
4. Ohki C., Tada M., Huang Y.C. et al. // J. Less-Common Metals. 1984. V. 103. N 1. P. 103—110.

В.И. Шаповалов

Ce—Hf. ЦЕРИЙ—ГАФНИЙ

Диаграмма состояния Ce—Hf (рис. 534) построена в работе [1] по результатам металлографического и рентгеноструктурного анализов. Синтез сплавов проводили в дуговой печи в атмосфере гелия с использованием йодидного Hf и Ce, переплавленного в вакууме.

Диаграмма состояния системы Ce—Hf характеризуется довольно широкой областью несмешиваемости в жидком состоянии, критичес-

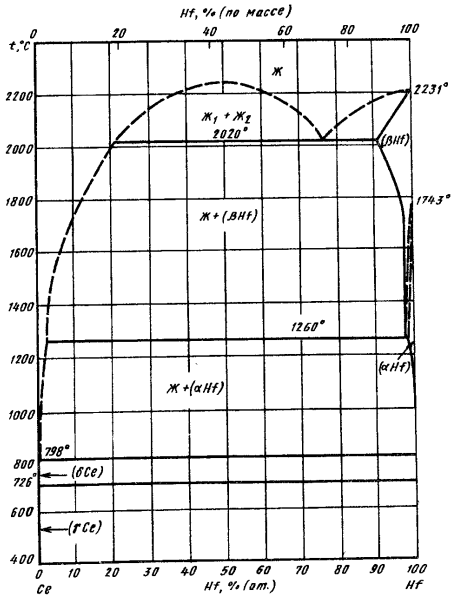


Рис. 534. Ce—Hf

кая точка лежит несколько выше при температуре 2200 °С. Со стороны Ce в системе кристаллизуется вырожденная эвтектика. Гафний не влияет на температуру полиморфного превращения Ce, а церий уменьшает температуру полиморфного превращения Hf от 1743 до 1260 °С.

Растворимость Ce в βHf составляет около 10 % (ат.) при температуре 2020 °С, а в αHf около 2 % (ат.) при температуре 1260 °С.

Литература

1. Колесниченко В.Е., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. Редкоземельные металлы и сплавы. Сб. научн. трудов. М.: Наука, 1971. С. 46—50.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—Hg. ЦЕРИЙ—РТУТЬ

Обзор данных по взаимодействию Ce и Hg дан в работах [X, Э, Ш]. На рис. 535 представлена диаграмма состояния, построенная по данным работы [1], на основании результатов ДТА и рентгеноструктурного анализов. Сплавы готовили в тиглях из Ta в атмосфере аргона с использованием Ce и Hg чистотой 99,0 % (по массе).

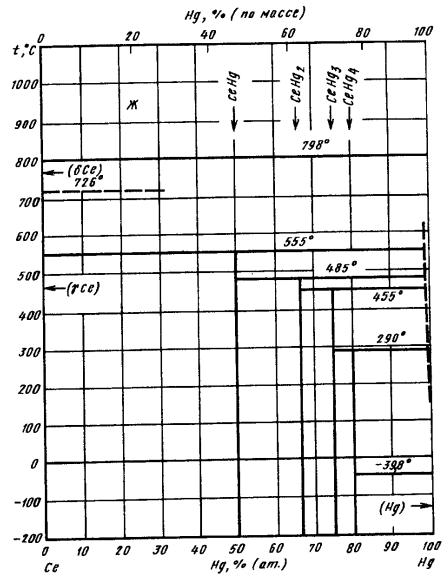


Рис. 535. Ce—Hg

В системе найдены четыре соединения CeHg, $CeHg_2$, $CeHg_3$ и $CeHg_4$, которые образуются по перитектическим реакциям при температурах 555, 485, 455 и 290 °С, соответственно.

Растворимость Ce в жидкой ртути составляет 0,1 и 1,0 % (по массе) при температурах 150 и 450 °С, соответственно.

Кристаллическая структура соединений системы Ce—Hg дана в табл. 359. В таблице приведены данные для соединения $Ce_{11}Hg_{45}$, о котором сообщается в работе [2]. По-видимому, оно тождественно соединению $CeHg_4$, структура которого полностью не изучена, а параметр кубической решетки в 2 раза меньше, чем определенный для соединения $Ce_{11}Hg_{45}$. Кроме того, найдено соединение $CeHg_5$, кристаллическая структура которого не определена, но оно считается изоструктурным $LaHg_5$ [Ш].

Таблица 359. **Кристаллическая структура соединений системы Ce—Hg**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
CeHg	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3808	—	[Ш]
$CeHg_2$	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,4942	0,3540	[Ш]
$CeHg_3$	Mg_3Cd	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,6760	0,4941	[Ш]
$CeHg_4$*	—	—	1,0932	—	[Ш]
$Ce_{11}Hg_{45}$	$Sm_{11}Gd_{45}$	*cF*448, $F\bar{4}3m$	2,1857	—	[2]

*Кубическая сингония.

Литература

1. Kirchmayer H.R., Lugscheider W. // Z. Metallkunde. 1966. Bd. 57. N 10. S. 725—728.
2. Merlo F., Fornasini M.L. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 2. P. 221—231.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—Ho. ЦЕРИЙ—ГОЛЬМИЙ

Фазовая диаграмма Ce—Ho экспериментально не построена [1]. Однако Ce и Ho в металлическом состоянии изоэлектронны, имеют коллективизированных $5d^16s^2$ валентных электрона. Их плотные гексагональные структуры имеют близкие параметры решеток, атомные радиусы отличаются всего на 3,7 %. В табл. 360 приведены кристаллохимические данные Ce и Ho.

Таблица 360. Кристаллохимические характеристики элементов системы Ce—Ho

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура, °C	Реакция	Источник
			a	*c*			
58Ce	αCe	Cu, ГЦК	0,485	—	−177	αCe ⇌ βCe	[1]
	βCe	αLa, ДГПУ	0,3681	1,1857	61	βCe ⇌ γCe	[1]
	γCe	Cu, ГЦК	0,5161	—	726	γCe ⇌ δCe	[1]
	δCe	W, ОЦК	0,412	—	798	Ж ⇌ δCe	[1]
67Ho	—	Mg, ГПУ	0,35778	0,56178	1474	Ж ⇌ Ho	[1]
			—	—	1485	$Ж_{ГПУ}$ ⇌ $Ж_{ОЦК}$	[2]

Благодаря близости электронно-кристаллического строения и атомных радиусов βCe и Ho при высоких температурах в системе Ce—Ho так же, как в системах Ce—Gd и Ce—Y, образуются непрерывные ряды растворов с плотной гексагональной структурой, непрерывно переходящих от ДГПУ структуры βCe к ГПУ структуре Ho по механизму дефектов укладки. Вследствие большого различия температур плавления Ce и Ho кристаллизация из сплавов должна происходить по перитектической реакции, как в системе Nd—Fr. В приближении идеальных растворов пересечение прямых, соединяющих температуры плавления 798 и 1474 °C и превращения 726 и 1486 °C, определяют перитектическую точку при температуре 1375 °C и содержании 87 % (ат.) Ho (рис. 536). Это означает большую протяженность ОЦК растворов на основе δCe, испытывающих вблизи температуры 700 °C эвтектоидный распад на ГЦК раствор на основе γCe и ДГПУ раствор на основе βCe. При температуре ниже 735 °C непрерывные ряды гексагональных растворов в связи с возникновением промежуточной фазы типа αSm разделяются на ДГПУ и ГПУ растворы.

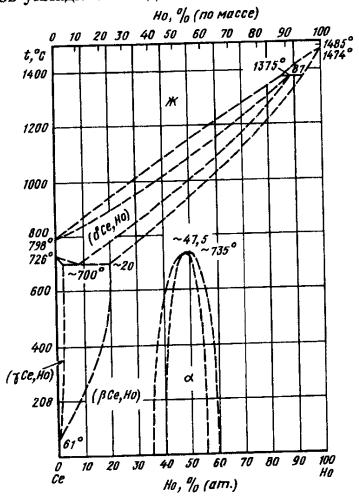


Рис. 536. Ce—Ho

Исследование девяти сплавов системы Ce—Ho, отожженных в течение 32 ч при 650 °C с последующей закалкой [1], показало, что сплав с 45 % (ат.) Ho имел структуру αSm (a = 0,3637 нм, c = = 2,621 нм), устойчивую в интервале концентрации 40—55 % (ат.) Ho. От 0 до 40 % (ат.) Ho стабильна ДГПУ фаза на основе βCe, а от 60 до 100 % (ат.) Ho — ГПУ фаза на основе Ho. Закаленный сплав Ce с 1,5 % (ат.) Ho имел ГЦК структуру [1].

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New-York. Oxford. Tokyo: North—Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.

2. Григорович В.К., Григорович К.В. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докл. на VII Всесоюзной конф. Челябинск. 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250—252.

В.К. Григорович

Ce—In. ЦЕРИЙ—ИНДИЙ

Обзор данных по фазовым равновесиям в системе Ce—In проведен в работах [X, Э, Ш]. На рис. 537 приведена диаграмма состояния, построенная в работе [1] по результатам ДТА, микроструктурного и рентгеновского анализов. Сплавы готовили в заваренных тиглях из Ta в индукционной печи с использованием In и Ce чистотой 99,99 и 99,9 % (по массе), соответственно.

В системе найдены шесть соединений, из которых $Ce_{1+x}In$, Ce_3In_5 и $CeIn_3$ плавятся конгруэнтно при 1140, 1170 и 1180 °C, соответственно. Соединения Ce_3In, Ce_2In и $CeIn_3$ образуются по перитектическим реакциям. Нонвариантные реакции, протекающие в системе Ce—In, приведены в табл. 361.

В работе [1] предполагается образование еще одного соединения ($CeIn_x$), существующего в интервале концентраций 45—65 % (ат.) In в температурном интервале 890—1070 °C.

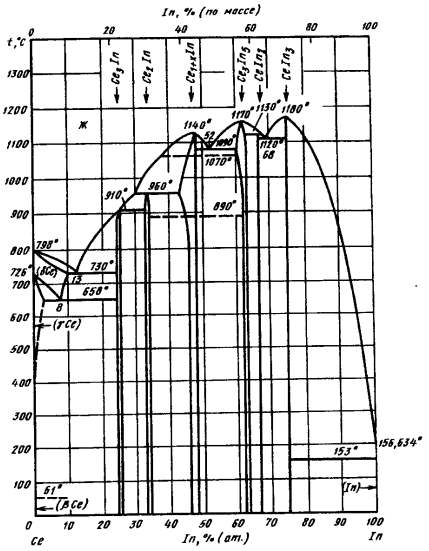


Рис. 537. Ce—In

Кристаллическая структура соединений, образующихся в системе Ce—In, представлена в табл. 362.

Таблица 361. Нонвариантные реакции в системе Ce—In [1]

Реакция	Содержание In в фазах, % (ат.)	Температура, °C
(δCe) ⇌ (γCe) + Ce_3In	8,0; 4,0; 25,0	650
Ж ⇌ (δCe) + Ce_3In	13,0; 10,0; 25,0	730
Ж + Ce_2In ⇌ Ce_3In	≈ 24,3; 33,3; 25,0	910
Ж + $Ce_{1+x}In$ ⇌ Ce_2In	≈ 29,3; ≈ 42,3; 33,3	960
Ж ⇌ $Ce_{1+x}In$ + Ce_3In_5	52,0; 47,3; 59,0	1090
Ж + Ce_3In_5 ⇌ $CeIn_2$	≈ 66,7; 62,0; 66,7	1130
Ж ⇌ $CeIn_2$ + $CeIn_3$	68,0; 66,7; 75,0	1120
Ж ⇌ (In) + $CeIn_3$	≥ 99,5; ≈ 100; 75,0	153

Таблица 362. Кристаллическая структура соединений системы Ce—In [1]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$CeIn_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4689	—	—
$CeIn_2$	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,4740	0,7610	0,9018
Ce_3In_5	Pu_3Pd_5	*oC*32, *Cmcm*	1,025	0,831	1,054
Ce_2In	Ni_2In	*hP*6, $P6_3/mmc$	0,5557	—	0,6908
Ce_3In	Cu_3Au	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,496	—	—

Литература

1. Delfino S., Saccone A., Ferro R. // Z. Metallkunde. 1980. Bd. 71. N 3. S. 165—170.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—Ir. ЦЕРИЙ—ИРИДИЙ

Диаграмма состояния Ce—Ir, построенная по результатам ДТА, микрорентгеноспектрального, рентгеновского и микроструктурного анализов, приведена на рис. 538 по данным работы [1]. Сплавы синтезировали в дуговой печи в атмосфере аргона или методом порошковой металлургии и гомогенизировали в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре 1800 °C в течение 45 ч. Для получения сплавов использовали Ce и Ir чистотой 99,84 и 99,94 % (по массе), соответственно.

Таблица 363. Нонвариантные реакции в системе Ce—Ir [1]

Реакция	Содержание Ir в фазах, % (ат.)	Температура, °C
Ж ⇌ (γCe) + Ce_4Ir	8,0; ≈ 0; 20,0	650
Ж + Ce_3Ir ⇌ Ce_4Ir	≈ 17,5; 25,0; 20,0	710
Ж + Ce_2Ir ⇌ Ce_3Ir	≈ 23,3; 33,3; 25,0	950
Ж + Ce_5Ir_4 ⇌ Ce_2Ir	≈ 31,7; 44,4; 33,3	1100
Ж + $CeIr_2$ ⇌ Ce_5Ir_4	≈ 44,4; 65,7; 44,4	1180
Ж + $CeIr_2$ ⇌ $CeIr_3$	≈ 76,0; 69,3; 75,0	2120
Ж + $CeIr_3$ ⇌ Ce_2Ir_7	80,0; 75,0; 77,8	2000
Ж ⇌ Ce_2Ir_7 + $CeIr_5$	82,0; 77,8; 83,3	1960
Ж ⇌ (Ir) + $CeIr_5$	85,0; ≈ 100; 83,3	1880

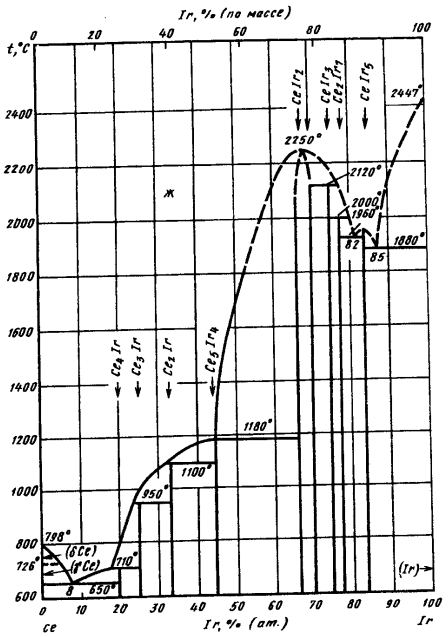


Рис. 538. Ce—Ir

В системе найдены восемь соединений, из которых $CeIr_5$ и $CeIr_2$ плавятся конгруэнтно при 1960 и 2250 °C, соответственно. Остальные соединения Ce_2Ir_7, $CeIr_3$, Ce_5Ir_4, Ce_2Ir, Ce_3Ir и Ce_4Ir образуются по перитектическим реакциям. Нонвариантные реакции, протекающие в системе Ce—Ir, суммированы в табл. 363.

Микрорентгеноспектральный анализ сплава с 42 % (ат.) Ir, отожженного при 880 °C, показал присутствие фаз составов Ce_3Ir_2 и $Ce_{15}Ir_{13}$ [Ш]. В работе [2] сообщалось о существовании соединения Ce_7Ir_3. Три перечисленные выше соединения не показаны на диаграмме состояния, однако можно предположить, что Ce_3Ir_2 соответствует Ce_2Ir; $Ce_{15}Ir_{13}$ — Ce_5Ir_4, а Ce_7Ir_3 — Ce_3Ir.

В работе [1] измерена микротвердость следующих соединений: $CeIr_3$ (7012 МПа), $CeIr_2$ (8385 МПа) и Ce_4Ir (2452 МПа).

Кристаллическая структура соединений, образующихся в системе Ce—Ir, представлена в табл. 364.

Для соединений $Ce_{15}Ir_{13}$, Ce_3Ir_2, Ce_2Ir, Ce_3Ir и Ce_4Ir данные по кристаллической структуре отсутствуют.

Таблица 364. **Кристаллическая структура соединений системы Ce—Ir [2]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$CeIr_5$	$AuBe_5$	*cF*24, $F\bar{4}3m$	0,7510	—	—
Ce_2Ir_7	Gd_2Co_7	$R\bar{3}m$	0,5284	—	3,88
$CeIr_3$	$PuNi_3$	$R3m$	0,5288	—	2,618
$CeIr_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7571	—	—
Ce_5Ir_4	Sm_5Ge_4	*oP*36, *Pnma*	0,7420	1,483	0,7640
Ce_7Ir_3	Th_7Fe_3	*hP*20, $P6_3mc$	1,0054	—	0,6325

Литература

1. **Дмитриева В.И., Резухина Т.Н., Вареха Л.М.** и др. // Металлофизика. 1973. № 49. С. 109—116.
2. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—La. ЦЕРИЙ—ЛАНТАН

Диаграмма состояния Ce—La приведена на рис. 539 согласно работе [M]. По данным термического и микроструктурного анализов δ, γ и β модификации Ce и La образуют непрерывные ряды твердых растворов [X, M, 1].

Результаты измерения параметров решетки [Ш] подтвердили, что ГЦК полиморфные модификации Ce и La образуют непрерывный ряд твердых растворов; наблюдаются небольшие положительные отклонения от закона Вегарда.

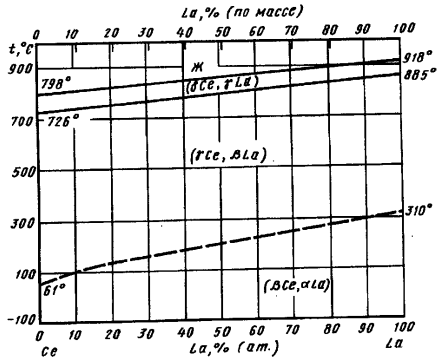


Рис. 539. Ce—La

Литература

1. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф. // Журнал неорганической химии. 1958. Т. 3. № 3. С. 756—762.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—Lu. ЦЕРИЙ—ЛЮТЕЦИЙ

Фазовая диаграмма Ce—Lu экспериментально не построена [1]. Однако Ce и Lu в металлическом состоянии изоэлектронны, имеют три коллективизированных $5d^16s^2$ валентных электрона. Их плотные гексагональные структуры имеют близкие параметры решеток, атомные радиусы отличаются всего на 5,6 %. В табл. 365 приведены кристаллохимические данные Ce и Lu.

Таблица 365. Кристаллохимические характеристики элементов системы Ce—Lu

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура, °C	Реакция	Источник
			a	c			
58Ce	αCe	Cu, ГЦК	0,485	—	—177	αCe ⇌ βCe	[1]
	βCe	αLa, ДГПУ	0,3681	1,1857	61	βCe ⇌ γCe	[1]
	γCe	Cu, ГЦК	0,5161	—	726	γCe ⇌ δCe	[1]
	δCe	W, ОЦК	0,412	—	798	Ж ⇌ δCe	[1]
71Lu	—	Mg, ГПУ	0,35052	0,55494	1663	Ж ⇌ Lu	[1]
			—	—	1790	$Ж_{ГПУ}$ ⇌ $Ж_{ОЦК}$	[2]

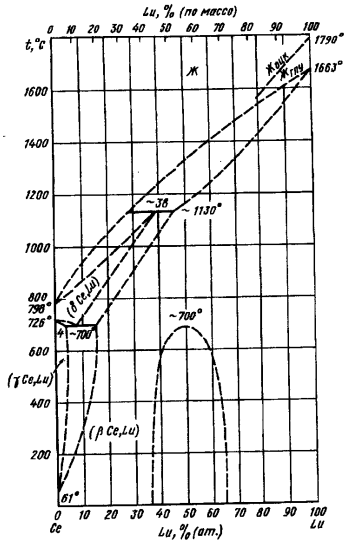


Рис. 540. Ce—Lu

Благодаря близости электронно-кристаллического строения и атомных радиусов между βCe и Lu при высоких температурах так же, как в системах Ce—Gd и Ce—Y, образуются непрерывные ряды растворов с плотной гексагональной структурой, непрерывно переходящих от ДГПУ структуры βCe к ГПУ структуре Lu по механизму дефектов укладки. Вследствие большого различия температур плавления Ce и Lu кристаллизация их сплавов должна происходить по перитектической реакции, как в системе Nd—Er. В приближении идеальных растворов пересечение прямых, соединяющих температуры плавления 798 и 1663 °C и превращения 726 и 1790 °C, определяют перитектическую точку при температуре 1130 °C и содержании 38 % (ат.) Lu (рис. 540). Расплавы, близкие к Lu, испытывают превращение ближнего порядка $Ж_{ГПУ}$ ⇌ $Ж_{ОЦК}$, показанное штриховой прямой. Высокотемпературный ОЦК раствор на основе δCe при температуре около 700 °C испытывает эвтектоидный распад на ГЦК

γCe и ДГПУ βCe. При температуре ниже 700 °С плотные гексагональные растворы распадаются на растворы, разделенные куполом двухфазной области.

Исследование структуры и параметров решетки сплавов системы Ce—Lu показало, что сплав, содержащий 4 % (ат.) Lu, имел после закалки от 450 °С ГЦК структуру (a = 0,5156 нм), сплав с 10 % (ат.) Lu — двухфазную ГЦК + ДГПУ структуру, а сплав с 20 % (ат.) Lu — ДГПУ структуру [1]. Сплав Ce с 92,3 % (ат.) Lu имел ГПУ структуру Lu [4], а также малое положительное отклонение (по a) и большое отрицательное отклонение (по c) от правила Вегарда.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New-York. Oxford. Tokyo: North—Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.
2. Григорович В.К., Григорович К.В. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докл. на VII Всесоюзной конф. Челябинск, 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250—252.
3. Gschneidner, Jr., K.A., Elliot R.O., Prince M.Y. // Rare Earths Research. New York: Gordon and Breach, 1962. P. 71—86.
4. Harris I.R., Raynor G.V. // J. Less-Common Met. 1969. V. 17. N 3. P. 336—339.

В.К. Григорович

Ce—Mg. ЦЕРИЙ—МАГНИЙ

Обзор данных по взаимодействию Ce с Mg проведен в работах [X, Э, Ш]. В системе образуются шесть соединений (рис. 541): MgCe, Mg_2Ce, Mg_3Ce, $Mg_{41}Ce_5$, $Mg_{17}Ce_2$ и $Mg_{12}Ce$ [X, Э, Ш, 1—5]. Для ближайшего к Mg соединения принималась формула Mg_9Ce [X, Э], однако в последующих работах было установлено, что в области концентраций вблизи 90 % (ат.) Mg образуются три соединения: $Mg_{41}Ce_5$, $Mg_{17}Ce_2$ и $Mg_{12}Ce$ [Ш, 1—3, 5]. Участок диаграммы состояния в этой области концентраций показан на левой вставке (см. рис. 541) [1]. Соединения образуются по перитектическим реакциям при температурах 630, 621 и 616 °С, соответственно. Соединение $Mg_{17}Ce_2$ распадается при температуре 611 °С по эвтектоидной реакции $Mg_{17}Ce_2 \rightleftarrows Mg_{41}Ce_5 + Mg_{12}Ce$. Для соединения $Mg_{41}Ce_5$ первоначально принималась формула $Mg_{42}Ce_5$ [3]. Согласно работе [6] состав соединения $Mg_{17}Ce_2$ вследствие отклонения от стехиометрии более точно соответствует формуле $Mg_{10,3}Ce$.

Со стороны Ce при температуре 688 °С имеет место эвтектическая реакция Ж $\rightleftarrows$ MgCe + (δCe) [X] и эвтектоидное превращение (δCe) $\rightleftarrows$ $\rightleftarrows$ (γCe) + MgCe, связанное с полиморфизмом церия. Растворимость Mg в γCe составляет 1,5 % (по массе) [8,2 % (ат.) Mg] и 0,24 % (по массе) [1,4 % (ат.) Mg] при температурах 500 и 200 °С, соответственно [7].

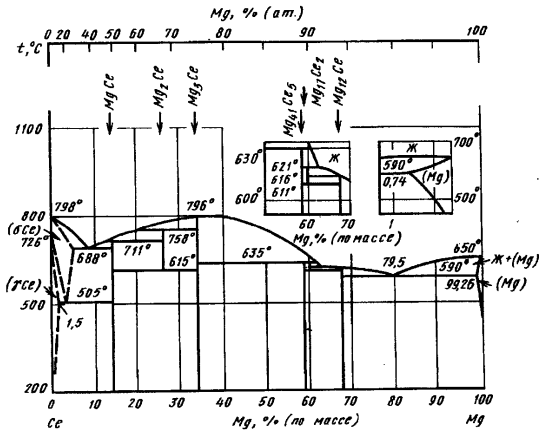


Рис. 541. Ce—Mg

Со стороны Mg протекает эвтектическая реакция Ж $\rightleftarrows$ $Mg_{12}Ce$ + + (Mg) при температуре 590 °С [X, Ш] или 593 °С [Э, 1]. Положение эвтектической точки по данным разных авторов лежит в пределах 17,4—21,0 % Ce (по массе) [1, X, Э, Ш]. Растворимость Ce в твердом Mg, определенная с помощью метода электросопротивления [8], приведена ниже.

Температура, °С	590	580	540	500	400	300	200
Растворимость Ce:							
% (по массе)	0,74	0,66	0,38	0,26	0,08	0,06	0,04
% (ат.)	0,13	0,11	0,066	0,045	0,013	0,010	0,007

На диаграмме состояния и правой вставке (см. рис. 541) представлены значения растворимости Ce в Mg в соответствии с работой [8].

Данные по кристаллической структуре соединений приведены в табл. 366.

Таблица 366. Кристаллическая структура соединений системы Ce—Mg

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
MgCe	CsCl	cP2, $Pm\bar{3}m$	0,3912	—	[Э]
Mg_2Ce	$MgCu_2$	cF24, $Fd\bar{3}m$	0,873	—	[X]
Mg_3Ce	BiF_3	cF16, $Fm\bar{3}m$	0,7428 0,7424	— —	[Э] [4]
$Mg_{41}Ce_5$	$Mg_{41}Ce_5$	tI92, I4/m	1,478	1,043	[2, 3]
$Mg_{17}Ce_2$	Th_2Ni_{17}	hP38, $P6_3/mmc$	1,035 1,038 1,031	1,026 1,025 0,593	[Ш] [6] [Ш]
$Mg_{12}Ce$	$ThMg_{12}$	tI26, I4/mmm	1,035	0,595	[9]

Литература

1. Wood D.H., Cramer E.M. // J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 5. P. 321—337.
2. Johnson Q., Smith G.S. // Acta Crystallogr. 1970. V. 26. N 4. P. 434—435.
3. Johnson Q., Smith G.S. // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. N 3. P. 360—365.
4. Buschow K.H.J. // J. Less-Common Met. 1976. V. 44. N 1. P. 301—306.
5. Рохлин Л.Л. Магниевые сплавы, содержащие редкоземельные металлы. М.: Наука, 1980. 192 с.
6. Johnson Q., Smith G.S. // Acta Crystallogr. 1967. V. 23. N 2. P. 327—329.
7. Joseph R.R., Gschneidner, Jr., K.A. // Trans. AIME. 1965. V. 233. N 12. P. 2063—2069.
8. Рохлин Л.Л. // Изв. АН СССР. Металлургия и топливо. 1962. № 2. С. 126—130.
9. Крипякевич П.И., Евдокименко В.И. // Вестник Львовского университета. Серия химическая. 1969. № 11. С. 3—7.

Л.Л. Рохлин

Ce—Mn. ЦЕРИЙ—МАРГАНЕЦ

Диаграмма состояния Ce—Mn представлена на рис. 542 по данным работы [1] в области составов со стороны Mn и по данным работы [Ш] в области составов со стороны Ce (рис. 543). Диаграмма состояния эвтектического типа. Эвтектическая точка соответствует температуре 622 °C [Ш] или 635 °C [1] и содержанию 16,1 % (ат.) Mn [Ш]. Кривая ликвидус состоит из пяти ветвей, соответствующих первичной кристаллизации трех модификаций Mn и двух модификаций Ce.

Согласно работе [1] в системе протекают две нонвариантные реакции, связанные с полиморфизмом Mn:

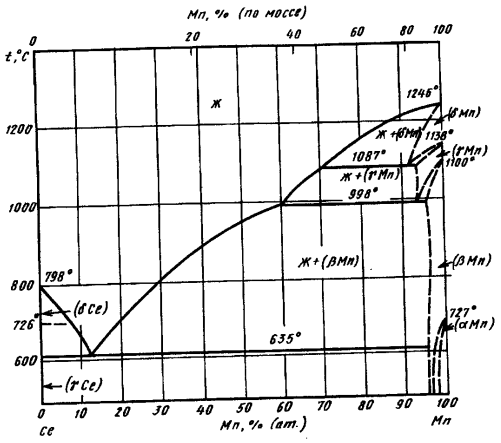


Рис. 542. Ce—Mn

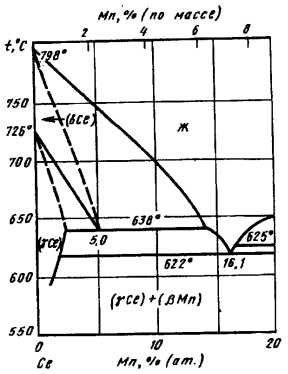


Рис. 543. Ce—Mn

$$(\delta Mn) \rightleftharpoons Ж + (\gamma Mn);$$

$$(\gamma Mn) \rightleftharpoons Ж + (\beta Mn)$$

при температурах 1087 и 998 °С, соответственно.

Литература

1. Миргаловская М.С., Стрельникова И.А. // Труды института металлургии им. А.А. Байкова. АН СССР. 1957. Вып. 2. С. 135–138.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce–Mo. ЦЕРИЙ–МОЛИБДЕН

Диаграмма состояния Ce–Mo не построена. Ce и Mo не образуют промежуточных фаз [Э]. Растворимость Mo в Ce при различных температурах по данным работ [Э, Ш] приведена ниже.

Температура, °С	1300	1200	800
Растворимость Mo, % (ат.)	< 0,3	0,0175	0,001

Растворимость Ce в Mo находится в интервале концентраций 0,10–0,15 % (ат.) [1].

В работе [2] сделаны предположения о наличии области несмешиваемости в жидком состоянии и на основании термодинамических расчетов получены значения температуры монотектической реакции и концентрационные пределы области несмешиваемости: 2800±10 К, 6,7±1,0 и 68±8 % (ат.) Ce.

Литература

1. Савицкий Е.М., Барон В.В., Тао Т.Т. // Изв. АН СССР. Металлургия и топливо. 1962. № 1. С. 156–159.

2. Brewer L., Lamoreaux R.H. // Atomic Energy Review. Special Issue N 7 "Molibdenum: Physico – Chemical Properties of its Compounds and Alloys". Vienna: International Atomic Energy Agency, 1980. P. 195–356.

К.Б. Поварова

Ce–N. ЦЕРИЙ–АЗОТ

Диаграмма состояния Ce–N построена в интервале концентраций 0–50 % (ат.) N с помощью методов микроструктурного, рентгеновского и термического анализов и представлена на рис. 544 по данным работ [1, М]. Соединение CeN плавится конгруэнтно при 2480 °С. В системе протекает перитектическая реакция Ж + CeN ⇌ (δCe) (805 °С) и перитектоидная реакция (δCe) + CeN ⇌ (γCe) (750 °С) [М].

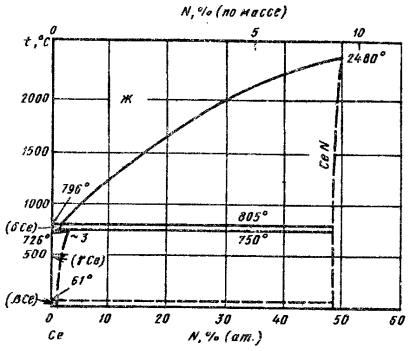


Рис. 544. Ce–N

Растворимость азота в Ce в интервале температур 450–555 °С составляет несколько больше 0,01 % (ат.) [Ш].

Соединение CeN имеет ГЦК структуру типа NaCl с параметром решетки a = 0,5021 нм [Э] или a = 0,50264 нм [Ш].

Литература

1. Кобзенко Г.Ф., Иванченко В.Г. // Диаграммы состояния металлических систем: М.: Наука, 1971. С. 183–186.

П.Б. Будберг

Ce–Na. ЦЕРИЙ–НАТРИЙ

Диаграмма состояния Ce–Na не построена. В работе [1] имеются сведения только относительно растворимости Ce в Na. Сплавы выплавляли в инертной атмосфере с использованием спектрально-чистого Na и Ce в виде изотопа Ce^{141}.

Растворимость Ce в жидком Na, определенная методом радиоактивных изотопов, описывается в интервале температур 393–733 °С следующим уравнением:

$$\lg x = -9{,}467 + (0{,}659 \cdot 10^3)/T,$$

где x — мольная доля Ce; T — температура, К.

Литература

1. Lamprecht G.J., Crowther P. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1968. V. 242. N 10. P. 2169–2171.

Л.Л. Зусман

Ce—Nb. ЦЕРИЙ—НИОБИЙ

Диаграмма состояния Ce—Nb приведена на рис. 545 по данным работы [1] и построена по результатам термического, рентгеноструктурного и микроструктурного анализов, а также измерения твердости и электросопротивления. Сплавы выплавляли в дуговой печи в атмосфере инертного газа с использованием Ce и Nb чистотой 98,9 и 99,0 % (по массе), соответственно. Последующую гомогенизацию проводили в вакууме при температуре 1000 или 800 °С.

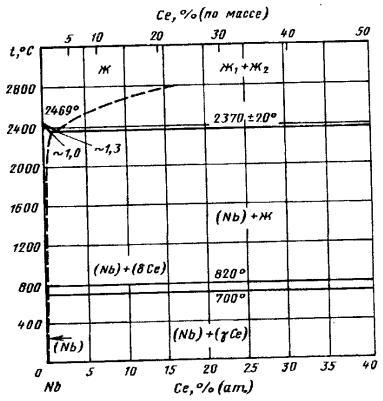


Рис. 545. Ce—Nb

В системе наблюдается несмешиваемость в жидком и твердом состоянии в широком интервале концентраций. Температура монотектической реакции отвечает 2370±20 °С. Ниобий увеличивает температуру плавления Ce от 798 до 820 °С и уменьшает температуру δ → γ превращения от 726 до 700 °С.

Растворимость Ce в Nb составляет ≈1,0 % (ат.) при температуре монотектической реакции и меньше 0,05 % (ат.) — при комнатной температуре. Относительно высокая для РЗМ растворимость Ce в Nb подтверждается снижением температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) с 9,2 К — для Nb до 8,1 К для сплава Nb с добавкой 0,5 % (ат.) Ce, полученного быстрой закалкой из жидкого состояния [2]. По данным работы [2] другие РЗМ обычно не влияют на T_c ниобия.

Литература

1. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Буров И.В. // Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. № 6. С. 1462—1463.
2. Савицкий Е.М., Ефимов Ю.В. // Редкоземельные металлы, сплавы и соединения: Материалы 7-го Всесоюзного совещания по РЗМ, сплавам и соединениям. М.: Наука, 1973. С. 1462—1463.

Е.Н. Шефтель

Ce—Nd. ЦЕРИЙ—НЕОДИМ

Диаграмма состояния Ce—Nd экспериментально не построена [1]. Однако Ce в периодической системе расположен рядом с Nd, в металлическом состоянии они имеют идентичное электронное строение с тремя коллективизированными валентными электронами $5d^16s^2$, изоструктурны в своих ДГПУ (βCe, αNd) и ОЦК (δCe, βNd) модификациях, имеющих близкие постоянные решетки. Их атомные радиусы отличаются всего лишь на 0,18 %. В табл. 367 приведены кристаллохимические данные Ce и Nd.

Таблица 367. Кристаллохимические характеристики элементов системы Ce—Nd [1]

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура, °С	Реакция
			a	*c*		
58Ce	αCe	Cu, ГЦК	0,485	—	−177	αCe ⇌ βCe
	βCe	αLa, ДГПУ	0,3681	1,1857	61	βCe ⇌ γCe
	γCe	Cu, ГЦК	0,5161	—	726	γCe ⇌ δCe
	δCe	W, ОЦК	0,412	—	798	Ж ⇌ δCe
60Nd	αNd	αLa, ДГПУ	0,36382	1,17966	863	αNd ⇌ βNd
	βNd	W, ОЦК	0,413	—	1021	Ж ⇌ βNd

На этом основании следует предположить, что Ce и Nd при низких температурах до 139 °С (Ce) и 863 °С (Nd) образуют непрерывные ряды ДГПУ твердых растворов, а при высоких температурах между δCe и βNd должны образовываться непрерывные ряды ОЦК твердых растворов. В работе [2] определена структура и постоянные решеток сплавов этой системы. Постоянные *a* и *c* ДГПУ твердых растворов изменяются линейно в соответствии с правилом Вегарда с очень малым отрицательным отклонением. Параметр *a* ГЦК твердых растворов меняется очень мало и также линейно (от Ce до сплава Ce с 32 % (ат.) Nd) [1].

Вследствие очень близкого строения растворы Ce с Nd являются идеальными, поэтому линии ликвидуса и солидуса на диаграмме

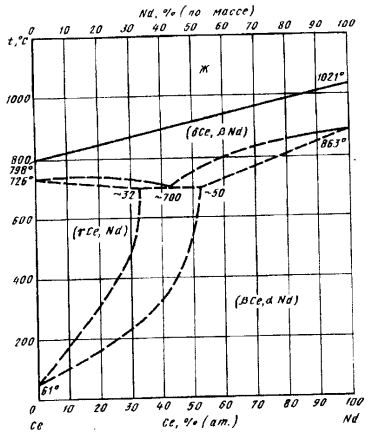


Рис. 546. Ce—Nd

Ce—Nd (рис. 546) сливаются в прямую. Твердые ОЦК растворы претерпевают эвтектоидный распад на ГЦК и ДГПУ растворы. Эвтектоидная температура отвечает приблизительно 700 °С. Предельная растворимость Nd в γCe составляет около 32 %. Линии эвтектоидного распада указаны условно (штриховой линией).

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New-York. Oxford. Tokyo: North-Holland. 1986. V. 8. P. 1—161.
2. Speight J.D., Harris I.R., Raynor G.V. // J. Less-Common Met. 1968. V. 15. N 3. P. 317—330.

В.К. Григорович

Ce—Ni. ЦЕРИЙ—НИКЕЛЬ

Диаграмма состояния Ce—Ni приведена на рис. 547 по данным работы [X], в которой обобщены результаты ДТА, рентгеноструктурного и металлографического исследований сплавов, приготовленных с использованием Ce чистотой 98—99 % (по массе).

В системе существуют шесть соединений, из которых Ce_3Ni (или Ce_7Ni_3 согласно [Э]), CeNi и $CeNi_5$ плавятся конгруэнтно при 485, 670 и 1315 °С, соответственно. Остальные соединения образуются по

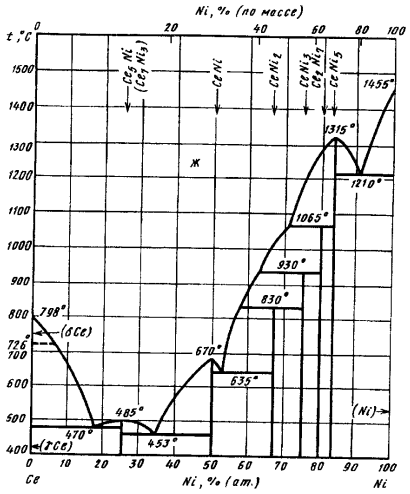


Рис. 547. Ce—Ni

перитектическим реакциям. Нонвариантные реакции, протекающие в системе Ce—Ni, представлены в табл. 368.

Таблица 368. Нонвариантные реакции в системе Ce—Ni [X]

Реакция	Содержание Ni в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж ⇌ (γCe) + Ce_3Ni	18,0;	≈ 0;	25,0	470
Ж ⇌ Ce_3Ni + CeNi	34,5;	25,0;	50,0	453
Ж ⇌ CeNi + $CeNi_2$	≈ 53,0;	50,0;	66,7	635
Ж + $CeNi_3$ ⇌ $CeNi_2$	≈ 58,6;	75,0;	66,7	830
Ж + Ce_2Ni_7* ⇌ $CeNi_3$	≈ 64,6;	77,8;	75,0	930
Ж + $CeNi_5$ ⇌ Ce_2Ni_7	≈ 71,0;	83,3;	77,8	1065
Ж ⇌ $CeNi_5$ + (Ni)	≈ 91,0;	83,3;	99,95	1210

*Состав соединения уточнен согласно работе [Э].

Взаимная растворимость компонентов незначительна. В работе [1] установлено, что растворимость Ce в Ni составляет 0,05 и 0,04 % (ат.) при температурах 1200 и 400 °C, соответственно.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 369.

Таблица 369. **Кристаллическая структура соединений системы Ce—Ni**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$CeNi_5$	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,4874 0,4887	— —	0,4004 0,4003	[2] [Э]
Ce_2Ni_7	Ce_2Ni_7	*hP*36, $P6_3/mmc$	0,4905 0,498	— —	2,438 2,452	[2] [Э]
$CeNi_3$	$CeNi_3$	*hP*24, $P6_3/mmc$	0,4045	—	1,648	[2]
$CeNi_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7209 0,7202	— —	— —	[2] [Э]
CeNi	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,3788 0,377	1,0556 1,046	0,4366 0,437	[2] [Э]
Ce_7Ni_3	Th_7Fe_3	*hP*20, $P6_3mc$	0,9926 0,992	— —	0,6311 0,633	[2] [Э]

Литература

1. **Дуйсемалиев У.К.** // Журнал неорганической химии. 1964. Т. 9. № 3. С. 755—756.
2. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—O. ЦЕРИЙ—КИСЛОРОД

Диаграмма состояния Ce—O, построенная на основе измерения давления диссоциации и высокотемпературного рентгеновского анализа, приведена на рис. 548 в интервале концентраций 59—68 % (ат.) O по данным работы [Ш]. В системе существуют несколько оксидов: Ce_2O_3, $CeO_{1,714}(\delta)$, $CeO_{1,778}(\gamma)$ [64,05 % (ат.) O], $CeO_{1,800}$, $CeO_{1,818}(\beta)$, CeO_2 и CeO. Соединение CeO_2 плавится при температуре > 2600 °C, а Ce_2O_3 при 1692 °C (под давлением N_2) [Ш].

Соединение Ce_2O_3 существует в зависимости от состава в двух формах: C-форма устойчива в интервале составов 62,28—62,80 % (ат.) O, A-форма — при содержании кислорода < 62,28 % (ат.). Фазы δ и β имеют области гомогенности, лежащие в пределах 63,10—63,26 и 64,35—64,43 % (ат.) O, соответственно [Э].

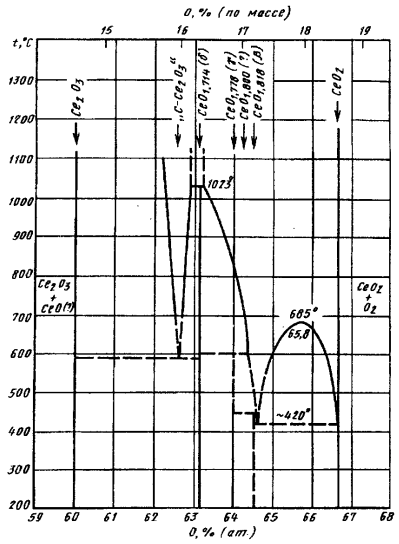


Рис. 548. Ce—O

Данные по кристаллической структуре оксидов Ce суммированы в табл. 370. Параметры кристаллической решетки фаз δ и β зависят от состава в пределах их областей гомогенности.

Таблица 370. **Кристаллическая структура соединений системы Ce—O**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
CeO	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	—	—	[Ш]
A = Ce_2O_3*	—	—	0,3889(2)	0,6054(2)	[Ш]
C = Ce_2O_3	Mn_2O_3	*cI*80, $Ia\bar{3}$	1,1126(1)—1,1109(2)	—	[Э]
δ**	—	—	0,3921(2)—0,3912(2)	0,9637(2)—0,9657(2)	[Э]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
γ**	—	—	0,3910(2)	0,9502(2)	[Э]
β**	—	—	0,3900(2)—0,3890(2)	0,9537(2)—0,9536(2)	[Э]
CeO	CaF_2	cF12, $Fm\bar{3}m$	0,5409(1) 0,5410(5)	— —	[Э] [Ш]

*Гексагональная сингония.
**Тригональная сингония.

Л.С. Гузей, Л.Е. Шелимова

Ce—Os. ЦЕРИЙ—ОСМИЙ

Диаграмма состояния Ce—Os не построена. В литературе имеются сведения о существовании двух соединений: $CeOs_2$ и Ce_3Os [1, Э, У—С].

Кристаллическая структура этих соединений, а также фазы высокого давления $CeOs_2$ представлены в табл. 371.

Таблица 371. **Кристаллическая структура соединений системы Ce—Os**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$CeOs_2$	$MgCu_2$	cF24, $Fd\bar{3}m$	0,7593	—	—	[Э]
$CeOs_2$*	$MgZn_2$	hP60, $P6_3/mmc$	0,5355	—	0,8816	[1]
Ce_3Os	Fe_3C	oP16, Pnma	0,7348	0,9670	0,8816	[V-C]

*Гексагональная модификация $CeOs_2$ получена при давлении 7,0 ГПа и температуре 1000 °C [1].

Литература

1. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—P. ЦЕРИЙ—ФОСФОР

Диаграмма состояния Ce—P не построена. В литературе имеются сведения об образовании фосфида CeP, который имеет ГЦК решетку типа NaCl с параметром a = 0,591 нм [X] и a = 0,5909 нм [Э].

Г.К. Алексеенко

Ce—Pb. ЦЕРИЙ—СВИНЕЦ

Данные по взаимодействию Ce и Pb обобщены в работах [X, Э, Ш]. На рис. 549 представлена частичная диаграмма состояния системы Ce—Pb по данным работы [X], построенная на основе результатов термического, металлографического и рентгеноструктурного исследования.

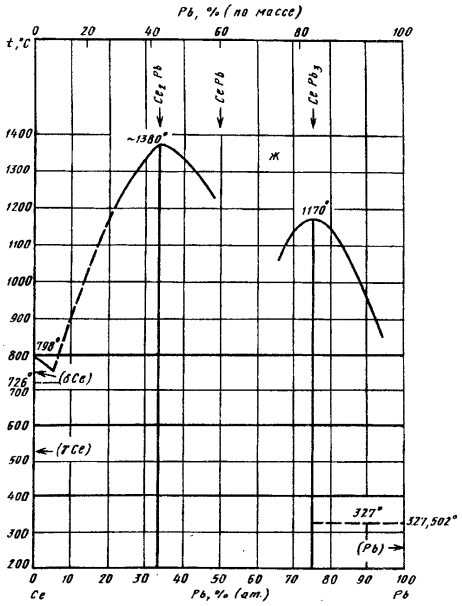


Рис. 549. Ce—Pb

В системе найдены пять соединений: Ce_2Pb, CePb и $CePb_3$, показанные на диаграмме, а также Ce_5Pb_4 и Ce_5Pb_3, о существовании которых сообщалось в работах [1] и [2], соответственно. Соединения Ce_2Pb и $CePb_3$ плавятся конгруэнтно при ~1380 и 1170 °С, соответственно [X]. Температура и характер образования остальных соединений не определены.

Соединение Ce_2Pb образует с δCe эвтектику при содержании 5,2 % (ат.) Pb. В системе, по-видимому, существует еще одна эвтектика со стороны свинца — CePb + Pb.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 372.

Таблица 372. **Кристаллическая структура соединений системы Ce—Pb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$CePb_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4875	—	—	[Ш]
Ce_5Pb_4	Sm_5Ge_4	*oP*36, *Pnma*	0,8538	1,631	0,8674	[1]
Ce_5Pb_3	Mg_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,9473	—	0,6825	[2]
Ce_2Pb*	—	—	0,816	—	0,359	[Э]

*Гексагональная сингония.

Литература

1. Merlo F., Fornasini M.L. // Atti. Acad. Naz. Licei Rend. Sci. Fiz. 1969. V. 46. N 3. P. 265—269.
2. Jeitschko W., Parthe E. // Acta Cryst. 1965. V. 19. N 2. P. 265—269.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—Pd. ЦЕРИЙ—ПАЛЛАДИЙ

В первоначальных исследованиях системы Ce—Pd сообщалось о существовании двух соединений: CePd со структурой типа $AuCu_2$ и Ce_2Pd_3 [Э, Ш]. В более поздних работах существование этих соединений не подтвердилось, в области концентрации > 48 % (ат.) Pd были обнаружены четыре других соединения: CePd, Ce_3Pd_4, Ce_3Pd_5 и $CePd_3$ [1—3]. Диаграмма состояния системы Ce—Pd приведена на рис. 550 по данным работы [M]. Соединения CePd и $CePd_3$ плавятся конгруэнтно при температурах > 1137 и 1437 °С, соответственно [1]. Соединения Ce_3Pd_4 [вблизи концентраций 57±1,0 % (ат.) Pd] и Ce_3Pd_5 [вблизи концентраций 63,5±1,0 % (ат.) Pd] образуются по

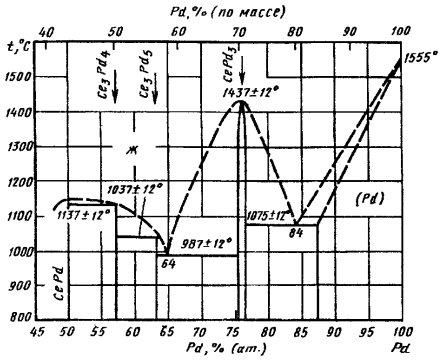


Рис. 550. Ce—Pd

перитектическим реакциям при температурах 1137±12 и 1037±12 °С, соответственно [1]. Соединение $CePb_3$ имеет область гомогенности, простирающуюся от 75,3 до 76,4 % (ат.) Pd. Соединение $CePd_3$ образует эвтектику с (Pd) при температуре 1075±12 °С и содержании 84±1,0 % (ат.) Pd и с Ce_3Pd_5 при температуре 987±12 °С и содержании 64±1 % (ат.) Pd [1, 3].

В отличие от работы [1] в работе [4] вместо соединения Ce_3Pd_5 найдено в соответствии с работой [Ш] соединение Ce_2Pd_3, а также новое соединение $CePd_5$. Согласно работе [4] соединения Ce_2Pd_3 и $CePd_5$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 1051 и 1077 °С, соответственно. Последнее соединение образует эвтектику с (Pd) с температурой плавления 1068 °С.

Растворимость Ce в Pd составляет около 13 % (ат.) при эвтектической температуре и практически не изменяется с температурой [1].

Имеющиеся данные по кристаллической структуре соединений представлены в табл. 373.

Таблица 373. **Кристаллическая структура соединений системы Ce—Pd**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
CePd	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,3918	1,0904	0,4523	[4]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Ce_3Pd_4	Pu_3Pd_4	$hR14$, $R\bar{3}$	1,3669	—	0,5824	[5]
$CePd_3$	$AuCu_3$	$cP4$, $Pm\bar{3}m$	0,4129*	—	—	[1]
			0,4112**	—	—	[1]
			0,4124	—	—	[4]

*Со стороны избытка Ce.
**Со стороны избытка Pd.

Литература

1. Thomson J.R.// J. Less-Common Metals. 1967. V. 13. N 3. P. 307—312.
2. Harris J.R., Norman M. // J. Less-Common Metals. 1968. V. 15. N 3. P. 285—298.
3. Rossi D., Ferro R., Marazza R. // J. Less-Common Metals. 1975. V. 40. N 3. P. 345—350.
4. Zhang Kang-hou, Chen Li-li // Proc. 5th Nat. Symp. Phase Diagr. Wuhan, Nov. 18—21, 1988. Dig. [Wuhan, 1988]. C. 29.
5. Palenzona A., Iandelli A. // J. Less-Common Metals. 1974. V. 34. N 1. P. 121—124.

Л.Е. Шелимова

Ce—Pm. ЦЕРИЙ—ПРОМЕТИЙ

Диаграмма состояния Ce—Pm экспериментально не построена [1]. Однако Ce в периодической системе расположен рядом с Pm, в металлическом состоянии они имеют идентичное электронное строение с тремя коллективизированными валентными электронами $5d^16s^2$, изоструктурны в своих ДГПУ (βCe, αPm) и ОЦК (δCe, βPm) модификациях, имеющих близкие постоянные решетки. Их атомные радиусы отличаются всего лишь на 0,17 %. В табл. 374 приведены кристаллохимические данные Ce и Pm [1].

Таблица 374. **Кристаллохимические характеристики элементов системы Ce—Pm**

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура, °C	Реакция
			a	c		
58Ce	αCe	Cu, ГЦК	0,485	—	—177	αCe ⇌ βCe
	βCe	αLa, ДГПУ	0,3681	1,1857	61	βCe ⇌ γCe
	γCe	Cu, ГЦК	0,5161	—	726	γCe ⇌ δCe
	δCe	W, ОЦК	0,412	—	798	Ж ⇌ δCe
61Pm	αPm	αLa, ДГПУ	0,365	1,165	890	αPm ⇌ βPm
	βPm	W, ОЦК	0,410	—	1042	Ж ⇌ βPm

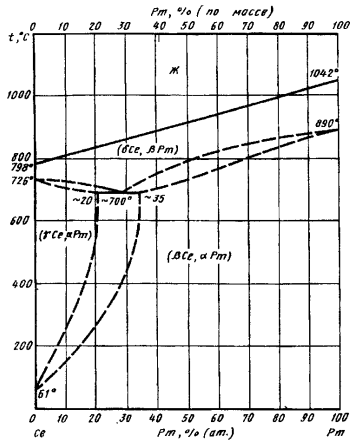


Рис. 551. Ce—Pm

На этом основании можно полагать, что βCe и αPm образуют друг с другом непрерывные ряды ДГПУ твердых растворов. Непрерывные ряды ОЦК твердых растворов по тем же причинам должны образовывать δCe и βPm. Вследствие близости электронного и кристаллического строения и близости атомных радиусов растворы Ce с Pm почти идеальны, поэтому на диаграмме Ce—Pm (рис. 551) линии ликвидуса и солидуса практически сливаются в одну общую прямую, соединяющую их температуры плавления, с очень узкой двухфазной областью между ними.

Можно предположить, что высокотемпературные ОЦК твердые растворы при охлаждении, так же как в двойных системах Ce с Pr, Sm, Gd, Y, испытывают эвтектоидный распад на твердые растворы Pm в ГЦК γCe и Ce в ДГПУ αPm. Это эвтектоидное равновесие условно изображено штриховыми линиями. На диаграмме указаны приблизительные концентрации предельных растворов и эвтектоидная температура, равная 700 °C.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New-York. Oxford. Tokyo: North-Holland. 1986. V. 8. P. 1—161.

В.К. Григорович

Ce—Po. ЦЕРИЙ—ПОЛОНИЙ

Диаграмма состояния Ce—Po не построена. Согласно работе [Ш] в результате взаимодействия паров Po с Ce был получен сплав $Ce_2Po_{1,3}$ с температурой плавления 1500±50 °C, структура которого не установлена.

К.Б. Поварова

Ce—Pr. ЦЕРИЙ—ПРАЗЕОДИМ

Взаимодействие Ce с Pr исследовалось в ряде работ [Э, Ш, 1, 2]. Обобщенная диаграмма состояния системы Ce—Pr (рис. 552) приведена в работе [3] на основании данных [2]. Система характеризуется неограниченной растворимостью в жидком состоянии и отсутствием промежуточных соединений. Между высокотемпературными полиморфными модификациями δCe и βPr существует непрерывный ряд твердых растворов. Кривые ликвидус и солидус на фазовой диаграмме практически совпадают.

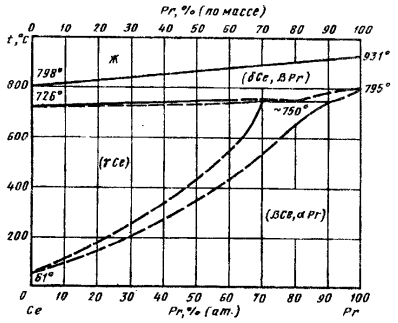


Рис. 552. Ce—Pr

Между изоструктурными модификациями βCe и αPr также существует непрерывный ряд твердых растворов. Растворимость Pr в γCe достигает ~70 % (ат.) при температуре эвтектоидного превращения ~750 °C (δCe, βPr) ⇄ (γCe) + (βCe, αPr).

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., McDonald R.R., Elliott R.O. // Phys. Rev. Letters. 1961. V. 6. N 5. P. 218—220.
2. Altunbas M., Harris J.R. // J. Mater. Science. 1980. V. 15. N 3. P. 693—701.
3. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull Alloy Phase Diagr. 1982. V. 3. N 2. P. 187—188.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—Pt. ЦЕРИЙ—ПЛАТИНА

Диаграмма состояния Ce—Pt была предметом многочисленных исследований [X, Э, Ш, 1—3]. В работе [3] построена часть диаграммы состояния со стороны Pt (рис. 553). При температуре 1575 °C в системе протекает эвтектическая реакция Ж ⇄ (Pt) + $CePt_5$, положение эвтектической точки соответствует 8 % (ат.) Ce. Кроме соединений $CePt_5$ в системе существует еще шесть соединений: Ce_7Pt_3,

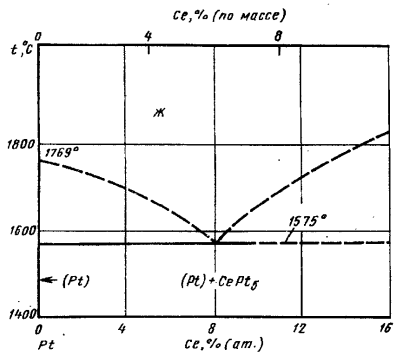


Рис. 553. Ce—Pt

Ce_3Pt_2, CePt, Ce_3Pt_4, $CePt_2$ и $CePt_3$ [4, V-C]. Последнее соединение имеет широкую область гомогенности, простирающуюся от 24,3 до 34,5 % (ат.) Ce [1, 2].

Растворимость Ce в Pt не превышает 1 % (ат.) [3].

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 375.

Таблица 375. **Кристаллическая структура соединений системы Ce—Pt**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ce_7Pt_3	Th_7Fe_3	*hP*20, $P6_3mc$	1,0204	—	0,6399	[4]
Ce_3Pt_2	Er_3Ni_2	*hR*15, $R\bar{3}$	0,8981	—	1,7078	[4]
CePt	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,3921	1,0920	0,4524	[Ш]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Ce_3Pt_4	Pu_3Pd_4	$hR14$, $R\bar{3}$	1,3657	—	0,5781	[4]
$CePt_2$	$MgCu_2$	$cF24$, $Fd\bar{3}m$	0,7730 0,7723	— —	— —	[X] [Э]
$CePt_3$	$AuCu_3$	$cP4$, $Pm\bar{3}m$	0,4162	—	—	[4]
$CePt_5$	$CaCu_5$	$hP6$, $P6/mmm$	0,5369	—	0,4385	[Э]

Литература

1. Harris J. // J. Less-Common Metals. 1968. V. 14. N 4. P. 459—462.
2. Moriarty J.H., Humpreys J.E., Gordon R.O. et al. // Acta Crystallogr. 1966. V. 21. N 5. P. 840—841.
3. Воронова Л.И., Полякова В.П., Савицкий Е.М. // Известия АН СССР. Металлы. 1983. № 4. С. 176—179.
4. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—Pu. ЦЕРИЙ—ПЛУТОНИЙ

Первоначальный вариант диаграммы состояния Ce—Pu был представлен в работе [Э]. На рис. 554 приведена уточненная диаграмма состояния согласно работе [Ш]. Наиболее значительные отклонения от первого варианта диаграммы состояния касаются кривых ликвидус и солидус твердого раствора на основе γCe. Система эвтектического

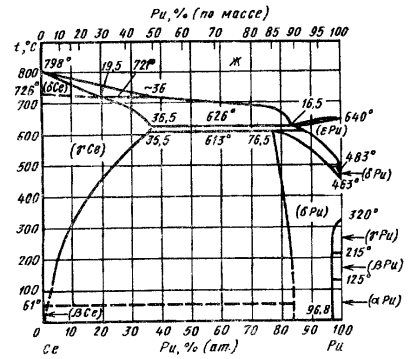


Рис. 554. Ce—Pu

типа. Эвтектическая реакция Ж ⇌ (εPu) + (γCe) протекает при температуре 626 °C, положение эвтектической точки соответствует 16,5 % (ат.) Ce. Со стороны Ce предполагается наличие при температуре 721 °C следующей реакции: (δCe) + Ж ⇌ (γCe). Перитектоидная реакция (εPu) + (γCe) ⇌ (δPu) протекает при температуре 613 °C.

Введение Ce не влияет на температуру превращений αPu ⇌ βPu и βPu ⇌ γPu. Церий стабилизирует δPu, который существует при комнатной температуре уже при содержании 3,2 % (ат.) Ce. Перитектоидная реакция (δPu) + (εPu) ⇌ (δ'Pu) по данным работы [1] протекает при температуре 484 °C.

Максимальная растворимость Pu в δCe составляет 19,5 % (ат.) при температуре 721 °C; в γCe растворяется 36,5 и 35,5 % (ат.) Pu при температурах 626 и 613 °C, соответственно. Растворимость Ce в δPu равна 23,5 % (ат.) при температуре 613 °C, а в εPu — 16,0 % (ат.) при температуре 626 °C.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.// Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: ed. by K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring. Amsterdam: North Holland Physics Publishing. 1986. V. 8. P. 1—161.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—Re. ЦЕРИЙ—РЕНИЙ

Сплавы системы Ce—Re исследовали методами рентгеноструктурного и микроструктурного анализов [1, 2, Ш].

В системе не образуются интерметаллические соединения.

Литература

1. Хамидов О.Х., Савицкий Е.М. // Диаграммы состояния металлических систем: Сб. научн. трудов. М.: Наука: 1968. С. 178—185.
2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

М.А. Тылкина

Ce—Rh. ЦЕРИЙ—РОДИЙ

В системе Ce—Rh образуются два соединения: CeRh и $CeRh_2$ (фаза Лавеса) [Э, Ш]. Соединение CeRh имеет ромбическую структуру типа CrB (пространственная группа $Cmcm$) с параметрами решетки a = 0,3852 нм, b = 1,0986 нм, c = 0,4152 нм [Ш]. Соединение $CeRh_2$ имеет структуру типа $MgCu_2$ (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) с параметром решетки a = 0,7538 нм [Э].

В работе [1] среди соединений Ce со смешанной валентностью упоминается соединение $CeRh_3$.

Литература

1. Jo T., Kotani A. // Phys. Ser. 1987. V. 35. N 4. P. 570—574.

В.Н. Кузнецов

Ce—Ru. ЦЕРИЙ—РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния Ce—Ru, построенная на основании результатов термического, рентгеновского и микроструктурного анализов, приведена на рис. 555 по данным работ [1, Ш]. Для получения сплавов использовали Ru и Ce чистотой 99,9 и 99,3 % (по массе), соответственно.

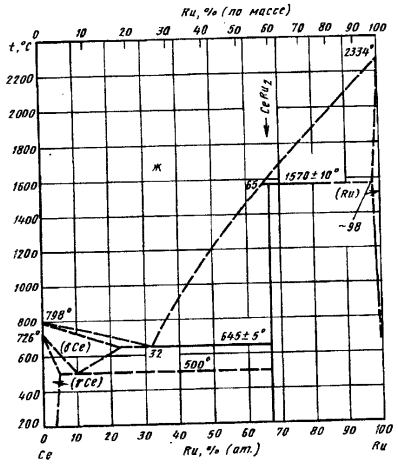


Рис. 555. Ce—Ru

В системе найдено одно соединение $CeRu_2$, которое образуется по перитектической реакции Ж + (Ru) ⇌ $CeRu_2$ при температуре 1570 °C. Эвтектическая реакция Ж ⇌ (δCe) + $CeRu_2$ протекает при температуре 645 °C, положение эвтектической точки соответствует 32 % (ат.) Ru.

Предельная растворимость Ru в δCe составляет ~20 % (ат.) при температуре 645 °C [Ш]. При температуре ~500 °C происходит эвтектоидный распад: (δCe) ⇌ (γCe) + $CeRu_2$.

Соединение $CeRu_2$ имеет ГЦК решетку типа $MgCu_2$ (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) с параметром a = 0,7535(1) по данным работы [Э] и a = 0,75364(2) по данным работы [Ш].

В работе [Э] сообщается о возможности образования соединения, богатого Ce, предположительно состава Ce_6Ru.

Литература

1. Obrowski W. // Z. Metallkunde. 1962. Bd. 53. N 11. S. 736—737.

Л.Е. Шелимова

Ce—S. ЦЕРИЙ—СЕРА

Диаграмма состояния Ce—S изучена в интервале концентраций 20—70 % (ат.) S [Э, 1]. На рис. 556 диаграмма состояния приведена по данным работы [М]. В системе существуют пять соединений, из которых CeS, Ce_3S_4, Ce_2S_3 и, вероятно, CeS_2 плавятся конгруэнтно при температурах 2450±100, 2050±75, 1890±50 и 1700 °C [Э], соответственно. Соединения CeS и Ce_3S_4 образуют эвтектику при температуре 2000±75 °C и содержании ~53,4 % (ат.) S. Между Ce_3S_4 и Ce_2S_3 в интервале концентраций 57,1—60,0 % (ат.) S при температуре выше 1450 °C существует непрерывный ряд твердых растворов [X, Э]. При температуре ниже 1450 °C в равновесии с Ce_2S_3 и Ce_3S_4 находится промежуточная фаза примерного состава Ce_5S_7 [2].

Согласно работе [Э] соединение Ce_2S_3 претерпевает два полиморфных превращения: α ⇌ β при температуре 1150±50 °C и β ⇌ γ при

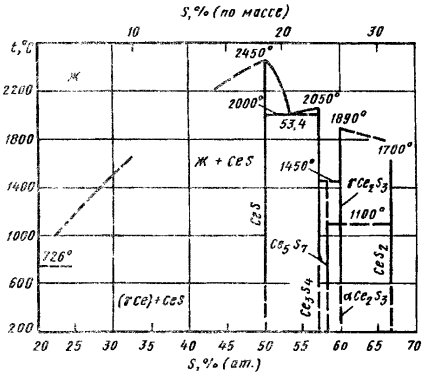


Рис. 556. Ce—S

температуре 1450±50 °С. Согласно работе [М] Ce_2S_3 имеет только одно полиморфное превращение $\alpha \rightleftarrows \gamma$ при температуре ~1100 °С. Моносульфид Ce имеет широкую область гомогенности, простирающуюся от 42,8 до 50 % (ат.) S [1]. Способ получения и свойства сульфидов Ce приведены в работах [1, 3].

Кристаллическая структура сульфидов Ce представлена в табл. 376.

Таблица 376. **Кристаллическая структура соединений системы Ce—S**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
CeS	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,5778 0,5763 0,5780	— — —	— — —	[X] [Э] [1]
$CeS_{0,75}$	—	—	0,5770	—	—	[1]
Ce_3S_4	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,86347 0,8606 0,86351	— — —	— — —	[X] [Э] [4]
Ce_5S_7*	—	—	0,728	1,065	1,317	[5]
Ce_5S_7	Ce_5S_7	*tI*192, $I4_1/acd$	1,519	—	2,019	[6]
αCe_2S_3	αLa_2S_3	*oP*20, *Pnma*	0,755 0,7513	0,414 0,4091	1,579 1,5715	[2] [7]
βCe_2S_3	βNd_2S_3	—, $Fd\bar{3}m$	2,031	—	—	[8]
γCe_2S_3**	—	—	0,8617—0,8630	—	—	[Э]
CeS_2	Fe_2As	—, $P4/nmm$	0,8115	—	0,8115—0,8139	[5, Ш]
	LaS_2	*oP*24, *Pnma*	0,8103	1,6221	0,4093	[9, 10]

*Ромбическая сингония.
**Кубическая сингония.

Литература

1. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. // Халькогениды редкоземельных элементов: М.: Наука, 1975. С. 54—60.
2. Besancon P., Adolphe C., Flahaut J. // Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris) Ser. C. 1968. V. 266. N 1. P. 111—113.
3. Самсонов Г.И., Дроздова С.В. Сульфиды. М.: Металлургия, 1972. 304 с.
4. Atoji M. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. N 7. P. 3226—3227.
5. Marcon J.P., Pascard R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. N 12. P. 2551—2556.

6. Besancon P. // Compt. Rend. Acad. Sci (Paris). Ser. C. 1968. V. 267. N 7. P. 1130—1132.
7. Sleight A.W., Prewitt C.T. // Inorgan. Chem. 1968. V. 7. N 11. P. 2232—2237.
8. Елисеев А.А., Успенская С.И., Федоров А.А. // Журнал неорганической химии. 1970. Т. 15. № 7. С. 2008—2010.
9. Yanagisava Y., Kanamaru F., Kume S. // Acta Crystallogr. 1979. V. 35. N 1. P. 137—139.
10. Marsh R.E., Herbstein F.H. // Acta Crystallogr. B. 1983. V. 39. N 2. P. 280—287.

Ю.Б. Кузьма, Л.Е. Шелимова

Ce—Sb. ЦЕРИЙ—СУРЬМА

Диаграмма состояния Ce—Sb не построена. На основании рентгеновского исследования установлено существование пяти соединений, кристаллическая структура которых представлена в табл. 377 [X, Э, Ш, V-C].

Таблица 377. **Кристаллическая структура соединений системы Ce—Sb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$CeSb_2$	$LaSb_2$	—, $Cm3m$	0,6295	0,6124	1,821	[V-C]
CeSb	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,6412 0,64327	— —	— —	[Э] [V-C]
Ce_4Sb_3	P_4Tb_3	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,9528	—	—	[V-C]
Ce_5Sb_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,9302	—	0,6514	[V-C]
Ce_2Sb	La_2Sb	*tI*12, $I4/mmm$	0,4552	—	1,784	[V-C]

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—Sc. ЦЕРИЙ—СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Ce—Sc приведена на рис. 557 по данным работы [1], где проведено обобщение результатов исследований [2, 3]. В системе существует непрерывный ряд твердых растворов между δCe и βSc. При температуре 680±5 °С происходит эвтектоидный распад: (δCe, βSc) ⇄ (γCe) + (αSc), положение эвтектоидной точки соответствует 55 % (ат.) Sc.

Растворимость Sc в γCe при температуре 450 °С составляет 17,2 % (ат.). Растворимость Ce в αSc равна 12 % (ат.) [1].

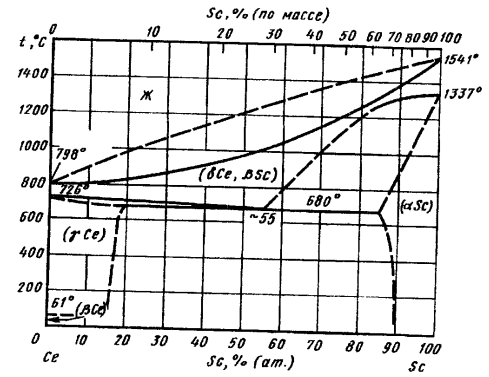


Рис. 557. Ce—Sc

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagr. 1982. V. 3. N 2. P. 189—190.
2. Наумкин О.П., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. // Журнал неорганической химии. 1964. Т. 9. № 10. С. 2497—2498.
3. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Буров И.В. и др. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т. 1. № 10. С. 1648—1659.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—Se. ЦЕРИЙ—СЕЛЕН

Диаграмма состояния Ce—Se не построена. В системе существуют пять соединений: CeSe, Ce_3Se_4, Ce_2Se_3, Ce_4Se_7 и $CeSe_2$ [Э, Ш, 1—5]. Температура плавления CeSe составляет ~1820 °C [Э]. Область гомогенности селенида со структурой типа Th_3P_4 включает составы Ce_3Se_4 и Ce_2Se_3. Интервал температур плавления этого селенида 1600—2050 °C [Э] или 1580—1800 °C [Ш]. По данным работы [Ш] из соединения $CeSe_2$ при нагреве перед плавлением выделяется Se.

Кристаллическая структура селенидов Ce представлена в табл. 378.

Таблица 378. Кристаллическая структура соединений системы Ce—Se

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
CeSe	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,5982—0,5992	—	—	[Э]
Ce_3Se_4 (Ce_2Se_3)	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,8973(6) 0,89767(5)	—	— —	[2] [Ш]
Ce_4Se_7*	—	—, $P2_1/a$	0,8375	0,8375	0,8487	[3]
$CeSe_2$	$LaSe_2$	—, $P4/nmm$	0,8439	—	0,8489	[4]
	$CeSe_2$*	*mP*12, *Pb*	0,8420	0,4210	0,8482	[5, M]

* β ~90 °C.

Литература

1. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных металлов. М.: Наука: 1975. 260 с.
2. Guittard M., Benacerraf A., Flahaut J. // Ann. Chim. (Paris). 1964. V. 9. N 1. P. 25—34.
3. Елисеев А.А., Ярембаш Е.И. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. № 7. С. 1487—1489.
4. Wang R., Steinfink H. // Inorgan. Chem. 1967. V. 6. N 8. P. 1685—1690.
5. Marcon J.-P., Pascard R. // Compt. Rend. Acad. Sci. Ser. C. 1968. V. 266. N 4. P. 270—272.

Ю.Б. Кузьма, Л.Е. Шелимова

Ce—Si. ЦЕРИЙ—КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния CeSi (рис. 558) предложена в работе [1] на основании обобщения данных работ [X, 2—6]. В системе обнаружено шесть соединений, из которых Ce_5Si_3, Ce_3Si_2, Ce_5Si_4, CeSi и $CeSi_2$ плавятся конгруэнтно при температурах 1400, 1390, 1440, 1470 и 1620 °C, соответственно. Соединение $CeSi_2$ существует в двух полиморфных модификациях. В некоторых работах [2—4] предполагают, что низкотемпературная ромбическая модификация $CeSi_2$ является самостоятельным соединением $CeSi_{2-x}$, существующим и при высоких температурах. Согласно работе [1] это соединение образуется по перитектической реакции Ж + $CeSi_2$ ⇌ Ce_3Si_5 ($CeSi_{2-x}$) при температуре 1560 °C и 62,5 % (ат.) Si. По данным работы [7] область гомогенности соединения $CeSi_2$ лежит в пределах 64,0—66,7 % (ат.) Si. Нонвариантные реакции, протекающие в системе CeSi, представлены в табл. 379.

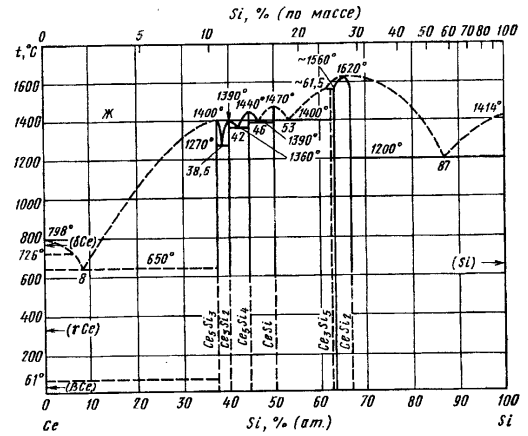


Рис. 558. Ce—Si

Взаимная растворимость компонентов пренебрежимо мала [1]. Указанная в работе [3] взаимная растворимость порядка 1,2 % (ат.), по-видимому, сильно завышена. Добавки Si не влияют на температуру полиморфных превращений в Ce [1].

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 380.

Таблица 379. Нонвариантные реакции в системе Ce—Si [1]

Реакция	Содержание Si в фазах, % (ат.)	Температура, °C
Ж ⇌ (γCe) + Ce_5Si_3	8,0; ~ 0; 37,5;	650
Ж ⇌ Ce_5Si_3 + Ce_3Si_2	38,5; 37,5; 40,0;	1270
Ж ⇌ Ce_3Si_2 + Ce_5Si_4	42,0; 40,0; 44,4	1360
Ж ⇌ Ce_5Si_4 + CeSi	46,0; 44,4; 50,0	1390
Ж ⇌ CeSi + Ce_3Si_5	53,0; 50,0; 62,5	1400
Ж + $CeSi_2$ ⇌ Ce_3Si_5	~ 61,5; ~ 64,0; 62,5	1560
Ж ⇌ $CeSi_2$ + (Si)	87,0; ~ 66,5; ~ 100	1200

Таблица 380. Кристаллическая структура соединений системы Ce—Si

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ce_5Si_3	W_5Si_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	0,7868	—	1,373	[8]
Ce_5Si_3	Cr_5B_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	0,789	—	1,377	[9]
Ce_3Si_2	U_3Si_2	*tP*10, *p*4/*mbm*	0,780 0,789	— —	0,434 0,436	[3] [9]
Ce_5Si_4	Zr_5Si_4	*tP*36, $P4_12_12$	0,793	—	1,504	[10]
CeSi	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,8302	0,3962	0,5964	[2]
Ce_3Si_5 ($CeSi_{2-x}$)	α$GdSi_2$	*oI*12, *Imma*	0,419	0,413	1,392	[9]
$CeSi_2$	α$ThSi_2$	*tI*12, $I4_1/amd$	0,4184 0,416—0,472	— —	1,3856 1,384—1,390	[7] [9]

Литература

1. Munitz A., Gokhale A.B., Ableschian G.J. // Bull. Alloy Phase Diagr. 1989. V. 10. N 10. P. 73—78.
2. Гладышевский Е.И., Крипякевич И.И. // Журнал структурной химии. 1964. Т. 5. № 6. С. 853—859.
3. Benesovsky F., Nowotny H., Rieger W., Rassaertz H. // Monatsh. Chem. 1966. V. 97. N 1. P. 221—229.
4. Гладышевский Е.И. Кристаллохимия силицидов и германидов. М.: Металлургия, 1967. 296 с.
5. Gschneidner, Jr., K.A., Vekade M.E. // Selected Cerium Phase Diagrams: Doc. IS—RIC-7. Iowa State University. Ames. 1974. P. 36—37.
6. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths: ed. by K.A. Gschneidner, Jr., and L. Eiring. Amsterdam: North Holland Physics Publishing. 1986. P. 1—161.
7. Yashima H., Satoh T., Mori H. et al. // Solid State Commun. 1982. V. 41. N 1. P. 1—4.
8. Mayer I., Felner I. // J. Less-Common Metals. 1972. V. 29. N 1. P. 25—31.
9. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Выща школа, 1982. 255 с.
10. Smith G.S., Tharp A.G., Johnson Q. // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. N 6. P. 940—943.

К.Б. Поварова, Л.Е. Шелимова

Ce—Sm. ЦЕРИЙ—САМАРИЙ

Диаграмма состояния Ce—Sm была предметом многочисленных исследований [Ш, 1—4]. Наиболее достоверный вариант диаграммы состояния представлен на рис. 559 по данным работы [2]. В системе существует непрерывный ряд твердых растворов между δCe и γSm. Кривые ликвидус и солидус практически совпадают и показаны на

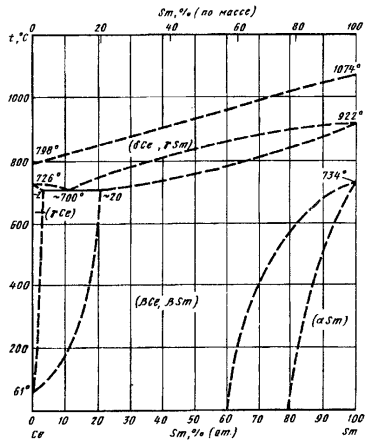


Рис. 559. Ce—Sm

рис. 559 одной линией. При температуре ~700 °C происходит эвтектоидный распад (δCe, γSm) ⇄ (γCe) + (βCe, βSm). Между изоструктурными β модификациями Ce и Sm существует непрерывный ряд твердых растворов.

Растворимость Sm в Ce при температуре 700 °C составляет ~2,0 % (ат.), а при комнатной температуре менее 1,0 % (ат.).

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagr., 1982. V. 3. N 2. P. 189—190.
2. Gschneidner, Jr., K.A. // J. Less-Common Metals. 1985. V. 114. N 1. P. 29—42.
3. Терехова В.Ф., Савицкий Е.М., Торчинова Р.С. // Диаграммы состояния металлических систем: Сб. научн. трудов. М.: Наука, 1968. С. 200—206.
4. Торчинова Р.С., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. // Редкоземельные металлы и сплавы: Сб. научн. трудов. М.: Наука, 1971. С. 34—41.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—Sn. ЦЕРИЙ—ОЛОВО

Диаграмма состояния Ce—Sn изучена в ряде работ [X, Э, Ш]. На рис. 560 приведена диаграмма состояния по данным работы [X]. В системе найдены три соединения Ce_2Sn, Ce_2Sn_3 и $CeSn_3$, плавящиеся конгруэнтно при температурах 1400, 1165 и 1162 °C, соответственно. В системе существуют три эвтектики: (βSn) + $CeSn_3$ при температуре

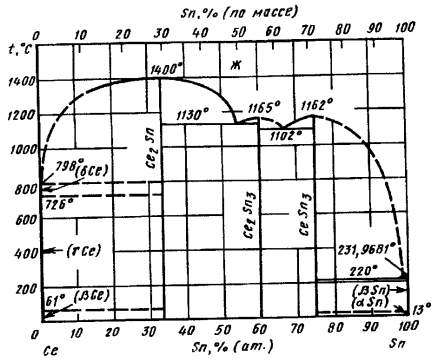


Рис. 560. Ce—Sn

220 °C и содержании 5 % (ат.) Ce; $CeSn_3$ + Ce_2Sn_3 при температуре 1102 °C и содержании 34 % (ат.) Ce; Ce_2Sn_3 + Ce_2Sn при температуре 1130 °C и содержании 46 % (ат.) Ce.

Растворимость Sn в Ce не превышает 0,1 % (ат.).

Более поздние исследования показали, что диаграмма состояния является более сложной, чем это представлено на рис. 560. В работах [1, 2] сообщалось об определении кристаллической структуры соединения Ce_5Sn_3, которое на представленной диаграмме состояния отсутствует. Не нашли на ней отражение также соединения $Ce_{11}Sn_{10}$ и Ce_5Sn_4, структура которых приведена в работе [V-C].

Кристаллическая структура соединений дана в табл. 381.

Таблица 381. **Кристаллическая структура соединений системы Ce—Sn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$CeSn_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4722	—	—	[Ш]
Ce_3Sn_5	Pu_3Pd_5	*oC*32, *Cmcm*	1,0255	0,8225	1,058	[V-C]
$Ce_{11}Sn_{10}$	$Ho_{11}Ge_{10}$	*tI*84, *I*4/*mmm*	1,197	—	1,782	[V-C]
Ce_5Sn_4	Sm_5Ge_4	*oP*36, *Pnma*	0,8337	1,605	0,8480	[V-C]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
αCe_5Sn_3	W_5Si_3	$tI32$, $I4/mcm$	1,2591	—	0,6788	[2]
βCe_5Sn_3	Mn_5Sn_3	$hP16$, $P6_3/mcm$	0,9328	—	0,6788	[1]
Ce_2Sn*	—	—	0,624	—	0,582	[V-C]
Ce_3Sn	Cu_3Au	$cP4$, $Pm\bar{3}m$	0,4929	—	—	[Ш]

*Тетрагональная сингония.

Литература

1. Jeitschko W., Parthe E. // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. N 4. P. 551—555.
2. Franceschi E. // J. Less-Common Metals. 1979. V. 66. N 2. P. 175—181.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—Ta. ЦЕРИЙ—ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Ce—Ta приведена на рис. 561 по данным работы [M]. Промежуточные фазы в системе не образуются.

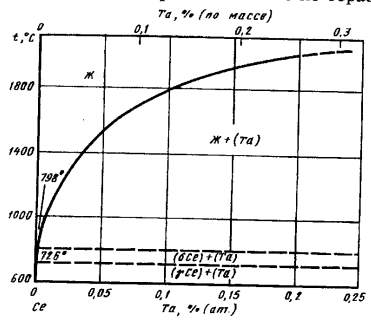


Рис. 561. Ce—Ta

Церий после плавки в танталовых тиглях содержал меньше 0,04 % (ат.) [0,05 % (по массе)] Ta [Э]. По данным магнитных измерений растворимость Ta в Ce составляет 0,3—0,4 % (ат.). Согласно работе [Э] добавки Ta повышают примерно на 5 °C температуру $\gamma \rightleftarrows \alpha$ полиморфного превращения Ce.

К.Б. Поварова

Ce—Tb. ЦЕРИЙ—ТЕРБИЙ

Фазовая диаграмма Ce—Tb экспериментально не построена [1]. Однако Ce и Tb в металлическом состоянии изоэлектронны, имеют три коллективизированных $5d^16s^2$ валентных электрона. Их плотные гексагональные структуры имеют близкие параметры решеток, атомные радиусы отличаются всего на 2,7 %. В табл. 382 приведены кристаллохимические данные Ce и Tb [1].

Таблица 382. Кристаллохимические характеристики элементов системы Ce—Tb

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура, °C	Реакция
			a	c		
58Ce	αCe	Cu, ГЦК	0,485	—	−177	$\alpha Ce \rightleftarrows \beta Ce$
	βCe	αLa, ДГПУ	0,3681	1,1857	61	$\beta Ce \rightleftarrows \gamma Ce$
	γCe	Cu, ГЦК	0,5161	—	726	$\gamma Ce \rightleftarrows \delta Ce$
	δCe	W, ОЦК	0,412	—	798	$Ж \rightleftarrows \delta Ce$
65Tb	αTb	Mg, ГПУ	0,36055	0,56966	1289	$\alpha Tb \rightleftarrows \beta Tb$
	βTb	W, ОЦК	0,402	—	1356	$Ж \rightleftarrows \beta Tb$

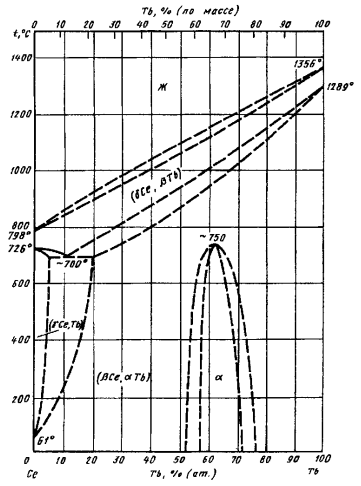


Рис. 562. Ce—Tb

Близость электронного и кристаллического строения Ce и Tb предопределяют образование между ними непрерывных рядов ОЦК высокотемпературных растворов и ДГПУ — ГПУ более низкотемпературных растворов, как и в исследованных системах Ce—Gd, Ce—Y и др. Линии ликвидуса и особенно солидуса на диаграмме Ce—Tb (рис. 562) отклоняются от прямой в сторону более низких температур. Высокотемпературные ОЦК растворы при температуре 700 °C распадаются по эвтектоидной реакции, как и в аналогичных системах Ce с Pr, Sm, Gd, Y на ГЦК растворы на основе γCe и ДГПУ растворы на основе βCe.

Металлографическое и рентгеноструктурное исследования показали, что сплавы Ce с 25—55 % (ат.) Tb имели ДГПУ структуру с положительным отклонением от прямой Вегарда, а сплавы с 75 % (ат.) Tb и более — ГПУ структуру [2]. Промежуточная фаза типа αSm существует в интервале концентраций 58—72 % (ат.) Tb. Параметр *c* показывает положительное отклонение от правила Вегарда во всех трех фазах. Фазовая диаграмма имеет ориентировочный характер и изображена штриховыми линиями.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry on the Rare Earths. Amsterdam. New-York. Oxford. Tokyo: North-Holland, 1986. V. 8. Ch. 54. P. 1—161.

2. Speight J.D., Harris I.R., Raynor G.V. // J. Less-Common Met. 1968. V. 15. N 3. P. 317—330.

В.Г. Григорович

Ce—Tc. ЦЕРИЙ—ТЕХНЕЦИЙ

Диаграмма состояния Ce—Tc не построена. Рентгеноструктурный анализ выплавленного в дуговой печи и отожженного сплава состава $CeTc_2$ показал, что соединение типа фазы Лавеса в системе не образуется [1].

Литература

1. Darby J.B., Norton L.J., Downey J.W. // J. Less-Common Metals. 1964. V. 6. N 2. P. 165—167.

Л.Е. Шелимова

Ce—Te. ЦЕРИЙ—ТЕЛЛУР

Система Ce—Te была предметом многочисленных исследований, результаты которых обобщены в работах [X, Э, Ш]. Диаграмма состояния Ce—Te приведена на рис. 563 по данным работы [1]. В системе образуются шесть соединений, из которых CeTe и Ce_3Te_4 плавятся конгруэнтно при 1820 и 1645 °C, соответственно. Область

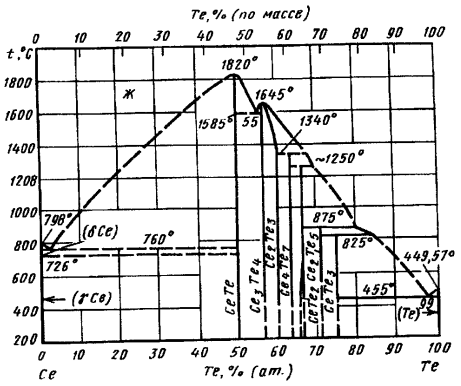


Рис. 563. Ce—Te

гомогенности соединения Ce_3Te_4 простирается до состава Ce_2Te_3. Соединения Ce_4Te_7, $CeTe_2$, Ce_2Te_5 и $CeTe_3$ образуются по перитектическим реакциям. Нонвариантные равновесия в системе Ce—Te представлены в табл. 383.

Кристаллическая структура теллуридов Ce дана в табл. 384.

Таблица 383. **Нонвариантные реакции в системе Ce—Te**

Реакция	Содержание Te в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇄ (δCe) + CeTe	~ 2,5;	~ 0;	50,0	760	[1]
Ж ⇄ CeTe + Ce_3Te_4	56,0;	50,0;	57,0	1585	[1]
Ж + Ce_2Te_3 ⇄ Ce_4Th_7	~ 67,5;	60,0;	63,6	1340	[1]
Ж + Ce_4Te_7 ⇄ $CeTe_2$	~ 69,6;	63,6;	66,7	~ 1250	[1]
Ж + $CeTe_2$ ⇄ Ce_2Te_5	~ 80,0;	66,7;	71,4	875	[1]
				870	[M]
Ж + Ce_2Te_5 ⇄ $CeTe_3$	~ 83,3;	71,4;	75,0	825	[1]
				829	[M]
Ж ⇄ $CeTe_3$ + (Te)	99,0;	75,0;	~ 100	455	[1]
				435	[M]

Таблица 384. Кристаллическая структура соединений системы Ce—Te

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
CeTe	NaCl	cF8, $Fm\bar{3}m$	0,6342 0,6359	— —	— —	[1] [Э]
Ce_3Te_4	Th_3P_4	cI28, $I\bar{4}3d$	0,9542 0,954	— —	— —	[1] [Ш]
Ce_2Te_3	Th_3P_4	cI28, $I\bar{4}3d$	0,953 0,9539	— —	— —	[1] [Ш]
Ce_4Te_7	—	—, $P4/mbm$	0,8988	—	0,9167	[1]
$CeTe_2$	Fe_2As	—, $P4/nmm$	0,456 0,449	— —	0,911 0,910	[1] [Ш]
$CeTe_5$	—	Bmmb	0,442	—	4,435	[1]
$CeTe_3$	$NdTe_3$	Bmmb	0,438	0,438	2,600	[1]
$CeTe_3$	$LaTe_3$	tP16, $P4_2/n$	—	—	—	[Ш]

Литература

1. Чукалин В.И., Ярембаш Е.И., Виленский А.И. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3 № 9. С. 1538—1545.

Н.И. Никитина, Л.Е. Шелимова

Ce—Th. ЦЕРИЙ—ТОРИЙ

Результаты исследования системы Ce—Th обобщены в работах [X, Э, Ш]. Диаграмма состояния Ce—Th приведена на рис. 564 по данным работы [Э] в интервале концентраций 0—60 % (ат.) Th и по данным работ [1, Ш] в интервале концентраций 60—100 % (ат.) Th.

Согласно работам [X, Э, Ш] промежуточные фазы в системе не образуются. Между изоструктурными модификациями γCe и αTh существует непрерывный ряд твердых растворов. Имеются противоречивые данные относительно влияния Ce на температуру полиморфного превращения Th. Согласно работе [Э] Ce повышает температуру α ⇄ β-превращения Th; при температуре ~1550 °C имеет место перитектическая реакция Ж + (βTh) ⇄ (αTh, γCe). Согласно же работе [1] температура превращения уменьшается с увеличением содержания Ce и при температуре ~1300 °C протекает реакция (βTh) ⇄ Ж + (αTh, γCe) (см. рис. 564).

В работе [Э] сделано предположение, что со стороны Ce имеет место перитектическая реакция Ж + (αTh, γCe) ⇄ (δCe), однако в работе [2] эта реакция не нашла подтверждения. В работах [3, 4]

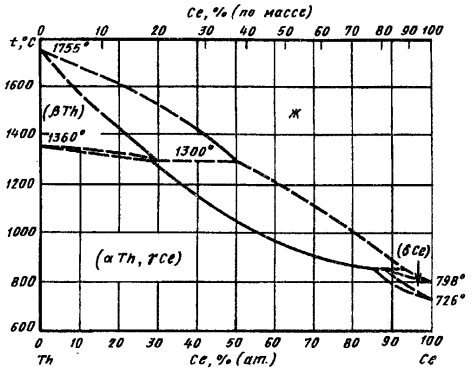


Рис. 564. Ce—Th

полагают, что ни одна из перечисленных выше реакций не существует, а в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов между δCe и βTh.

В работах [V-C] приведены сведения о существовании соединения Ce_3Th_4 со структурой типа Th_3P_4 с параметром решетки a = = 0,9540 нм (пр. гр. $I\bar{4}3d$).

Литература

1. Bannister G.H., Thomson J.R. // J. Nucl. Mater. 1964. V. 12. N 1. P. 16—23.
2. Gschneidner, Jr., K.A. // Rare Earth Alloys: Princeton, N.J.D. Van Nostrand Company. Inc. 1961. P. 305—310.
3. Van Vucht J.H.N. // Philips Res. Rep. 1961. V. 16. N 1. P. 1—40.
4. Van Vucht J.H.N. // Bull. Inst. Metals. 1957—1959. V. 4. N 13. P. 94—95.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—Ti. ЦЕРИЙ—ТИТАН

Обобщенная диаграмма состояния Ce—Ti (рис. 565) представлена в работе [M] и является результатом термодинамических расчетов, в основу которых были заложены экспериментальные данные [1] по температурам нонвариантных реакций и составу (αTi) и (βTi) при температурах трехфазных равновесий.

Согласно работе [1] в системе существует широкая область расслаивания в жидком состоянии, температура монотектической реак-

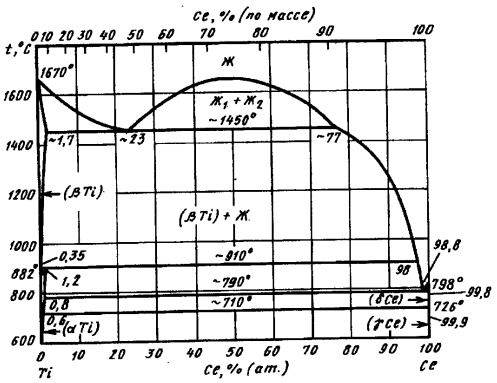


Рис. 565. Ce—Ti

ции 1450±25 °C. Нонвариантные реакции, протекающие в системе Ce—Ti, приведены в табл. 385.

Таблица 385. Нонвариантные реакции в системе Ce—Ti [M]

Реакция	Содержание Ce в фазах, % (ат.)	Температура, °C
$Ж_1 \rightleftharpoons (\beta Ti) + Ж_2$	~ 23,0; ~ 1,7; ~ 77,0;	~ 1450
$Ж + (\beta Ti) \rightleftharpoons (\alpha Ti)$	98,0; 0,35; 1,2	~ 910
$Ж \rightleftharpoons (\alpha Ti) + (\delta Ce)$	98,8; 0,8; 99,8	~ 790
$(\delta Ce) \rightleftharpoons (\gamma Ce) + (\alpha Ti)$	99,9; ≥ 99,9; 0,6	~ 710

Литература

1. Savitskii E.M., Burkhanov G.S. // J. Less-Common Metals. 1962. V. 4. N 4. P. 301–314.

Л.Л. Рохлин

Ce—Tl. ЦЕРИЙ—ТАЛЛИЙ

Первоначальный вариант диаграммы состояния CeTl, построенный на основе результатов термического анализа, представлен в работе [X]. Уточненная диаграмма состояния приведена на рис. 566 по данным работы [1].

В системе образуются шесть соединений, из которых CeTl, Ce_3Tl_5 и $CeTl_3$ плавятся конгруэнтно при температурах 1210, 1100 и

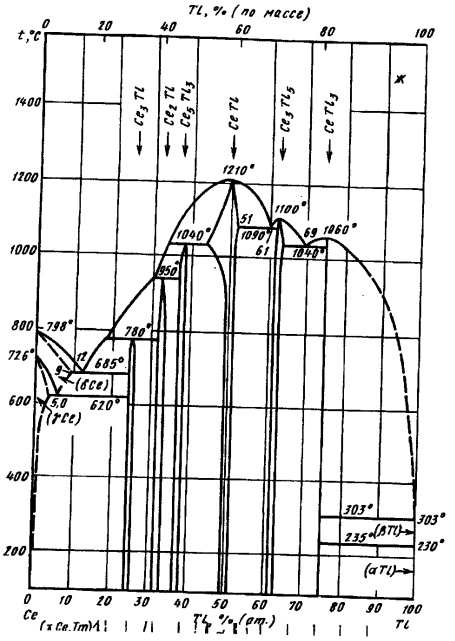


Рис. 566. Ce—Tl

1060 °C, соответственно. Соединения Ce_3Tl, Ce_2Tl и Ce_5Tl_3 образуются по перитектическим реакциям. Все соединения, за исключением CeTl, имеют области гомогенности менее 2 % (ат.), соединение CeTl имеет широкую область гомогенности, простирающуюся от 49 до 56 % (ат.) Tl (1040 °C).

Нонвариантные реакции, протекающие в системе CeTl, представлены в табл. 386.

Кристаллическая структура соединений дана в табл. 387.

Таблица 386. Нонвариантные реакции в системе Ce—Tl [1]

Реакция	Содержание Tl в фазах, % (ат.)			Температура, °C
(δCe) ⇌ (γCe) + Ce_3Tl	~ 5,0;	~ 3,3;	25,0	620
Ж ⇌ (δCe) + Ce_3Tl	12,0;	9,0;	25,0	685
Ж + Ce_2Tl ⇌ Ce_3Tl	~ 18,7;	33,0;	25,0;	780
Ж + Ce_5Tl_3 ⇌ Ce_2Tl	~ 30,0;	37,5;	33,3	950
Ж + CeTl ⇌ Ce_5Tl_3	~ 34,0;	44,0;	37,5;	1040
Ж ⇌ CeTl + Ce_3Tl_5	61,0;	51,0;	62,5	1090
Ж ⇌ Ce_3Tl_5 + $CeTl_3$	69,0;	64,0;	75,0	1040
Ж ⇌ (βTl) + $CeTl_3$	~ 100;	~ 100;	75,0	303
(βTl) + $CeTl_3$ ⇌ (αTl)	~ 100;	75,0;	~ 100	235

Таблица 387. Кристаллическая структура соединений системы Ce—Tl

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$CeTl_3$	Cu_3Au	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4767 0,4769 0,4771	— — —	— — —	[Э] [2] [Ш]
Ce_3Tl_5	Pu_3Pd_5	*oC*2, *Cm*3*m*	1,032	0,832	1,055	[2]
CeTl	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	0,3893	—	—	[Э]
CeTl*	—	—	0,367	—	0,434	[2]
Ce_5Tl_3	W_5Si_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	1,2650	—	0,6197	[2]
Ce_3Tl	Cu_3Au	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4950 0,501 (1)	— —	— —	[2] [Ш]

*Тетрагональная высокотемпературная модификация.

Литература

1. Delfino S., Saccone A., Ferro R. // Z. Metallkunde. 1980. Bd. 71. N 3. S. 165—171.

2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Л.Е. Шелимова

Ce—Tm. ЦЕРИЙ—ТУЛИЙ

Фазовая диаграмма Ce—Tm экспериментально не построена [1]. Однако Ce и Tm в металлическом состоянии изоэлектронны, имеют три коллективизированных $5d^16s^2$ валентных электрона. В табл. 388 приведены кристаллохимические данные Ce и Tm.

Таблица 388. Кристаллохимические характеристики элементов системы Ce—Tm

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура, °C	Реакция	Источник
			a	*b*			
58Ce	αCe	Cu, ГЦК	0,485	—	—177	αCe ⇌ βCe	[1]
	βCe	αLa, ДГПУ	0,3681	1,1857	139	βCe ⇌ γCe	[1]
	γCe	Cu, ГЦК	0,5161	—	726	γCe ⇌ δCe	[1]
	δCe	W, ОЦК	0,412	—	798	Ж ⇌ δCe	[1]
69Tm	—	Mg, ГПУ	0,35375	0,55040	1545	Ж ⇌ Tm	[1]
					1655	$Ж_{ГПУ}$ ⇌ $Ж_{ОЦК}$	[2]

Благодаря близости электронно-кристаллического строения и атомных радиусов, которые отличаются на 4,9 % между βCe и Tm при высоких температурах, так же как в системах Ce—Gd и Ce—Y, образуются непрерывные ряды растворов с плотной гексагональной структурой, непрерывно переходящих от ДГПУ структуры βCe к ГПУ структуре Tm по механизму дефектов укладки. Вследствие большого различия температур плавления Ce и Tm кристаллизация их сплавов должна происходить по перитектической реакции, как в системе Nd—Er. В приближении идеальных растворов пересечение прямых, соединяющих температуры плавления 798 и 1545 °C и превращения 726 и 1655 °C, определяют перитектическую точку при температуре 1110 °C и содержании 42 % (ат.) Tm (рис. 567). Расплавы, близкие к Tm, испытывают превращение ближнего порядка $Ж_{ГПУ}$ ⇌ $Ж_{ОЦК}$, показанное штриховой прямой. Высокотемпературный ОЦК раствор на основе δCe при температуре около 700 °C претерпевает, как и в системах Ce—Gd, Ce—Y, эвтектоидный распад на ГЦК γCe (сплав Ce с 2 % (ат.) Tm, параметр a = 0,51575 нм [1]) и твердый раствор на основе ДГПУ βCe. При температуре ~735 °C, содержании около 45 % (ат.) Tm возникает промежуточная фаза типа αSm, купол которой разделяет области растворов на основе ДГПУ βCe и ГПУ Tm.

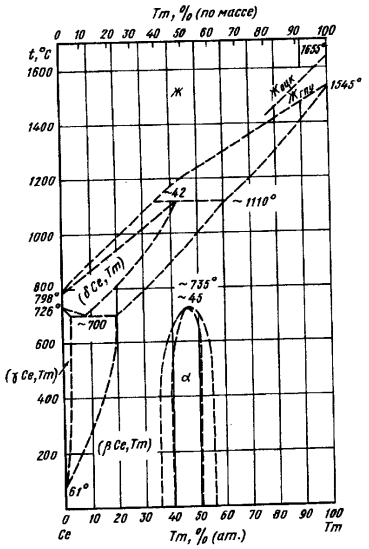


Рис. 567. Ce—Tm

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New-York. Oxford. Tokyo: North—Holland, 1986. V. 8. Ch. 54. P. 1—161.

2. Григорович В.К., Григорович К.В. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докл. на VII Всесоюзной конф. Челябинск, 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250—252.

В.К. Григорович

Ce—U. ЦЕРИЙ—УРАН

Диаграмма состояния Ce—U приведена на рис. 568 согласно обзорной работе [1, Э].

В системе Ce—U нет интерметаллических соединений, наблюдается значительная область несмешиваемости в жидком состоянии и незначительная растворимость в твердом состоянии. Растворимость Ce в U и U в Ce приведена в табл. 389 [Э].

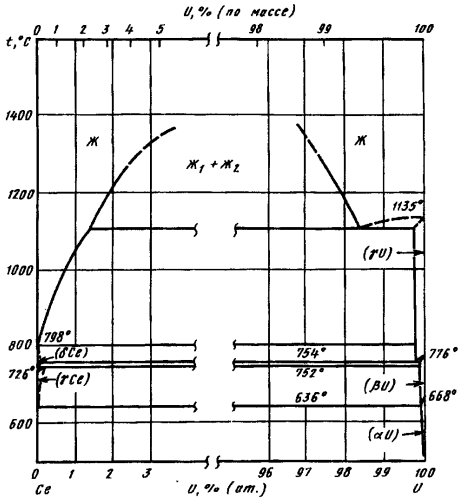


Рис. 568. Ce—U

Таблица 389. Взаимная растворимость Ce—U

Температура, °C	Растворимость, % (ат.)	
	U в Ce	Ce в U
1250	2,15	2,52
1225	1,79	1,69
1200	2,15	1,94
1175	1,72	2,11
1150	1,48	1,96
1100	1,43	—
1000	0,76	—

Литература

1. Haefling J.F., Daane A.H. // Trans. AIME. 1959. V. 215. N 2. P. 336—338.

Л.Л. Рохлин

Ce—V. ЦЕРИЙ—ВАНАДИЙ

Первые исследования системы Ce—V показали отсутствие промежуточных соединений и наличие несмешиваемости в жидком состоянии [Э]. В последующих работах [1, 2] была построена диаграмма состояния Ce—V, которая приведена на рис. 569 по наиболее поздней работе [1].

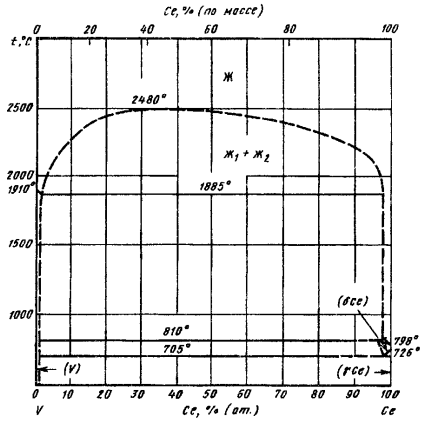


Рис. 569. Ce—V

Сплавы получали в индукционной печи в атмосфере Ar в тиглях из окиси Be или двуокиси Th. Закалку сплавов от 1855 °C проводили в атмосфере He сбрасыванием образца в водоохлаждаемый медный поддон, а закалку от 2000 °C — погружением образца в холодную воду.

Для получения сплавов использовали Ce чистотой 98,8 % (по массе) и V чистотой 99,76 % (по массе).

Исследование выполнено методами микроскопического и химического анализов и измерением микротвердости.

Область несмешиваемости простирается от 0,1 до 98,4 % (ат.) Ce при температуре 1855 °C. Температура и состав критической точки бинодальной кривой расслоения (2480 °C и 25 % (ат.) Ce) получены расчетным путем. Максимальная растворимость Ce в V в твердом состоянии не превышает 0,1 % (ат.).

Двойные соединения в системе Ce—V отсутствуют.

Литература

1. Ефимов Ю.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1967. № 6. С. 163—167.
2. Савицкий Е.М., Барон В.В., Ефимов Ю.В. // Журнал неорганической химии. 1962. Т. 7. № 3. С. 701—703.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—W. ЦЕРИЙ—ВОЛЬФРАМ

Взаимодействие Ce с W исследовалось рядом авторов [1, 2, 3, Э]. В работе [1] микроскопическим методом обнаружены два интерметаллических соединения, образующиеся по перитектическим реакциям, причем богатое W соединение имеет, по-видимому, формулу CeW_2. Рентгеновских данных, подтверждающих образование соединений, нет. Вблизи Ce наблюдается эвтектика. На основании термодинамических расчетов в работе [3] сделано заключение о невозможности образования соединений в системе.

Исследование растворимости W чистотой 99,99 % (по массе) в Ce при 1537—2077 °C показало, что она может быть описана уравнением

$$\ln x = -5{,}418 \cdot 10^{-3} T^{-1} - 0{,}588,$$

где x — атомная доля W в сплаве; T — температура, K.

Растворимость W в Ce приведена ниже:

Температура, °C	1537	1642	1940	2077	798
Растворимость W, (ат.) %	0,0242	0,0424	0,0926	0,1238	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$

Последнее значение растворимости при температуре плавления Ce получено экстраполяцией [2].

Данные о взаимодействии Ce с W обобщены в работе [4].

Литература

1. Obrowski W. // Naturwissenschaften. 1960. Bd. 47. S. 201—202.
2. Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner K.A. // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 6. P. 423—435.
3. De Boer F.R., Dijkman W.H., Mattens W.C.M., Miedema A.R. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. P. 241—253.
4. Pandian S., Nagender Naidu S.V., Rama Rao P. // J. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 4. N 2. P. 73—116.

К.Б. Поварова

Ce—Y. ЦЕРИЙ—ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Ce—Y построена и приведена на рис. 570 [Э].

Высокотемпературные ОЦК модификации обоих редкоземельных металлов неограниченно растворимы между собой. Низкотемпературные же модификации образуют соединение CeY по перитектоидной

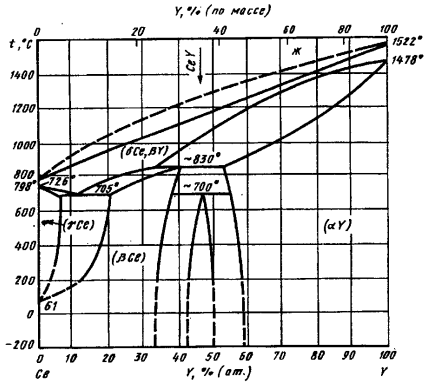


Рис. 570. Ce—Y

реакции при температуре 700 °C и несколько двухфазных областей. Структура фазы CeY является гексагональной и принадлежит к типу Sm, параметры решетки $a = 0{,}3653$ нм, $c = 2{,}655$ нм [1, 2]. Из диаграммы видно, что единственное соединение системы несколько обеднено Y по сравнению с идеальной стехиометрией.

Литература

1. Спеддинг Ф., Даан А.Х. // Редкоземельные металлы.: Пер. с англ. / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1965. 610 с.
2. Valetta R.M. // Ph. D. Thesis. Iowa State University. 1959. 88 p.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—Yb. ЦЕРИЙ—ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния системы Ce—Yb не построена. В работах [Ш, 1, 2] установлено наличие большой области несмешиваемости компонентов в жидком состоянии. Взаимная растворимость в твердом состоянии заметно больше у высокотемпературных модификаций обоих компонентов. Yb в Ce растворим больше, чем Ce в Yb.

Добавки Yb в количестве до 2 % (ат.) снижают температуру ($\alpha \rightleftarrows \gamma$) полиморфного превращения Ce на ~34 °C [2].

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Elliot R., McDonald R.R. // J. Phys. Chem. Solids. 1962. V. 23. P. 1201—1208.
2. Miner W.N., Elliot R., Clinard F.W. // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 4. P. 301—303.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—Zn. ЦЕРИЙ—ЦИНК

Диаграмма состояния Ce—Zn впервые исследована в области концентраций 0—30 % (ат.) Ce [X]. Более поздние исследования [Э, Ш] существенно дополнили и подтвердили данные первых работ. Диаграмма состояния и термодинамические характеристики некоторых сплавов приведены в работе [1].

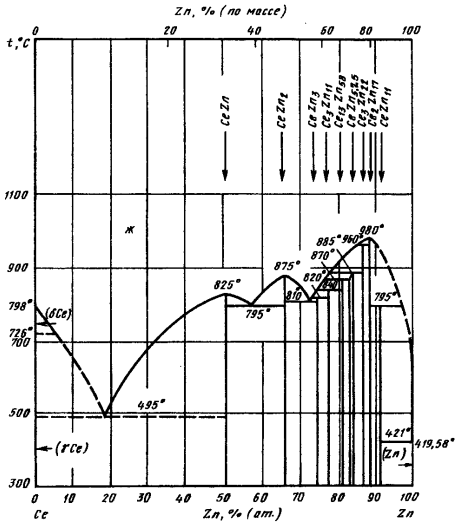


Рис. 571. Ce—Zn

Сплавы готовили методом диффузионного насыщения в тиглях из Ta в инертной атмосфере при температуре выше 1050 °C из Ce чистотой 99,7 % (по массе) и Zn чистотой 99,99 % (по массе). Экспериментальные данные получены с помощью методов рентгеноструктурного и дифференциального термического анализов.

Диаграмма состояния Ce—Zn приведена на рис. 571. В системе образуются девять двойных интерметаллических соединений. Три из них: Ce_2Zn_{17}, $CeZn_2$ и CeZn плавятся конгруэнтно при 980, 875 и 825 °C, соответственно, остальные образуются по перитектическим реакциям. В системе кристаллизуются три эвтектики.

Перитектические и эвтектические нонвариантные реакции приведены ниже.

Ж + Ce_2Zn_{17} ⇄ $CeZn_{11}$ при 795 °C;
Ж + Ce_2Zn_{17} ⇄ Ce_3Zn_{22} при 960 °C;
Ж + Ce_3Zn_{22} ⇄ $Ce_{5,25}$ при 885 °C;
Ж + $CeZn_{5,25}$ ⇄ $Ce_{13}Zn_{58}$ при 870 °C;
Ж + $Ce_{13}Zn_{58}$ ⇄ Ce_3Zn_{11} при 840 °C;
Ж + Ce_3Zn_{11} ⇄ $CeZn_3$ при 820 °C;
Ж ⇄ (Ce) + CeZn при 495 °C;
Ж ⇄ CeZn + $CeZn_2$ при 795 °C;
Ж ⇄ $CeZn_2$ + $CeZn_3$ при 810 °C;
Ж + $CeZn_{11}$ ⇄ (Zn) при 421 °C.

Температура нонвариантного превращения со стороны Zn (421 °C) указывает на то, что оно является перитектическим.

Кристаллографические характеристики двойных соединений системы Ce—Zn с учетом всех известных публикаций приведены в табл. 390 [2].

Таблица 390. **Кристаллическая структура соединений системы Ce—Zn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$CeZn_{11}$	$BaCd_{11}$	*tI*48, $I4_1/amd$	1,0660	—	0,6860
Ce_2Zn_{17}	Th_2Zn_{17}	*hR*19, $R\bar{3}m$	0,90708	—	1,32844
Ce_2Zn_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,9083	—	0,8864
Ce_3Zn_{22}	Pu_3Zn_{22}	*tI*100, $I4_1/amd$	0,894	—	2,133
$CeZn_{5,25}$	$CaCu_5$	*hP*6, $P6/mmm$	0,54163	—	0,42647
$Ce_{13}Zn_{58}$	$Gd_{13}Zn_{58}$	*hP*142, $P6_3mcm$	1,4600	—	1,4110
Ce_3Zn_{11}	La_3Al_{11}	*oI*28, *Immm*	0,45215	1,3463	0,88855
$CeZn_3$	YZn_3	*oP*16, *Pnma*	0,6640	0,4620	1,0440
$CeZn_2$	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,4633	0,7538	0,7499
CeZn	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3704	—	—

Литература

1. Chiotti P., Mason J.T. // Trans. AIME. 1965. V. 233. N 4. P. 786—795.
2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 253 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ce—Zr. ЦЕРИЙ—ЦИРКОНИЙ

Согласно работе [Э] промежуточных фаз в системе не обнаружено, а растворимость элементов друг в друге очень мала.

По данным работы [1] система является монотектической с температурой монотектики 1490±50 °C. Максимальная растворимость Ce в βZr при этой монотектической температуре составляет 3,9±0,5 % (ат.). В работе [1] установлено также, что Ce снижает температуру превращения (αZr) ⇄ (βZr) до 805 °C. Максимальная растворимость Ce в (αZr) не превышает 0,1 % (ат.). Растворимость Ce в (αZr), определенная рентгеновским методом, приведена ниже:

Температура, °C	850	830	780	680	655
Растворимость Ce, % (ат.)	6,0	5,5	3,75	3,00	0,8

Последнее значение выпадает из общей зависимости растворимости Ce в αZr от температуры и вызывает сомнения. Полученные в работе [1] данные по растворимости Ce в αZr, по мнению авторов работы, вызывают сомнение в том, что Ce понижает температуру превращения αZr ⇄ βZr до 850 °C, как было установлено в работе [1].

По данным работы [1] растворимость Zr в (γCe) незначительна. Тем не менее по результатам рентгеновского исследования указывается на изменение параметра кристаллической решетки и на некоторый рост его в интервале температур 650—780 °C.

Литература

1. Harris I.R., Raynor G.V. // J. Less-Common Met. 1964. V. 6. N 1. P. 70—80.

Л.Л. Рохлин

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 5
Ac—Ag. Актиний—серебро 10
Ac—Au. Актиний—золото 10
Ac—B. Актиний—бор 10
Ac—Be. Актиний—бериллий 11
Ac—Cr. Актиний—хром 11
Ac—H. Актиний—водород 12
Ac—Mo. Актиний—молибден 12
Ac—O. Актиний—кислород 12
Ac—Pt. Актиний—платина 13
Ag—Al. Серебро—алюминий 14
Ag—Ar. Серебро—аргон 16
Ag—As. Серебро—мышьяк 16
Ag—At. Серебро—астатин 18
Ag—Au. Серебро—золото 18
Ag—B. Серебро—бор 19
Ag—Ba. Серебро—барий 20
Ag—Be. Серебро—бериллий 21
Ag—Bi. Серебро—висмут 23
Ag—C. Серебро—углерод 24
Ag—Ca. Серебро—кальций 26
Ag—Cd. Серебро—кадмий 28
Ag—Ce. Серебро—церий 32
Ag—Co. Серебро—кобальт 34
Ag—Cr. Серебро—хром 35
Ag—Cs. Серебро—цезий 37
Ag—Cu. Серебро—медь 37
Ag—Dy. Серебро—диспрозий 38
Ag—Er. Серебро—эрбий 41
Ag—Eu. Серебро—европий 42
Ag—Fe. Серебро—железо 44
Ag—Ga. Серебро—галлий 45
Ag—Gd. Серебро—гадолиний 46
Ag—Ge. Серебро—германий 48
Ag—H. Серебро—водород 49
Ag—Hf. Серебро—гафний 50
Ag—Hg. Серебро—ртуть 51
Ag—Ho. Серебро—гольмий 52
Ag—In. Серебро—индий 54
Ag—Ir. Серебро—иридий 56

Ag—K. Серебро—калий 56
Ag—Kr. Серебро—криптон 57
Ag—La. Серебро—лантан 57
Ag—Li. Серебро—литий 59
Ag—Lu. Серебро—лютеций 60
Ag—Mg. Серебро—магний 61
Ag—Mn. Серебро—марганец 63
Ag—Mo. Серебро—молибден 64
Ag—N. Серебро—азот 64
Ag—Na. Серебро—натрий 65
Ag—Nb. Серебро—ниобий 65
Ag—Nd. Серебро—неодим 66
Ag—Ni. Серебро—никель 67
Ag—O. Серебро—кислород 68
Ag—Os. Серебро—осмий 69
Ag—P. Серебро—фосфор 70
Ag—Pb. Серебро—свинец 71
Ag—Pd. Серебро—палладий 72
Ag—Pm. Серебро—прометий 72
Ag—Pr. Серебро—празеодим 73
Ag—Pt. Серебро—платина 75
Ag—Pu. Серебро—плутоний 76
Ag—Rb. Серебро—рубидий 77
Ag—Re. Серебро—рений 77
Ag—Rh. Серебро—родий 77
Ag—Ru. Серебро—рутений 78
Ag—S. Серебро—сера 79
Ag—Sb. Серебро—сурьма 80
Ag—Sc. Серебро—скандий 81
Ag—Se. Серебро—селен 83
Ag—Si. Серебро—кремний 85
Ag—Sm. Серебро—самарий 87
Ag—Sn. Серебро—олово 89
Ag—Sr. Серебро—стронций 90
Ag—Ta. Серебро—тантал 92
Ag—Tb. Серебро—тербий 92
Ag—Te. Серебро—теллур 94
Ag—Th. Серебро—торий 97
Ag—Ti. Серебро—титан 98
Ag—Tl. Серебро—таллий 100
Ag—Tm. Серебро—тулий 101
Ag—U. Серебро—уран 103
Ag—V. Серебро—ванадий 104
Ag—W. Серебро—вольфрам 104
Ag—Y. Серебро—иттрий 105
Ag—Yb. Серебро—иттербий 106
Ag—Zn. Серебро—цинк 108
Ag—Zr. Серебро—цирконий 110

Al—Am. Алюминий—америций . . . 112
Al—As. Алюминий—мышьяк . . . 112
Al—Au. Алюминий—золото . . . 113
Al—B. Алюминий—бор . . . 117
Al—Ba. Алюминий—барий . . . 118
Al—Be. Алюминий—бериллий . . . 120
Al—Bi. Алюминий—висмут . . . 121
Al—C. Алюминий—углерод . . . 123
Al—Ca. Алюминий—кальций . . . 124
Al—Cd. Алюминий—кадмий . . . 125
Al—Ce. Алюминий—церий . . . 127
Al—Co. Алюминий—кобальт . . . 128
Al—Cr. Алюминий—хром . . . 131
Al—Cs. Алюминий—цезий . . . 135
Al—Cu. Алюминий—медь . . . 135
Al—Dy. Алюминий—диспрозий . . . 139
Al—Er. Алюминий—эрбий . . . 142
Al—Eu. Алюминий—европий . . . 144
Al—Fe. Алюминий—железо . . . 144
Al—Ga. Алюминий—галлий . . . 148
Al—Gd. Алюминий—гадолиний . . . 150
Al—Ge. Алюминий—германий . . . 152
Al—H. Алюминий—водород . . . 154
Al—Hf. Алюминий—гафний . . . 155
Al—Hg. Алюминий—ртуть . . . 157
Al—Ho. Алюминий—гольмий . . . 158
Al—I. Алюминий—иод . . . 160
Al—In. Алюминий—индий . . . 160
Al—Ir. Алюминий—иридий . . . 161
Al—K. Алюминий—калий . . . 161
Al—La. Алюминий—лантан . . . 162
Al—Li. Алюминий—литий . . . 164
Al—Lu. Алюминий—лютеций . . . 167
Al—Mg. Алюминий—магний . . . 167
Al—Mn. Алюминий—марганец . . . 170
Al—Mo. Алюминий—молибден . . . 173
Al—N. Алюминий—азот . . . 176
Al—Na. Алюминий—натрий . . . 176
Al—Nb. Алюминий—ниобий . . . 177
Al—Nd. Алюмнний—неодим . . . 180
Al—Ni. Алюминий—никель . . . 183
Al—Np. Алюминий—нептуний . . . 185
Al—O. Алюминий—кислород . . . 186
Al—Os. Алюминий—осмий . . . 187
Al—P. Алюминий—фосфор . . . 188
Al—Pb. Алюминий—свинец . . . 189
Al—Pd. Алюминий—палладий . . . 190
Al—Pr. Алюминий—празеодим . . . 192

Al—Pt. Алюминий—платина . . . 195
Al—Pu. Алюминий—плутоний . . . 198
Al—Rb. Алюминий—рубидий . . . 201
Al—Re. Алюминий—рений . . . 201
Al—Rh. Алюминий—родий . . . 204
Al—Ru. Алюминий—рутений . . . 204
Al—S. Алюминий—сера . . . 206
Al—Sb. Алюминий—сурьма . . . 207
Al—Sc. Алюминий—скандий . . . 208
Al—Se. Алюминий—селен . . . 211
Al—Si. Алюминий—кремний . . . 212
Al—Sm. Алюминий—самарий . . . 213
Al—Sn. Алюминий—олово . . . 214
Al—Sr. Алюминий—стронций . . . 216
Al—Ta. Алюминий—гантал . . . 218
Al—Tb. Алюминий—тербий . . . 219
Al—Te. Алюминий—теллур . . . 221
Al—Th. Алюминий—торий . . . 222
Al—Ti. Алюминий—титан . . . 225
Al—Tl. Алюминий—таллий . . . 228
Al—Tm. Алюминий—тулий . . . 229
Al—U. Алюминий—уран . . . 230
Al—V. Алюминий—ванадий . . . 232
Al—W. Алюминий—вольфрам . . . 235
Al—Y. Алюминий—иттрий . . . 237
Al—Yb. Алюминий—иттербий . . . 239
Al—Zn. Алюминий—цинк . . . 241
Al—Zr. Алюминий—цирконий . . . 242
Am—Be. Америций—бериллий . . . 245
Am—C. Америций—углерод . . . 245
Am—Cr. Америций—хром . . . 245
Am—Fe. Америций—железо . . . 246
Am—H. Америций—водород . . . 247
Am—N. Америций—азот . . . 247
Am—O. Америций—кислород . . . 247
Am—Pt. Америций—платина . . . 250
Am—Pu. Америций—плутоний . . . 251
Am—S. Америций—сера . . . 252
As—Au. Мышьяк—золото . . . 252
As—B. Мышьяк—бор . . . 253
As—Ba. Мышьяк—барий . . . 254
As—Be. Мышьяк—бериллий . . . 254
As—Bi. Мышьяк—висмут . . . 255
As—Bk. Мышьяк—берклий . . . 256
As—C. Мышьяк—углерод . . . 256
As—Ca. Мышьяк—кальций . . . 256
As—Cd. Мышьяк—кадмий . . . 257
As—Ce. Мышьяк—церий . . . 259

As—Cf. Мышьяк—калифорний . . . 260
As—Cm. Мышьяк—кюрий . . . 260
As—Co. Мышьяк—кобальт . . . 260
As—Cr. Мышьяк—хром . . . 263
As—Cs. Мышьяк—цезий . . . 264
As—Cu. Мышьяк—медь . . . 265
As—Dy. Мышьяк—диспрозий . . . 267
As—Er. Мышьяк—эрбий . . . 268
As—Eu. Мышьяк—европий . . . 268
As—Fe. Мышьяк—железо . . . 270
As—Ga. Мышьяк—галлий . . . 272
As—Gd. Мышьяк—гадолиний . . . 273
As—Ge. Мышьяк—германий . . . 273
As—H. Мышьяк—водород . . . 275
As—Hf. Мышьяк—гафний . . . 275
As—Hg. Мышьяк—ртуть . . . 276
As—Ho. Мышьяк—гольмий . . . 276
As—In. Мышьяк—индий . . . 276
As—Ir. Мышьяк—иридий . . . 278
As—K. Мышьяк—калий . . . 278
As—La. Мышьяк—лантан . . . 279
As—Li. Мышьяк—литий . . . 280
As—Lu. Мышьяк—лютеций . . . 280
As—Mg. Мышьяк—магний . . . 281
As—Mn. Мышьяк—марганец . . . 282
As—Mo. Мышьяк—молибден . . . 285
As—N. Мышьяк—азот . . . 286
As—Na. Мышьяк—натрий . . . 287
As—Nb. Мышьяк—ниобий . . . 287
As—Nd. Мышьяк—неодим . . . 288
As—Ni. Мышьяк—никель . . . 290
As—Np. Мышьяк—нептуний . . . 292
As—O. Мышьяк—кислород . . . 293
As—Os. Мышьяк—осмий . . . 294
As—P. Мышьяк—фосфор . . . 294
As—Pa. Мышьяк—протактиний . . . 295
As—Pd. Мышьяк—палладий . . . 296
As—Pr. Мышьяк—празеодим . . . 298
As—Pt. Мышьяк—платина . . . 298
As—Pu. Мышьяк—плутоний . . . 299
As—Rb. Мышьяк—рубидий . . . 299
As—Re. Мышьяк—рений . . . 301
As—Rh. Мышьяк—родий . . . 301
As—Ru. Мышьяк—рутений . . . 302
As—S. Мышьяк—сера . . . 302
As—Sb. Мышьяк—сурьма . . . 304
As—Sc. Мышьяк—скандий . . . 305
As—Se. Мышьяк—селен . . . 305

As—Si. Мышьяк—кремний . . . 307
As—Sm. Мышьяк—самарий . . . 308
As—Sn. Мышьяк—олово . . . 308
As—Sr. Мышьяк—стронций . . . 309
As—Ta. Мышьяк—тантал . . . 310
As—Tb. Мышьяк—тербий . . . 311
As—Tc. Мышьяк—технеций . . . 312
As—Te. Мышьяк—теллур . . . 312
As—Th. Мышьяк—торий . . . 314
As—Ti. Мышьяк—титан . . . 315
As—Tl. Мышьяк—таллий . . . 315
As—Tm. Мышьяк—тулий . . . 316
As—U. Мышьяк—уран . . . 317
As—V. Мышьяк—ванадий . . . 318
As—W. Мышьяк—вольфрам . . . 319
As—Y. Мышьяк—иттрий . . . 320
As—Yb. Мышьяк—иттербий . . . 320
As—Zn. Мышьяк—цинк . . . 321
As—Zr. Мышьяк—цирконий . . . 323
Au—B. Золото—бор . . . 324
Au—Ba. Золото—барий . . . 324
Au—Be. Золото—бериллий . . . 325
Au—Bi. Золото—висмут . . . 326
Au—Br. Золото—бром . . . 327
Au—C. Золото—углерод . . . 327
Au—Ca. Золото—кальций . . . 328
Au—Cd. Золото—кадмий . . . 330
Au—Ce. Золото—церий . . . 332
Au—Cl. Золото—хлор . . . 334
Au—Co. Золото—кобальт . . . 335
Au—Cr. Золото—хром . . . 336
Au—Cs. Золото—цезий . . . 338
Au—Cu. Золото—медь . . . 339
Au—Dy. Золото—диспрозий . . . 342
Au—Er. Золото—эрбий . . . 344
Au—Eu. Золото—европий . . . 345
Au—Fe. Золото—железо . . . 347
Au—Ga. Золото—галлий . . . 348
Au—Gd. Золото—гадолиний . . . 350
Au—Ge. Золото—германий . . . 352
Au—H. Золото—водород . . . 353
Au—Hf. Золото—гафний . . . 353
Au—Hg. Золото—ртуть . . . 355
Au—Ho. Золото—гольмий . . . 357
Au—In. Золото—индий . . . 358
Au—Ir. Золото—иридий . . . 362
Au—K. Золото—калий . . . 362
Au—La. Золото—лантан . . . 363

Au—Li. Золото—литий . . . 364
Au—Lu. Золото—лютеций . . . 367
Au—Mg. Золото—магний . . . 368
Au—Mn. Золото—марганец . . . 370
Au—Mo. Золото—молибден . . . 373
Au—N. Золото—азот . . . 374
Au—Na. Золото—натрий . . . 374
Au—Nb. Золото—ниобий . . . 375
Au—Nd. Золото—неодим . . . 377
Au—Ni. Золото—никель . . . 378
Au—Np. Золото—нептуний . . . 380
Au—O. Золото—кислород . . . 380
Au—Os. Золото—осмий . . . 380
Au—P. Золото—фосфор . . . 381
Au—Pa. Золото—протактиний . . . 381
Au—Pb. Золото—свинец . . . 382
Au—Pd. Золото—палладий . . . 383
Au—Pm. Золото—прометий . . . 384
Au—Po. Золото—полоний . . . 384
Au—Pr. Золото—празеодим . . . 384
Au—Pt. Золото—платина . . . 386
Au—Pu. Золото—плутоний . . . 387
Au—Rb. Золото—рубидий . . . 388
Au—Re. Золото—рений . . . 389
Au—Rh. Золото—родий . . . 390
Au—Ru. Золото—рутений . . . 391
Au—S. Золото—сера . . . 391
Au—Sb. Золото—сурьма . . . 392
Au—Sc. Золото—скандий . . . 394
Au—Se. Золото—селен . . . 395
Au—Si. Золото—кремний . . . 396
Au—Sm. Золото—самарий . . . 397
Au—Sn. Золото—олово . . . 400
Au—Sr. Золото—стронций . . . 401
Au—Ta. Золото—тантал . . . 403
Au—Tb. Золото—тербий . . . 404
Au—Tc. Золото—технеций . . . 406
Au—Te. Золото—теллур . . . 406
Au—Th. Золото—торий . . . 407
Au—Ti. Золото—титан . . . 410
Au—Tl. Золото—таллий . . . 411
Au—Tm. Золото—тулий . . . 412
Au—U. Золото—уран . . . 414
Au—V. Золото—ванадий . . . 415
Au—W. Золото—вольфрам . . . 417
Au—Y. Золото—иттрий . . . 417
Au—Yb. Золото—иттербий . . . 418
Au—Zn. Золото—цинк . . . 420

Au—Zr. Золото—цирконий . . . 424
B—Ba. Бор—барий . . . 426
B—Be. Бор—бериллий . . . 426
B—Bi. Бор—висмут . . . 428
B—C. Бор—углерод . . . 428
B—Ca. Бор—кальций . . . 431
B—Cd. Бор—кадмий . . . 431
B—Ce. Бор—церий . . . 431
B—Co. Бор—кобальт . . . 432
B—Cr. Бор—хром . . . 434
B—Cu. Бор—медь . . . 437
B—Dy. Бор—диспрозий . . . 438
B—Er. Бор—эрбий . . . 439
B—Eu. Бор—европий . . . 440
B—Fe. Бор—железо . . . 442
B—Ga. Бор—галлий . . . 444
B—Gd. Бор—гадолиний . . . 444
B—Ge. Бор—германий . . . 446
B—H. Бор—водород . . . 447
B—Hf. Бор—гафний . . . 448
B—Hg. Бор—ртуть . . . 449
B—Ho. Бор—гольмий . . . 449
B—In. Бор—индий . . . 451
B—Ir. Бор—иридий . . . 451
B—K. Бор—калий . . . 453
B—La. Бор—лантан . . . 453
B—Li. Бор—литий . . . 455
B—Lu. Бор—лютеций . . . 455
B—Mg. Бор—магний . . . 457
B—Mn. Бор—марганец . . . 458
B—Mo. Бор—молибден . . . 461
B—N. Бор—азот . . . 464
B—Na. Бор—натрий . . . 464
B—Nb. Бор—ниобий . . . 465
B—Nd. Бор—неодим . . . 467
B—Ni. Бор—никель . . . 469
B—O. Бор—кислород . . . 471
B—Os. Бор—осмий . . . 471
B—P. Бор—фосфор . . . 473
B—Pb. Бор—свинец . . . 473
B—Pd. Бор—палладий . . . 474
B—Pm. Бор—прометий . . . 476
B—Pr. Бор—празеодим . . . 477
B—Pt. Бор—платина . . . 478
B—Pu. Бор—плутоний . . . 479
B—Re. Бор—рений . . . 481
B—Rh. Бор—родий . . . 482
B—Ru. Бор—рутений . . . 484

B—S. Бор—сера . . . 485
B—Sb. Бор—сурьма . . . 487
B—Sc. Бор—скандий . . . 487
B—Se. Бор—селен . . . 488
B—Si. Бор—кремний . . . 489
B—Sm. Бор—самарий . . . 491
B—Sn. Бор—олово . . . 493
B—Sr. Бор—стронций . . . 493
B—Ta. Бор—тантал . . . 493
B—Tb. Бор—тербий . . . 495
B—Tc. Бор—технеций . . . 496
B—Th. Бор—торий . . . 497
B—Ti. Бор—титан . . . 499
B—Tl. Бор—таллий . . . 500
B—Tm. Бор—тулий . . . 500
B—U. Бор—уран . . . 502
B—V. Бор—ванадий . . . 503
B—W. Бор—вольфрам . . . 505
B—Y. Бор—иттрий . . . 507
B—Yb. Бор—иттербий . . . 509
B—Zn. Бор—цинк . . . 510
B—Zr. Бор—цирконий . . . 511
Ba—Be. Барий—бериллий . . . 512
Ba—Bi. Барий—висмут . . . 512
Ba—C. Барий—углерод . . . 513
Ba—Ca. Барий—кальций . . . 514
Ba—Cd. Барий—кадмий . . . 515
Ba—Ce. Барий—церий . . . 516
Ba—Cs. Барий—цезий . . . 516
Ba—Cu. Барий—медь . . . 517
Ba—Dy. Барий—диспрозий . . . 518
Ba—Er. Барий—эрбий . . . 519
Ba—Eu. Барий—европий . . . 519
Ba—Fe. Барий—железо . . . 520
Ba—Ga. Барий—галлий . . . 520
Ba—Gd. Барий—гадолиний . . . 522
Ba—Ge. Барий—германий . . . 523
Ba—H. Барий—водород . . . 524
Ba—Hg. Барий—ртуть . . . 525
Ba—Ho. Барий—гольмий . . . 527
Ba—In. Барий—индий . . . 528
Ba—K. Барий—калий . . . 530
Ba—La. Барий—лантан . . . 530
Ba—Li. Барий—литий . . . 531
Ba—Lu. Барий—лютеций . . . 532
Ba—Mg. Барий—магний . . . 533
Ba—Mn. Барий—марганец . . . 534
Ba—Mo. Барий—молибден . . . 535

Ba—N. Барий—азот . . . 535
Ba—Na. Барий—натрий . . . 536
Ba—Nd. Барий—неодим . . . 537
Ba—Ni. Барий—никель . . . 538
Ba—O. Барий—кислород . . . 539
Ba—P. Барий—фосфор . . . 540
Ba—Pb. Барий—свинец . . . 541
Ba—Pd. Барий—палладий . . . 542
Ba—Po. Барий—полоний . . . 543
Ba—Pr. Барий—празеодим . . . 543
Ba—Pt. Барий—платина . . . 544
Ba—Pu. Барий—плутоний . . . 546
Ba—Rb. Барий—рубидий . . . 546
Ba—Rh. Барий—родий . . . 546
Ba—S. Барий—сера . . . 546
Ba—Sb. Барий—сурьма . . . 547
Ba—Se. Барий—селен . . . 548
Ba—Si. Барий—кремний . . . 549
Ba—Sm. Барий—самарий . . . 551
Ba—Sn. Барий—олово . . . 552
Ba—Sr. Барий—стронций . . . 553
Ba—Tb. Барий—тербий . . . 554
Ba—Te. Барий—теллур . . . 555
Ba—Ti. Барий—титан . . . 556
Ba—Tl. Барий—таллий . . . 557
Ba—Tm. Барий—тулий . . . 558
Ba—V. Барий—ванадий . . . 559
Ba—Yb. Барий—иттербий . . . 559
Ba—Zn. Барий—цинк . . . 560
Be—Bi. Бериллий—висмут . . . 562
Be—C. Бериллий—углерод . . . 562
Be—Ca. Бериллий—кальций . . . 562
Be—Cd. Бериллий—кадмий . . . 563
Be—Ce. Бериллий—церий . . . 564
Be—Co. Бериллий—кобальт . . . 564
Be—Cr. Бериллий—хром . . . 566
Be—Cs. Бериллий—цезий . . . 567
Be—Cu. Бериллий—медь . . . 567
Be—Dy. Бериллий—диспрозий . . . 570
Be—Er. Бериллий—эрбий . . . 571
Be—Eu. Бериллий—европий . . . 571
Be—Fe. Бериллий—железо . . . 572
Be—Ga. Бериллий—галлий . . . 574
Be—Gd. Бериллий—гадолиний . . . 575
Be—Ge. Бериллий—германий . . . 575
Be—H. Бериллий—водород . . . 576
Be—Hf. Бериллий—гафний . . . 578
Be—Hg. Бериллий—ртуть . . . 580

Be—Ho. Бериллий—гольмий . . . 581
Be—In. Бериллий—индий . . . 581
Be—Ir. Бериллий—иридий . . . 582
Be—K. Бериллий—калий . . . 583
Be—La. Бериллий—лантан . . . 583
Be—Li. Бериллий—литий . . . 583
Be—Lu. Бериллий—лютеций . . . 585
Be—Mg. Бериллий—магний . . . 585
Be—Mn. Бериллий—марганец . . . 586
Be—Mo. Бериллий—молибден . . . 587
Be—N. Бериллий—азот . . . 589
Be—Na. Бериллий—натрий . . . 589
Be—Nb. Бериллий—ниобий . . . 590
Be—Nd. Бериллий—неодим . . . 592
Be—Ni. Бериллий—никель . . . 592
Be—Np. Бериллий—нептуний . . . 594
Be—O. Бериллий—кислород . . . 594
Be—Os. Бериллий—осмий . . . 595
Be—P. Бериллий—фосфор . . . 596
Be—Pa. Бериллий—протактиний . . . 596
Be—Pb. Бериллий—свинец . . . 597
Be—Pd. Бериллий—палладий . . . 597
Be—Pm. Бериллий—прометий . . . 599
Be—Po. Бериллий—полоний . . . 599
Be—Pr. Бериллий—празеодим . . . 599
Be—Pt. Бериллий—платина . . . 600
Be—Pu. Бериллий—плутоний . . . 601
Be—Rb. Бериллий—рубидий . . . 602
Be—Re. Бериллий—рений . . . 602
Be—Rh. Бериллий—родий . . . 603
Be—Ru. Бериллий—рутений . . . 605
Be—S. Бериллий—сера . . . 606
Be—Sb. Бериллий—сурьма . . . 607
Be—Sc. Бериллий—скандий . . . 607
Be—Se. Бериллий—селен . . . 608
Be—Si. Бериллий—кремний . . . 608
Be—Sm. Бериллий—самарий . . . 609
Be—Sn. Бериллий—олово . . . 609
Be—Sr. Бериллий—стронций . . . 610
Be—Ta. Бериллий—тантал . . . 611
Be—Tb. Бериллий—тербий . . . 612
Be—Tc. Бериллий—технеций . . . 612
Be—Te. Бериллий—теллур . . . 612
Be—Th. Бериллий—торий . . . 613
Be—Ti. Бериллий—титан . . . 614
Be—Tm. Бериллий—тулий . . . 616
Be—U. Бериллий—уран . . . 616
Be—V. Бериллий—ванадий . . . 618

Be—W. Бериллий—вольфрам . . . 619
Be—Y. Бериллий—иттрий . . . 621
Be—Yb. Бериллий—иттербий . . . 622
Be—Zn. Бериллий—цинк . . . 623
Be—Zr. Бериллий—цирконий . . . 623
Bi—Br. Висмут—бром . . . 625
Bi—C. Висмут—углерод . . . 627
Bi—Ca. Висмут—кальций . . . 628
Bi—Cd. Висмут—кадмий . . . 629
Bi—Ce. Висмут—церий . . . 631
Bi—Co. Висмут—кобальт . . . 632
Bi—Cr. Висмут—хром . . . 634
Bi—Cs. Висмут—цезий . . . 635
Bi—Cu. Висмут—медь . . . 636
Bi—Dy. Висмут—диспрозий . . . 637
Bi—Er. Висмут—эрбий . . . 639
Bi—Eu. Висмут—европий . . . 639
Bi—Fe. Висмут—железо . . . 640
Bi—Ga. Висмут—галлий . . . 641
Bi—Gd. Висмут—гадолиний . . . 642
Bi—Ge. Висмут—германий . . . 644
Bi—H. Висмут—водород . . . 645
Bi—Hf. Висмут—гафний . . . 645
Bi—Hg. Висмут—ртуть . . . 646
Bi—Ho. Висмут—гольмий . . . 647
Bi—I. Висмут—иод . . . 647
Bi—In. Висмут—индий . . . 649
Bi—Ir. Висмут—иридий . . . 652
Bi—K. Висмут—калий . . . 653
Bi—La. Висмут—лантан . . . 654
Bi—Li. Висмут—литий . . . 656
Bi—Lu. Висмут—лютеций . . . 658
Bi—Mg. Висмут—магний . . . 658
Bi—Mn. Висмут—марганец . . . 660
Bi—Mo. Висмут—молибден . . . 661
Bi—N. Висмут—азот . . . 662
Bi—Na. Висмут—натрий . . . 662
Bi—Nb. Висмут—ниобий . . . 663
Bi—Nd. Висмут—неодим . . . 665
Bi—Ni. Висмут—никель . . . 667
Bi—O. Висмут—кислород . . . 668
Bi—Os. Висмут—осмий . . . 669
Bi—P. Висмут—фосфор . . . 670
Bi—Pa. Висмут—протактиний . . . 670
Bi—Pb. Висмут—свинец . . . 670
Bi—Pd. Висмут—палладий . . . 672
Bi—Po. Висмут—полоний . . . 674
Bi—Pr. Висмут—празеодим . . . 674

Bi—Pt. Висмут—платина 675
Bi—Pu. Висмут—плутоний 677
Bi—Rb. Висмут—рубидий 678
Bi—Rh. Висмут—родий 680
Bi—Ru. Висмут—рутений 682
Bi—S. Висмут—сера 682
Bi—Sb. Висмут—сурьма 683
Bi—Sc. Висмут—скандий 684
Bi—Se. Висмут—селен 684
Bi—Si. Висмут—кремний 686
Bi—Sm. Висмут—самарий 687
Bi—Sn. Висмут—олово 688
Bi—Sr. Висмут—стронций 689
Bi—Tb. Висмут—тербий 691
Bi—Te. Висмут—теллур 691
Bi—Th. Висмут—торий 693
Bi—Ti. Висмут—титан 694
Bi—Tl. Висмут—таллий 695
Bi—Tm. Висмут—тулий 696
Bi—U. Висмут—уран 696
Bi—V. Висмут—ванадий 698
Bi—W. Висмут—вольфрам 699
Bi—Y. Висмут—иттрий 699
Bi—Yb. Висмут—иттербий 700
Bi—Zn. Висмут—цинк 702
Bi—Zr. Висмут—цирконий 703
Br—In. Бром—индий 704
Br—Mo. Бром—молибден 705
C—Ca. Углерод—кальций 706
C—Cd. Углерод—кадмий 707
C—Ce. Углерод—церий 707
C—Co. Углерод—кобальт 709
C—Cr. Углерод—хром 711
C—Cs. Углерод—цезий 713
C—Cu. Углерод—медь 713
C—Dy. Углерод—диспрозий 714
C—Er. Углерод—эрбий 715
C—Eu. Углерод—европий 716
C—Fe. Углерод—железо 717
C—Gd. Углерод—гадолиний 719
C—Ge. Углерод—германий 720
C—Hf. Углерод—гафний 721
C—Hg. Углерод—ртуть 722
C—Ho. Углерод—гольмий 723
C—Ir. Углерод—иридий 724
C—K. Углерод—калий 725
C—La. Углерод—лантан 726
C—Li. Углерод—литий 728

C—Lu. Углерод—лютеций 729
C—Mg. Углерод—магний 730
C—Mn. Углерод—марганец 731
C—Mo. Углерод—молибден 734
C—Na. Углерод—натрий 737
C—Nb. Углерод—ниобий 737
C—Nd. Углерод—неодим 740
C—Ni. Углерод—никель 740
C—Np. Углерод—нептуний 742
C—Os. Углерод—осмий 743
C—Pa. Углерод—протактиний 744
C—Pb. Углерод—свинец 744
C—Pd. Углерод—палладий 745
C—Po. Углерод—полоний 746
C—Pr. Углерод—празеодим 746
C—Pt. Углерод—платина 748
C—Pu. Углерод—плутоний 749
C—Rb. Углерод—рубидий 751
C—Re. Углерод—рений 752
C—Rh. Углерод—родий 753
C—Ru. Углерод—рутений 754
C—Sb. Углерод—сурьма 755
C—Sc. Углерод—скандий 756
C—Se. Углерод—селен 758
C—Si. Углерод—кремний 758
C—Sm. Углерод—самарий 760
C—Sn. Углерод—олово 761
C—Sr. Углерод—стронций 762
C—Ta. Углерод—тантал 762
C—Tb. Углерод—тербий 765
C—Tc. Углерод—технеций 766
C—Th. Углерод—торий 768
C—Ti. Углерод—титан 769
C—Tl. Углерод—таллий 772
C—Tm. Углерод—тулий 772
C—U. Углерод—уран 773
C—V. Углерод—ванадий 775
C—W. Углерод—вольфрам 778
C—Y. Углерод—иттрий 779
C—Yb. Углерод—иттербий 781
C—Zn. Углерод—цинк 782
C—Zr. Углерод—цирконий 783
Ca—Cd. Кальций—кадмий 784
Ca—Ce. Кальций—церий 786
Ca—Co. Кальций—кобальт 787
Ca—Cs. Кальций—цезий 788
Ca—Cu. Кальций—медь 788
Ca—Dy. Кальций—диспрозий 789

Ca—Er. Кальций—эрбий . . . 789
Ca—Eu. Кальций—европий . . . 790
Ca—Ga. Кальций—галлий . . . 791
Ca—Gd. Кальций—гадолиний . . . 793
Ca—Ge. Кальций—германий . . . 793
Ca—Fe. Кальций—железо . . . 794
Ca—H. Кальций—водород . . . 794
Ca—Hg. Кальций—ртуть . . . 795
Ca—In. Кальций—индий . . . 797
Ca—Ir. Кальций—иридий . . . 799
Ca—K. Кальций—калий . . . 799
Ca—La. Кальций—лантан . . . 799
Ca—Li. Кальций—литий . . . 800
Ca—Lu. Кальций—лютеций . . . 801
Ca—Mg. Кальций—магний . . . 802
Ca—Mo. Кальций—молибден . . . 803
Ca—Mn. Кальций—марганец . . . 803
Ca—N. Кальций—азот . . . 804
Ca—Na. Кальций—натрий . . . 806
Ca—Nb. Кальций—ниобий . . . 806
Ca—Nd. Кальций—неодим . . . 807
Ca—Ni. Кальций—никель . . . 808
Ca—O. Кальций—кислород . . . 809
Ca—Os. Кальций—осмий . . . 811
Ca—P. Кальций—фосфор . . . 811
Ca—Pb. Кальций—свинец . . . 811
Ca—Pd. Кальций—палладий . . . 813
Ca—Po. Кальций—полоний . . . 815
Ca—Pr. Кальций—празеодим . . . 815
Ca—Pt. Кальций—платина . . . 816
Ca—Pu. Кальций—плутоний . . . 818
Ca—Rb. Кальций—рубидий . . . 818
Ca—Rh. Кальций—родий . . . 818
Ca—S. Кальций—сера . . . 818
Ca—Sb. Кальций—сурьма . . . 819
Ca—Se. Кальций—селен . . . 820
Ca—Si. Кальций—кремний . . . 821
Ca—Sm. Кальций—самарий . . . 823
Ca—Sn. Кальций—олово . . . 823
Ca—Sr. Кальций—стронций . . . 825
Ca—Te. Кальций—теллур . . . 826
Ca—Ti. Кальций—титан . . . 826
Ca—Tl. Кальций—таллий . . . 827
Ca—U. Кальций—уран . . . 829
Ca—V. Кальций—ванадий . . . 829
Ca—W. Кальций—вольфрам . . . 830
Ca—Y. Кальций—иттрий . . . 830
Ca—Yb. Кальций—иттербий . . . 831

Ca—Zn. Кальций—цинк . . . 831
Ca—Zr. Кальций—цирконий . . . 833
Cd—Ce. Кадмий—церий . . . 833
Cd—Co. Кадмий—кобальт . . . 835
Cd—Cr. Кадмий—хром . . . 836
Cd—Cs. Кадмий—цезий . . . 836
Cd—Cu. Кадмий—медь . . . 837
Cd—Dy. Кадмий—диспрозий . . . 839
Cd—Er. Кадмий—эрбий . . . 839
Cd—Eu. Кадмий—европий . . . 840
Cd—Fe. Кадмий—железо . . . 841
Cd—Ga. Кадмий—галлий . . . 842
Cd—Gd. Кадмий—гадолиний . . . 843
Cd—Ge. Кадмий—германий . . . 844
Cd—Hf. Кадмий—гафний . . . 845
Cd—Hg. Кадмий—ртуть . . . 846
Cd—Ho. Кадмий—гольмий . . . 847
Cd—In. Кадмий—индий . . . 847
Cd—K. Кадмий—калий . . . 848
Cd—Kr. Кадмий—криптон . . . 849
Cd—La. Кадмий—лантан . . . 850
Cd—Li. Кадмий—литий . . . 851
Cd—Lu. Кадмий—лютеций . . . 853
Cd—Mg. Кадмий—магний . . . 854
Cd—Mn. Кадмий—марганец . . . 855
Cd—Mo. Кадмий—молибден . . . 856
Cd—N. Кадмий—азот . . . 856
Cd—Na. Кадмий—натрий . . . 856
Cd—Nd. Кадмий—неодим . . . 857
Cd—Ni. Кадмий—никель . . . 859
Cd—O. Кадмий—кислород . . . 860
Cd—P. Кадмий—фосфор . . . 860
Cd—Pb. Кадмий—свинец . . . 861
Cd—Pd. Кадмий—палладий . . . 861
Cd—Po. Кадмий—полоний . . . 863
Cd—Pr. Кадмий—празеодим . . . 863
Cd—Pt. Кадмий—платина . . . 865
Cd—Pu. Кадмий—плутоний . . . 866
Cd—Rb. Кадмий—рубидий . . . 868
Cd—Rh. Кадмий—родий . . . 868
Cd—Ru. Кадмий—рутений . . . 869
Cd—S. Кадмий—сера . . . 869
Cd—Sb. Кадмий—сурьма . . . 870
Cd—Sc. Кадмий—скандий . . . 872
Cd—Se. Кадмий—селен . . . 873
Cd—Si. Кадмий—кремний . . . 874
Cd—Sm. Кадмий—самарий . . . 875
Cd—Sn. Кадмий—олово . . . 876

Cd—Sr. Кадмий—стронций 877
Cd—Tb. Кадмий—тербий 879
Cd—Tc. Кадмий—технеций 880
Cd—Te. Кадмий—теллур 880
Cd—Th. Кадмий—торий 881
Cd—Ti. Кадмий—титан 884
Cd—Tl. Кадмий—таллий 885
Cd—Tm. Кадмий—тулий 886
Cd—U. Кадмий—уран 887
Cd—V. Кадмий—ванадий 888
Cd—Y. Кадмий—иттрий 888
Cd—Yb. Кадмий—иттербий 890
Cd—Zn. Кадмий—цинк 892
Cd—Zr. Кадмий—цирконий 893
Ce—Co. Церий—кобальт 894
Ce—Cr. Церий—хром 897
Ce—Cu. Церий—медь 898
Ce—Dy. Церий—диспрозий 900
Ce—Er. Церий—эрбий 901
Ce—Eu. Церий—европий 903
Ce—Fe. Церий—железо 904
Ce—Ga. Церий—галлий 906
Ce—Gd. Церий—гадолиний 908
Ce—Ge. Церий—германий 909
Ce—H. Церий—водород 911
Ce—Hf. Церий—гафний 913
Ce—Hg. Церий—ртуть 914
Ce—Ho. Церий—гольмий 915
Ce—In. Церий—индий 917
Ce—Ir. Церий—иридий 919
Ce—La. Церий—лантан 921
Ce—Lu. Церий—лютеций 922
Ce—Mg. Церий—магний 924
Ce—Mn. Церий—марганец 926
Ce—Mo. Церий—молибден 928
Ce—N. Церий—азот 928
Ce—Na. Церий—натрий 929
Ce—Nb. Церий—ниобий 930
Ce—Nd. Церий—неодим 931
Ce—Ni. Церий—никель 932
Ce—O. Церий—кислород 934
Ce—Os. Церий—осмий 936
Ce—P. Церий—фосфор 937
Ce—Pb. Церий—свинец 937
Ce—Pd. Церий—палладий 938
Ce—Pm. Церий—прометий 940
Ce—Po. Церий—полоний 942
Ce—Pr. Церий—празеодим 942

Ce—Pt. Церий—платина 943
Ce—Pu. Церий—плутоний 944
Ce—Re. Церий—рений 945
Ce—Rh. Церий—родий 945
Ce—Ru. Церий—рутений 946
Ce—S. Церий—сера 947
Ce—Sb. Церий—сурьма 949
Ce—Sc. Церий—скандий 949
Ce—Se. Церий—селен 950
Ce—Si. Церий—кремний 951
Ce—Sm. Церий—самарий 953
Ce—Sn. Церий—олово 954
Ce—Ta. Церий—тантал 956
Ce—Tb. Церий—тербий 957
Ce—Tc. Церий—технеций 958
Ce—Te. Церий—теллур 958
Ce—Th. Церий—торий 960
Ce—Ti. Церий—титан 961
Ce—Tl. Церий—таллий 962
Ce—Tm. Церий—тулий 965
Ce—U. Церий—уран 966
Ce—V. Церий—ванадий 968
Ce—W. Церий—вольфрам 969
Ce—Y. Церий—иттрий 969
Ce—Yb. Церий—иттербий 970
Ce—Zn. Церий—цинк 971
Ce—Zr. Церий—цирконий 973

СПРАВОЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Лякишев Николай Павлович, Банных Олег Александрович, Рохлин Лазарь Леонович и др.

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Том 1

Редактор *Н.Г. Сальникова*
Оформление художника *В.Н. Погорелова*
Художественный редактор *В.В. Лебедев*
Технический редактор *О.В. Рожкова*
Корректоры *А.П. Сизова, Л.Е. Сонюшкина, А.А. Ягупьева*

И/Б № 7660

Лицензия ЛР №080003 от 15.08.91

Сдано в набор 02.02.96.	Подписано в печать 12.09.96.	Формат 60×88 1/16.
Бумага офсетная.	Гарнитура Таймс.	Печать офсетная.
Усл.печ.л. 66,05.	Усл.кр.-отт. 66,50.	Уч.-изд.л. 60,76.
Тираж 1030 экз.	Заказ 1534.	

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Машиностроение", 107076, Москва, Стромынский пер., 4

Отпечатано в АООТ "Политех", 4.
129110, Москва, Б. Переяславская ул., 46, с оригинала-макета, изготовленного в издательстве "Машиностроение" на персональных ЭВМ

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

двойных металлических систем

СПРАВОЧНИК

2

ТОМ

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ
двойных металлических систем

справочник

ДИАГРАММЫ
СОСТОЯНИЯ
ДВОЙНЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СИСТЕМ

Справочник в трех томах

Редакционый совет:

акад. РАН Н.П. Лякишев
(главный редактор издания),
акад. РАН О.А. Банных
(зам. гл. ред.),
д-р техн. наук Л.Л. Рохлин
(зам. гл. ред.),
канд. техн. наук С.П. Алисова,
канд. техн. наук Н.Р. Бочвар,
канд. хим. наук П.Б. Будберг,
канд. техн. наук Т.В. Добаткина,
канд. техн. наук Е.В. Лысова,
д-р техн. наук В.П. Полякова,
д-р техн. наук К.Б. Поварова,
д-р техн. наук М.А. Тылкина,
д-р хим. наук Л.Е. Шелимова,
д-р техн. наук Е.Н. Шефтель

МОСКВА
МАШИНОСТРОЕНИЕ
1997

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

ТОМ 2

Под общей редакцией
академика РАН Н.П. Лякишева

МОСКВА
МАШИНОСТРОЕНИЕ
1997

УДК 669.017.11
ББК 34.2
Д 44

Издание осуществлено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту 96-03-46024

Д44 **Диаграммы состояния двойных металлических систем:** Справочник: В 3 т.: Т.2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1997. — 1024 с., ил.
ISBN 5-217-01569-1

Приведены критически рассмотренные и обобщенные сведения о диаграммах состояния двойных металлических систем, знание которых необходимо для выбора и разработки промышленных металлических материалов, технологии их производства и практического использования. Содержатся сведения об образующихся в системах соединениях и их кристаллических структурах, типах и температурах фазовых превращений, взаимных растворимостях компонентов друг в друге и изменении их с температурой.

Справочник предназначен для инженерно-технических работников научно-исследовательских институтов и промышленных предприятий металлургии, машиностроения и других отраслей промышленности, а также для профессорско-преподавательского состава и студентов высших учебных заведений.

ББК 34.2

ISBN 5-217-01569-1 (Т.2)
ISBN 5-217-01567-5

© Н.П. Лякишев, О.А. Банных, Л.Л. Рохлин и др., 1997
© Издательство "Машиностроение", 1997

ПРЕДИСЛОВИЕ

Второй том справочника "Диаграммы состояния двойных металлических систем" включает в себя описания двойных равновесных диаграмм состояния металлов от калифорния (Cf) до лютеция (Lu), составленные на основании оценки и обобщения имеющихся в литературе сведений.

В соответствии с принятой формой описания диаграмм состояния при характеристике кристаллических решеток, образующихся в системах интерметаллических фаз, указывается символ Пирсона, широко применяемый для этой цели в последнее время, но не использованный в ранее вышедших на русском языке справочниках по двойным диаграммам состояния металлических систем М.Хансена и К.Андерко, Р.П. Эллиота, Ф.А. Шанка и А.Е. Вола. Символ Пирсона состоит из трех частей: первая, строчная буква характеризует сингонию решетки, вторая, прописная буква характеризует решетку по классификации Бравэ и последующие цифры — число атомов в элементарной ячейке, так что дается достаточно полное качественное описание кристаллического типа. Например, *cF*24 означает: кубическая гранецентрированная решетка с 24 атомами в элементарной ячейке. В приведенной ниже таблице указаны возможные типы решеток Бравэ и их обозначение в символах Пирсона согласно справочнику Пирсон У. "Кристаллохимия и физика металлов и сплавов".

При описании кристаллических структур также использовали следующие обозначения: ОЦК — объемно центрированная кубическая структура, ГЦК — гранецентрированная кубическая структура, ГПУ — гексагональная плотноупакованная структура, ДГПУ — двойная гексагональная плотноупакованная структура.

Следует обратить внимание на ряд обозначений, введенных в текст справочника:

Таблица. **Типы кристаллических решеток в символах Пирсона**

Символ Пирсона	Система	Символ решетки
aP	Триклинная (анортическая)	*P*
mP	Моноклинная	*P*
mC	Моноклинная базоцентрированная	*C*
oP	Ромбическая	*P*
oC	Ромбическая базоцентрированная	*C*
oF	Ромбическая гранецентрированная	*F*
oI	Ромбическая объемно центрированная	*I*
tP	Тетрагональная	*P*
tI	Тетрагональная объемно центрированная	*I*
hP	Гексагональная	*P*
hR	Ромбоэдрическая	*R*
cP	Кубическая	*R*
cF	Кубическая гранецентрированная	*F*
cI	Кубическая объемно центрированная	*I*

Ограниченные твердые растворы на основе чистых компонентов, аллотропических форм чистых компонентов или соединений обозначаются соответствующими символами и заключаются в круглые скобки, например (Mg), (βZr), (Pd_3Sm).

Неограниченные твердые растворы между двумя компонентами обозначаются символами соответствующих компонентов и заключаются в круглые скобки, например (δCe, βY), (Ag, Au).

Если чистый компонент или соединение существуют в двух модификациях, то высокотемпературная модификация обозначается греческой буквой β или ВТ:

βZr, βPaSm или Ni_3Sn (ВТ),

а низкотемпературная — α или НТ:

αZr, αPdSm или Ni_3Sn (НТ).

Если чистый компонент или соединение существует в трех модификациях, то высокотемпературная, среднетемпературная и низкотемпературная модификации обозначаются соответственно греческими буквами γ, β, α или ВТ, СТ, НТ, например γSm, βSm, αSm или Bi_2Pt (ВТ), Bi_2Pt (СТ), Bi_2Pt (НТ).

Было признано целесообразным указать на диаграммах состояния принятые в настоящее время наиболее достоверные значения температур плавления и температур полиморфных превращений чистых металлов. Значения этих температур указаны по Бюллетеню фазовых диаграмм сплавов [B1].

При изложении материалов в настоящем справочнике для указания повторяющихся ссылок на литературу, используемую во многих описаниях диаграмм состояния, применены следующие сокращения:

X — Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962. Т.2. 1188 с.

Э — Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1970. Т.1. 456 с., Т.2. 472 с.

Ш — Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973. 760 с.

M — Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals. Ohio: Metals Park, 1986, 1987. V. 1, 2. 2224 p.

M2 — второе издание M.

P — Pearson W.B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Oxford-London-Edinburgh-New-York-Toronto-Sydney-Paris-Braunschweig: Pergamon Press, 1967. 1448 p.

V-C — Villars P., Calvert L.D. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Ohio Metals Park, 1985. V. 1, 2, 3.

V-C2 — Второе издание V-C.

B1 — Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. № 6. P. 601—602.

Cf—Mo. КАЛИФОРНИЙ—МОЛИБДЕН

Согласно сведениям, приведенным в справочнике [M], Cf и Mo имеют незначительную растворимость друг в друге в твердом состоянии. Соединений в системе не образуется.

Л.Л. Рохлин

Cl—Mo. ХЛОР—МОЛИБДЕН

Наиболее полно данные о соединениях в системе Cl—Mo обобщены в работе [1], где представлены температуры их плавления или разложения (рис. 1). В системе синтезированы пять хлоридов Mo.

Соединение $MoCl_6$ стабильно в атмосфере Cl_2 при температуре 20 °C [2].

Соединение $MoCl_5$ существует в двух модификациях: низкотемпературной $MoCl_5$ (HT) при температуре 98±2 °C и высокотемпературной $MoCl_5$ (BT), которая плавится при 197±3 °C. Соединения $MoCl_5$ и $MoCl_4$ образуют эвтектику при температуре 183±3 °C [3, 4, 5].

Соединение $MoCl_4$ также имеет две модификации, плавится по перитектической реакции при 277±10 °C. Температура его полиморфного превращения ~241 °C [6, 7].

Соединение $\beta MoCl_3$ разлагается при давлении хлора, равном 0,1 МПа, и температуре на несколько градусов выше температуры плавления $MoCl_4$. Соединение $\alpha MoCl_3$ имеет близкий к $\beta MoCl_3$ состав, разлагается при температуре 650±10 °C и давлении 0,1 МПа [1, 6, 9].

Соединение $MoCl_2$ (Mo_3Cl_{12}) разлагается на (Mo) и (Cl_2) при температуре 950±10 °C и давлении 0,1 МПа [6].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 1.

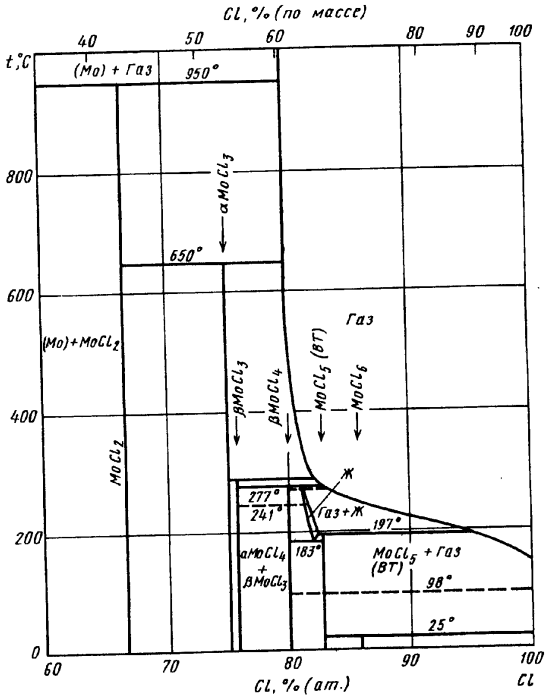


Рис. 1. Cl—Mo (p = 0,1 МПа)

Таблица 1. **Кристаллическая структура соединений системы Cl—Mo**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	b	c	
$MoCl_6$	WCl_6	$hR35$, —	—	—	—	[2]
$MoCl_5$ (HT)	$NbCl_5$	—	$1{,}731_1$	$1{,}781_1$	$0{,}6079_6$	β = 95, 7±1° [3]
$MoCl_5$ (BT)	—	—	—	—	—	[3, 4]
$\beta MoCl_4$ (BT)	—	—, $P\bar{3}1c$	0,6085	—	1,1674	[6]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	b	c	
$\alpha MoCl_4$ (HT)	NbCl	—	1,23	0,64	0,84	β = 134° [8]
$\beta MoCl_3$	—	—, C2/c	0,6115	0,9814	1,1906	β = 91° [6]
$\alpha MoCl_3$	—	—, C2/m	0,6065—0,6092	0,9745—0,9760	0,7275—0,7250	β = 124÷124,6° [1, 6, 9, 10]
$MoCl_2$	—	—, Bbam	1,11249	1,1280	1,4067	[6]

Литература

1. **Brewer L., Lamoreaux R.H.** // Atomic Energy Review. Special Issue N 7 Molibdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1980. P. 195—356.
2. **Mercer M.** // Chem Commun. 1967. N 3. P. 119—121.
3. **Sands D.E., Zalkin A.** // Acta Crystallogr. 1959. V. 12. P. 723.
4. **Дробот Д.В., Сапранова Е.А.** // Журнал неорганической химии. 1974. Вып. 19. С. 228—231.
5. **Коршунов В.Г., Нирша В.М.** // Журнал неорганической химии. 1969. Т. 14. С. 1656—1658.
6. **Schäfer H., Sonnering H.-G., Tillack J.** et al. // Z. Anorg. All. Chem. 1967. Bd. 353. S. 281—310.
7. **Westlan A.D., Uzelac V.** // Inorg. Chim. Acta. 1977. V. 23. P. L37—L39.
8. **Kepert D.L., Mandyczewsky R.** // Inorg. Chem. 1968. V. 7. P. 2091.
9. **Oppermann H., Stöver G.** // Z. Anorg. All. Chem. 1972. V. 387. S. 218—229.
10. **Schnering H.G., Woehrle H.** // Naturwissenschaften. 1963. Bd. 50. S. 91.

К.Б. Поварова

Cl—Re. ХЛОР—РЕНИЙ

Сведения о взаимодействии Cl с Re обобщены в работах [1—3]. При воздействии Cl на металлический Re при температуре 500 °С образуется $ReCl_5$ — твердое кристаллическое вещество коричневого цвета, которое плавится при 260 °С и кипит при 330 С°. При нагреве в присутствии кислорода образуются оксохлориды (ReOCl и $ReOCl_4$). При нагреве без доступа кислорода $ReCl_5$ диссоциирует с образованием $ReCl_3$, который также получают восстановлением $ReCl_5$ водородом или его разложением в токе азота при температуре 375 °С. Соединение $ReCl_3$ кристаллизуется в гексагональной системе, температура плавления составляет ~727 °С. Двойные соединения Re с Cl другой валентности либо неустойчивы, либо их существование находится под сомнением.

Литература

1. **Друце И.** Рений: Пер. с англ. / Под ред. А.В. Лапицкого. М.: Иностранная литература, 1951. 115 с.
2. **Лебедев К.Б.** Рений. М.: Металлургиздат, 1963. 207 с.
3. **Борисова Л.В., Ермаков А.Н.** Аналитическая химия рения. М.: Наука, 1974. 317 с.

М.А. Тылкина

Cl—Te. ХЛОР—ТЕЛЛУР

В работе [1] предположено существование в системе Cl—Te соединения ClTe с неизвестной кристаллической структурой.

Литература

1. **Petrov E.S.** // Abh. Akad. Wiss. Math. — naturwiss. Techn. 1977. N 2. P. 223—237.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Cm—Cr. КЮРИЙ—ХРОМ

Диаграмма состояния Cm—Cr рассчитана теоретически в работе [1]. Результаты расчета в предположении, что Cm и Cr незначительно растворяются друг в друге, представлены на рис. 2. Предположи-

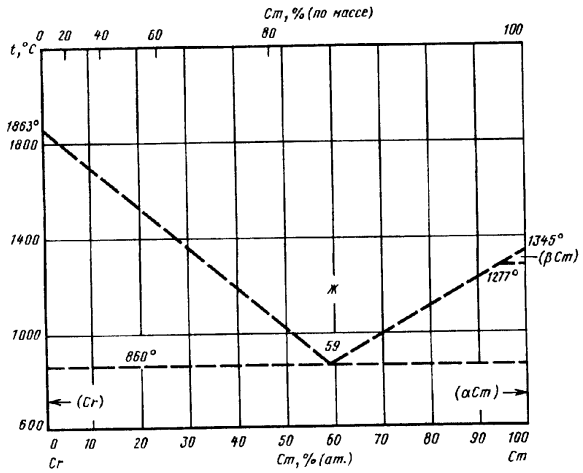


Рис. 2. Cm—Cr

тельно строение диаграммы аналогично строению других диаграмм состояния сплавов актинидов с Cr.

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P., Peterson D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 5. P. 416—417.

Л.Л. Рохлин

Cm—O. КЮРИЙ—КИСЛОРОД

В системе образуются три оксида: Cm_2O_3, CmO_2 и Cm_7O_{11} [1—3]. Соединение Cm_2O_3 известно в трех модификациях. Низкотемпературная модификация (НТ) существует при температуре ниже 800 °С. В интервале температур 800—1300 °С стабильна среднетемпературная модификация (СТ). При температуре выше 1500 °С существует высокотемпературная модификация (ВТ).

Низкотемпературная модификация гомогенна при составе CmO_x, где $x = 1{,}52 \div 1{,}64$.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 2.

Таблица 2. Кристаллическая структура соединений системы Cm—O

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Cm_2O_3	Mn_2O_3	cI80, Ia3	1,0922—1,0996	—	—	[1]
			1,101	—	—	[2]
			1,100	—	—	[3]
Cm_2O_3(СТ)*	—	—	1,4276	0,3656	0,8913	[1]
Cm_2O_3(ВТ)	La_2O_3	hP5, $P\bar{3}m1$	0,3845	—	0,6092	[1]
			0,380	—	0,600	[2]
CmO_2	CaF_2	cF12, $Fm\bar{3}m$	0,5372	—	—	[3]
			0,5357	—	—	[1]
Cm_7O_{11}**	—	—	0,6677	—	—	[1]

*Моноклинная сингония, β = 100,39°.

**Триклинная сингония, α = 99,52°.

Литература

1. Mosley W.C. // J. Inorg. Nuclear Chem. 1972. V. 34. N 3. P. 539—555.
2. Wallmann J.C. // J. Inorg. Nuclear Chem. 1964. V. 26. N 12. P. 2053—2057.
3. Asprey L.B., Ellinger F.H., Fried S., Zachariasen W.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. N 6. P. 1707—1708.

Ю.Б. Кузьма

Co—Cr. КОБАЛЬТ—ХРОМ

Диаграмма состояния Co—Cr (рис. 3) исследована рядом авторов [1—3, X, Э]. Согласно последним исследованиям, в системе образуется одна промежуточная фаза σ (Cr_3Co_2) и твердые растворы на основе кобальта (εCo) и (αCo) и хрома (Cr).

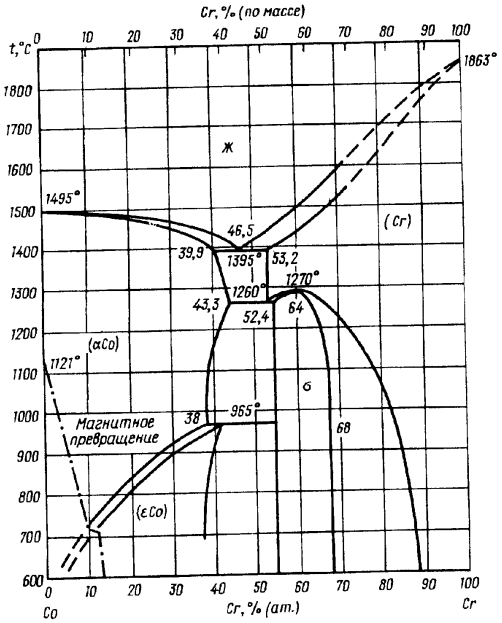


Рис. 3. Co—Cr

Нонвариантные равновесия в системе приведены в табл. 3.

Растворимость Co в (Cr) приведена ниже:

Температура, °С	1395	~1250	~700
Растворимость Co, % (ат.)	46,8	~30	~12
Источник	[3]	[1, 2]	[1, 2]

Растворимость Cr в (αCo) приведена ниже:

Температура, °C	1395	1260	990	965
Растворимость Cr, % (ат.)	39,9	43,3	38	36,3
Источник	[3]	[3]	[3]	[4]

Таблица 3. **Нонвариантные равновесия в системе Co—Cr**

Реакция	Содержание Cr в фазах, % (ат.)	Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (αCo) + (Cr)	46,5; 39,9; 53,2	1395	[1]
	43,8; —; —	1395	[3]
	45,5; —; —	1400	[4]
(Cr) ⇌ σ*	—; —; —	1260—1270	[1—3]
(Cr) ⇌ σ + (αCo)	52,4; ~54; 43,3	~1260	[1]
	—; —; —	1255	[4]
(αCo) + σ ⇌ (εCo)	—; —; —	967	[1]
	38,1; ~54; ~40	~965	[3]
	~44; —; —	990	[4]

*Фаза σ имеет интервал гомогенности протяженностью ~53—68% (ат.) Cr [1—3].

Введение Cr повышает температуру полиморфного превращения αCo ⇌ εCo и снижает температуру перехода Co из ферро- в парамагнитное состояние с ~1125 °C для 100 % (ат.) Co до 720—740 °C и ~500 °C для сплавов с 7—10 до 12—15 % (ат.) Cr соответственно [1, 5]. Богатые Co сплавы претерпевают мартенситное превращение [X].

На основании данных термического анализа, измерения твердости и удельного электросопротивления в работе [4] сообщается об образовании областей упорядочения в богатых Cr твердых растворах на основе Co: Co_3Cr (α_1) при 620 °C, Co_2Cr (α_2) при 640 °C и Co_3Cr_2 при 625 °C, между которыми протекают эвтектоидные превращения при температурах 605 и 615 °C и содержаниях 28,35 и 42,5 % (ат.) Cr соответственно.

Фаза σ (53—68 % (ат.) Cr) имеет тетрагональную структуру типа (βU), символ Пирсона *tP*30, пр.гр. $P4_2/mnm$, $a = 0{,}874 \div 0{,}883$ нм, $c = 0{,}454 \div 0{,}457$ нм [5—7]. При температуре 1280—1300 °C сплав с 64 % (ат.) Cr имеет ОЦК решетку (Cr), $a = 0{,}2933 \pm 0{,}0001$ нм [1]. В работе [7] указывается на наличие упорядочения в фазе σ [7].

В работах [5, 8] сообщается об образовании высокотемпературной фазы δ в богатых Cr сплавах, которая распадается на (Cr) и фазу σ по эвтектоидной реакции при 1260 °C [8]. Фаза δ имеет кубическую структуру типа A15 (W_3O), $a = 0{,}455 \div 0{,}457$ нм [5]. В работе [X] приведен вариант диаграммы состояния с образованием δ-фазы в системе. В более поздних и детальных исследованиях [1—3], проведенных на сплавах более высокой чистоты, ее существование не подтверждено.

Литература

1. **Allibert C., Bernard C., Valignat N., Domber M.** // J. Less-Common Met. 1978. V. 59. N 2. P. 211—228.
2. **Driole J., Allibert C., Bonnier E.** // Metall. 1979. V. 33. N 5. P. 471—474.
3. **Hasebe Mitsuhiko, Oikawa Kei, Nishizawa Taiji** // J. Japan Inst. Metals. 1982. V. 46. N 6. P. 577—583.
4. **Григорьев А.Т., Ю-Пу Е., Соколовская Е.М.** // Журнал неорганической химии. 1961. Т.6. № 7. С. 1616—1621.
5. **Jukawa N., Hida M., Imura T.** et al. // Metall. Trans. 1972. V. 3. N 4. P. 887—895.
6. **Dickins C.J., Douglas A.M., Taylor W.H.** // J. Iron Steel Inst. (London) 1951. V. 167. P. 27; // Acta Crystallogr. 1956. V. 9. P. 297—303.
7. **Kasper J.S., Decker B.F., Belangar J.R.** // J. Appl. Phys. 1951. V. 22. P. 361—362.
8. **Elsez A.E., Westerman A.B., Manning G.K.** // Trans. AIME. 1949. V. 180. P. 579— 602; V. 185. P. 298—300.

К.Б. Поварова

Co—Cu. КОБАЛЬТ—МЕДЬ

Диаграмма состояния Co—Cu приведена на рис. 4 согласно работе [1], в которой обобщены экспериментальные и термодинамические данные различных исследователей. Система Co—Cu является диаграммой перитектического типа. В твердом состоянии имеет место эвтектоидное превращение [3]. Указанные реакции приведены в табл. 4.

Таблица 4. **Нонвариантные реакции в системе Co—Cu [3]**

Реакция	Содержание Cu в фазах, % (ат.)	Температура, °C
Ж + (αCo) ⇌ (Cu)	94,9; 12,6; 91,6;	1112
(αCo) ⇌ (εCo) + (Cu)	0,1; 0,04; 99,96	421

Ретроградный характер линии солидуса со стороны Co был установлен в работе [3]. Максимальная растворимость Cu в (αCo) достигается при температуре 1367 °C и составляет 19,7 % (ат.) [3]. Растворимость в интервале температур 1100—900 °C приведена в табл. 5.

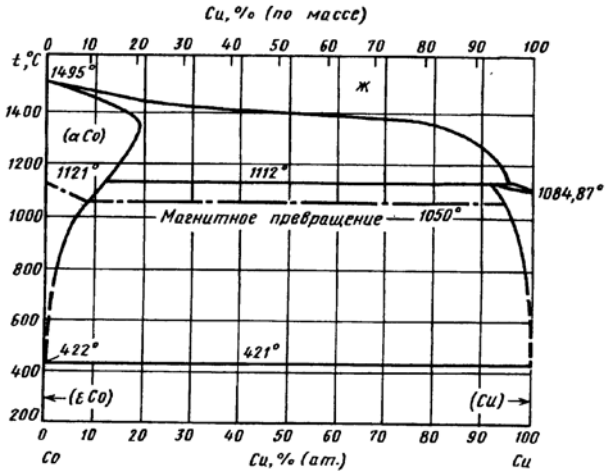


Рис. 4. Co—Cu

Таблица 5. Растворимость Co и Cu в твердом состоянии

Температура, °C	Растворимость, % (ат.)				
	Cu в (Co)			Co в (Cu)	
	[3]	[4]	[5]	[3]	[5]
1100	12,3	—	13,0	8,0	13
1080	11	10,5	13,0	7,3	7,6
1050	9,4	8,7	—	6,3	—
1040	—	—	10,5	—	6,2
1030	6,9	6,8	9,2	4,6	4,8
950	5,6	—	7,3	3,5	3,8
900	4,7	—	4,8	2,8	2,9

В сплавах системы Co—Cu в результате сильного переохлаждения (на 100 °C и более) появляется область несмешиваемости в жидком состоянии, которая почти симметрична относительно оси составов. При эквиатомном составе критическая точка смешения лежит на 90 °C ниже кривой ликвидуса [6].

В работах [7—10] приведены расчеты диаграммы Co—Cu, результаты которых согласуются с экспериментальными данными.

Литература

1. Nishizawa T., Ishida K. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 2. P. 161—165.
2. Григорьев А.Т., Пантелеймонов Л.А., Витинг Л.М., Куприна В.В. // Журнал неорганической химии. 1956. Т.1. № 5. С. 1064—1066.
3. Hasebe M., Nishizawa T. // Calphad. 1980. V. 4. N 2. P. 83—100.
4. Bruni F.J., Christian J.W. // Mater. Sci. Eng. 1972. V. 9. N 4. P. 241—242.
5. Old C.F., Haworth C.W. // J. Inst. Met. 1966. V. 94. N 8. P. 303—304.
6. Nakagawa Y. // Acta Metall. 1958. V. 6. N 11. P. 704—711.
7. Kaufman L. // Calphad. 1978. V. 2. P. 117—146.
8. Lee Y.M., Russel K.C., Aaronson H.J. // Scr. Metal. 1981. V.15. N 7. P. 723—726.
9. Кузнецов Г.М., Федоров В.Н., Токарчук И.Н. // Изв. вузов Цветная металлургия. 1983. № 4. С. 78—81.
10. Taskinen P. // Z. Metallkunde. 1982. Bd. 73. N 7. S. 445—450.

Н.Р. Бочвар

Co—Dy. КОБАЛЬТ—ДИСПРОЗИЙ

Диаграмма состояния Co—Dy (рис. 5) в полном интервале концентраций изучена и подробно описана в работе [1]. Сплавы синтезировали в дуговой печи в атмосфере Ar и гомогенизировали в эвакуированных кварцевых ампулах. Для получения сплавов использовали Co чистотой 99,98 % (по массе) и Dy чистотой 99,82 % (по массе). Исследование выполнено с помощью микроскопического, рентгеноструктурного и дифференциального термического анализов.

В работе [1] подтверждено существование семи известных ранее соединений [2]. Формулы для трех из них несколько отличаются друг от друга. Вместо Co_9Dy, Co_5Dy и Co_2Dy_3 обнаружены $Co_{17}Dy_2$, $Co_{5,2}Dy$ и $CoDy_x$.

Дополнительно найдено соединение Co_3Dy_4, структура которого исследована в работе [3]. Состав соединения $CoDy_x$ уточнен в работе [4], он описывается формулой Co_7Dy_{12}.

Три соединения образуются из расплава: $Co_{17}Dy_2$ (1390 °C), Co_3Dy (1370 °C) и Co_7Dy_{12} (765 °C), все остальные фазы — по перитектическим реакциям:

Ж + $Co_{17}Dy_2$ ⇌ $Co_{5,2}Dy$ при 1350 °C;
Ж + Co_3Dy ⇌ Co_7Dy_2 при 1350 °C;
Ж + Co_3Dy ⇌ Co_2Dy при 1275 °C;
Ж + (αDy) ⇌ $CoDy_3$ при 875 °C.

Соединение $Co_{5,2}Dy$ существует в узком интервале температур (1360—1130 °C). В системе кристаллизуются четыре эвтектики:

$CoDy_3$ + Co_7Dy_{12} при 755 °C;
Co_7Dy_{12} + Co_2Dy при 745 °C;
Co_7Dy_2 + $Co_{5,2}Dy$ при 1345 °C;
$Co_{17}Dy_2$ + (αCo) при 1365 °C.

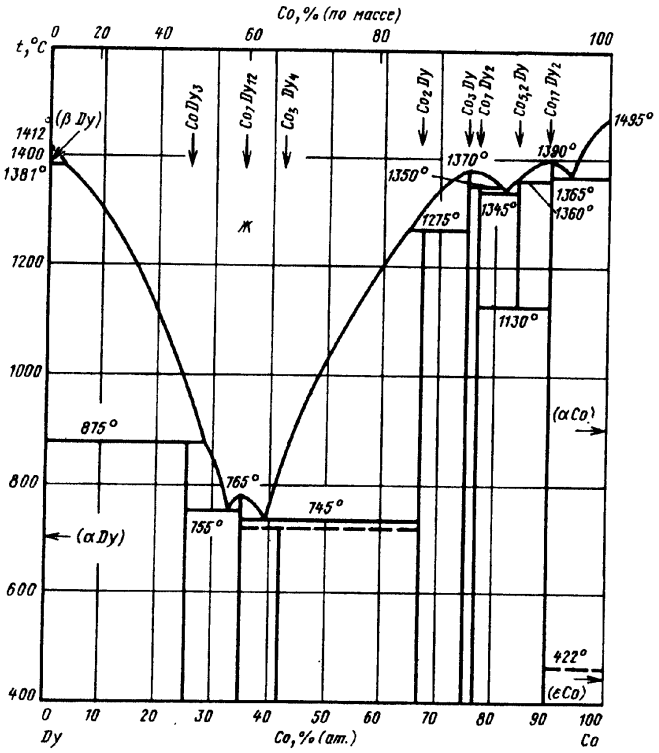


Рис. 5. Co—Dy

Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии практически отсутствует.

Кристаллическая структура всех известных соединений наиболее полно описана в работе [5] (табл. 6). Как видно из таблицы, для соединения $Co_{17}Dy_2$ установлено два типа кристаллической структуры.

Таблица 6. **Кристаллическая структура соединений системы Co—Dy [5]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$Co_{17}Dy_2$	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/(mmc)$	0,8356	—	0,8113
$Co_{17}Dy_2$	Th_2Zn_{17}	*hR*19, $R\bar{3}m$	0,8346	—	1,2180
$Co_{5,2}Dy$	$CaCu_5$	*hP*6, $P6/(mmm)$	0,4923	—	0,3983
Co_7Dy_2	Co_7Er_2	*hR*18, $R\bar{3}m$	0,4992	—	3,613
Co_3Dy	Ni_3Pu	—, $R\bar{3}m$	0,4995	—	2,436
Co_2Dy	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7188	—	—
Co_3Dy_4	Co_3Ho_4	*hP*22, $P6_3/m$	1,1448	—	0,3994
Co_7Dy_{12}*	Co_7Ho_{12}	*mP*38, $P2_1/c$	0,836	1,125	1,392
$CoDy_3$	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,6965	0,9341	0,6233

*β = 138,8°.

Литература

1. **Buschow K.H.J.** // Phillips Res. Rep. 1971. V. 26. N 1. P. 49—64.
2. **Wood J.D., Conard G.P.** // Rare Earth Research. Conf. II. New York. 1964. P. 209—217.
3. **Lemaire R., Schweizer J., Makinthos J.** // Acta Crystallogr. B. 1969. V. 25. N 4. P. 710—713.
4. **Adams W., Moreau J.M., Parthe E.** et al. // Acta Crystallogr. B. 1976. V. 32. N 9. P. 2697—2699.
5. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Co—Er. КОБАЛЬТ—ЭРБИЙ

Диаграмма состояния Co—Er (рис. 6) в полном интервале концентраций изучена и подробно описана в работах [1, 2] с учетом результатов работы [3], в которой формула соединения, содержащего около 67 % (ат.) Er, имеет вид Co_7Er_{12} (вместо $CoEr_x$ или $CoEr_2$). Сплавы

синтезировали в дуговой печи в атмосфере Ar и гомогенизировали в эвакуированных кварцевых ампулах с использованием Co чистотой 99,98 % (по массе) и Er чистотой 99,82 % (по массе). Исследование выполнено методами микроскопического, рентгеноструктурного и дифференциального термического анализов.

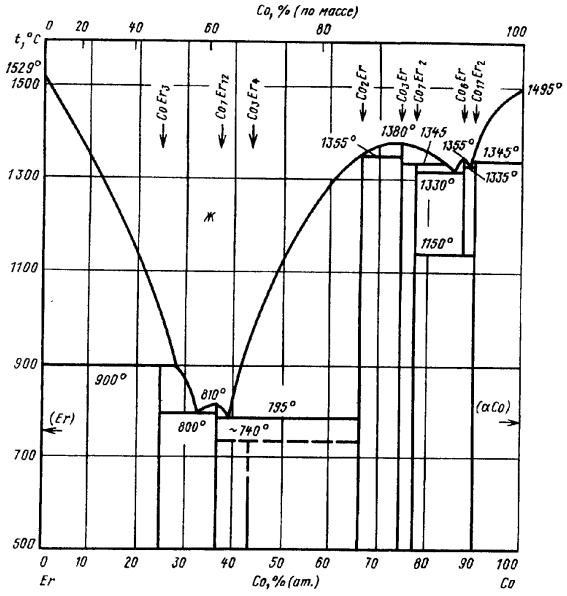


Рис. 6. Co—Er

В системе установлено восемь соединений. Три соединения образуются из расплава: Co_6Er (1359 °C), Co_3Er (1380 °C) и Co_7Er_{12} (810 °C), все остальные фазы — по перитектическим реакциям:

Ж + (αCo) ⇄ $Co_{17}Er_2$ при 1345 °C;
Ж + Co_3Er ⇄ Co_7Er_2 при 1345 °C;
Ж + Co_3Er ⇄ Co_2Er при 1355 °C;
Ж + (Er) ⇄ $CoEr_3$ при 900 °C.

Соединение Co_6Er существует в узком интервале температур (1355—1150 °C).

Фаза Co_3Er_4 образуется по перитектоидной реакции Co_7Er_{12} + + Co_2Er ⇄ Co_3Er_4 при температуре ~740 °C.

Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии практически отсутствует.

В системе кристаллизуются четыре эвтектики: $CoEr_3$ + Co_7Er_{12} при 800 °C; Co_7Er_{12} + Co_2Er при 795 °C; Co_7Er_2 + Co_6Er при 1330 °C; $Co_{17}Er_2$ + Co_6Er при 1335 °C.

Кристаллическая структура всех известных соединений системы Co—Er представлена в табл. 7 согласно работам [2, 3, 4].

Таблица 7. **Кристаллическая структура соединений системы Co—Er**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$Co_{17}Er_2$	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8310	—	0,8113
Co_6Er	$CaCu_5$	*hP*6, $P6/mmm$	0,4870	—	0,4002
Co_7Er_2	Co_7Er_2	*hR*18, $R\bar{3}m$	0,4960	—	3,5467
Co_3Er	Ni_3Pu	—, $R\bar{3}m$	0,4072	—	2,4179
Co_3Er_4	Co_3Ho_4	*hP*22, $P6_3/m$	1,132	—	0,3967
Co_2Er	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7148	—	—
Co_7Er_{12}*	Co_7Ho_{12}	*P*38, $P2_1/c$	0,830	1,116	1,182
$CoEr_3$	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,6902	0,9191	0,6189

*β = 138,7°.

Литература

1. **Buschow K.H.J.** // Phillips Res. Rep. 1971. V. 26. N 1. P. 49—64.
2. **Buschow K.H.J.** // Z. Metallkunde. 1966. Bd. 57. N 10. S. 728—737.
3. **Adams W., Moreau J.M., Parthé E.** et al. // Acta Crystallogr. B. 1976. V. 32. N 9. P. 2697—2699.
4. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Co—Fe. КОБАЛЬТ—ЖЕЛЕЗО

В связи с большой технической важностью этой системы (магнитные сплавы, некоторые сорта специальных сталей и др.) она исследовалась многократно. Приведенный на рис. 7 вариант диаграммы состояния основан на данных двух специализированных справочных изданий [1, 2] и обзорной статьи [3]. Приведенные в них результаты хорошо согласуются друг с другом.

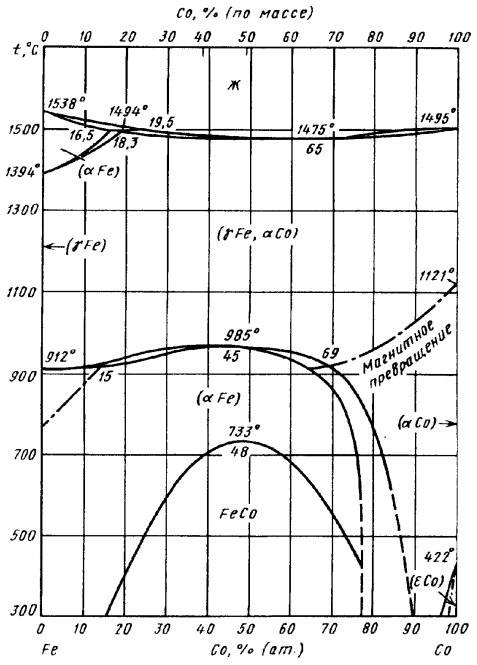


Рис. 7. Co—Fe

Промежуточные фазы в системе отсутствуют. При температуре 1494 °C происходит перитектическое превращение Ж + (αFe) ⇌ (γFe). Между (γFe) и высокотемпературной модификацией (αCo) образуется непрерывный ряд твердых растворов (γFe, αCo); кривые ликвидус—солидус имеют минимум при температуре 1475 °C, и содержании 65 % (ат.) Co.

Растворимость Co в (αFe) также весьма велика. Кривые превращения (αFe) ⇌ (γFe, αCo) имеют максимум при содержании 45 % (ат.) Co и температуре 985 °C [2, 3] или ~970 °C [1]. При понижении температуры происходит упорядочение по типу CsCl за счет перехода второго рода (максимум температуры упорядочения соответствует 733 °C при концентрации 48 % (ат.) Co). Фаза упорядочения обозначена FeCo. Скептицизм в отношении этой фазы, выраженный в работе [2], представляется неоправданным. Сведения о других упорядоченных фазах, упоминаемые в работах [1—3], не подтвердились. Некоторое сомнение вызывают границы (αFe) и (γFe, αCo) в области концентраций 70—90 % (ат.) Co. В работе [3] указывается на более узкую двухфазную область, но эти данные считаются менее надежными.

Пересечение линий точек Кюри (T_c) с границами твердых растворов происходит при содержании 15 % (ат.) Co и 69 % (ат.) Co.

Что касается равновесий при переходе от (εCo) к (αCo) их изучение затруднено из-за низкой температуры перехода и малого различия энергии Гиббса превращающихся фаз. Кроме (εCo) и (αCo) в этой области составов сплавов наблюдалась фаза η с четырехслойной гексагональной плотноупакованной структурой типа La, считающаяся, однако, метастабильной [3].

Литература

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер.с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
3. Nishizawa T., Ishida K. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 250—259.

В.Н. Кузнецов

Co—Ga. КОБАЛЬТ—ГАЛЛИЙ

Исследование диаграммы состояния и кристаллических структур, образующихся в системе Co—Ga, посвящен ряд работ [X, Э, Ш, 1—6]. Диаграмма состояния системы во всем интервале концентраций построена в работе [4] и представлена на рис. 8. Авторами работы [5] приведен еще один ее вариант, в основном подтверждающий данные работы [4]. В работе [3] диаграмма состояния, построенная в интервале концентраций 20—70 % (ат.) Ga, также в основном согласуется с данными работы [4].

Сплавы синтезировали в индукционной печи в тиглях из оксида алюминия в атмосфере чистого Ar, отжигали в эвакуированных

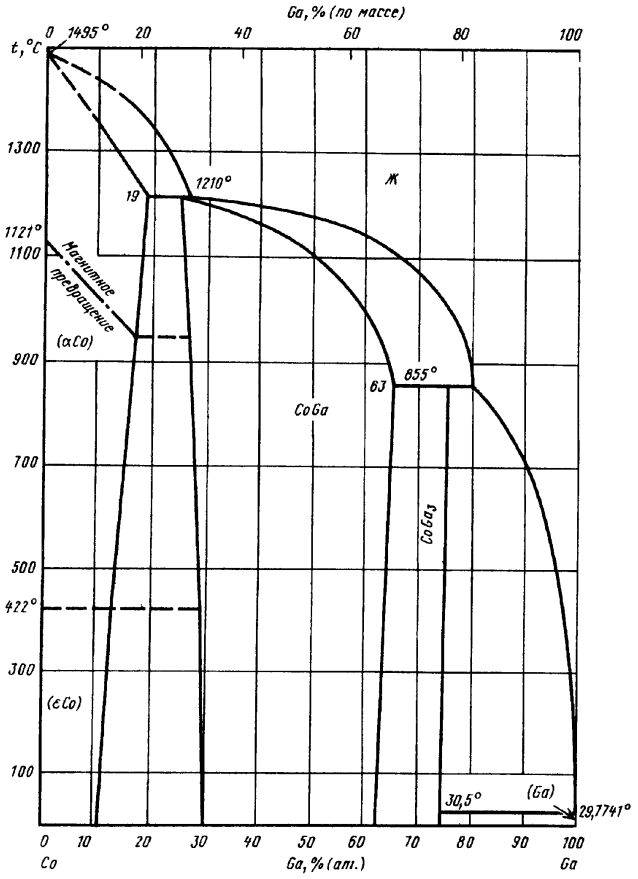


Рис. 8. Co—Ga

кварцевых ампулах при 400—600 °C 1 месяц, при 600—800 °C 15 суток и при 1000 °C 4 суток. Для получения сплавов использовали Ga чистотой 99,99 % (по массе) и Co чистотой 99,99 % (по массе). Исследование выполняли методами микроскопического, рентгеновского фазового и структурного, микрорентгеноспектрального и термического анализов.

В системе Co—Ga образуются два соединения — CoGa и $CoGa_3$, оба по перитектическим реакциям:

Ж + Co ⇌ CoGa при 1210 °C;

Ж + CoGa ⇌ $CoGa_3$ при 855 °C.

Фаза CoGa имеет довольно значительную область гомогенности, а фаза $CoGa_3$ — узкую область гомогенности и образуется при практически идеальном стехиометрическом составе и постоянном содержании обоих компонентов.

Все три известных в литературе варианта диаграммы состояния рассматриваемой системы отличаются между собой в основном по ширине области гомогенности эквиатомного соединения. Она, по данным разных работ, такова: 30—63 [4], 36,3—59,8 [5] и 35—53 % (ат.) Ga [6]. Другое отличие состоит в интерпретации фазовых равновесий богатой Co области. В работе [4] не учтен полиморфизм Co. Авторы работы [5] считают, что Ga стабилизирует высокотемпературную модификацию Co при охлаждении до комнатной температуры. В работе [6] указывается, что добавки Co лишь несколько понижают температуру его полиморфного превращения.

Растворимость Ga в твердом Co при различных температурах приведена ниже.

Температура, °C	1210	1100	800	700	600
Растворимость Ga, % (ат.) . . .	19	18,5	16,3	14,5	14

Данные по кристаллическим структурам в системе Co—Ga представлены в табл. 8.

Таблица 8. Кристаллическая структура соединений системы Co—Ga

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$CoGa_3$	$IrIn_3$	—, $P4n2$	0,626	0,648	[6]
CoGa	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,2862 (9)—0,2882 (9)	—	[2]

С увеличением концентрации Ga параметр кубической решетки CoGa увеличивается по кривой с максимумом: от 0,2875 нм при 34,4 % (ат.) Ga до максимального значения 0,2882(9) нм при 50,0 % (ат.) Ga и затем снижается до 0,2852(9) нм при 57,8 % (ат.) Ga [2].

Литература

1. Ommen A.H., Waegemaekers A.A.H.J., Moleman A.C. et al. // Acta Metall. 1981. V. 29. N 1. P. 123—133.
2. Henig E.-T., Lukas H.-L., Petrov E. // Z. Metallkunde 1982. Bd. 73. N 2. S. 87—91.
3. Wunsch K.M., Watchel E. // Z. Metallkunde. 1982. Bd. 73. N 5. S. 311—315.
4. Feschotte R., Eggimann D. // J. Less-Common Met. 1979. V. 63. N 1. P. 15—30.
5. Lu Xuesjian, Liang Ying-Kui, Zhang Dao-Fan. // Acta. Rhys. Sin. 1980. V. 29. N 5. P. 557—565.
6. Schubert K., Lukas H.G., Meizner H.-G. et al. // Z. Metallkunde. 1959. Bd. 50. N 9. S. 534—540.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Co—Gd. КОБАЛЬТ—ГАДОЛИНИЙ

Диаграмма состояния Co—Gd в полном интервале концентраций изучена и подробно описана в работах [1—5]. Результаты этих работ отличаются как по количеству установленных двойных соединений, так и по их составам и температурам образования.

Представленная на рис. 9 диаграмма состояния приведена в основном по данным работы [5].

Сплавы синтезировали в высокочастотной печи в корундовых тиглях, а затем переплавляли в дуговой печи в атмосфере Ar и гомогенизировали в эвакуированных кварцевых ампулах. Для получения сплавов использовали Co чистотой 99,90 % (по массе) и Gd чистотой 98,4 % (по массе). Исследования выполняли с помощью микроскопического, рентгеноструктурного и дифференциального термического анализов.

В системе Co—Gd образуется восемь соединений.

Представленная на рис. 9 диаграмма состояния скорректирована в соответствии с данными работ [2, 6, 7], согласно которым соединения Co_5Gd и $Co_{17}Gd_2$ имеют области гомогенности [2, 7], а соединение при концентрации около 37 % Co имеет формулу Co_7Gd_{12} [6]. Кроме того, согласно работам [2, 7] соединение Co_5Gd распадается на соединения Co_7Gd_2 и $Co_{17}Gd_2$ и соединение $Co_{17}Gd_2$ претерпевает полиморфное превращение. На полиморфизм соединения $Co_{17}Gd_2$ указывалось также в работах [9, 10]. В работах [5, 8] указывалось, что соединение Co_7Gd_2 также претерпевает полиморфное превращение.

В работе [11], в отличие от работы [5], установлено образование только семи соединений, причем конгруэнтно плавящемуся соединению при 1370 °C приписана формула $Co_{17}Gd_3$. Как видно из диаграммы состояния (рис. 9), из расплава при 1385 °C образуется соединение $Co_{17}Gd_2$. Все остальные фазы образуются по перитектическим реакциям (табл. 9).

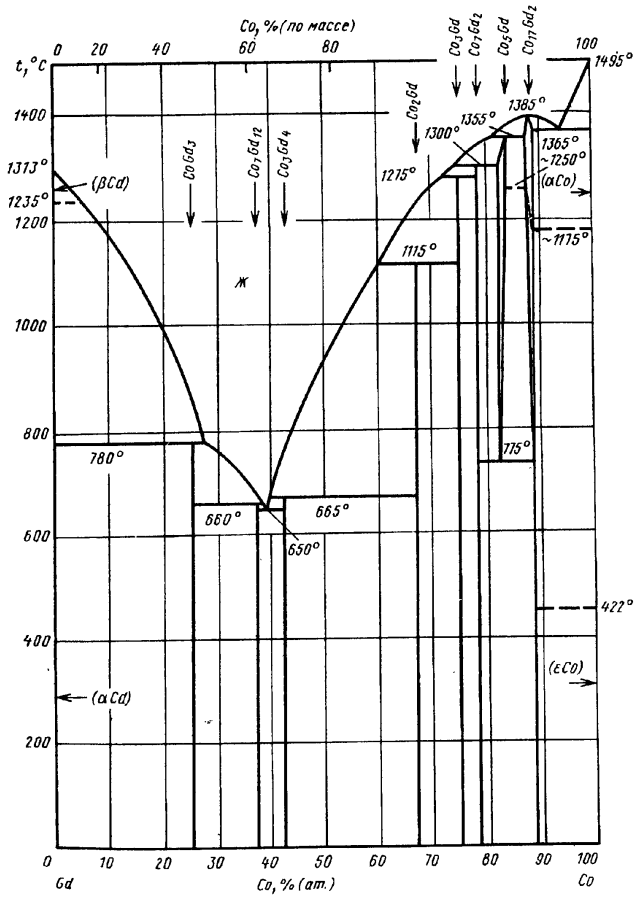


Рис. 9. Co—Gd

Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии практически отсутствует.

В системе кристаллизуются две эвтектики [5]: Co_7Gd_{12} + Co_3Gd_4 при 650 °C; $Co_{17}Gd_2$ + (αCo) при 1365 °C. По данным работы [11] также образуются две эвтектики: $CoGd_3$ + Co_3Gd_4 содержит 35,8 % (ат.) Co и плавится при 645 °C; $Co_{17}Gd_2$ + (αCo) содержит 92,5 % (ат.) Co и плавится при 1341 °C.

Фазы Co_5Gd и $Co_{17}Gd_3$ [11] при высоких температурах имеют переменный состав, который описывают стехиометрические формулы $Co_{5,6-5,4}Gd$ и $Co_{16,8-17,0}Gd_2$.

Таблица 9. **Нонвариантные реакции в системе Co—Gd**

Реакция	Температура, °C	Источник
Ж + $Co_{17}Gd_2$ ⇌ Co_5Gd	1355	[5]
Ж + Co_5Gd ⇌ Co_7Gd_2	1300 1295	[5] [11]
Ж + Co_7Gd_2 ⇌ Co_3Gd	1275 1277	[5] [11]
Ж + Co_3Gd ⇌ Co_2Gd	1115 1116	[5] [11]
Ж + Co_2Gd ⇌ Co_3Gd_4	665 670	[5] [11]
Ж + $CoGd_3$ ⇌ Co_7Gd_{12}	660	[5]
Ж + (αGd) ⇌ $CoGd_3$	780	[5]

Согласно работе [2] область гомогенности соединения Co_5Gd при температуре 1200 °C находится в пределах составов $Co_{4,8}Gd$—$Co_{5,65}Gd$, а область гомогенности соединения $Co_{17}Gd_2$ при температуре 1200 °C составляет ~1,2 % (ат.). Температура полиморфного превращения $Co_{17}Gd_2$ находится приблизительно в интервале температур 1175—1200 °C. Температура эвтектоидного распада Co_5Gd на Co_7Gd_2 и $Co_{17}Gd_2$ составляет 775 °C [2].

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 10.

Таблица 10. **Кристаллическая структура соединений системы Co—Gd [12]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$Co_{17}Gd_2$ (BT)	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8364	—	0,8141
$Co_{17}Gd_2$ (HT)	Th_2Zn_{17}	*hR*19, $R\bar{3}m$	0,8367	—	1,2186

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Co_5Dy	$CaCu_5$	*hP*6, $P6/mmm$	0,4973	—	0,3969
Co_7Gd_2 (BT)	Co_7Er_2	*hR*18, $R\bar{3}m$	0,5022	—	3,624
Co_7Gd_2 (HT)	Ni_7Ce_2	*hP*36, $P6_3/mmc$	0,5022	—	2,419
Co_3Gd	Ni_3Pu	—, $R\bar{3}m$	0,5039	—	2,4522
Co_2Gd	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,72561	—	—
Co_3Gd_4	Co_3Ho_4	*hP*22, $P6_3/m$	1,161	—	0,4048
Co_7Gd_{12}*	Co_7Ho_{12}	*mP*38, $P2_1/c$	0,841	1,139	1,402
$CoGd_3$	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,705	0,954	0,632

*β = 138,8°.

Литература

1. Lihl F., Ehold J.R., Kirchmayer H.R. et al. // Acta Phys. Aus. 1969. V. 30. N 1—2. P. 164—175.
2. Buschow K.H.J., Broeder F.J. // J. Less-Common Met. 1973. V. 33. N 2. P. 191—195.
3. Novy V.F., Vickery R.C., Kleber E.V. // Trans. AIME. 1961. V. 221. N 3. P. 588—590.
4. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Буров И.В. // Журнал неорганической химии. 1962. Т.7. № 11. С. 2571—2574.
5. Buschow K.H.J., Goot A.S. // J. Less-Common Met. 1969. V. 17. N 3. P. 249—255.
6. Adams W., Moreau J.M., Parthé E. et al. // Acta Crystallogr. B. 1976. V. 32. N 9. P. 2697—2699.
7. Broeder F.J., Buschow K.H.J. // J. Less-Common Met. 1972. V. 29. N 1. P. 65—71.
8. Buschow K.H.J. // Acta Crystallogr. 1966. V. 21. N 4. P. 1389—1392.
9. Destertag W., Strnat K. // Acta Crystallogr. 1966. V. 21. N 4. P. 560—565.
10. Bouchet G., Laforest J., Lemaire R. et al. // C.R. Acad. Sci Paris. 1966. V. b262. N 9. P. 1227—1230.
11. Ge Weiging, Wu Changheng, Zhuang Yuzhi // Proc. 6th Nat. Symp. Phase Diagr. Shenyang. Nov. 20—24, 1990. Shenyang. 1990. P. 90—92.
12. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Co—Ge. КОБАЛЬТ—ГЕРМАНИЙ

Диаграмма состояния Co—Ge в полном интервале концентраций изучена в работе [1] и представлена на рис. 10. Сплавы синтезировали в дуговой печи в атмосфере Ar и гомогенизировали в эвакуированных кварцевых ампулах. Для получения сплавов использовали Co и

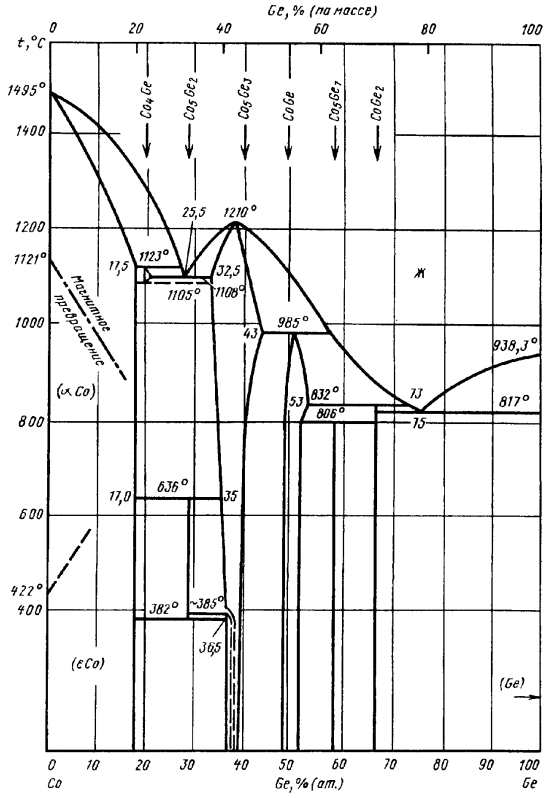


Рис. 10. Co—Ge

Ge чистотой 99,99 % (по массе). Исследования выполняли с помощью микроскопического, рентгеноструктурного и дифференциального термического анализов.

Из шести обнаруженных в системе Co—Ge соединений одно Co_5Ge_3 образуется с открытым максимумом при температуре 1210 °C, остальные образуются по перитектическим реакциям:

Ж + CoGe ⇌ $CoGe_2$ при 832 °C;
$CoGe_2$ + CoGe ⇌ Co_5Ge_7 при 806 °C;
Ж + Co_5Ge_3 ⇌ CoGe при 985 °C;
Co_5Ge_3 + (αCo) ⇌ Co_5Ge_2 при 636 °C;
Ж + (αCo) ⇌ Co_4Ge при 1123 °C.

Соединение Co_5Ge_2 существует в интервале температур 382—636 °C, ниже указанной границы оно перитектоидно распадается.

Соединение Co_4Ge имеет еще более узкие температурные границы существования (оно эвтектоидно распадается уже при 1105 °C).

Две фазы Co_5Ge_3 и CoGe обладают небольшими областями гомогенности, которые включают в себя составы с идеальной стехиометрией. Эвтектика (Ge) + $CoGe_2$ кристаллизуется при 817 °C, а эвтектоид Co_5Ge_3 + Co_4Ge образуется при 1105 °C.

Заметной растворимости Co в Ge не обнаружено. Растворимость Ge в Co в интервале температур от комнатной и до 1100 °C практически не зависит от температуры и составляет около 18 % (ат.) Ge.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 11.

Таблица 11. **Кристаллическая структура соединений системы Co—Ge [1—4]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$CoGe_2$	$CoGe_2$	—, *Cmca*	1,0822	0,5661	0,5661
Co_5Ge_7	Co_5Ge_7	*tI*24, *I*4*mm*	0,7641	—	0,5814
CoGe (*1)	FeSi	*cP*8, $P2_13$	0,4637	—	—
CoGe (*2)	CoGe	*mC*16, *C*2/*m*	1,1648	0,3807	0,4945
Co_5Ge_3	Ni_2In	*hP*6, $P6_3/mmc$	0,3940	—	0,5018
Co_5Ge_2 *3	—	—	0,4060(3)	—	0,5900(1)

*1 При давлении 7,7 ГПа и температурах 500—1350 °C [2].
*2 β = 101,103°.
*3 Гексагональная сингония [1].

Структура соединения Co_4Ge не известна.

Литература

1. Dayar A., Feschotte P. // J. Less-Common Met. 1980. V. 72. N 1. P. 51—70.
2. Bhan S., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1960. Bd. 52. N 6. S. 327—339.
3. Larchev V.I., Popova S.V. // J. Less-Common Met. 1982. V. 87. N 1. P. 53—57.
4. Lecoq P. // Ann. Chim (Rome). 1963. V. 8. P. 85—116.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Co—H. КОБАЛЬТ—ВОДОРОД

Растворимость H в (αCo) при 100—1492 °C подчиняется закону:

$\lg x = 0{,}5\lg p - 2{,}89 - 1680/T$ [1];

$\lg x = 0{,}5\lg p - 3{,}08 - 1370/T$ [2],

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление, Па; T — температура, K.

Значительно больше H растворяется в жидком Co при 1492—1700 °C.

$\lg x = 0{,}5\lg p - 2{,}27 - 2140/T$ [1];

$\lg x = 0{,}5\lg p - 2{,}50 - 1670/T$ [2].

Гидриды Co : CoH и CoH_2 разлагаются при нагреве выше 150 и 45 °C соответственно.

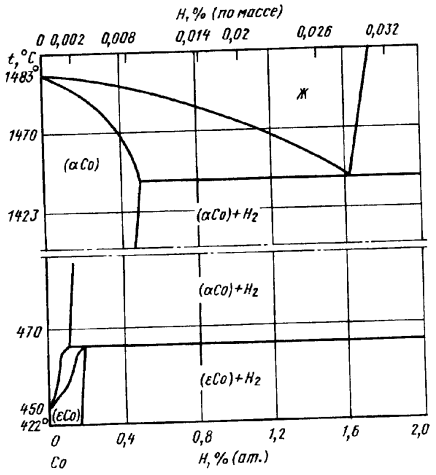


Рис. 11. Co—H

В работах [3—6] обобщены известные данные о взаимодействии Co с H, что позволило построить высокотемпературный участок диаграммы состояния Co—H при P_{H_2} = 50 МПа (рис. 11). Водород понижает температуру плавления и повышает точку полиморфизма Co, в соответствии с чем диаграмма включает газоэвтектическое и газоперитектоидное равновесия.

Растворимость H в (εCo) меньше, чем в (αCo). При полиморфном превращении (αCo) ⇄ (εCo) растворимость H в Co уменьшается примерно в 2 раза [6].

Литература

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с немецк. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
2. Fromm E., Jenn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—326.
3. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П. // Доповіді УРСР. 1979. № 2. С. 151—154.
4. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П. // Журнал физической химии. 1979. Т. 53. № 9. С. 2187—2191.
5. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1980. № 12. С. 13—17.
6. Шаповалов В.И., Бойко Л.В. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1984. № 8. С. 122—125.

В.И. Шаповалов

Co—Hf. КОБАЛЬТ—ГАФНИЙ

Диаграмма состояния Co—Hf изучена в работах [1—4]. В работе [5] окончательно установлены структуры соединений и уточнено строение области, богатой Co. Все эти данные обобщены в работе [6] и представлены на рис. 12.

В системе образуется шесть соединений.

Соединение Hf_2Co образуется по перитектической реакции (Ж + + HfCo ⇄ Hf_2Co) при температуре 1315 °C. Состав соединения смещен от идеального в сторону Hf.

Соединение HfCo конгруэнтно плавится при 1640 °C. Область гомогенности ее невелика.

Фаза Лавеса $HfCo_2$ существует в значительном интервале концентраций, конгруэнтно плавится при 1670 °C.

Вблизи состава $HfCo_4$ согласно работе [5] существуют два соединения: Hf_2Co_7 и Hf_6Co_{23}, образующиеся по перитектическим реакциям.

Кроме того, в небольшом интервале температур существует соединение $HfCo_7$ [2].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 12.

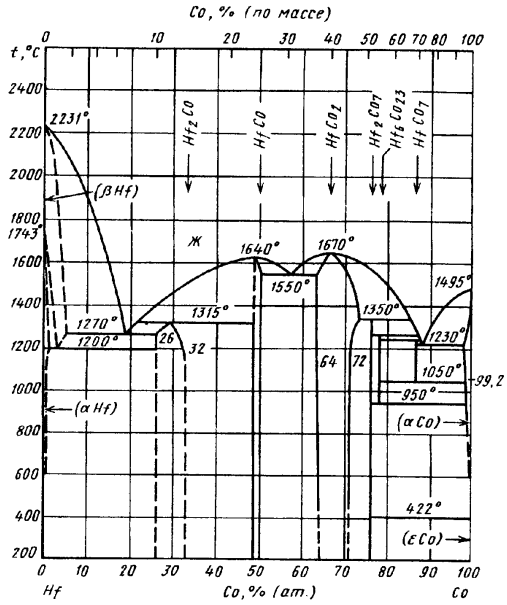


Рис. 12. Co—Hf

Таблица 12. Кристаллическая структура соединений системы Hf—Co

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Hf_2Co	Ti_2Ni	cF96, $Fd\bar{3}m$	1,207*	—	—	[5]
HfCo	CsCl	cP2, $Pm\bar{3}m$	0,3164	—	—	[5]
$HfCo_2$	$MgCu_2$	cF24, $Fd\bar{3}m$	0,6932—0,6839	—	—	[6]
Hf_2Co_7	Zr_2Ni_7	mC36, C2/m	0,4444	0,8191	1,214	[5]
Hf_6Co_{23}	Th_6Mn_{23}	cF116, $Fm\bar{3}m$	1,1502	—	—	[5]
$HfCo_7$	$HfCo_7$	tP32, P4/mmm	0,7070	—	—	[5]

*При концентрации 33 % (ат.) Hf.

Литература

1. Свечников В.Н., Кочержинский Ю.М., Пан В.М. // Вопросы металлургии и металловедения: Сб. статей. Киев: АН УРСР, 1962. № 16. С. 220—223.
2. Свечников В.Н., Шурин А.К., Дмитриева Г.П. и др. // Диаграммы состояния металлических систем. М.: Наука. 1968. С. 153—156.
3. Свечников В.Н., Шурин А.К., Дмитриева Г.П. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 1. С. 214—218.
4. Кочержинский Ю.М., Маркив В.Я., Петьков В.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 1. С. 189—195.
5. Buschow K.H.J., Wernick J.H., Chin G.Y. // J. Less-Common Met. 1978. V. 59. P. 61—67.
6. Kubaschewski-von Goldbeck O. // Atomic Energy Review. Special Issue N 8 Hafnium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency. 1981. P. 57—118.

В.Н. Кузнецов

Co—Ho. КОБАЛЬТ—ГОЛЬМИЙ

Диаграмма состояния Co—Ho в полном интервале концентраций изучена в работах [1, 2] и представлена на рис. 13.

Сплавы синтезировали в дуговой печи в атмосфере Ar и гомогенизировали в эвакуированных кварцевых ампулах. Для получения сплавов использовали Co чистотой 99,98 % (по массе) и Er чистотой 99,82 % (по массе). Исследование выполнено методами микроскопического, рентгеноструктурного и дифференциального термического анализов.

В системе образуются восемь соединений. Три соединения образуются из расплава: $Co_{17}Ho_2$ (1370 °C), Co_3Ho (1390 °C) и Co_7Ho_{12} (795 °C), четыре соединения — по перитектическим реакциям:

Ж + $Co_{17}Ho_2$ ⇄ $Co_{5,5}Ho$ при 1355 °C;
Ж + Co_3Ho ⇄ Co_7Ho_2 при 1365 °C;
Ж + Co_3Ho ⇄ Co_2Ho при 1330 °C;
Ж + (Ho) ⇄ $CoHo_3$ при 895 °C.

Соединение $Co_{5,5}Ho$ существует в узком интервале температур 1355—1150 °C.

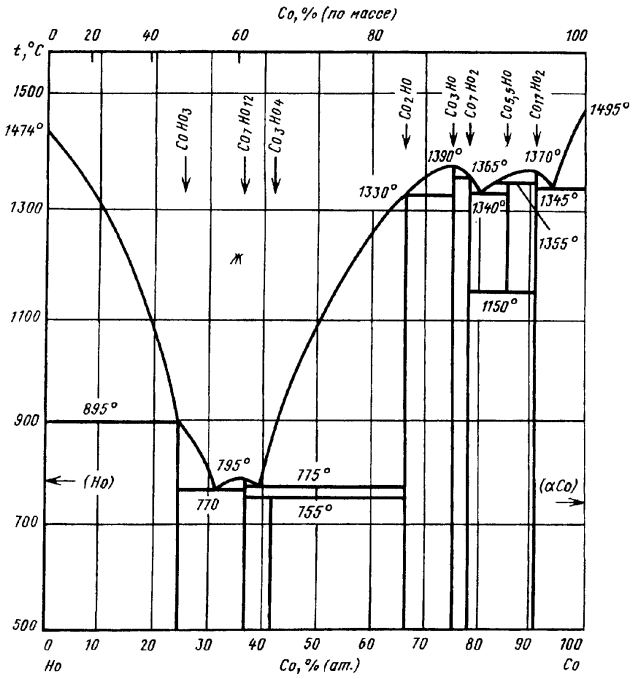


Рис. 13. Co—Ho

Фаза Co_3Ho_4 образуется по перетектоидной реакции

$Co_7Ho_{12} + Co_2Ho \rightleftharpoons Co_3Ho_4$ при 755 °C.

Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии практически отсутствует.

В системе кристаллизуются четыре эвтектики: $CoHo_3 + Co_7Ho_{12}$ при 770 °C; $Co_7Ho_{12} + Co_2Ho$ при 775 °C; $Co_7Ho_2 + Co_{5,5}Ho$ при 1340 °C; $Co_{17}Ho_2$ + (αCo) при 1345 °C.

Кристаллическая структура всех известных соединений системы Co—Ho по данным работ [2, 3] приведена в табл. 13.

Таблица 13. **Кристаллическая структура соединений системы Co—Ho**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$Co_{17}Ho_2$	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8320	—	0,8113
$Co_{5,5}Ho$	$CaCu_5$	*hP*6, $P6/mmm$	0,4881	—	0,4006
Co_7Ho_2	Co_7Gd_2	*hR*18, $R\bar{3}m$	0,4977	—	3,610
Co_3Ho	Ni_3Pu	—, $R\bar{3}m$	0,4981	—	2,429
Co_2Ho	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,71738	—	—
Co_3Ho_4	Co_3Ho_4	*hP*22, $P6_3/m$	1,140	—	0,3980
Co_7Ho_{12}*	Co_7Ho_{12}	*mP*38, $P2_1/c$	0,8327	1,1191	1,3871
$CoHo_3$	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,6920	0,9293	0,6213

*β = 138,8°.

Литература

1. **Buschow K.H.J., Goot A.S.** // J. Less-Common Met. 1969. V. 19. N 3. P. 153—158.
2. **Buschow K.H.J.** // Phillips Res. Rep. 1971. V. 26. N 1. P. 49—64.
3. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Co—In. КОБАЛЬТ—ИНДИЙ

Диаграмма состояния Co—In (рис. 14) приведена в работе [1] согласно данным работы [2]. Сплавы синтезировали как методом порошковой металлургии, так и плавкой в защитной атмосфере путем введения Co в жидкий In при температуре 300—600 °C. Исходными материалами служили порошок In чистотой 99,99 % (по массе) или компактный In чистотой 99,999 % (по массе); порошок Co чистотой 99,99 % (по массе) или электролитический Co чистотой 99,74 % (по массе). Сплавы отжигали в эвакуированных кварцевых ампулах. Исследование выполнено с помощью микроскопического, рентгеноструктурного и дифференциального термического анализов.

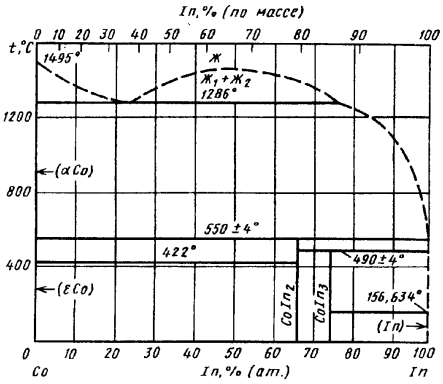


Рис. 14. Co—In

При температуре 1286 °C реализуется монотектическая реакция, состав монотектической точки отнесен к ~23 % (ат.) In. При температурах 550 и 490 °C осуществляются перитектические превращения, результатом чего является образование соединений $CoIn_2$ и $CoIn_3$. При температуре 156 °C происходит вырожденная эвтектическая реакция Ж ⇄ $CoIn_3$ + (In). В работе [3] установлено образование соединений Co_3In_2, CoIn при температуре 200—250 °C, которые на равновесную диаграмму (см. рис. 14) не нанесены.

Кристаллическая структура соединений $CoIn_2$ и $CoIn_3$ приведена в табл. 14.

Таблица 14. Кристаллическая структура соединений системы Co—In

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$CoIn_2$	$CuMg_2$	*oF*48, *Eddd*	0,9402	0,5282	1,7846	[4]
$CoIn_3$	$CoGa_3$	*tP*16, $P\bar{4}n2$	0,6829	—	0,7094	[5]

Литература

1. Okamoto H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 2. P. 137—139.
2. Schobel J.D., Stadelmaier H.H. // Z. Metallkunde. 1970. Bd. 61. N 5. S. 342—343.
3. Хлапова А.Х. // Физика редких элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1954. Т. 1. С. 115—120.

4. Stadelmaier H.H., Manaktala H.K. // Acta Crystallogr. B. 1975. V. 31. N 2. P. 374—378.
5. Катрич М.В., Матушенко Н.Н., Титов Ю.Г. // Кристаллография. 1977. Т. 22. № 1. С. 188—190.

П.Б. Будберг

Co—Ir. КОБАЛЬТ—ИРИДИЙ

Диаграмма состояния Co—Ir приведена на рис. 15 по данным работ [1, 2]. Кривые ликвидус—солидус построены приближенно по данным работы [1]. По данным работы [2] при температуре ~900 °C в области концентрации 20—30 % (ат.) Ir твердый раствор (αCo, Ir) упорядочивается с образованием фазы со структурой Mg_3Cd, а в области концентраций 70—80 % (ат.) Ir при температуре 1300 °C образует фазу, имеющую структуру Cu_3Au. Вблизи состава сплава с 50 % (ат.) Ir упорядочение согласно этим данным отсутствует [2].

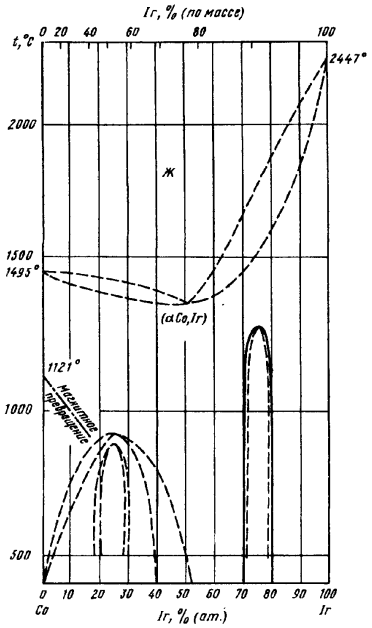


Рис. 15. Co—Ir

Литература

1. Köster W., Horn E. // Z. Metallkunde. 1952. Bd. 43. S. 444—449.
2. Бернард В.Б., Куприна В.В. // Вестник Моск. гос. ун-та. Сер. Химия. 1986. Т. 27. № 1. С. 56—59.

В.Н. Кузнецов

Co—K. КОБАЛЬТ—КАЛИЙ

В работе [1] установлено, что Co не растворяется в жидком K вплоть до температуры его кипения (750 °C) при атмосферном давлении.

По данным работы [2] присутствие 0,25 % K повышает температуры полиморфного превращения Co при нагреве от 422 до 477 °C и понижает при охлаждении от 422 до 342 °C. Дальнейшее повышение содержания K не влияет на температуру превращения Co.

Литература

1. Willhelm C. // Mater. Design. Eng. 1963. V. 58. N 6. P. 97—98.
2. Hashimoto V. // Nippon Kinzoku Gakkai Shi. 1938. V. 2. N 3. P. 67—69.

Л.Л. Зусман

Co—La. КОБАЛЬТ—ЛАНТАН

Система Co—La исследована многократно [1—9]. Диаграмма состояния Co—La построена во всем интервале концентраций по результатам микроструктурного, рентгеновского и дифференциального термического анализов. Диаграмма приведена на рис. 16 по данным работы [1]. Состав фазы Co_3La_4 указан по работе [9]. Co и La неограничено растворимы друг в друге в жидком состоянии.

При кристаллизации в системе образуется шесть промежуточных фаз, из которых соединение $CoLa_3$ плавится конгруэнтно при 545 °C [1, 2] или 540 °C [9]. Соединения Co_3La_4 (или $CoLa_x$ [1], или $Co_{1,7}La_2$ [3, 4]), Co_3La_2, Co_7La_2, Co_5La и $Co_{13}La$ образуются по перитектическим реакциям. Соединение Co_7La_2 существует в двух модификациях [1]. По данным работ [M, 3], в системе образуется соединение $Co_{19}La_5$ предположительно при температуре 868 °C. В системе существуют две эвтектики [1—9].

Растворимость La в Co при температуре 1000 °C составляет менее 0,05 % (ат.).

Данные по нонвариантным реакциям и температурам образования фаз в системе Co—La приведены в табл. 15, а по кристаллическим характеристикам соединений системы — в табл. 16.

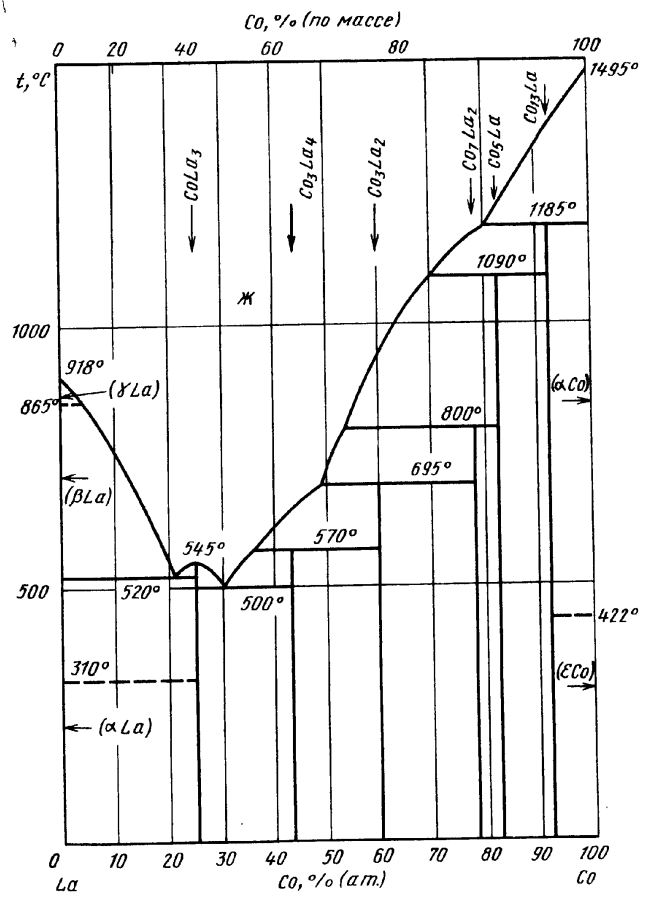


Рис. 16. Co—La

Таблица 15. **Нонвариантные реакции в системе Co—La**

Реакция	Температура, °C	Источник
Ж + (αCo) ⇌ $Co_{13}La$	1185 1275	[1] [3]
Ж + $Co_{13}La$ ⇌ Co_5La	1212 1090 1124 1120±10	[9] [1] [3] [9]
Ж + Co_5La ⇌ Co_7La_2	800 843 842	[1] [3] [9]
Ж + Co_7La_2 ⇌ Co_3La_2	695 727 720±5	[1] [3] [9]
Ж + Co_3La_2 ⇌ Co_3La_4	570 596 585±5	[1] [3] [9]
Ж* ⇌ (βLa) + $CoLa_3$	520 530	[1] [9]
Ж** ⇌ $CoLa_3$ + Co_3La_4	500 518	[1] [9]

*При концентрации 20 [1] или 21,5 % (ат.) Co [9].

**При концентрации 31 [1] или 31,4 % (ат.) Co [9].

Таблица 16. **Кристаллическая структура соединений системы Co—La**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$Co_{13}La$	$NaZn_{13}$	*cF*112, $Fm\bar{3}m$	1,1344	—	—	[1]
Co_5La	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5100	—	0,3968	[1]
αCo_7La_2	Ce_2Ni_7	*hP*36, $P6_3/mmc$	0,5101	—	2,4511	[1, 6]
βCo_7La_2	Co_7Er_2	*hR*18, $R\bar{3}m$	0,511	—	3,669	[1]
$Co_{19}La_5$	$Co_{19}Ce_5$	*hR*24, $R\bar{3}m$	0,5127	—	0,4874	[3]
Co_3La_2	La_2Ni_3	*oC*20, *Cmca*	1,034	0,4886	0,7811	[1]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$CoLa_x$*	—	—	0,5981	—	—	[1]
$Co_{1,7}La_2$	$Nd_2Co_{1,7}$	*hP*37, $P6_3/mmc$	0,489	—	0,431	[3, 4]
Co_3La_4	Zr_4Al_3	*tI*16, *I*4/*mmm*	0,6063	—	0,9775	[5]
$CoLa_3$	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,7277 0,7279	1,0020 1,0088	0,6575 0,6578	[1, 7] [8]

*Кубическая сингония.

Литература

1. Buschow K.H.J., Velge W.A.J. // J. Less-Common Met. 1967. V. 13. N 1. P. 11—17.
2. Buschow K.H.J. // Phillips Res. Rep. 1971. V. 26. N 1. P. 49—64.
3. Ray A.E. // Cobalt. 1974. V. 1. P. 13—20.
4. Parthe E., Moreau J.M. // J. Less-Common Met. 1977. V. 53. N 1. P. 1—24.
5. Singh P.P., Raman A. // Mater. Res. Bull. 1968. V. 3. N 10. P. 843—844.
6. Buschow K.H.J. // Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26. N 10. P. 1389—1392.
7. Buschow K.H.J., van der Goot A.S. // J. Less-Common Met. 1969. V. 18. N 3. P. 309—311.
8. Cromer D.T., Larson A.C. // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. N 12. P. 1226—1228.
9. Wu Chang-heng, Zhuang Yu-Zhi, Tiu Zi-mei, Guan Ziao-hua. // Proc. 5-th Nat. Symp. Phase Diagr. Wuhan. Nov. 18—21. 1988. Wuhan. 1988. P. 33—39.

М.А. Тылкина, В.П. Полякова

Co—Li. КОБАЛЬТ—ЛИТИЙ

Co и Li полностью не смешиваются в жидком и твердом состоянии. Согласно экспериментальным данным работы [1] и теоретическим расчетам, проведенным в работе [2], растворимость чистого Li в Co в интервале температур 400—1100 °C находится в пределах (10^{-8}—10^{-2}) % (ат.) соответственно.

Литература

1. Бескоровайный Н.М., Иолтуховский А.Г. Конструкционные материалы и жидкометаллические теплоносители. М.: Энергоатомиздат, 1983. 168 с.
2. Кузин А.Н., Люблинский И.Е., Бескоровайный Н.М. // Расчеты и экспериментальные методы построения диаграмм состояния: Сб. статей. М.: Наука, 1985. С. 113—118.

Л.Л. Зусман

Co—Lu. КОБАЛЬТ—ЛЮТЕЦИЙ

Диаграмма состояния Co—Lu не построена. В работах [Ш, 1] приведены сведения только о составах и структуре некоторых двойных соединений. Данные по кристаллическим структурам всех известных соединений системы Co—Lu обобщены в работе [1] и приведены в табл. 17.

Таблица 17. Кристаллическая структура соединений системы Co—Lu

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Co_3Lu	Ni_3Pu	—, $R\bar{3}m$	0,4955	—	2,4101
Co_2Lu	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7122	—	—
Co_3Lu_4	Co_3Ho_4	*hP*22, $P6_3/m$	1,121	—	0,392
$CoLu_3$	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,687	0,903	0,614
$Co_{17}Lu_2$	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8247	—	0,8093
Co_7Lu_2	Co_7Er_2	*hR*18, $R\bar{3}m$	0,4946	—	3,598

Литература

1. Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Co—Mg. КОБАЛЬТ—МАГНИЙ

Первоначальные исследования системы Co—Mg были противоречивы [X]. Более поздние исследования [1, 2] показали их ошибочность. Представленная на рис. 17 диаграмма состояния приведена по наиболее полным данным, опубликованным в работе [2]. В системе образуется одно соединение $MgCo_2$, относящееся к фазам Лавеса. Образование соединения происходит при охлаждении расплава по перитектической реакции при температуре 970 °С. Со стороны Co в системе предполагаются превращения, связанные с полиморфным превращением (εCo) ⇄ (αCo) при температуре 422 °С и переходом от состояния ферромагнетизма к парамагнитному состоянию при температуре 1121 °С.

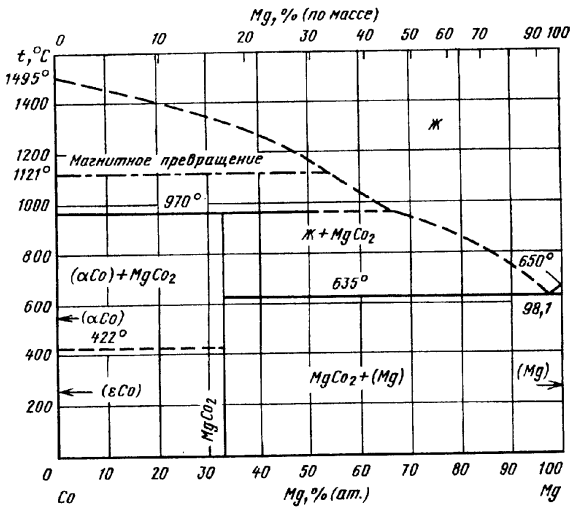


Рис. 17. Co—Mg

Со стороны Mg в системе имеет место эвтектическое превращение при температуре 635 °С и содержании 1,9 % (ат.) [4,5 % (по массе)] Co.

Результаты измерения параметров кристаллических решеток (Mg) и (Co) свидетельствовали об отсутствии существенной растворимости компонентов друг в друге в твердом состоянии [2].

Кристаллическая решетка фазы $MgCo_2$ типа $MgNi_2$ (символ Пирсона *hP*24, пр.гр. $P6_3/mmc$) с параметрами a = 0,486 нм, c = = 0,792 нм [1]. Значения параметров решетки $MgCo_2$, по данным работы [2], колебались в пределах: a = 0,4847÷0,4900 нм, c = = 0,7926÷0,7986 нм, c/a = 1,629÷1,638.

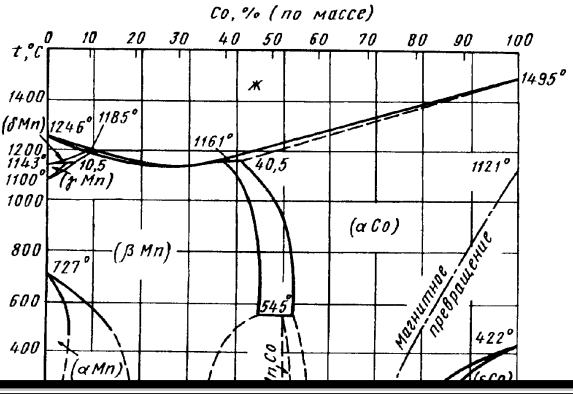
Литература

1. Stadelmaier H.H., Yun T.S. // Z. Metallkunde. 1961. Bd. 52. N 7. S. 477—480.
2. Smith J.F., Smith M.J. // Trans. ASM. 1964. V. 57. N 1. P. 337—345.

Л.Л. Рохлин

Co—Mn. КОБАЛЬТ—МАРГАНЕЦ

Обобщенная диаграмма состояния Co—Mn (рис. 18) приведена по данным аналитического обзора как наиболее достоверный вариант [1]. В системе наблюдаются два перитектических равновесия: Ж + + (αCo) ⇄ (βMn) при температуре 1161 °C и Ж + (δMn) ⇄ (βMn) при температуре ~1185 °C [1] (1160 и 1190 °C соответственно, по данным работы [2]). Кобальт снижает температуру полиморфного превращения (βMn) ⇄ (αMn) и повышает температуру перехода (βMn) в (γMn). Марганец, в свою очередь, снижает температуру полиморфных превращений Co.



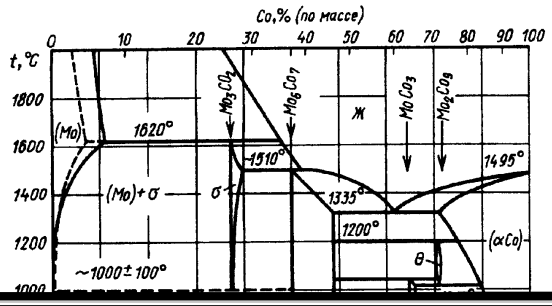
Литература

1. Ishida K., Nishizawa T. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 2. P. 125—137.
2. Tsioplakis K., Gödeske T. // Z. Metallkunde. 1971. Bd. 62. N 9. S. 680—681.
3. Kaufman L. // Calphad. 1978. V. 2. N 2. P. 117—146.
4. Hasebe M., Oikawa K., Nishizawa T. // J. Japan Inst. Metals. 1982. V. 46. N 6. P. 577—583.

А.Л. Татаркина

Co—Mo. КОБАЛЬТ—МОЛИБДЕН

Фазовые равновесия в системе Co—Mo исследовали, обобщали и уточняли неоднократно [X, Э, Ш, 1—5]. Наиболее достоверной можно считать диаграмму состояния Co—Mo (рис. 19), построенную на основе анализа экспериментальных результатов в работе [4].



тов. Растворимость Co в (Mo) равна 11,5 % (ат.) при температуре 1620 °C и 1,5 % (ат.) при температуре 1300 °C [2, 3], растворимость Mo в (αCo) — 19,5 % (ат.) при 1300 °C и 17,5 % (ат.) при 1200 °C [3]. Согласно работе [5] растворимость Mo в (αCo) при различных температурах составляет:

Температура, °C	1200	1100	1000	950	900	850	800	750
Растворимость Mo, % (ат.)	16,2	13,5	11,4	9,15	6,83	1,85	0,83	0,36

Максимальная растворимость Mo в (εCo) не превышает 9 % (ат.) [2]. Молибден повышает температуру ε ⇄ α перехода в Co. Наиболее вероятно, что твердый раствор на основе εCo образуется по перитектоидной реакции (αCo) + $MoCo_3$ при температуре 700±150 °C [4, 6] или 980±60 °C [X].

Фаза σ (Mo_3Co_2) образуется по перитектической реакции Ж + + (Mo) при температуре 1620 °C [2], существует в интервале концентраций 36—37 % (ат.) Co при температуре 1510 °C [2] или 36—40 % (ат.) Co при температуре 1200 °C [3] и эвтектоидно распадается при температуре 1000±100 °C [3] или 1250 °C [2].

Фаза μ (Mo_6Co_7) образуется по перитектической реакции Ж + + Mo_3Co_2 при температуре ~1510 C° [2]. Область гомогенности 51,5—58,5 % (ат.) Co [3] или 50,5—54,5 % (ат.) Co [2] расположена в интервале температур 1300— 800 °C [3].

Фазы $MoCo_3$ (κ) и Mo_2Co_9 (θ) образуются в результате перитектоидных реакций в твердом состоянии при температурах 1025 и 1200 °C соответственно [2]. Фаза κ гомогенна в интервале концентраций 75—76,5 % (ат.) Co [3], 22,6—23 % (ат.) Mo при температуре 950—900 °C [5].

Фаза θ эвтектоидно распадается на $MoCo_3$ и αCo при температуре 1018 °C [2].

Кобальт уменьшает параметр решетки *a* Mo до 0,3136 нм при содержании 8 % (ат.) Co [2]. Параметр решетки *a* ГЦК твердого раствора (αCo) возрастает от 0,354 до 0,361 нм при 17 % (ат.) Mo [5]. Параметры гексагональной решетки (εCo) увеличиваются до $a = 0{,}2507$ нм; $c = 0{,}4070$ нм при содержании 8—10 % (ат.) Mo [6].

Кристаллическая структура соединений системы приведена в табл. 18.

Следует отметить, что область диаграммы, включающая α ⇄ ε переход, в твердых растворах на основе Co требует детального рассмотрения.

Таблица 18. Кристаллическая структура соединений системы Co—Mo

Фаза (соединение)	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*c*	
σ (Mo_3Co_2)	—	*tP*6, $P4_2/mmm$	0,92841 0,92287—0,9221	0,48736 0,48269—0,4814	При концентрации Co, % (ат.): 37 [2] 40 [7]
μ (Mo_6Co_7)	Fe_7W_6	*hR*13, $R\bar{3}m$	0,4675 0,4762 0,4767 0,4725	2,57 2,5615 2,565 2,542	При концентрации Co, % (ат.): 50,8 [2] 46,15 [8] α = 30,80° [7] α = 30,883° [9]
κ ($MoCo_3$)	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,5133 0,5130	0,412 0,4128	При концентрации Co, % (ат.): 76 [2] 90—92 [6]
θ (Mo_2Co_9)	Mg	*hP*2, $P6_3/mmc$	0,25988	0,42124	При концентрации 82 % (ат.) Co и температуре 1100 °C [2]

Литература

1. Sykes W.P., Graff H.F. // Trans. ASM. 1935. V. 23. P. 249—283.
2. Quinn T.J., Hume-Rothery W. // J. Less-Common Met. 1963. V. 5. N 4. P. 314—324.
3. Huijwegen C.P., Rieck G.D. // J. Less-Common Met. 1974. V. 34. N 2. P. 309—314.
4. Brewer L., Lamoreaux R.H. // Atomic Energy Review, Special Issue N 7 Molibdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1980. P. 195—356.
5. Takayama T., Wey Myeong Yong, Nichizawa T. // Trans. Japan Inst. Metals. 1981. V. 22. N 5. P. 315—325.
6. Bibring H., Graf R., Hebd C.R. // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1961. V. 252. N 26. P. 4160—4162.
7. Forsyth J.B., D'Alte Da Veiga L.M. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. N 6. P. 509—512.
8. Forsyth J.B., D'Alte Da Veiga L.M. // Acta Crystallogr. 1962. V. 15. N 6. P. 543—546.
9. Henglein E., Kohsok H. // Revue de Metallurgie. 1949. V. 46. P. 569.

К.Б. Поварова

Co—N. КОБАЛЬТ—АЗОТ

Азот практически нерастворим в (Co) при температуре 1600 °C [1]. По данным работы [2] растворимость N в (αCo) при температуре 600 °C составляет 0,6 % (по массе) [2,5 % (ат.)]. Рентгеновским исследованием азотированного в NH_3 порошка Co при температуре

380 °C установлено существование двух нитридов Co_3N [7,34 % (по массе) N] и Co_2N [10,7 % (по массе) N] [2].

Нитрид Co_3N стабилен в интервале концентраций 7,7—8 % (по массе) N и имеет гексагональную решетку из металлических атомов: a = 0,2663 нм, c = 0,4260 нм, c/a = 1,637 [при 7,7 % (по массе) N]. Нитрид Co_2N изоструктурный Co_2C, имеет ромбически искаженную гексагональную упаковку с параметрами a = 0,2848 нм, b = = 0,4636 нм, c = 0,4339 нм.

При электронно-графическом изучении нитридов Co в тонких пленках обнаружены также еще три нитрида Co_3N, Co_xN и Co_4N [3].

Литература

1. Busch T., Dodd R.A. // Trans. AIME. 1960. V. 218. P. 488—490.
2. Yuza R., Sachsze W. // Z. Anorg. All. Chem. 1945. Bd. 253. N 1—2. S. 95—108.
3. Terao N. // Met. Sci. Rev. Met. 1960. V. 57. P. 96—100.

Г.П. Жмурко

Co—Na. КОБАЛЬТ—НАТРИЙ

В работе [1] проведен теоретический расчет линии ликвидус при температурах от 350 до ~800 °C в системе Co—Na, результаты которого представлены на рис. 20.

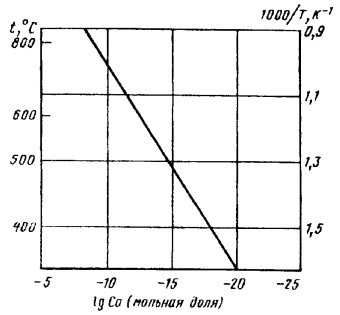


Рис. 20. Кривая растворимости Co в жидком Na

Литература

1. Кузин А.Н., Люблинский И.Е., Бескоровайный Н.М. // Расчеты и экспериментальные методы построения диаграмм состояния: Сб. статей. М.: Наука, 1985. С. 113—118.

Л.Л. Зусман

Co—Nb. КОБАЛЬТ—НИОБИЙ

Диаграмма состояния, приведенная на рис. 21, построена на основании данных, полученных в работах [1, 2], которые на участке Nb—NbCo близки данным работы [3], принятым за основу в обзоре [Ш].

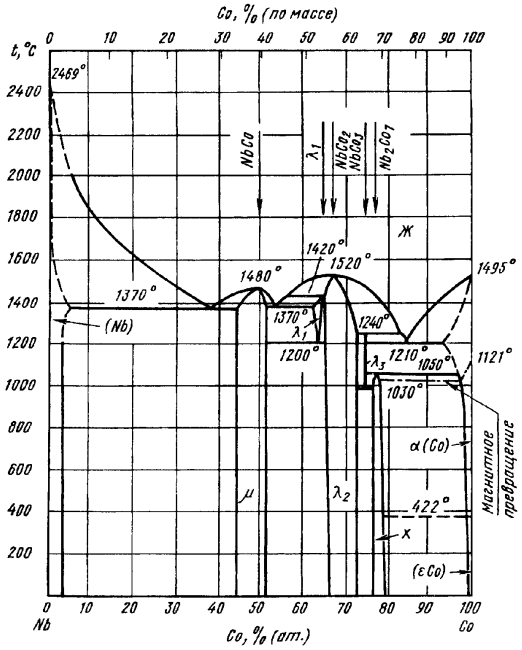


Рис. 21. Co—Nb

Исследования [1] выполнены во всем интервале концентраций на сплавах, приготовленных в вакуумной дуговой печи в атмосфере гелия высокой чистоты из Nb чистотой 99,9 % (по массе) и Co электролитического чистотой 99,9 % (по массе). Сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу в вакуумной печи и вакуумированных кварцевых ампулах.

Исследования проводили методами микроструктурного, рентгеновского, дифференциального термического, локального микрорентгеноспектрального анализов, а также измерением твердости и микротвердости, а для сплавов, богатых Co, измерением магнитной восприимчивости.

Система характеризуется наличием граничных твердых растворов (Nb), (αCo) и (εCo) и пяти интерметаллических соединений: NbCo (μ), λ_1, $NbCo_2$ (λ_2), $NbCo_3$ (λ_3), Nb_2Co_7 (χ).

Два из них, NbCo и $NbCo_2$, образуются конгруэнтно при температурах 1480 и 1520 °C и имеют области гомогенности [44—51 % (ат.) Co] и [66—73 (ат.) Co] соответственно.

Фаза λ_1 образуется по перитектической реакции Ж + $NbCo_2$ ⇄ λ_1 при температуре 1420 °C, а при 1200 °C распадается по эвтектоидной реакции λ_1 ⇄ NbCo + $NbCo_2$. По данным работы [3] λ_1 легко переохлаждается до комнатной температуры при скорости охлаждения 2,5—3 °C/с и более.

Соединение $NbCo_3$ образуется по перитектической реакции Ж + + $NbCo_2$ ⇄ $NbCo_3$ при температуре 1240 °C и существует до температуры 1000 °C, при которой эвтектоидно распадается по реакции $NbCo_3$ ⇄ $NbCo_2$ + Nb_2Co_7. Область гомогенности соединения $NbCo_3$ если и существует, то ее протяженность не превышает 1 % (ат.) [1].

Соединение Nb_2Co_7 образуется по перитектоидной реакции (αCo) + $NbCo_3$ ⇄ Nb_2Co_7 при температуре 1050 °C, имеет узкую область гомогенности 77—79 % (ат.) Co.

Растворимость Co в (Nb) снижается с уменьшением температуры и составляет 5 % (ат.) при 1370 °C [3], 4 % (ат.) — при 1150 и 600 °C [1].

Растворимость Nb в (Co) равна 4 % (ат.) при температуре 1100 °C и 1 % (ат.) при температуре 800 °C [1].

В системе протекают три эвтектические реакции: Ж ⇄ (Nb) + + NbCo при 1370 °C, Ж ⇄ NbCo + λ_1 при 1370 °C, Ж ⇄ $NbCo_3$ + + (αCo) при 1210 °C.

Данные по кристаллической структуре приведены в табл. 19.

Таблица 19. **Кристаллическая структура соединений системы Co—Nb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
NbCo (μ)	W_6Fe_7	*hR*13, $R\bar{3}m$	0,4928*	2,63*	[4]
λ_1	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,4834± ±0,0002	0,7853± ±0,0004	[5]
			0,4835	0,7860	[4]
			0,4832	0,7864	[1]
$NbCo_2$ (λ_2)	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,6788	—	[1, 2]
$NbCo_3$ (λ_3)	$MgNi_2$	*hP*24, $P6_3/mmc$	0,4735	1,5456	[1]

*При концентрации 46 % (ат.) Co.

Структурный тип соединения Nb_2Co_7 (χ) не установлен.

Литература

1. **Баталева С.К., Куприна В.В., Маркив В.Я.** и др. // Вестник Моск. гос. ун-та. Сер. Химия. 1970. № 4. С. 432—437.
2. **Баталева С.К., Куприна В.В., Маркив В.Я.** // Труды Моск. веч. металлург. ин-та. 1972. № 12. С. 467—469.
3. **Шурин А.К., Дмитриева Г.И.** // Вопросы физики металлов и металловедения: Сб. статей. Киев: АН УССР. 1964. Т. 18. С. 175—177.
4. **Raman A.** // Trans. Met. Soc. AIME. 1966. V. 236. N 4. P. 561—565.
5. **Кузьма Ю.Б., Шурин А.К., Дмитриева Г.И., Гладышевский Е.И.** // Доповіді АН УРСР. 1964. № 5. С. 600—603.

Е.Н. Шефтель

Co—Nd. КОБАЛЬТ—НЕОДИМ

Диаграмма состояния Co—Nd исследована во всем интервале концентраций [1, 2] методами дифференциального термического, рентгеноструктурного и микроструктурного анализов и приведена на рис. 22 по [M].

Сплавы выплавляли в дуговой печи из Co чистотой 99,9 % (по массе) и Nd чистотой 99,07 % (по массе). В системе Co—Nd при кристаллизации образуются десять промежуточных фаз. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии практически отсутствует [1].

Соединение $CoNd_3$ образуется конгруэнтно при температуре 646 °C. Остальные промежуточные фазы образуются по перитектическим реакциям: $Co_{17}Nd_2$ (1301 °C), Co_5Nd (1266 °C), $Co_{19}Nd_5$ (1166 °C), Co_7Nd_2 (1161 °C); Co_3Nd (1105 °C), Co_2Nd (965 °C), Co_3Nd_2 (640 °C); $Co_{1,7}Nd_2$ (599 °C), Co_3Nd_7 (596 °C) [M]. Предположительно соединения Co_7Nd_2 и Co_3Nd_2 существуют в двух модификациях. Температура полиморфного перехода Co_3Nd_2 — 583 °C.

В системе протекают две эвтектические реакции:

Ж ⇄ (Nd) + $CoNd_3$ при 625 °C и 80 % (ат.) Nd;

Ж ⇄ Co_3Nd_7 + $Co_{1,7}Nd_2$ при 560 °C и 64 % (ат.) Nd.

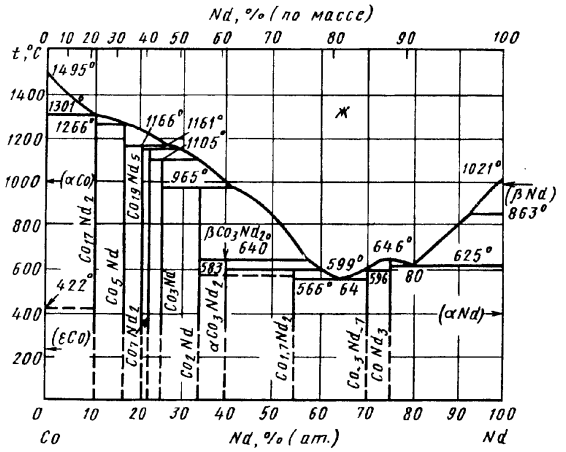


Рис. 22. Co—Nd

В литературе указывается также на вероятность существования соединений Co_2Nd_5 [3], Co_3Nd_4, $Co_{11}Nd_{24}$, Co_4Nd, $Co_{29}Nd_7$, $Co_{13}Nd_3$ [4].

Данные работы [5], полученные на основе дифференциального термического, рентгеновского, микрорентгеноспектрального анализов, в интервале концентраций 50—100 % (ат.) Co подтверждают существование семи промежуточных фаз. Однако по данным работы [5] соединение $Co_{17}Nd_2$ плавится конгруэнтно при температуре 1390 °C и образует эвтектику Ж ⇄ (αCo) + $Co_{17}Nd_2$ при температуре 1306 °C и содержании 93 % (ат.) Co. Соединения Co_5Nd, $Co_{19}Nd_5$, Co_7Nd_2, Co_3Nd, Co_2Nd, $CoNd_3$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 1266, 1152, 1116, 1110, 1050 и 650 °C соответственно.

Кристаллическая структура известных промежуточных фаз в системе Co—Nd приведена в табл. 20.

Таблица 20. Кристаллическая структура соединений системы Co—Nd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$CoNd_3$	Fe_3C	oP16, Pnma	0,7107	0,9750	0,6386	[1, 6, 7]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Co_2Nd_5*	Mn_5C_2	mC28, C2/c	1,637	0,643	0,708	[3]
Co_3Nd_7	Fe_3Th_7	hP20, $P6_3mc$	0,9888	—	0,5937	[1, 4]
$Co_{1,7}Nd_2$**	—	—, $P6_3/mmc$	0,4795 0,479	— —	0,408 0,407	[1] [7]
Co_3Nd_4	Zr_4Al_3	hP7, $P\bar{6}$	0,5583	—	0,958	[4]
αCo_3Nd_2	La_2Ni_3	oC8, Cmca	0,4963	1,0006	0,7569	[1]
Co_2Nd	$MgCu_2$	cF24, $Fd\bar{3}m$	0,7300 0,727	— —	— —	[8, 9] [III, 10]
Co_3Nd	$PuNi_3$	hP13, $R\bar{3}m$	0,5067 0,5073	— —	2,476 2,474	[11] [12]
Co_7Nd_2 (BT)	Co_7Gd_2	hR13, $R\bar{3}m$	0,5059	—	3,643	[13, 14]
Co_7Nd_2 (HT)	Ni_7Ce_2	hP36, $P6_3/mmc$	0,5063	—	2,445	[13]
$Co_{19}Nd_5$	$Co_{19}Ce_5$	hR24, $R\bar{3}m$	0,5054	—	4,866	[1]
Co_5Nd	$CaCu_5$	hP6, P6/mmm	0,5026 0,5031	— —	0,3975 0,3977	[Э] [15—17]
$Co_{17}Nd_2$	Th_2Zn_{17}	hR19, $R\bar{3}m$	0,8428	—	1,2243	[17, 18]
$Co_{11}Nd_{24}$	$Ce_{24}Co_{11}$	hP70, $P6_3mc$	0,9596	—	2,179	[4]

*β = 96,7°.

**Гексагональная сингония.

Литература

1. Ray A.E. // Cobalt. 1974. N 1. P. 13—20.
2. Buschow K.H.J. // Phillips Res. Rep. 1970. V. 26. N 1. P. 49—64.
3. Moreau J.-M., Paccard D. // Acta Crystallogr. B. 1976. V. 32. N 6. P. 1654—1657.
4. Singh P.P., Raman A. // Mater. Res. Bull. 1968. V. 3. N 10. P. 843—854.
5. Changheng W., Yuzhi Z., Ximei T., Xiaohua G. // Proc. 6th Nat. Symp. Phase Diagr. Shenyang. Nov. 20—24. 1990. Shenyang. 1990. P. 93—94.

6. Buschow K.H.J., Goot A.S. // J. Less-Common Met. 1969. V. 18. N 3. P. 309—311.
7. Parthé E., Moreau J.-M. // J. Less-Common Met. 1974. V. 53. N 1. P. 1—24.
8. Haszko S.E. // Trans. ASM. 1960. V. 219. N 5. P. 958.
9. Ross J.W., Crangle J. // Phys. Rev. 1964. V. 133. P. 509A—510A.
10. Harris I.R., Mansey R.C., Raynor G.V. // J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 4. P. 270—280.
11. Khan Y. // Acta Crystallogr. B. 1974. V. 30. N 6. P. 1533—1537.
12. Ostertag W. // Trans. AIME. 1967. V. 239. N 6. P. 690—693.
13. Buschow K.H.J. // Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26. N 10. P. 1389—1392.
14. Khan Y., Feldman D. // Z. Metallkund. 1973. Bd. 64. N 12. S. 853—854.
15. Hallwell A. // J. Less-Common Met. 1959. V. 1. P. 343—347.
16. Duright A.E. // Trans. ASM. 1961. V. 53. P. 479—500.
17. Khan Y. // Acta Crystallogr. B. 1973. V. 29. N 11. P. 2502—2507.
18. Ostertag W., Strnak K. // Acta Crystallogr. 1960. V. 21. N 4. P. 560—565.

В.П. Полякова

Co—Ni. КОБАЛЬТ—НИКЕЛЬ

Диаграмма состояния Co—Ni (рис. 23) построена по данным работ [1, M]. Кобальт и никель неограниченно растворимы друг в друге, образуя непрерывный ряд твердых растворов. Температуры ликвидуса и солидуса отличаются всего на несколько градусов, поэтому кривые ликвидуса и солидуса сливаются в одну линию. При исследовании влияния Ni на αCo ⇄ εCo превращение было показано, что с увеличением содержания Ni возрастает гистерезис этого бездиффузионного превращения. По результатам измерения плотности и магнитных свойств сплавов установлено, что сплавы, содержащие 22—32 % (ат.) Ni, двухфазны и состоят из (αCo) + (εCo) [X]. По данным работы [1] концентрация Ni на границе перехода (αCo) → (αCo) + + (εCo) при различных температурах приведена ниже:

Температура, °C	475	450	400	350	250
Концентрация Ni, % (ат.)	0	13	24,5	34	50

Максимальная растворимость Ni в (εCo), по данным этой работы, не превышает 5 % (ат.).

Анализируемые экспериментальные данные не являются полностью достоверными и требуют уточнения. Высказанное в работе [2] предположение об образовании сверхструктуры $CoNi_3$ до сих пор не имеет прямых экспериментальных подтверждений. По мнению авторов работы [3] аномалии, связываемые со сверхструктурой, могут быть объяснены образованием ближнего упорядочения.

Одномерно разупрочненная структура, образующаяся при (мартенситном) превращении в богатых Co сплавах, метастабильна и контролируется наряду с электронной структурой диффузионной подвижностью компонентов; истинные равновесия в этой области изучены плохо [4].

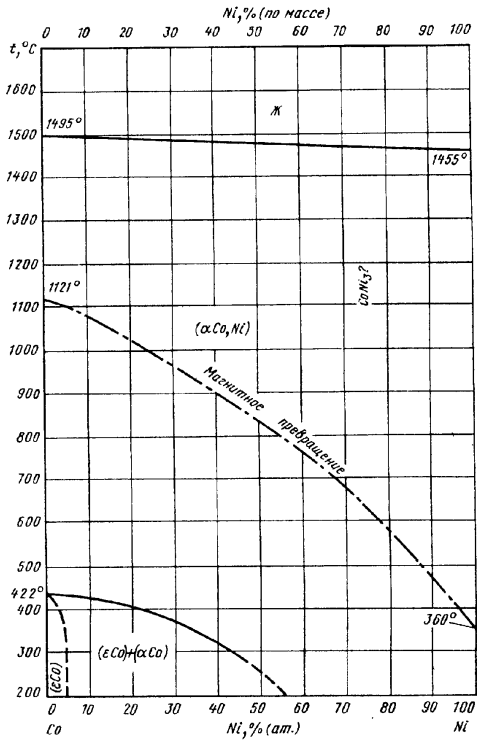


Рис. 23. Co—Ni

Литература

1. Lihl F. // Z. Metallkunde. 1955. Bd. 46. S. 434—441.
2. Taylor A. // J. Inst. Met. 1950. V. 77. P. 585—594.
3. Gupta K.P. // Scr. Metal. 1971. V. 5. N 4. P. 329—332.
4. Устинов А.И., Гаевский Ю.Ф., Рудь А.Д. и др. // Металлофизика. 1986. Т. 8. № 4. С. 112—114.

В.П. Полякова

Co—O. КОБАЛЬТ—КИСЛОРОД

Полностью диаграмма состояния Co—O не построена. На рис. 24 приведена богатая Co часть диаграммы состояния от 0 до 3,5 % (ат.) O [X].

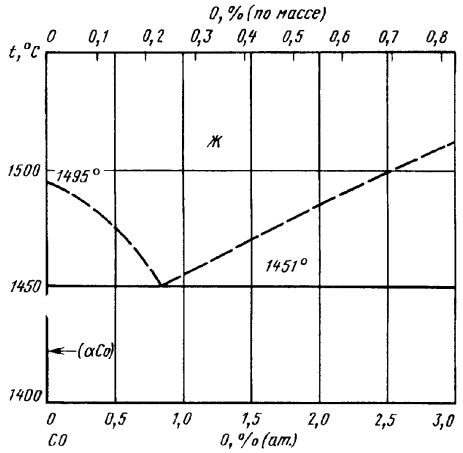


Рис. 24. Co—O

Температура эвтектической реакции 1451 °C и концентрация кислорода в эвтектике 0,84 % (ат.) требуют уточнения. Растворимость O в жидком Co по данным работ [Ш] и [Э] приведена ниже:

Температура, °C	1700	1650	1600	1550
Растворимость O, % (по массе):				
[Ш]	0,52	0,38	0,28	0,20
[Э]	—	0,28	0,24	0,19

В системе существуют три оксида CoO, Co_3O_4 и Co_2O_3 [X, Э, Ш]. Установлено, что при температуре выше 1000 °C в системе существует только одно соединение CoO. Температура плавления CoO составляет 1810 °C [Ш]. Область его гомогенности 50—51,7 % (ат.) O [Э]. Соединение Co_3O_4 имеет область гомогенности, равную 56,7—58,5 % (ат.) O. При температуре 900 °C Co_3O_4 разлагается с образованием

$CoO_{1,07}$ [51,7 % (ат.) O] [Э]. Соединение Co_2O_3 стабильно при температуре ниже 300 °C.

Кристаллическая структура оксидов приведена в табл. 21.

Таблица 21. Кристаллическая структура соединений системы Co—O

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
CoO	ZnS	*hP*4, $P6_3mc$	0,32	0,52	[Ш]
		*cF*8, $F\bar{4}3m$	0,45	—	[Ш]
Co_3O_4	Al_2MgO_4	*cF*56, $Fd\bar{3}m$	0,809	—	[X]

Структура соединения Co_2O_3 неизвестна.

В.П. Полякова

Co—Os. КОБАЛЬТ—ОСМИЙ

Экспериментальных данных по системе Co—Os очень мало. Предполагаемая диаграмма состояния системы Co—Os построена по данным рентгеноструктурного и микроструктурного анализов, приведенным в работе [1]. Установлено, что (εCo) и Os образуют непрерывный ряд твердых растворов (рис. 25). Значения параметров кристаллической ГПУ решетки сплавов лежат на прямой, соединяющей

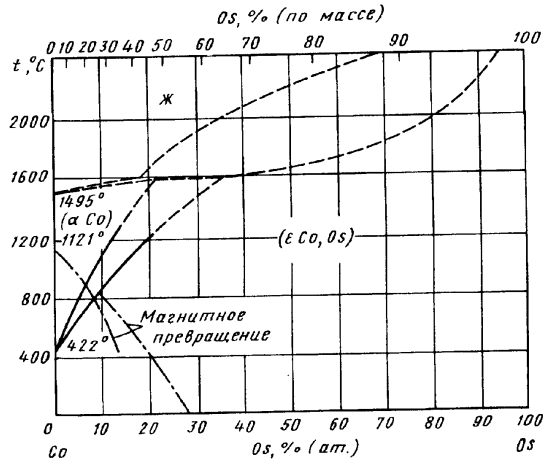


Рис. 25. Co—Os

значения параметров решетки исходных компонентов. Металлографический анализ сплавов в интервале концентраций 30—73 % (ат.) Os после отжига позволяет предположить широкую область существования твердых растворов. Магнитным анализом сплавов определены кривые превращения при температуре до 1200 °С. Диаграмма состояния Co—Os требует детального изучения.

Литература

1. Köster W., Horn E. // Z. Metallkunde. 1952. Bd. 43. N 12. S. 444—449.

В.П. Полякова

Co—Pb. КОБАЛЬТ—СВИНЕЦ

Информация о взаимодействии Co с Pb приведена в работах [X, Э, Ш]. Диаграмма состояния Co—Pb, исследованная методами термического анализа, химическим анализом закаленных сплавов и по данным микроструктурного анализа, представлена на рис. 26 [1, 2].

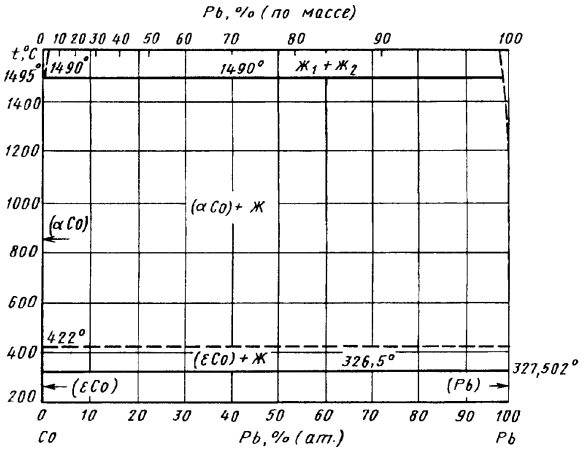


Рис. 26. Co—Pb

Кобальт и свинец практически не растворяются друг в друге в твердом состоянии (растворимость Pb в (Co) составляет примерно $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ % (по массе) [3]) и почти во всем диапазоне концентраций не смешиваются в жидком состоянии.

Согласно работе [1] температура эвтектики лишь на ~0,5 °С ниже точки плавления Pb, а температура монотектической реакции Ж ⇄ ⇄ (αCo) + $Ж_2$ равна 1490 °С (т.е. на 5 °С ниже температуры плавления чистого Co) [2].

Растворимость Co в жидком Pb по данным работ [1, 2] приведена ниже:

Температура, °С . . .	800	900	1000	1100	1200	1300	1500	1550
Растворимость Co:								
% (по массе) . . .	0,01	0,02	0,03	0,06	0,10	0,20	0,24	0,33
% (ат.)	0,05	0,10	0,16	0,23	0,40	0,70	0,84	1,15

Литература

1. Stevenson D.A., Wulf J. // Trans. AIME. 1961. V. 221. P. 271—275.
2. Schenck H., Frohberg M.G. // Z. Erzberg. Metallhüttenwesen. 1962. Bd. 15. S. 512—513.
3. Tammann G., Oelsen W. // Z. Anorg. All. Chem. 1930. Bd. 186. S. 279—280.

Л.Л. Зусман

Co—Pd. КОБАЛЬТ—ПАЛЛАДИЙ

Информация о взаимодействии Co с Pd приведена в работах [X, Э]. Диаграмма состояния представлена на рис. 27 [X, Э, 1]. Область ликвидус—солидус в этой системе изучена довольно давно [X]. Упорядочение в твердых растворах обнаружено и изучено методом электронной дифракции в работе [1] на образцах, приготовленных прокаткой сплавов, полученных в плазменной печи, и совместным осаждением паров компонентов на поверхность NaCl при температуре 320—350 °С.

В системе обнаружены две упорядоченные фазы CoPd и $CoPd_3$. Фаза CoPd существует, по-видимому, в узком интервале концентраций вблизи идеального состава (получить однофазные образцы не удалось). Фаза $CoPd_3$ обладает значительной областью гомогенности.

Температура разупорядочения фазы CoPd выше 850 °С, а фазы $CoPd_3$ — 830 °С (максимальная температура разупорядочения соответствует составу с 80 % (ат.) Pd) [1].

Предположительно в области концентраций 80—90 % (по массе) Pd может происходить дальнейшее упорядочение и образование более сложных сверхструктур.

В работе [2] обнаружена фаза Co_3Pd, но использованный метод (изучение потенциалов электрохимического растворения сплавов в кислоте) и способ приготовления образцов (совместное химическое осаждение из водных растворов солей) вызывают сомнение в том, что полученные данные относятся к равновесной диаграмме состояния.

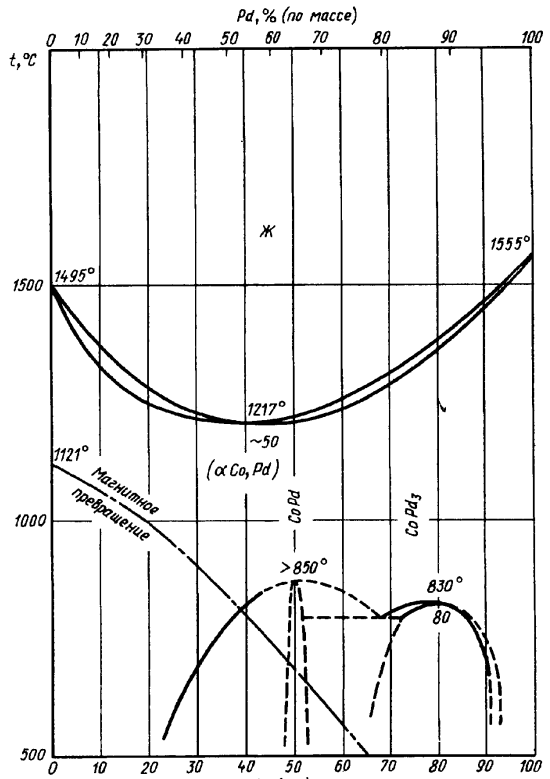


Рис. 27. Co—Pd

На рис. 27 указано также положение температур Кюри (магнитные превращения) для Co—Pd сплавов: ферромагнетизм сохраняется при концентрации до 99,0 % (ат.) Pd (температура Кюри равна 7 K) [Э].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 22.

Таблица 22. Кристаллическая структура соединений системы Co—Pd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	c	
CoPd	CuAu	$tP4$, $P4/mmm$	0,4048 0,4106	0,3928 0,3888	В образцах Co + CoPd В образцах CoPd + + $CoPd_3$
$CoPd_3$	Cu_3Au	$cP4$, $Pm\bar{3}m$	0,3820	—	—

Литература

1. Matsuo Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1972. V. 32. N 4. P. 972—978.
2. Mallat T., Petro J., Marczis L. // J/. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem. 1986. V. 208. N 1. P. 169—173.

В.Н. Кузнецов

Co—Pr. КОБАЛЬТ—ПРАЗЕОДИМ

Диаграмма состояния Co—Pr в полном интервале концентраций изучена, подробно описана в работах [1—3] и приведена на рис. 28.

Сплавы синтезировали в дуговой печи в атмосфере Ar и гомогенизировали в эвакуированных кварцевых ампулах, используя Co чистотой 99,9 % (по массе) и Pr чистотой 99,75 % (по массе). Исследование выполнено с помощью дифференциального термического, рентгеноструктурного и микроскопического анализов.

Согласно диаграмме состояния в системе Co—Pr образуется девять двойных соединений. Только наиболее богатое Pr соединение $CoPr_3$ образуется из расплава при температуре 588 °C. Все остальные соединения образуются по перитектическим реакциям [1—3].

В работе [4] установлено существование восьми соединений, причем только два из них отличаются по типу образования и составу от полученных в работах [1—3]. Так, два соединения $CoPr_3$ и $Co_{17}Pr_2$ плавятся конгруэнтно при 580 и ~1354 °C соответственно. Остальные шесть соединений образуются по перитектическим реакциям.

По данным работ [1—3] в системе кристаллизуются две эвтектики, а по данным работы [4] — три эвтектики.

Растворимость Pr в Co в твердом состоянии незначительна (при температуре 1000 °C она ≤0,03 % (ат.)).

В табл. 23 приведены нонвариантные реакции в системе согласно работам [1—4].

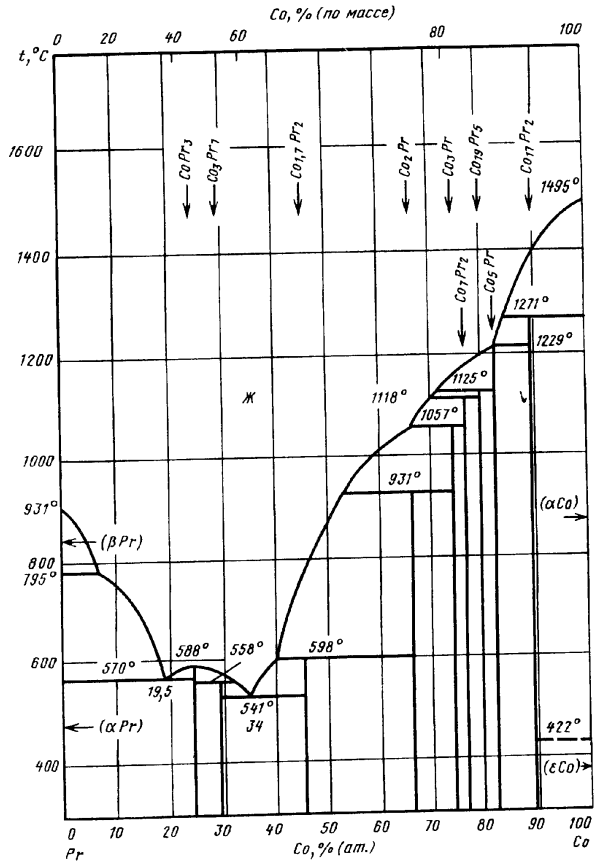


Рис. 28. Co—Pr

Таблица 23. Нонвариантные реакции в системе Co—Pr

Реакция	Температура, °C	
	[1—3]	[4]
Ж + (αCo) ⇌ $Co_{17}Pr_2$	1271	—
Ж ⇌ $Co_{17}Pr_2$	—	1354
Ж + $Co_{17}Pr_2$ ⇌ Co_5Pr	1229	1231±3
Ж + Co_5Pr ⇌ $Co_{19}Pr_5$	1125	1130±3
Ж + $Co_{19}Pr_5$ ⇌ Co_7Pr_2	1118	1120±3
Ж + Co_7Pr_2 ⇌ Co_3Pr	1057	1065±3
Ж + Co_3Pr ⇌ Co_2Pr	931	930±5
Ж + Co_2Pr ⇌ $Co_{1,7}Pr_2$	598	—
Ж + $CoPr_3$ ⇌ Co_3Pr_7	558	—
Ж + Co_2Pr ⇌ Co_3Pr_4	—	588±2
Ж* ⇌ (αPr) + $CoPr_3$	570	570±2
Ж ⇌ Co_3Pr_7 + $Co_{1,7}Pr_2$	541	—
Ж** ⇌ Co_3Pr + Co_3Pr_7	—	533±3
Ж*** ⇌ $CoPr_2$ + (αCo)	—	1296

*При концентрации 19,5 % (ат.) Co.
**При концентрации 34,0 % (ат.) Co.
***При концентрации 93,0 % (ат.) Co.

Данные по кристаллической структуре соединений в системе Co—Pr обобщены в работе [5] и приведены в табл. 24.

Таблица 24. Кристаллическая структура соединений системы Co—Pr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$Co_{17}Pr_2$	$Zn_{17}Th_2$	*hR*19, $R\bar{3}m$	0,8436	—	1,2276
Co_5Pr	Cu_5Ca	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5032	—	0,3992
$Co_{19}Pr_5$	$Co_{19}Ce_5$	*hP*24, $R\bar{3}m$	0,5053	—	4,871

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
Co_7Pr_2 (BT)	Co_7Er_2	hR18, $R\bar{3}m$	0,5060	—	3,643
Co_7Pr_2 (HT)	Ni_7Ce_2	hP36 $P6_3/mmc$	0,5058	—	2,4470
Co_3Pr	Ni_3Pu	—, $R\bar{3}m$	0,5066	—	2,477
Co_2Pr	Cu_2Mg	cF24, $Fd\bar{3}m$	0,7306	—	—
$Co_{1,7}Pr_2$	$Co_{1,7}Nd_2$	—, $P6_3/mmc$	0,479	—	0,407
$CoPr_3$	CFe_3	oP16, Pnma	0,713	0,982	0,442
Co_5Pr_2*	C_2Mn_5	mC28, C2/c	1,654	0,6480	0,710

*β = 96,8°.

Соединение Co_7Pr_2 существует в двух полиморфных модификациях: гексагональной и ромбической [5]. В работе [6] указано на существование соединения Co_2Pr_5.

В работе [4] сообщается о неустойчивости фазы Co_5Pr. Она при температуре <850 °C претерпевает частичный распад по спинодальному механизму.

Структура соединения Co_3Pr_7 неизвестна.

Литература

1. Ray A.E. // Cobalt. 1974. V. 1. P. 13—20.
2. Buschow K.H.J. // Phillips Res. Rep. 1971. V. 26. N 1. P. 49—64.
3. Ray A.E., Bierman A.T., Harmer R.S. et al. // Cobalt. 1973. V. 4. N 4 P. 103—106.
4. Changheng W., Yuzhi Z., Ximei T., Xiaohua G. // Proc. 6th Nat. Symp. Phase Diagr. Shenyang. Nov. 20—24. 1990. Shenyang. 1990. P. 87—89.
5. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.
6. Moreau J.-M., Paccard D. // Acta Crystallogr. B. 1976. V. 32. N 6. P. 1654—1657.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский, М.А. Тылкина

Co—Pt. КОБАЛЬТ—ПЛАТИНА

Информация о взаимодействии Co с Pt приведена в работах [X, III]. Диаграмма состояния Co—Pt построена по данным работ [X, 1, 2] и представлена на рис. 29. Компоненты этой системы образуют непрерывный ряд твердых растворов. На кривых ликвидус—солидус показано наличие минимума, который находится при температуре 1465 °C. Кривые ликвидус и солидус, по всей вероятности, очень близки друг к другу.

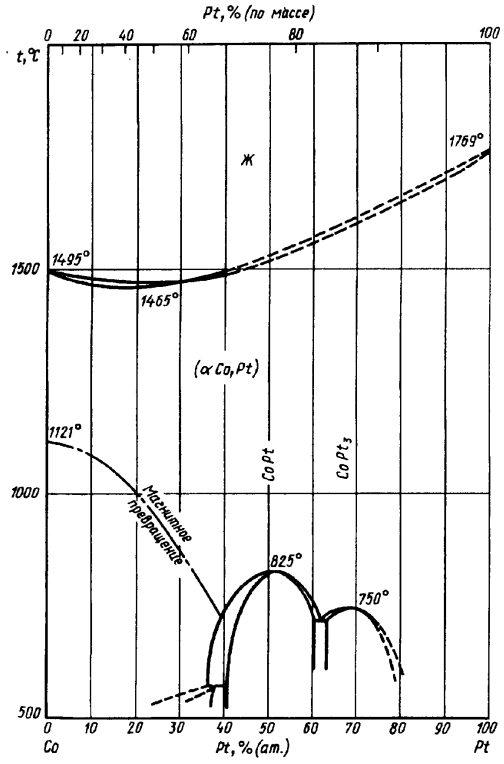


Рис. 29. Co—Pt

В системе образуются две упорядоченные фазы CoPt с простой тетрагональной решеткой и $CoPt_3$ с ГЦК решеткой [X, Ш, 1]. Границы упорядоченных фаз тщательно исследованы с помощью рентгеновского и нейтронографического методов [2]. Полученные данные хорошо согласуются с результатами, показанными на рис. 29. В работе [2] также выполнен теоретический анализ упорядочения в этой системе с учетом "химических" и магнитных взаимодействий атомов.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 25.

Таблица 25. **Кристаллическая структура соединений системы Co—Pt [X, 1]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
CoPt	CuAu	*tP*4, *P*4/*mmm*	0,2677	0,3685
$CoPt_3$	Cu_3Au	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,3831	—

Литература

1. Berg H., Cohen M.J. // Metal. Trans. 1972. V. 3. N 12. P. 1797—1799.
2. Инден Г. // Диаграммы фаз в сплавах: Пер. с англ. // Под ред. А.Я. Беленького. М.: Мир. 1986. С. 114—127.

В.Н. Кузнецов

Co—Pu. КОБАЛЬТ—ПЛУТОНИЙ

Информация о взаимодействии Co и Pu приведена в работах [X, Э, Ш]. Диаграмма состояния системы Co—Pu построена в работах [1, 2]. Результаты обоих исследований хорошо совпадают.

На рис. 30 представлена диаграмма состояния, построенная по результатам термического, микроструктурного, рентгеноструктурного и дилатометрического анализов [1].

В системе образуются шесть соединений: $Co_{17}Pu_2$, Co_3Pu, Co_2Pu, $CoPu_2$, $CoPu_3$ и $CoPu_6$, из которых только одно Co_2Pu плавится конгруэнтно при ~1300 °C. Соединения $Co_{17}Pu_2$, Co_3Pu, $CoPu_2$ и $CoPu_3$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 1210, 1230, 605 и 442 °C соответственно, а соединение $CoPu_6$ образуется по перитектоидной реакции при температуре 395 °C.

В системе кристаллизуется две эвтектики: $Co_{17}Pu_2$ + Co_3Pu при температуре 1170 °C и $CoPu_3$ + (δPu) при температуре 405 °C и содержании 88 % (ат.) Pu.

Соединения $CoPu_3$ и $CoPu_2$ обладают небольшой областью гомогенности.

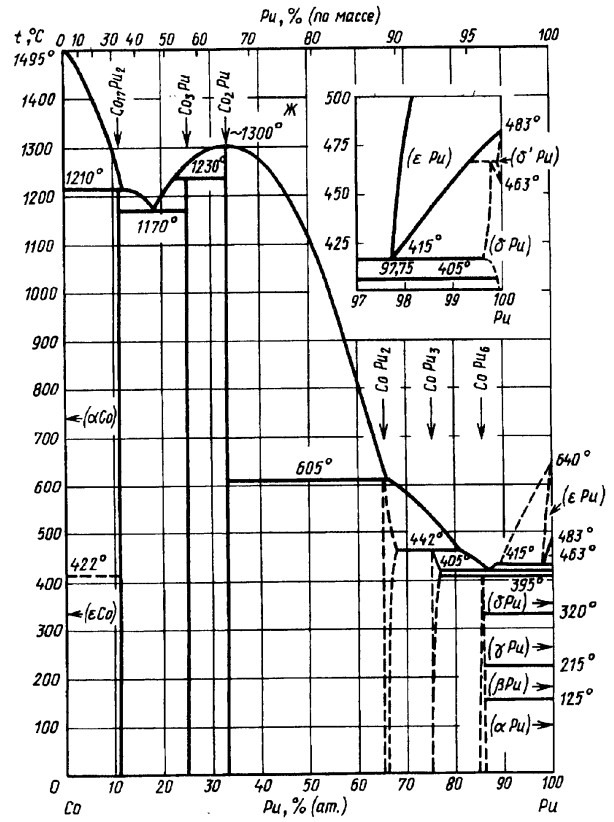


Рис. 30. Co—Pu

По данным работы [3], на рис. 30 (верхний угол) представлена часть диаграммы состояния в области, богатой Pu, которая характеризует равновесие между фазами δ, δ′ и ε.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 26 [1—6]. Для соединения Co_3Pu указаны три типа структур, относящихся к триклинной, гексагональной и ромбической сингониям.

Таблица 26. Кристаллическая структура соединений системы Co—Pu

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$CoPu_6$ *1	—	—	1,0475 (5)	—	0,5340 (5)	[1]
$CoPu_3$	Re_3B	oC16, Cmcm	0,3475 (4)	1,0976 (10)	0,9220 (8)	[1, 4, 6]
$CoPu_2$ *2	—	—	0,7803—0,7732	—	0,3606 (5)—0,3654 (5)	[1]
Co_2Pu	$MgCu_2$	cF24, $Fd\bar{3}m$	0,7095 (5)	—	—	[1]
			0,7075 (5)	—	—	[5]
Co_3Pu *3	—	—	0,8635 (10)	—	—	[1]
Co_3Pu *2	—	—	0,5003	—	2,442 (6)	[1]
Co_3Pu *4	—	—	1,413	0,493	0,993	[1]
$Co_{17}Pu_2$ *2	—	—	0,8327 (5)	—	0,8107 (5)	[X, 1]

*1 Тетрагональная сингония.
*2 Гексагональная сингония.
*3 Триклинная сингония, α = 33,66°.
*4 Ромбическая сингония.

Литература

1. Poole D.M. // Plutonium. London: Claver-Hume Press Ltd. 1961. P. 267—280.
2. Schonfeld F.W. // The Metal Plutonium. Chicago: University of Chicago Press. 1961. P. 240—254.
3. Elliott R.O., Larson A.C. // The Metal Plutonium. Chicago: University of Chicago Press. 1961. P. 265—280.
4. Schonfeld F.W. // The Metallurgy and Fuels, Progress in Nuclear Energy. Ser. V. V. 2. New York: Pergomon Press, 1959. P. 579—599.
5. Runnals O.J. // Can. J. Chem. 1956. V. 34. P. 133—145.
6. Larson A.C., Cromer D.T., Roof R.B. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 835—836.

М.А. Тылкина, А.Л. Татаркина, Е.М. Соколовская

Co—Re. КОБАЛЬТ—РЕНИЙ

Диаграммы состояния Co—Re, построенные в работах [1, 2] во всем интервале концентраций, в основном совпадают. Сплавы исследовали методами рентгеноструктурного, микроструктурного, термического и магнитного анализов [1]. В работе [2] использовали эти же методы, а также рентгеноспектральный анализ, определение твердости и электросопротивления. Сплавы приготовляли в дуговой печи в атмосфере гелия. Гомогенизирующий отжиг проводили в вакууме при 1300 °С в течение 200 ч; а закалку сплавов — от 800 и 1000 °С после выдержки 1000 и 750 ч соответственно в эвакуированных ампулах. Исходные металлы: монокристаллический Re и электролитический Co чистотой 99,99 % (по массе).

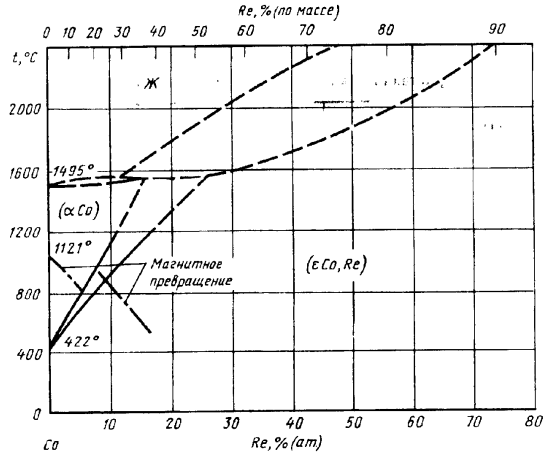


Рис. 31. Co—Re

Диаграмма состояния системы (рис. 31) — перитектического типа [2]. Соединений не обнаружено. Установлен непрерывный ряд твердых растворов с ГПУ решеткой между (εCo) и (Re). Область твердых растворов в (αCo) невелика и обладает ГЦК решеткой. Двухфазная область (αCo) + (εCo, Re) находится при температурах выше температуры полиморфного превращения Co (422 °С) и ниже температуры перитектики (~1550 °С). При температуре 1550 °С граница растворимости Re в (αCo) проходит около 15 % (ат.), в (εCo) — около 25 % (ат.) Re. Рений линейно понижает точку Кюри, граница ферромагнитной области лежит при 10 % (ат.) Re.

Литература

1. Köster W., Horn E. // Z. Metallkunde. 1952. Bd. 43. N 2. S. 144.
2. Иютина И.А., Куприна В.В., Соколовская Е.М. и др. // Исследование и применение рения: Сб. статей. М.: Наука, 1975. С. 54—56.

М.А. Тылкина

Co—Rh. КОБАЛЬТ—РОДИЙ

Равновесная диаграмма состояния системы Co—Rh не изучена. Гипотетическая диаграмма состояния по данным работ [1, 2] представлена на рис. 32. Rh и (αCo) образуют непрерывный ряд твердых растворов. Поскольку отжиг при 1400 °C приводит к частичному оплавлению сплавов, содержащих 57,2 % (ат.) и 75,2 % (ат.) Rh, можно предположить наличие минимума на кривых ликвидус—солидус.

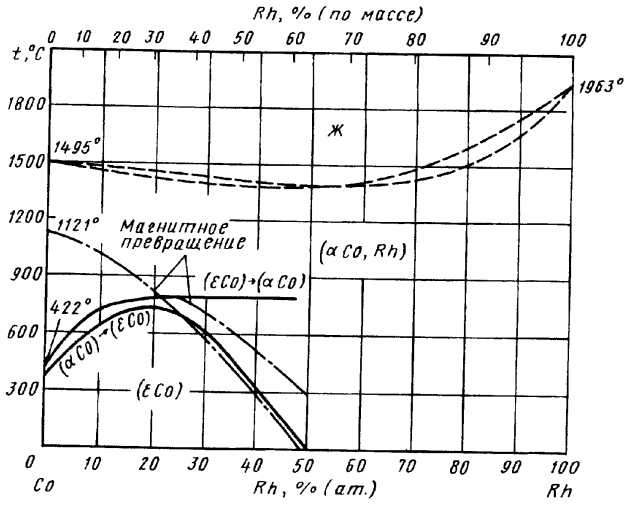


Рис. 32. Co—Rh

Положение линий начала мартенситных превращений (αCo) → → (εCo) и (εCo) → (αCo) изучено в области концентраций до 50 % (ат.) Rh. Кривые получены методами магнитного и дилатометрического анализов.

Литература

1. Köster W., Horn E. // Z. Metallkunde. 1952. Bd. 43. S. 444—449.
2. Благородные металлы: Справочник / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984. 592 с.

В.Н. Кузнецов

Co—Ru. КОБАЛЬТ—РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния Co—Ru, приведенная на рис. 33, построена по данным работ [X, 1]. Положение равновесных фазовых границ известно лишь при температурах между 1000 и 1200 °C, при более низких температурах кривые указывают начало и конец мартенситного перехода ε ⇄ α, а при более высоких являются "гипотетическими". Перитектическая реакция протекает при температуре ~1450 °C. Рентгенографическим методом установлена непрерывная растворимость между (εCo) и Ru. Поскольку сплавы, содержащие 9 и 12 % (ат.) Ru, частично оплавлялись при 1400 °C, на кривых ликвидус—солидус твердого раствора (αCo), по-видимому, имеется минимум.

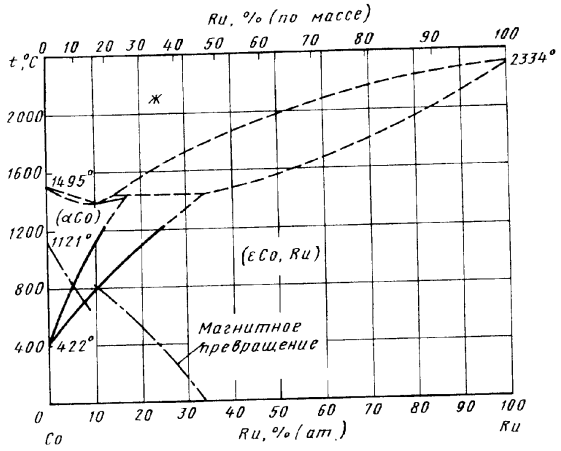


Рис. 33. Co—Ru

Литература

1. Köster W., Horn E. // Z. Metallkunde. 1952. 1952. Bd. 43. S. 444—449.

В.Н. Кузнецов

Co—S. КОБАЛЬТ—СЕРА

На рис. 34 приведена диаграмма состояния Co—S при давлении 0,1 МПа, построенная в работе [1] на основании результатов собственного экспериментального исследования и обобщения литературных данных. В работе [1] для приготовления сплавов был использо-

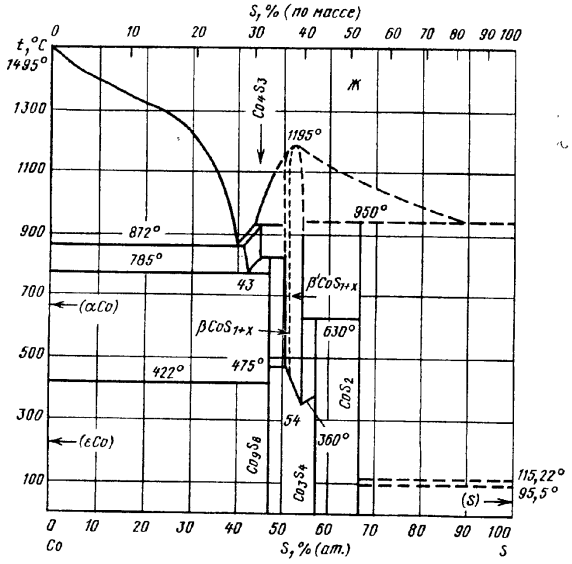


Рис. 34. Co—S

ван электролитический Co, содержащий ~0,5 % Ni и <0,3 % других примесей, а для контрольных сплавов — Co высокой чистоты, содержащий <0,0007 % примесей; S чистотой >99,99 %. Исследование проводили методами термического, металлографического, рентгеновского и химического анализов сплавов, закаленных от 930, 850, 780, 600 и 200 °C. В системе установлено существование пяти соединений.

Соединение $Co_4S_{3\pm x}$ имеет область гомогенности 42,2—44,2 % (ат.) S при температуре 845 °C и 42,5—43,8 % (ат.) S при температуре 805 °C; эта фаза может существовать только при высоких температурах и закалкой не фиксируется; ее структура неизвестна.

Соединение Co_9S_8 не имеет области гомогенности; оно имеет структуру собственного типа (символ Пирсона $cF68$, пр.гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром решетки a = 0,9927±0,0001 нм [X].

Соединение βCoS_{1+x} в области концентраций 50,9—51,6 % (ат.) S при температуре 600 °C имеет структуру типа NiAs (B8) с параметрами a = 0,3374 нм и c = 0,5187 нм при насыщении Co и a = = 0,3368 нм и c = 0,5170 нм при насыщении S. Эта фаза непрерывно переходит в фазу β′ CoS_{1+x}, которая существует в области концентрации 51,6— 54,0 % (ат.) S при температуре 600 °C. Она является сверхструктурной по отношению к NiAs и имеет утроенные параметры решетки.

Соединение Co_3S_4 имеет гранецентрированную кубическую структуру типа шпинели (тип Co_3S_4) с параметром решетки a = = 0,9477 нм; область гомогенности отсутствует.

Соединение CoS_2 также не имеет заметной области гомогенности; ее структура типа FeS_2 (C2), a = 0,55343±0,00001 нм.

В обзоре [Э] указывается на возможность существования фазы Co_2S_3 со структурой шпинели с кобальтовыми вакансиями (параметр решетки a = 0,944 нм), которая однако получена лишь химическим путем.

Литература

1. Кузнецов В.Г., Соколова М.А., Палкина К.К., Попова З.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т. 1. № 5. С. 675—689.

Л.С. Гузей

Co—Sb. КОБАЛЬТ—СУРЬМА

Система Co—Sb исследована в полном интервале концентраций методами дифференциального термического, рентгеноструктурного и микроструктурного анализов, измерения свойств [X, Э, 1]. Наиболее достоверная диаграмма состояния Co—Sb (рис. 35) построена на основе анализа литературных данных [2].

Система Co—Sb представляет собой сложную систему с тремя промежуточными фазами: β (CoSb), γ ($CoSb_2$) и δ ($CoSb_3$). Соединение CoSb плавится конгруэнтно при температуре ~1202 °C и имеет область гомогенности 48—51 % (ат.) Sb [2]. По перитектическим реакциям образуются соединения $CoSb_2$ и $CoSb_3$ при температурах 931 и 876 °C соответственно. Фаза $CoSb_2$ существует в двух модификациях и имеет область гомогенности 64—67 % (ат.) Sb. Температура полиморфного перехода в соединении $CoSb_2$ ~377 °C [2]. В более ранних работах [1] указывается значение температуры полиморфного перехода $CoSb_2$ 420—435 °C.

В системе наблюдаются два эвтектических равновесия [2]:

Ж ⇌ (αCo) + CoSb при 1113 °C и 25,5 % (ат.) Sb;

Ж ⇌ (Sb) + $CoSb_3$ при 623 °C и ~96 % (ат.) Sb.

По данным работы [1] температуры эвтектических равновесий ~1080 и 620 °C соответственно.

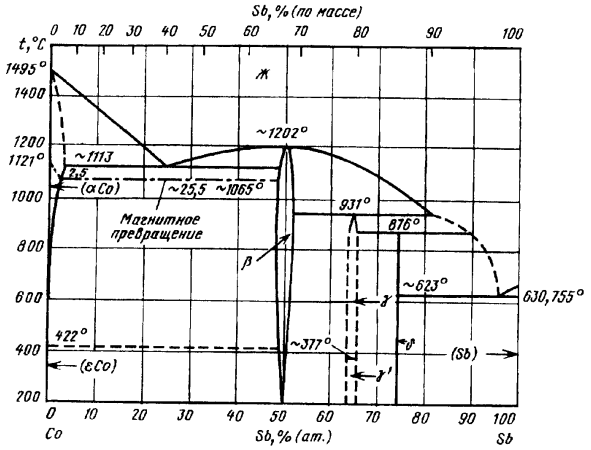


Рис. 35. Co—Sb

Максимальная растворимость Sb в (Co) составляет ~2,5 % (ат.) при температуре эвтектики [3] (~7 % (ат.) по данным работы [1]). Кобальт практически нерастворим в (Sb).

Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 27.

Таблица 27. Кристаллическая структура соединений системы Co—Sb [3]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
CoSb	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,3916—0,3871	—	0,5191—0,5193
$CoSb_2$ (γ)	FeS_2	*oP*6, *Pmnm*	0,5596	0,6373	0,3370
$CoSb_2$ (γ')*	$CoSb_2$	*mP*12, $P2_1/c$	0,652	0,638	0,655
$CoSb_3$	$CoAs_3$	*cI*32, $Im\bar{3}$	0,9036	—	—

*β = 118,2°.

Литература

1. Chen T., Mikkelsen S.C., Charlon G.B. // J. Crystal Growth. 1978. V. 43. N 1. P. 5—12.
2. Ishida K., Nishizawa T. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 3. P. 243—248.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Co—Sc. КОБАЛЬТ—СКАНДИЙ

О существовании в системе Co—Sc соединений Co_2Sc, CoSc и $CoSc_2$ сообщается в работах [Э, Ш]. Диаграмма состояния системы во всем интервале концентраций (кроме кривой ликвидуса в интервале концентраций 80—100 % (ат.) Sc) построена в работе [1]. Иссле-

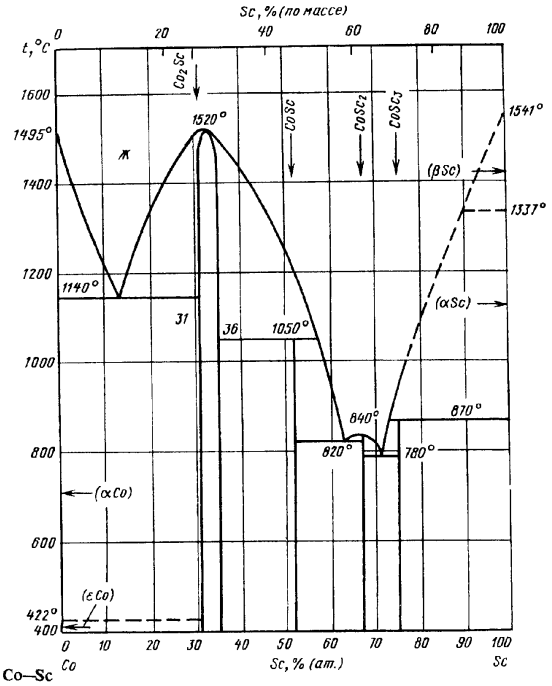


Рис. 36. Co—Sc

дование проведено методами рентгенографического, микроструктурного, микрорентгеноспектрального и дифференциального термического анализов. Исходные металлы: Sc чистотой 99,84 % (по массе) и Co чистотой 99,9 % (по массе). На рис. 36 приведена диаграмма состояния по данным работы [1]. Кривая ликвидуса в области, богатой Sc, построена гипотетически.

В системе образуются четыре соединения. Два соединения Co_2Sc и $CoSc_2$ плавятся конгруэнтно при температурах 1520 и 840 °C соответственно. Область гомогенности соединения Co_2Sc расположена от 31 до 36 % (ат.) Sc и практически не зависит от температуры.

Соединения CoSc и $CoSc_3$ образуются по перитектическим реакциям при 1050 и 870 °C соответственно. Состав соединения CoSc несколько смещен от стехиометрического в сторону Sc (содержание Sc равно 52 % (ат.)).

В системе протекают три эвтектических превращения:

Ж ⇄ (αCo) + Co_2Sc при 1140 °C,

Ж ⇄ CoSc + $CoSc_2$ при 820 °C,

Ж ⇄ $CoSc_2$ + $CoSc_3$ при 780 °C.

Взаимная растворимость Co и Sc не превышает 1 % (ат.).

Данные по кристаллической структуре соединений приведены в табл. 28.

Таблица 28. **Кристаллическая структура соединений системы Co—Sc [1]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
Co_2Sc	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$				При концентрации Sc, % (ат.):
			0,690	—	—	31
			0,692	—	—	36
CoSc	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3154	—	—	При концентрации 52 % (ат.) Sc
$CoSc_2$	$CuAl_2$	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,6342	—	0,5643	—
$CoSc_3$*	$PuBr_3$	—	0,337	0,995	0,537	—

*Ромбическая сингония.

Литература

1. **Маркив В.Я., Гавриленко И.С., Петьков В.В., Белявина Н.Н.** // Металлофизика. 1978. Вып. 73. С. 39—45.

М.А. Тылкина, В.Н. Кузнецов

Co—Se. КОБАЛЬТ—СЕЛЕН

Информация о взаимодействии Co с Se приведена в работах [X, Э, Ш, 1—4]. Диаграмма состояния Co—Se (рис. 37) построена по обобщенным данным работы [X] с учетом данных [Э, Ш, 1—3].

В системе установлено образование трех фаз: Co_9Se_8, CoSe (γ) и $CoSe_2$. Фаза Co_9Se_8 [44,4 % (ат.) Se] обладает очень узкой областью гомогенности, образуется по перитектоидной реакции, температура которой точно не установлена и предполагается 400—600 °C [1]. Фаза Co_9Se_8 имеет ГЦК решетку с параметром a = 1,0431 нм [1].

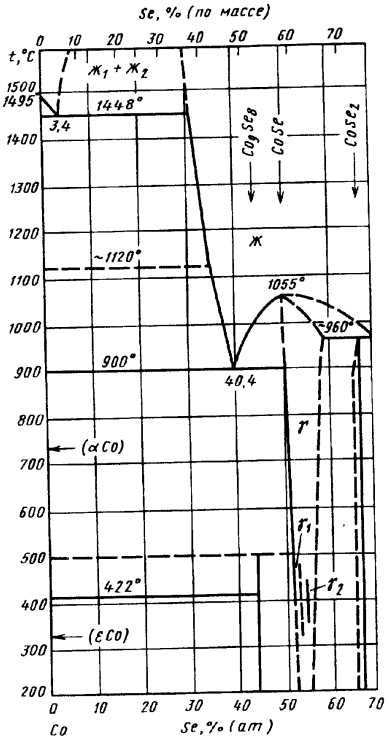


Рис. 37. Co—Se

Фаза CoSe (γ) обладает областью гомогенности 50,4—57,8 % (ат.) Se при температуре 600 °C и 51,2—56,8 % (ат.) Se при температуре 400 °C. Внутри области гомогенности этой фазы имеет место непрерывный переход от гексагональной структуры γ_1 типа NiAs (a = = 0,36294 нм, c = 0,53006 нм) к моноклинной структуре γ_2, существующей при содержании Se более 54,9 % (ат.); для состава с 56,8 % (ат.) Se параметры ячейки: a = 0,61372 нм, b = 0,35673 нм, c = = 0,51976 нм, β = 91,22°.

Фаза $CoSe_2$ образуется по перитектической реакции при температуре ~960 °C, имеет узкую область гомогенности; структуру типа FeS_2, a = 0,58588 нм для стехиометрического состава и 0,58611 нм для $CoSe_{1,9}$.

В работе [4] приведена p—T-диаграмма в интервале температур 700—1100 °C и давлений Se от $1,33\times10^{-4}$ до $1,33\times10^{6}$ Па.

Литература

1. Bohm F. // Acta Chem. Scand. 1955. V. 9. P. 1510—1522.
2. Дудкин Л.Д., Вайданич В.И. // Физика твердого тела. 1960. Т. 2. С. 1526—1532.
3. Eror N.G., Wagner J.B., Jr. // Acta Metall. 1963. V. 11. P. 1339—1345.
4. Yusutoshi N., Kenzo I. // J. Japan Inst. Metals. 1971. V. 35. N 11. P. 1031—1034.

Л.С. Гузей

Co—Si. КОБАЛЬТ—КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния системы Co—Si (рис. 38) построена на основании данных работ [X, 1—3].

Характер фазовых равновесий в системе требует дополнительных исследований. Наиболее достоверным можно считать образование соединений $CoSi_2$, CoSi, Co_2Si конгруэнтно при температурах ~1326, 1460 и 1332 °C [X, 1—3]. В литературе имеются неоднозначные данные о существовании соединения Co_3Si [X, Ш, 4]. Согласно работе [X] соединение Co_3Si образуется по перитектической реакции при температуре 1212 °C и эвтектоидно распадается при температуре 1170 °C. По данным работ [Ш, 5], фаза Co_3Si выпадает из пересыщенного твердого раствора (αCo) при температурах ниже 570 °C.

Растворимость Co в (Si) весьма мала: при температуре 1200 °C она составляет 10^{16} $см^{-3}$ (ретроградный максимум) [1, 2]. Растворимость Si в (Co) требует уточнения.

Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 29.

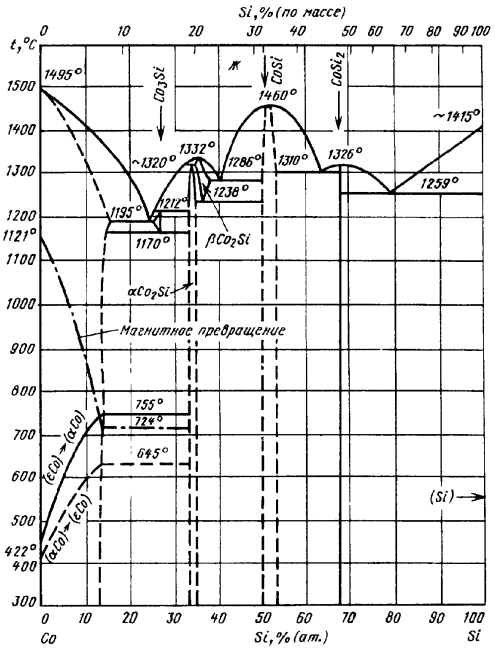


Рис. 38. Co—Si

Таблица 29. **Кристаллическая структура соединений системы Co—Si**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$CoSi_2$	CaF_2	$cF12$, $Fm\bar{3}m$	0,53676 0,5367	— —	— —	[X]
CoSi	FeSi	$cP8$, $p2_13$	0,44445	—	—	[1]
Co_2Si	Co_2Si	$oP12$, $Pnma$	0,7109	0,4918	0,3738	[X, 1]
Co_3Si	Ni_3Sn	$hP8$, $P6_3/mmc$	—	—	—	[5]

Литература

1. Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов четвертого периода. М.: Металлургия, 1971. 584 с.
2. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. М.: Металлургия, 1979. 271 с.
3. Kaufman L. // Calphad. 1979. V. 3. N 1. P. 45—76.
4. Roomgaart J.V., Garpad F.M. // Acta Metall. 1972. V. 20. N 4. P. 472—476.
5. Köster W., Warlimont T., Godecke T. // Z. Metallkunde. 1973. Bd. 64. N 6. S. 399.

В.Н. Кузнецов

Co—Sm. КОБАЛЬТ—САМАРИЙ

Диаграмма состояния Co—Sm (рис. 39) в полном интервале концентраций изучена и подробно описана в работах [1, 2].

Сплавы синтезировали в корундовых тиглях в высокочастотной печи в атмосфере Ar, а затем переплавляли в дуговой печи и гомогенизировали в эвакуированных кварцевых ампулах, используя Co чистотой 99,90 % (по массе) и Sm чистотой 97,7 % (по массе). Исследование выполняли с помощью дифференциального термического, рентгеноструктурного и микроскопического анализов. Основываясь на экспериментальных данных работ [1, 2], в работе [3] диаграмма Co—Sm была построена расчетным путем. Учитывая разброс экспериментальных данных, авторы работы [3] отмечают довольно хорошее соответствие полученных результатов.

В системе Co—Sm образуется семь двойных соединений: $Co_{17}Sm_2$, Co_5Sm, Co_7Sm_2, Co_3Sm, Co_2Sm, Co_4Sm_9 и $CoSm_3$. Только два из них $Co_{17}Sm_2$ и $CoSm_3$ образуются из расплава при температурах 1335 и 700 °C соответственно [1, 2]. Все остальные соединения образуются по перитектическим реакциям:

Ж + $Co_{17}Sm_2$ ⇄ Co_5Sm при 1320 °C [1, 2], 1309 °C [3];
Ж + Co_5Sm ⇄ Co_7Sm_2 при 1240 °C [1, 2], 1215 °C [3];
Ж + Co_7Sm_2 ⇄ Co_3Sm при 1200 °C [1, 2], 1182 °C [3];
Ж + Co_3Sm ⇄ Co_2Sm при 1075 °C [1, 2], 1046 °C [3];
Ж + $CoSm_3$ ⇄ Co_4Sm_9 при 610 °C [1, 2], 585 °C [3].

В работе [4] указано на существование еще одного соединения в системе Co—Sm $Co_{19}Sm_5$, которое образуется по перитектической реакции Ж + Co_5Sm ⇄ $Co_{19}Sm_5$ при температуре 1260 °C и распадается по эвтектоидной реакции $Co_{19}Sm_5$ ⇄ Co_7Sm_2 + Co_5Sm при температуре несколько ниже 1200 °C.

В системе протекают три эвтектические реакции:

Ж ⇄ (αCo) + $Co_{17}Sm_2$ при 1325 °C [1], 1356 °C [3];
Ж ⇄ Co_2Sm + Co_4Sm_9 при 600 °C [1], 585 °C [3];
Ж ⇄ Co_3Sm + (αSm) при 630 °C [1], 634 °C [3].

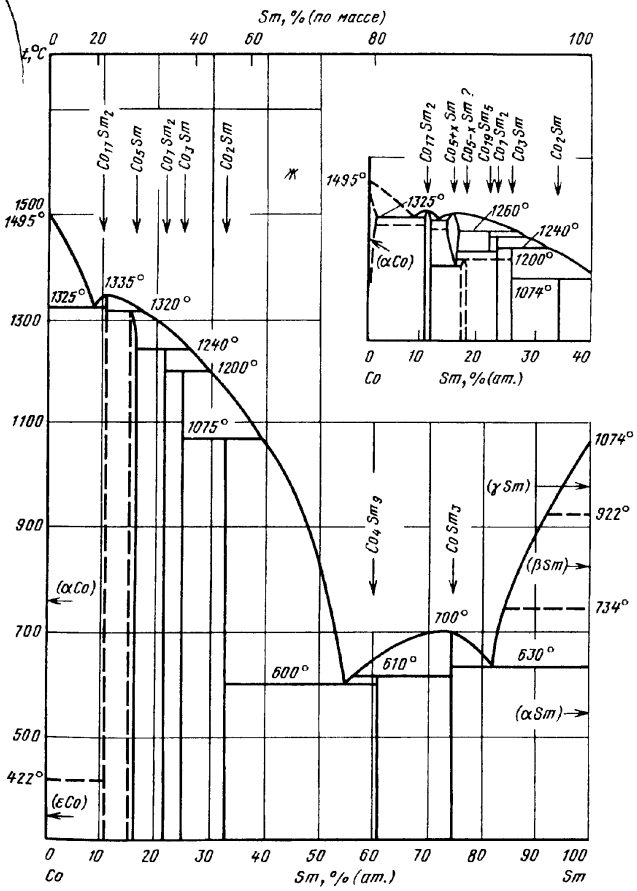


Рис. 39. Co—Sm

Соединения Co_7Sm_2 [5—7], Co_5Sm [4], $Co_{19}Sm_5$ [4], $Co_{17}Sm$ [1,8] существуют в двух модификациях. Соединения Co_5Sm [1, 2, 7, 9—12] и $Co_{17}Sm_2$ [1, 2, 7, 9, 10] при высоких температурах имеют небольшие области гомогенности. Согласно работам [4, 7] в пределах этих областей существуют структуры с упорядочением.

В соответствии с работами [11, 13, 14] фаза Co_5Sm стабильна при нагреве только до 600—750 °С, однако в работе [15] распад этого соединения не подтвержден. В работе [9] на основании металлографического исследования указывается, что максимальная растворимость Sm в фазе Co_5Sm наблюдается при температуре 1200 °С (при этом состав соединения соответствует формуле $Co_{4,8}Sm$). При температуре выше 1237 °С растворимость Sm значительно уменьшается так, что перитектическое превращение при температуре 1320 °С происходит в точке, соответствующей составу $Co_{5,6}Sm$. В работе [12] определены границы области гомогенности соединения Co_5Sm в интервале температур 1200—800 °С, причем растворимость Sm в Co_5Sm увеличивается при понижении температуры (в отличии от [9]) и составляет 0,098—0,118 % (ат.) при температуре 800 °С.

Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии практически отсутствует.

Кристаллические характеристики соединений в системе Co—Sm обобщены в работе [16] и приведены в табл. 30.

Таблица 30. Кристаллическая структура соединений системы Co—Sm [16]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$Co_{17-x}Sm_2$	Cu_7Tb	*hP*8, *P*6/*mmm*	0,4856	—	0,4081
$Co_{17}Sm_2$ (BT)	$Ni_{17}Th_2$	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8384	—	0,8159
$Co_{17}Sm_2$ (HT)	$Zn_{17}Th_2$	*hR*19, $R\bar{3}m$	0,8402	—	1,2231
Co_5Sm	Cu_5Ca	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,4997	—	0,3974
$Co_{5-x}Sm$	Cu_5Ca	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5004	—	0,3974
$Co_{5+x}Sm$ (x = 0,2÷0,6)	Cu_7Tb	*hP*8, *P*6/*mmm*	0,4967	—	0,4001
$Co_{19}Sm_5$ (HT)	$Co_{19}Sm_5$	—, $P6_3/mmc$	0,50312	—	3,2265
$Co_{19}Sm_5$ (BT)	$Co_{19}Ce_5$	*hR*24, $R\bar{3}m$	0,50314	—	4,8402

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Co_7Sm_2 (HT)	Co_7Er_2	*hR*18, $R\bar{3}m$	0,5045	—	3,6486
Co_7Sm_2 (BT)	Ni_7Ce_2	*hP*36, $P6_3/mmc$	0,5043	—	2,4312
Co_3Sm	Ni_3Pu	—, $R\bar{3}m$	0,5053	—	2,461
Co_2Sm	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7260	—	—
Co_2Sm_5*	C_2Mn_5	*mC*28, *C*2/*c*	1,6282	0,6392	0,7061
$CoSm_3$	CFe	*oP*16, *Pnma*	0,7090	0,9625	0,6342

*β = 96,61°.

Литература

1. Buschow K.H.J., Goot A.S. // J. Less-Common Met. 1968. V. 14. N 3. P. 323—328.
2. Lihl F., Ehold J.R., Kirchmaver H.R. et al. // Acta Phys. Aus. 1969. V. 30. N 1—2. P. 164—175.
3. Schneider G., Henig E.-Th., Lukas H.L., Petzow G. // J. Less-Common Met. 1985. V. 110. N 1—2. P. 159—170.
4. Khan Y. // Z. Metallkunde. 1974. Bd. 65. N 7. S. 489—497.
5. Buschow K.H.J. // Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26. N 10. P. 1389—1392.
6. Buschow K.H.J. // Phillips Res. Rep. 1971. V. 26. N 4. P. 49—64.
7. Khan Y. // Acta Crystallogr. B. 1974. V. 30. N 4. P. 861—864.
8. Khan Y., Mueller B. // J. Less-Common Met. 1973. V. 32. N 1. P. 39—45.
9. Buschow K.H.J., Broeder F.J.A. // J. Less-Common Met. 1973. V. 33. N 2. P. 191—195.
10. Williams K.L., Bartlett R.W., Jorgensen P.J. // J. Less-Common Met. 1974. V. 37. N 1. P. 174—176.
11. Мегат Л.М., Макарова Г.М., Солина Л.В. и др. // Физика металлов и металловедение. 1975. Т. 39. № 2. С. 295—301.
12. Лившиц Б.Г., Лилиев А.С., Менушенков В.П. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1982. № 4. С. 113—116.
13. Broeder F.J.A., Buschow K.H.J. // J. Less-Common Met. 1972. V. 29. N 1. P. 65—71.
14. Ray A.E. // Cobalt. 1974. V. 1. P. 13—20.
15. Meyer L.F., Alibert C.H., Castanet R. // J. Less-Common Met. 1987. V. 127. N 2. P. 243—250.
16. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Co—Sn. КОБАЛЬТ—ОЛОВО

Диаграмма состояния Co—Sn, приведенная на рис. 40, построена по данным работы [1] с учетом данных работ [2, 3]. Исследование проводили методами термического, рентгенографического и микроструктурного анализов, а также измерением микротвердости [1]. Для получения сплавов использовали Co и Sn чистотой 99,99 и 99,999 % (по массе) соответственно. В системе подтверждено существование трех промежуточных фаз Co_3Sn_2 (γ), CoSn и $CoSn_2$. Фаза γ плавится конгруэнтно при ~1230 °C (в работе [X] приводится ~1170 °C), а две другие фазы образуются по перитектическим реакциям [1]:

Ж + γ ⇄ CoSn при 947 °C (936±9 °C [X]);

Ж + CoSn ⇄ $CoSn_2$ при 568 °C (525±10 °C [X]).

Фазы γ и CoSn имеют небольшие области гомогенности протяженностью ~1 % (ат.) для γ и ~3—4 % (ат.) для CoSn при температурах ниже 400 °C. Фаза γ существует в двух модификациях, температура перехода составляет ~500 °C [2] или 547 °C [3]. В системе кристаллизуются две эвтектики при температуре 1180 °C и содержании ~24 % Sn [1] и при температуре ~229 °C и содержании ~99 % (ат.) Sn [X].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 31.

Таблица 31. **Кристаллическая структура соединений системы Co—Sn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
γ (BT)	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,4111*1	0,5183*1	[X]
			0,4104*2	0,5171*2	[X]
γ (HT)*3	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	1,639	0,5208	[X]
			1,6445	0,5179	[1]
CoSn*4	PtTl	—	0,5279	0,4259	[X]
			0,5278	0,4258	[1]
$CoSn_2$	$CuAl_2$	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,6361	0,5452	[X, 1]

*1 При температуре 850 °C со стороны Co.
*2 При температуре 950 °C со стороны Sn.
*3 Упорядоченная решетка.
*4 Гексагональная сингония.

В работе [1] указано, что закалкой из жидкого состояния сплавов, содержащих до 5 % (ат.) Sn, можно получить метастабильный однофазный твердый раствор на основе Co. Данные о влиянии Sn на полиморфное и магнитное превращение Co требуют дальнейшего уточнения.

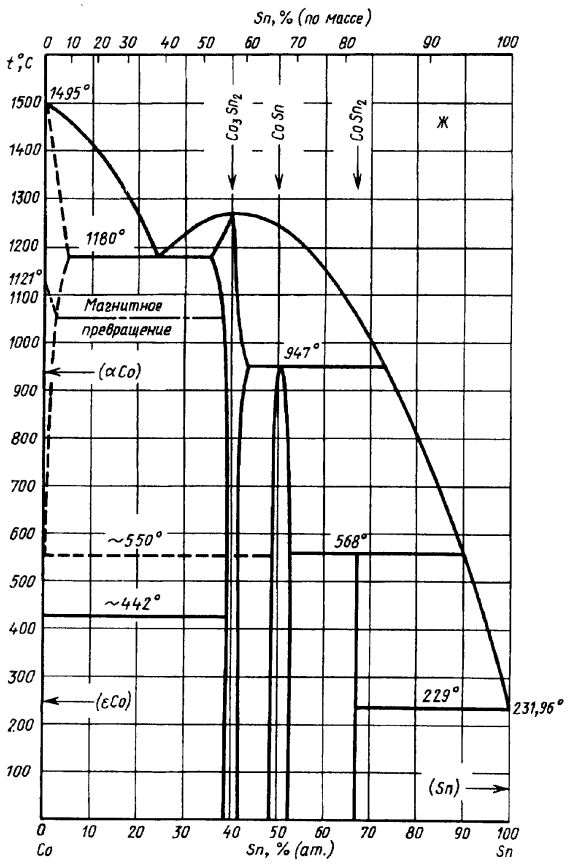


Рис. 40. Co—Sn

Литература

1. Пантелеймонов Л.А., Портнова Г.Ф., Нестерова О.П. // Вестник Моск. гос. ун-та. Сер. Химия. 1971. Т. 12. № 1. С. 117—119.
2. Asanuma M.J. // Phys. Soc. Japan. 1962. V. 17. P. 300—306.
3. Schmid H. // Cobalt. 1960. V. 7. N 1. P. 26—32.

В.И. Полякова

Co—Ta. КОБАЛЬТ—ТАНТАЛ

Диаграмма состояния сплавов Co—Ta изучалась неоднократно [X, Э, Ш, 1—3]. Первый ориентировочный вариант диаграммы состояния предложен в работе [1] на основании данных микроструктурного и рентгеновского анализов закаленных от 1300 °С образцов, богатых

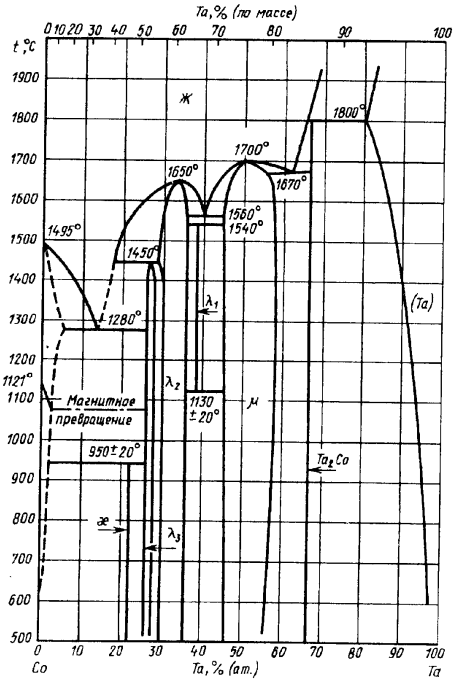


Рис. 41. Co—Ta

Ta, и от 1000 °С образцов, содержащих более 80 % Co. В системе обнаружена растворимость компонентов друг в друге и семь промежуточных фаз. Предполагается, что Ta повышает температуру полиморфного превращения Co.

Более поздние исследования [2—3], проведенные методами дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, позволили уточнить фазовые равновесия в системе. Диаграмма состояния Co—Ta (рис. 41) построена по совокупности данных работ [2, 3]. В системе подтверждено образование шести промежуточных фаз, из которых TaCo (μ) и $TaCo_2$ (λ_2) образуются непосредственно из расплава конгруэнтно при температурах 1700 °С [3] и 1650 °С [2] соответственно. Фаза λ_3 и Ta_2Co образуются по перитектическим реакциям:

Ж + λ_2 ⇄ λ_3 при 1450 °С [2];

Ж + (Ta) ⇄ Ta_2Co при 1800 °С [3].

По данным работы [2], фазы λ_1 и Ta_2Co_7 (κ) образуются по перитектоидным реакциям:

μ + λ_2 ⇄ λ_1 при 1540 °С;

(αCo) + λ_3 ⇄ κ при 950 °С.

Фаза λ_1 существует в узком интервале температур и при температуре 1130 °С эвтектоидно распадается. Фазы λ_2, λ_3 и μ обладают заметными областями гомогенности. Область существования фазы μ соответствует 44—56 % (ат.) Ta, фазы λ_2 — 64—70,5 % (ат.) Co и фазы λ_3 — 72—73,5 % (ат.) Co [2—3]. Предполагается существование метастабильной фазы $TaCo_3$ в интервале температур 1000—950 °С [2].

В системе наблюдаются эвтектические взаимодействия:

Ж ⇄ Ta_2Co + μ при 1670 °С и 58 % (ат.) Ta [3];

Ж ⇄ μ + λ_2 при 1560 °С и ~43 % (ат.) Ta [2];

Ж ⇄ (αCo) + λ_3 при 1280 °С и 8 % (ат.) Ta [2].

Максимальная растворимость Co в (Ta) составляет 20 % (ат.), а при 500 °С — 2 % (ат.) [2]. Границы твердых растворов Ta в (αCo) и (εCo) требуют уточнения, как и влияние Ta на температуру полиморфного превращения Co.

Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 32.

Таблица 32. Кристаллическая структура соединений системы Co—Ta

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Ta_2Co	$CuAl_2$	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,6115 0,6140	0,4972 0,4858	[1] [3]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
TaCo (μ)	W_6Fe_7	hR13, $R\bar{3}m$	0,4928 0,4947 0,4900	2,644 2,657 2,642	[1] [1] [1]
λ_1	$MgZn_2$	hP12, $P6_3/mmc$	0,4838 0,4836 0,4797	0,7835 0,786 0,7827	[2] [1] [1]
λ_2	$MgCu_2$	cF24, $Fd\bar{3}m$	0,6807 0,6701	— —	[2]
λ_3	$MgNi_2$	hP24, $P6_3/mmc$	0,4747—0,4730	0,1547—1,543	[2]
$\alpha TaCo_3$	$AuCu_3$	cP4, $Pm3\bar{m}$	0,3647	1,5	[1]
κ*	—	—	0,9389	1,555	[2]

*Гексагональная сингония.

Литература

1. Raman A. // Metall. 1967. B. 21. N 9. S. 900—903.
2. Петьков В.В., Кочержинский Ю.А., Маркив В.Я. // Металлофизика. 1972. Вып. 41. С. 93—97.
3. Бернард В.Б., Юрченко Л.А., Бодак О.И., Куприна В.В. // Вестник Моск. гос. ун-та. Сер. Химия. 1976. Т. 17. № 2. С. 208—212.

В.Н. Полякова

Co—Tb. КОБАЛЬТ—ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Co—Tb не построена. В литературе [Э, Ш. 1] приведены сведения только о составах и структуре некоторых двойных соединений. Кристаллическая структура всех известных соединений системы Co—Tb наиболее полно описана в работе [1] и приведена в табл. 33.

Таблица 33. Кристаллическая структура соединений системы Co—Tb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
$Co_{17}Tb_2$	$Ni_{17}Th_2$	hP38, $P6_3/mmc$	0,8347	—	0,8127
$Co_{17}Tb_2$	$Zn_{17}Th_2$	hR19, $P\bar{3}m$	0,8347	—	1,2186
Co_5Tb	Cu_5Ca	hP6, $P6/mmm$	0,4946	—	0,3980

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
Co_7Tb_2	Co_7Er_2	hR18, $R\bar{3}m$	0,5003	—	0,3980
CoTb	Ni_3Pu	—, $R\bar{3}m$	0,5019	—	2,442
Co_2Tb	Cu_2Mg	cF24, $Fd\bar{3}m$	0,7209	—	—
Co_3Tb_4	Co_3Ho_4	hP22, $P6_3/m$	1,1514	—	0,4007
Co_7Tb_{12}*	Co_7Ho_{12}	mP38, $P2_1/c$	0,839	1,132	1,397
$CoTb_3$	CFe_3	oP16, Pnma	0,6985	0,9380	0,6250

*β = 138,8°.

Литература

1. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. // Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Co—Tc. КОБАЛЬТ—ТЕХНЕЦИЙ

В работе [1] исследованы сплавы системы Co—Tc в интервале концентраций 14,3—75 % (ат.) Co, отожженные в течение семи дней при температуре 1050 °C. Установлено, что все сплавы обладают структурой твердого раствора с ГПУ решеткой. Соединений в системе не обнаружено. Авторы работы [1] предполагают, что диаграмма состояния этой системы будет подобна диаграмме состояния Co—Re.

Литература

1. Darby J.B., Norton J.Y. and Downey I.M. // J. Less-Common Met. 1963. B. 5. N 5. P. 397—402.

М.А. Тылкина

Co—Te. КОБАЛЬТ—ТЕЛЛУР

Информация о взаимодействии Co с Te приведена в работах [X, Э, Ш]. На рис. 42 представлена диаграмма состояния CoTe, построенная на основании обобщения данных работ [X, Э, 1—3]. В работе [3] для получения сплавов использовали Te чистотой 99,999 % (по массе) и Co химически чистый.

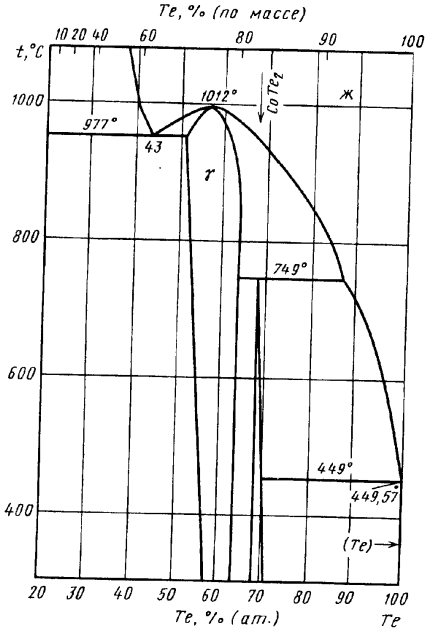


Рис. 42. Co—Te

В системе образуются две фазы: γ и $CoTe_2$. Максимум температуры плавления фазы γ приходится на состав сплава с 54,5 % (ат.) Te и соответствует 1012±2 °C. Эвтектика образуется при 43 % (ат.) Te и температуре 977±3 °C. Резкий подъем линии ликвидус от эвтектической точки указывает на возможность существования области несмешиваемости в жидком состоянии.

Фаза γ имеет довольно широкую область гомогенности — 54,5—65,4 % (ат.) Te. По данным зависимости энтальпии от состава этой фазе приписывается формула Co_3Te_4 (57 % (ат.) Te) [1], а по максимуму температуры плавления — формула Co_5Te_6 [3]. Эта фаза обладает решеткой типа NiAs (символ Пирсона *hP*4, пр.гр. $P6_3/mmc$) с параметрами a = 0,38937 нм и c = 0,53763 нм при содержании 54,55 % (ат.) Te и a = 0,38017 нм, c = 0,54994 нм при содержании 64,29 % (ат.) Te.

Фаза $CoTe_2$ имеет узкую область гомогенности (66,8—67,8 % (ат.) Te) и образуется по перитектической реакции при температуре 749 °C. Ее структура относится к типу FeS_2 (символ Пирсона *oP*6, пр.гр. *Pnnm*), при стехиометрическом составе параметры решетки a = 0,63185 нм, b = 0,53189 нм, c = 0,38970 нм [2]. Растворимость Te в Co в твердом состоянии невелика и не превышает 0,25 % (по массе).

Литература

1. Дудкин Л.Д., Дюльдина К.А. // Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. № 10. С. 2313—2319.
2. Haraldsen J., Gronvold F., Hurlem T. // Z. Anorg. All. Chem. 1956. Bd. 283. N 1. S. 143—146.
3. Tschirner H.-U., Garlipp B., Rentsch R. // Z. Metallkunde. 1986. Bd. 77. N 12. S. 811—814.

Л.С. Гузей

Co—Th. КОБАЛЬТ—ТОРИЙ

Взаимодействие Co с Th рассмотрено в работах [X, Э]. Диаграмма состояния Co—Th, представленная на рис. 43, построена по данным работ [1, 2] в интервале температур от 800 °C до температур плавления сплавов.

В системе Co—Th существуют пять соединений: Th_7Co_3, ThCo, Th_2Co_{17}, $ThCo_5$ и Th_2Co_7.

Существование первых четырех соединений установлено также в более ранних работах [X].

Соединения Th_7Co_3, ThCo, $ThCo_5$ и Th_2Co_{17} плавятся конгруэнтно при температурах 1188, 1137, 1437 и 1462 °C соответственно.

Соединение Th_2Co_7 образуется по перитектической реакции Ж + + $ThCo_5$ ⇄ Th_2Co_7 при температуре 1125 °C. Авторам работы [3], установившим наличие двух модификаций соединения Th_2Co_7, не удалось определить температуру перехода αTh_2Co_7 в βTh_2Co_7, так как обе модификации существовали в образцах одновременно.

Соединение $ThCo_5$ имеет область гомогенности ~4 % (ат.) Co при температуре 1300°C и ~2 % (ат.) Co — при температуре 1000 °C [2].

В системе наблюдается пять эвтектических реакций:

Ж ⇄ (αTh) + Th_7Co_3 при 1100 °C;
Ж ⇄ Th_7Co_3 + ThCo при 1037 °C;
Ж ⇄ ThCo + Th_2Co_7 при 975 °C;
Ж ⇄ $ThCo_5$ + Th_2Co_{17} при 1300 °C;
Ж ⇄ Th_2Co_{17} + (αCo) при 1387 °C.

Составы эвтектических точек точно не установлены.

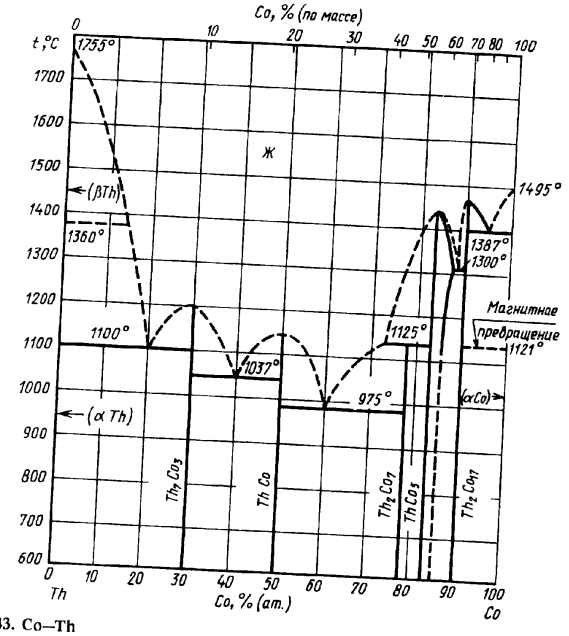


Рис. 43. Co—Th

Данные по кристаллической структуре соединений приведены в табл. 34.

Таблица 34. Кристаллическая структура соединений системы Co—Th

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Th_7Co_3	—	—, $P6_3mc$	0,9892 (3)	—	0,6207 (2)	[1]
ThCo	CrB	oC8, Cmcm	0,3776 (2)	1,0877 (5)	0,4153 (2)	[1]
αTh_2Co_7	Ce_2Ni_7	hP36, $P6_3/mmc$	0,5030	—	2,462	[3]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
βTh_2Co_7	Er_2Co_7	hR18, $R\bar{3}m$	0,503	—	3,691	[3]
$ThCo_5$	$CaCu_5$	hP6, $P6/mmm$	0,5005	—	0,3987	[Э]
Th_2Co_{17}	Th_2Zn_{17}	hR19, $R\bar{3}m$	0,8438	—	1,2254	[4]

Литература

1. Thomson J.R. // J. Less-Common Met. 1966. V. 10. P. 432—434.
2. Thomson J.R. // J. Less-Common Met. 1972. V. 28. P. 182—185.
3. Buschow K.H.J., van der Goot A.S. // J. Less-Common Met. 1971. V. 23. P. 399—402.
4. Johnson Q., Smith G.S., Wood D.S. // Acta Crystallogr. B. 1969. V. 25. P. 464.

Г.П. Жмурко

Co—Ti. КОБАЛЬТ—ТИТАН

Перечень работ по исследованию взаимодействия Co с Ti, выполненных до середины 60-х годов, имеется в справочной литературе [X, Э, Ш]. На рис. 44 приведен обобщенный вариант диаграммы состояния Co—Ti, учитывающий материалы работ [1—3]. В сплавах системы образуется пять интерметаллических соединений, из которых только одно TiCo плавится с открытым максимумом при 1325 °C. Остальные соединения Ti_2Co, $TiCo_2$ (c), $TiCo_2$ (h), $TiCo_3$ кристаллизуются по перитектическим реакциям при температуре 1058, 1235, 1210, 1190 °C соответственно. Кроме перитектик в сплаве кристаллизуются две эвтектики: (βTi) + Ti_2Co при температуре 1020 °C и $TiCo_2$ (h) + $TiCo_3$ при температуре 1184 °C. Твердый раствор на основе соединения $TiCo_3$ (фаза γ) имеет упорядоченную структуру типа $AuCu_3$. При увеличении содержания Ti параметр решетки *a* твердого раствора возрастает от 0,3604 до 0,3613 [Э]. Следует отметить, что при понижении температуры содержание Ti в фазе γ возрастает.

Вблизи состава, отвечающего соединению $TiCo_2$, существуют две фазы $TiCo_2$ (h) и $TiCo_2$ (c), первая из них имеет кристаллическую структуру типа $MgNi_2$ с параметрами решетки a = 0,4372 нм, c = 1,5427 нм, вторая — $MgCu_2$ с параметром a = 0,6716 нм. Фаза на основе соединения TiCo обладает довольно широкой областью гомогенности, которая при температуре 600 °C простирается от 48,5 до 54,5 % (ат.) Co [4]. Кристаллическая структура TiCo — кубическая типа CsCl, a = 0,2965÷0,3002 нм.

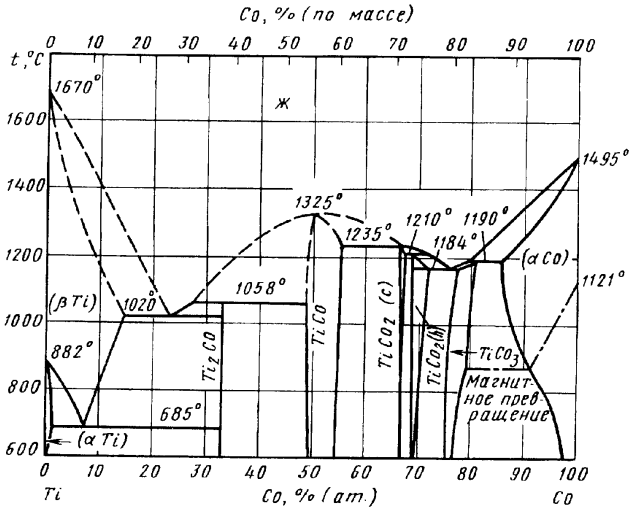


Рис. 44. Co—Ti

Фаза Ti_2Co относится к структурному типу $TiNi_2$, $a = 1{,}130$ нм. Область гомогенности Ti_2Co не установлена. Кобальт понижает температуру полиморфного превращения Ti до 685 °C, максимальная растворимость Co в (βTi) ~14,5 % (ат.), растворимость в (αTi) 1,5 % (ат.) при температуре 685 °C. В твердом растворе (αCo) растворяется ~11 % (ат.) Ti при температуре 900 °C и ~13,5 % (ат.) Ti при температуре 1100 °C.

Литература

1. Петьков В.В., Киреев М.В. // Металлофизика. 1971. Вып. 33. С. 107—115.
2. Uhrenius B., Forsen K. // Z. Metallkunde. 1983. Bd. 74. N 9. S. 610—615.
3. Takayama T., Wey Myeong J., Nishizawa T. // J. Japan Inst. Metals. 1981. V. 45 N 4. P. 341—346.
4. Van der Straten P.J.M., Bastin G.F., van Loo F.J.J., Rieck G.D. // Z. Metallkunde. 1976. Bd. 67. N 3. S. 152—157.

П.Б. Будберг

Co—Tl. КОБАЛЬТ—ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Co—Tl не построена. В расплавленном Tl при температуре 900 °C растворяется до 0,86 % (ат.) Co в виде порошка. Растворение такого количества Co понижает температуру плавления Tl на 6 °C. Структура сплава с 0,75 % (ат.) Co состоит из первичных кристаллов Tl и эвтектики; при несколько большем содержании Co образуются два несмешивающихся слоя [X].

Г.П. Жмурко

Co—Tm. КОБАЛЬТ—ТУЛЛИЙ

Диаграмма состояния Co—Tm не исследована. В литературе [Э, Ш, 1] приведены сведения о составах и структуре некоторых двойных соединений. Кристаллическая структура известных соединений системы Co—Tm приведена в табл. 35.

Таблица 35. **Кристаллическая структура соединений системы Co—Tm [1]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
$Co_{17}Tm_2$	$Ni_{17}Th_2$	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8298	0,8131
Co_5Tm	Cu_5Ca	*hP*6, $P6/mmm$	0,4863	0,4017
Co_7Tm_2	Co_7Gd_2	*hR*18, $R\bar{3}m$	0,4965	3,605
Co_3Tm	Ni_3Pu	—, $Rm\bar{3}$	0,4968	2,416
Co_2Tm	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,71952	—
Co_3Tm_4	Co_3Ho_4	*hP*22, $P6_3/m$	1,1290	0,3952

Литература

1. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Co—U. КОБАЛЬТ—УРАН

Первоначально в системе Co—U обнаружено три интерметаллических соединения CoU_6, CoU, Co_2U [X]. В более поздних работах в области, богатой Co, установлено существование еще трех соединений Co_3U, Co_4U и $Co_{11}U_2$ [Э]. Последний вариант диаграммы состояния Co—U приведен на рис. 45.

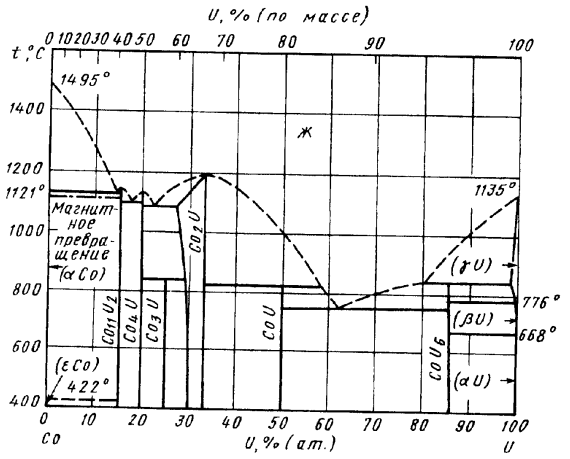


Рис. 45. Co—U

Соединения Co_2U, Co_4U и $Co_{11}U_2$ плавятся конгруэнтно при 1170, 1120 и 1130 °С. Соединения Co_2U имеет значительную область гомогенности. Соединения CoU_6 и CoU образуются по перитектическим реакциям при 830 и 815 °С, соединение Co_3U устойчиво при температуре до 830 °С. В системе существуют четыре эвтектических равновесия:

Ж ⇄ CoU_6 + CoU при 740 °С;
Ж ⇄ Co_2U + Co_4U при 1090 °С;
Ж ⇄ Co_4U + $Co_{11}U_2$ при 1095 °С;
Ж ⇄ $Co_{11}U_2$ + (αCo) при 1120 °С.

В сплавах, богатых U, предполагают наличие эвтектоидных превращений (γU) и (βU) весьма ограниченных концентраций.

Соединение CoU_6 имеет ОЦ тетрагональную решетку изотипную MnU_6 (символ Пирсона *tI*28, пр.гр. *I4/mcm*), параметры решетки a = 1,036±0,002 нм, c = 0,521±0,002 нм [X], соединение CoU — ОЦК структуру, a = 0,63557±0,00004 нм [X], соединение Co_2U — структуру типа Cu_2Mg (символ Пирсона *cF*24, пр.гр. *Fd3m*), a = 0,6929—0,7000 нм [X, Ш]. Структура соединений Co_3U, Co_4U и $Co_{11}U_2$ не установлена.

Г.П. Жмурко

Co—V. КОБАЛЬТ—ВАНАДИЙ

На рис. 46 приведена диаграмма состояния Co—V по данным работы [X] с учетом результатов последующих исследований [Э, Ш, 1]. В сплавах системы существуют три интерметаллических соединения Co_3V, CoV, CoV_3. Первое из этих соединений образуется в результате перекристаллизации твердого раствора (αCo) при температуре 1071 °С. Соединение CoV образуется по перитектической реакции при температуре 1422 °С, а соединение CoV_3 — по перитектоидной реакции при температуре ~1026 °С. Соединение CoV (σ) обладает широкой областью гомогенности, которая при комнатной температуре простирается от 45,6 до 72 % (ат.) V. При температуре 1242 °С кристаллизуется эвтектика (αCo) + σ. При температуре 1026 °С и содержании 34,2 % (ат.) V (αCo) распадается по эвтектоидной реакции на смесь Co_3V + σ.

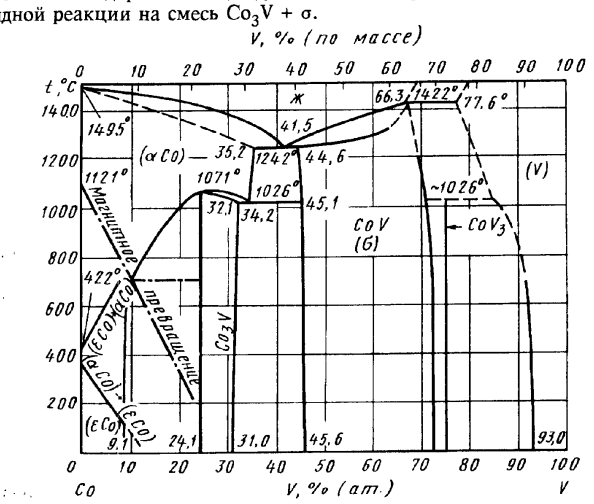


Рис. 46. Co—V

Максимальная растворимость V в Co достигает 35,2 % (ат.) при температуре 1242 °С, которая снижается до 9,1 % (ат.) при комнатной температуре. В (V) растворяется до 22,4 % (ат.) Co при температуре 1422 °С, при комнатной температуре —7,0 % (ат.).

Соединение CoV_3 имеет кубическую решетку типа Cr_3O с параметром a = 0,4681 нм [Ш]; соединение CoV тетрагональную структуру с параметрами решетки a = 0,6246 нм и c = 0,9104 нм, соединение Co_3V — упорядоченную гексагональную структуру, близкую к типу $AuCu_3$ (символ Пирсона $cP4$, пр.гр. $Pm\bar{3}m$) с 24 атомами, приходящимися на элементарную ячейку, a = 0,5032 нм, c = 1,227 нм [3].

Литература

1. Aoki Ioshihira, Obi Ioshihira, Komatsu Hiroshi // Z. Metallkunde. 1979. Bd. 70. N 7. S. 436—440.

П.Б. Будберг

Co—W. КОБАЛЬТ—ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния (рис. 47) представлена по данным работ [X, Э, 1]. В системе образуются две промежуточные фазы Co_3W, Co_7W_6 и твердые растворы на основе W и Co:(αCo) и (εCo). Фаза Co_7W_6 образуется по перитектической реакции из расплава и (W) при температуре 1689 °С, интервал гомогенности 43,3—48,5 % (ат.) W [1]. Между (αCo) и Co_7W_6 образуется эвтектика при температуре 1471 °С и содержании ~21 % (ат.) W. Соединение Co_3W гомогенно в интервале концентраций 22,9 и 25,3 % (ат.) W и образуется по перитектоидной реакции при взаимодействии (αCo) и Co_7W_6 при температуре 1093 °С [1]. На линиях ликвидус—солидус (αCo) имеется максимум при температуре 1505 °С и содержании 10 % (ат.) W. Растворимость W в расплаве при температуре перитектики составляет 32 % (ат.) W. Растворимость W в (αCo) при эвтектической температуре равна 17,5 % (ат.), при температуре 1093 °С — 13,0 % (ат.), а при температуре 865 °С — 4,0 % (ат.). Растворимость W в (εCo) при температурах 1100, 1050, 1000, 900, 800, 700 и 350 °С составляет 13; 8; 6; 3,6; 2,2; 1,5 и ~1 % (ат.) соответственно.

По данным работы [1] температура превращения (αCo) ⇄ (εCo) в сплавах с W близка к температуре превращения для чистого Co и составляет 422 °С. Этот участок диаграммы состояния нуждается в уточнении. В сплавах, содержащих <8 % (ат.) W, наблюдается мартенситное превращение $\alpha \rightarrow \varepsilon'$. Введение W понижает температуру магнитного превращения с 1121 °С для Co до 865 °С для сплава (αCo) с 4 % (ат.) W. Растворимость Co в (W) составляет 0,9 % (ат.) при температуре перитектики.

Соединение Co_7W_6 имеет гексагональную структуру типа Fe_7W_6 (символ Пирсона $hR13$, пр.гр. $R\bar{3}m$), a = 0,4732 нм, c = 2,653 нм со стороны Co и a = 0,4761 нм, c = 2,572 нм со стороны W [2].

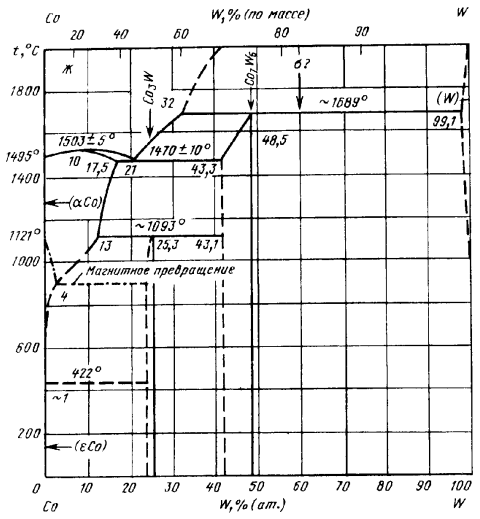


Рис. 47. Co—W

Соединение Co_3W обладает структурой типа Ni_3Sn (символ Пирсона $hP8$, пр.гр. $P6_3/mmc$), a = 0,513 нм, c = 0,413 нм [2].

В работах [3, 4] проведен термодинамический расчет сплавов системы Co—W. В первой из указанных работ показано, что растворимость Co в (W) при перитектической температуре составляет ~2 % (ат.), во второй рассчитано влияние W на снижение температуры Кюри (αCo).

Литература

1. Nagender Naidu S.V., Sriramamurty A.M., Rama Rao // J. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 2. N 1. P. 43—52.
2. Magneli A., Wetgren A. // Z. Anorg. All. Chem. 1938. Bd. 238. S. 268—272.
3. Gabriel A., Lukas H.L., Allbert C.H., Ansara Y. // Z. Metallkunde. 1985. Bd. 76. N 9. S. 589—595.
4. Guillerment A.F. // Z. Metallkunde. 1988. Bd. 79. N 10. S. 638—642.

К.Б. Поварова

Co—Y. КОБАЛЬТ—ИТТРИЙ

Исследованию диаграммы состояния Co—Y посвящен ряд работ [Э. 1—4]. На рис. 48 представлен обобщенный вариант диаграммы состояния согласно работе [5]. Сплавы синтезировали из металлов со следующим содержанием основного компонента: Co — 99,98 % (по массе), Y — 99,76 % (по массе).

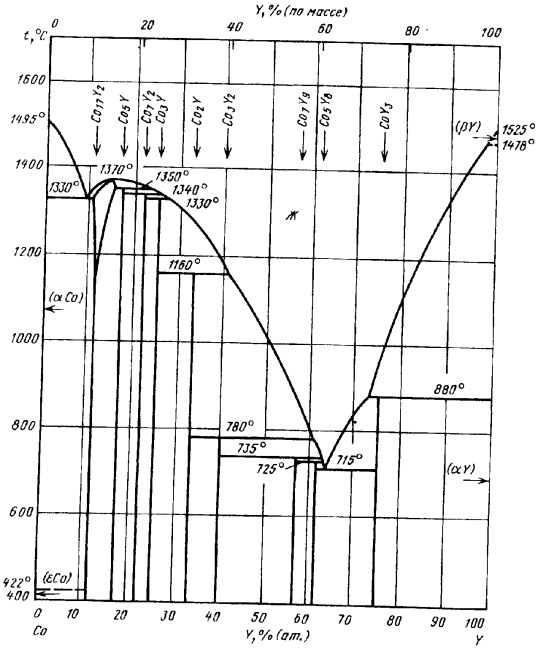


Рис. 48. Co—Y

Исследование выполнено методами микроструктурного, рентгеновского анализов, измерением ЭДС. В сплавах системы Co—Y существует девять интерметаллических соединений, из которых лишь одно $Co_{17}Y_2$ плавится с открытым максимумом при 1370 °C. Все остальные образуются по перитектическим реакциям:

Ж + $Co_{17}Y_2$ ⇄ Co_5Y при 1350 °C;
Ж + Co_5Y ⇄ Co_7Y_2 при 1340 °C;
Ж + Co_7Y_2 ⇄ Co_3Y при 1330 °C;
Ж + Co_3Y ⇄ Co_2Y при 1160 °C;
Ж + Co_2Y ⇄ Co_3Y_2 при 780 °C;
Ж + Co_3Y_2 ⇄ Co_7Y_9 при 735 °C;
Ж + Co_7Y_9 ⇄ Co_5Y_8 при 725 °C;
Ж + (αY) ⇄ CoY_3 при 880 °C.

В системе кристаллизуются две эвтектики: (αCo) + $Co_{17}Y_2$ при температуре 1330 °C и Co_5Y_8 + CoY_3 при температуре 715 °C. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии практически отсутствует.

Сведения о кристаллических структурах и составах всех обнаруженных соединений суммированы в табл. 36 и, кроме упомянутых выше работ, систематизированы в работе [6].

Таблица 36. Кристаллическая структура соединений системы Co—Y [6]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$Co_{17}Y_2$	$Ni_{17}Th_2$	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8355	—	0,8128
Co_5Y	Cu_5Ca	*hP*6, $P6/mmm$	0,4928	—	0,3992
Co_7Y_2	Co_7Er_2	*hR*18, $R\bar{3}m$	0,5002	—	3,621
Co_3Y	Ni_3Pu	—, $R\bar{3}m$	0,5016	—	2,433
Co_2Y	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7217	—	—
Co_7Y_9	Co_3Ho_4	*hP*22, $P6_3/m$	1,1529	—	0,4041
Co_5Y_8*	Co_5Y_8	*mP*52, $P2_1/c$	0,7058	0,7286	2,4277
CoY_3	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,7026	0,9454	0,6290

*β = 102,11°.

Литература

1. Buschow K.H.J. // Phillips Res. Rep. 1971. V. 26. N 1. P. 49—64.
2. Pelleg J., Carlson O.N. // J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 4. P. 281—288.
3. Ray A.E. // Cobalt. 1974. V. 1. P. 13—20.

4. Grover A.K., Colbs B.R., Sarkissian B.V. et al. // J. Less-Common Met. 1982. V. 86. N 1. P. 29—36.
5. Subramanian P.R., Smith J.F. // Metall Trans. A. 1985. V. 16. P. 1195—1201.
6. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Co—Yb. КОБАЛЬТ—ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Co—Yb не исследована. В литературе [Ш, 1] содержатся сведения о составах и структуре некоторых двойных соединений (табл. 37). В справочнике [М] приведен один из возможных вариантов диаграммы состояния этой системы (рис. 49). Протекание монотектической реакции предполагается при температуре 1310 °С. При температуре 819 °С кристаллизуется вырожденная эвтектика Co_2Yb + (γYb).

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 37.

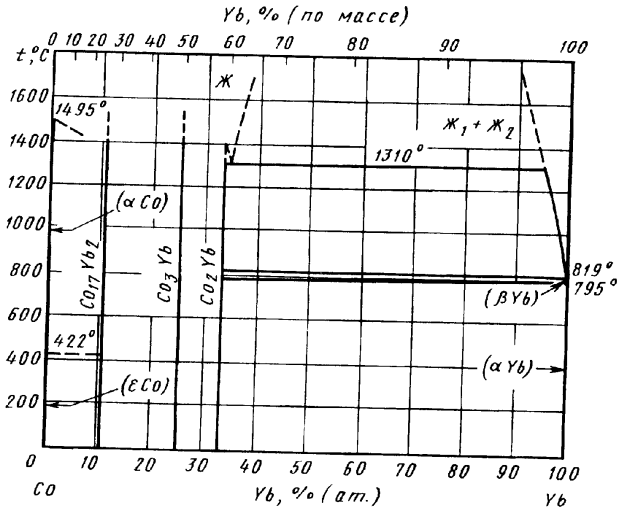


Рис. 49. Co—Yb

Таблица 37. Кристаллическая структура соединений системы Co—Yb [1]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
$Co_{17}Yb_2$	$Ni_{17}Th_2$	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8309	0,8096
Co_3Yb	Ni_3Pu	—, $R\bar{3}m$	0,4952	2,419
Co_2Yb	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,706	—

Литература

1. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Co—Zn. КОБАЛЬТ—ЦИНК

Диаграмма состояния Co—Zn, построенная на основании анализа данных термического, микроструктурного, рентгеновского анализов и измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости, приведена на рис. 50 согласно работе [X].

В системе существуют промежуточные фазы: β и β_1, γ, γ_1 и γ_2, δ. Все фазы имеют области гомогенности, которые с понижением температуры сужаются. В работе [1] изучены сплавы системы при содержании Zn до 60 % (ат.) и температурах >800 °С. Полностью подтверждены сведения о характере взаимодействия Co с Zn, приведенные на рис. 50.

Максимальная растворимость Zn в (αCo) определена по изменению параметра кристаллической решетки *a*, который для (αCo) возрастает от 0,3542 до 0,3642 нм при содержании 37,5 % (ат.) Zn [2]. Влияние Zn на температуру полиморфного превращения Co требует уточнения. При температуре 300 °С растворимость Zn в (εCo) достигает 2,5 % (ат.).

Растворимость Co в (Zn), по-видимому, очень мала и при температуре 400 °С составляет ~0,01 % (ат.) и несколько уменьшается при понижении температуры. Со стороны Zn наблюдается вырожденная эвтектика, температура плавления которой на несколько долей градуса ниже температуры плавления Zn.

Фаза β, по-видимому, обладает ОЦК структурой, фаза β_1 — ОЦК структурой типа βMg, *a* = 0,6314 нм со стороны Co и *a* = 0,6369 нм со стороны Zn. Фаза γ изотипна γ латуни, *a* = 0,8908 нм при содержании 76,2 % (ат.) Zn и *a* = 0,8985 нм при содержании 84,7 % (ат.)

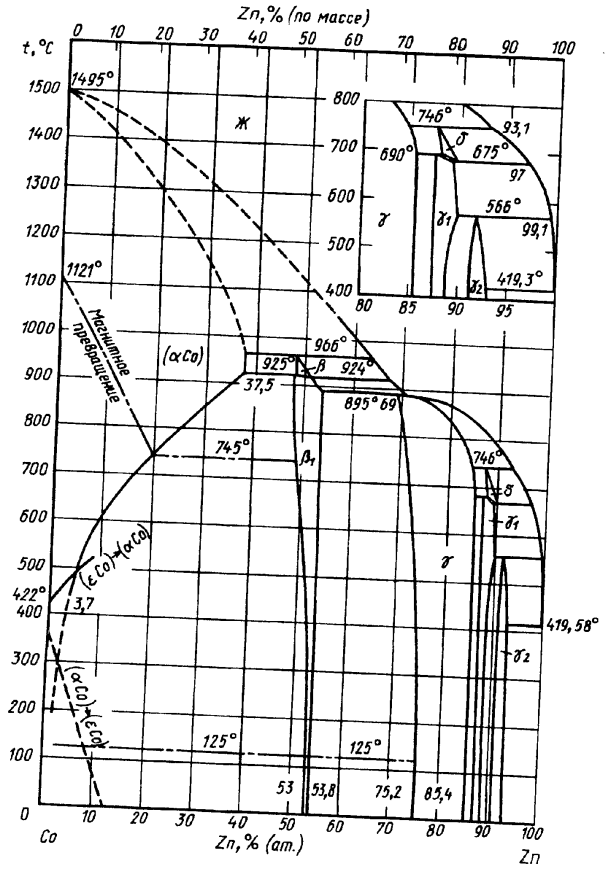


Рис. 50. Co—Zn

Zn; фаза γ_1 имеет структуру искаженной γ-латуни. Фаза γ_2 ($CoZn_{13}$) обладает моноклинной структурой (две формульные единицы на элементарную ячейку), $a = 1{,}3306 \pm 0{,}0033$ нм; $b = 0{,}7535 \pm 0{,}0002$ нм, $c = 0{,}4992 \pm 0{,}0012$ нм, $\beta = 126°47' \pm 15'$ [2].

Литература

1. Budurov S., Wassilew G. // Z. Metallkunde. 1973. Bd. 67. N 3. S. 170—172.
2. Brown P.J. // Acta Crystallogr. 1962. V. 15. P. 608—612.

В.П. Полякова

Co—Zr. КОБАЛЬТ—ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Co—Zr приведена на рис. 51 по данным работы [1]. Сплавы, приготовленные дуговой плавкой в среде очищенного He из иодидного Zr чистотой 99,9 % (по массе) и электролитического Co чистотой 99,9 % (по массе), исследовали методами термического, микроструктурного, рентгеновского, локального рентгеноспектрального анализов, измерения твердости, микротвердости и магнитной восприимчивости. Сплавы отжигали в интервале температур 1150—600 °C, длительность отжига составляла 1000—3500 ч при каждой температуре. Взаимодействие Zn и Co характеризуется образованием шести соединений — Zr_2Co_{11}, Zr_6Co_{23}, $ZrCo_2$, ZrCo, Zr_2Co, Zr_3Co. Соединения $ZrCo_2$ (λ_2), ZrCo и Zr_2Co плавятся конгруэнтно при 1560, 1370 и 1090 °C соответственно, а Zr_2Co_{11}, Zr_6Co_{23} и Zr_3Co образуются по перитектическим реакциям:

Ж + Zr_6Co_{23} ⇄ Zr_2Co_{11} при 1270 °C;
Ж + $ZrCo_2$ ⇄ Zr_6Co_{23} при 1350 °C;
Ж + (βZr) ⇄ Zr_3Co при 980 °C.

В системе протекают эвтектические реакции:

Ж ⇄ (αCo) + Zr_2Co_{11} при 1240 °C и 10 % (ат.) Zr;
Ж ⇄ λ_2 + ZrCo при 1260 °C и 46 % (ат.) Zr;
Ж ⇄ ZrCo + Zr_2Co при 1040 °C и 64 % (ат.) Zr;
Ж ⇄ Zr_2Co + Zr_3Co при 940 °C и 70 % (ат.) Zr.

Область гомогенности $ZrCo_2$(λ_2) имеет протяженность 25—34 % (ат.) Zr, Zr_3Co — 74—76 % (ат.) Zr, остальные соединения заметных областей гомогенности не имеют.

В работе [2] для области гомогенности $ZrCo_2$ даются пределы 27,8—33,3 % (ат.) Zr.

В работе [3] соединение Zr_3Co обнаружено не было, а соединению Zr_6Co_{23} отвечала фаза $ZrCo_4$. В последующих исследованиях подтверждено существование стабильных фаз Zr_3Co [4, 5], Zr_2Co, $ZrCo_2$ и Zr_6Co_{23} [4] и не подтверждено существование фазы $ZrCo_4$ [5]. В работе [3] подробно исследованы фазовые превращения твердых

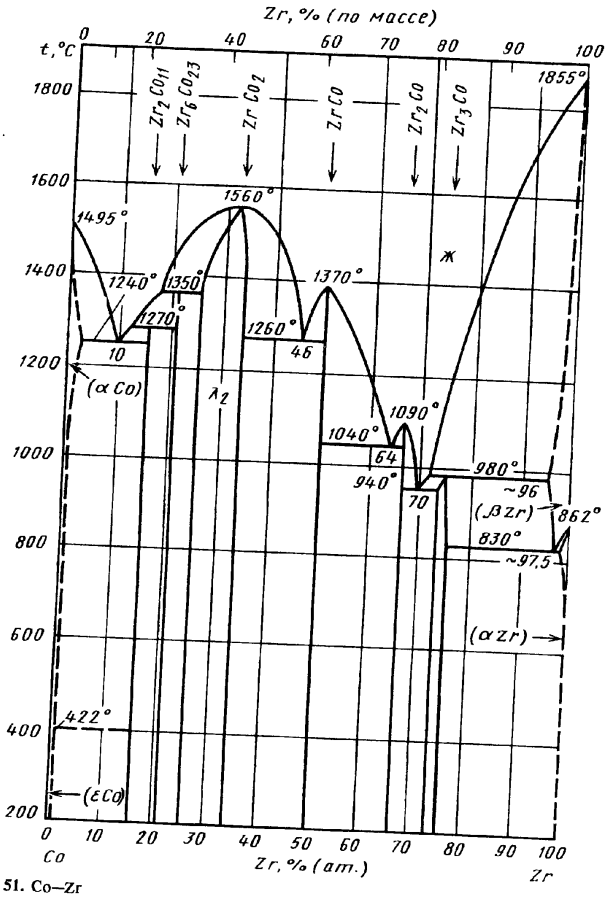


Рис. 51. Co—Zr

растворов на основе Zr. Максимальная растворимость Co в (βZr) при температуре 980 °C составляет 3,37 % (ат.) Co. Кобальт понижает температуру β ⇌ α превращения Zr. При температуре 833 °C [3] происходит эвтектоидный распад (βZr). Эвтектоидная точка расположена при 97,54 % (ат.) Zr. Растворимость Co в (αZr) составляет 0,16—0,31 % (ат.), растворимость Zr в (αCo) — 0,32 % (ат.).

В системе Co—Zr при исследовании аморфных сплавов обнаружен ряд метастабильных фаз. Сведения о кристаллических структурах стабильных и метастабильных фаз приведены в табл. 38.

Таблица 38. **Кристаллическая структура соединения системы Co—Zr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Стабильные соединения						
Zr_2Co_{11}*	—	—	—	—	—	[6]
Zr_6Co_{23}	Th_6Mn_{23}	*cF*116, $Fm\bar{3}m$	1,1516 1,148	— —	— —	[6] [4]
$ZrCo_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,687—0,696** 0,6867—0,6950	— —	— —	[1] [4]
ZrCo	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3196 0,3181—0,3198	—	—	[3] [4]
Zr_2Co	$CuAl_2$	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,6366 0,6375	—	0,5514 0,5446	[3] [4]
Zr_3Co	BRe_3	*oC*16, *Cmcm*	0,327 0,3290	1,084 1,0879	0,895 0,8859	[1] [4]
Метастабильные соединения						
αZr_4Co	ωZr	—	0,5038	—	0,3126	[4, 7]
βZr_4Co**	—	—	0,3281	0,3553	0,6864	[4]
Zr_3Co_2***	—	—	0,861	0,344	1,203	[4]

*Структура неизвестна.

**При концентрации 25—34 % (ат.) Zr.

***Ромбическая сингония.

Следует отметить, что образованию стабильной фазы Zr_2Co с тетрагональной структурой типа $CuAl_2$ (βZr_2Co) при кристаллизации аморфных сплавов предшествовало появление фазы Zr_2Co с кубической структурой типа Ti_2Ni (αZr_2Co), при дальнейшем нагреве происходило структурное превращение фазы типа Ti_2Ni в фазу типа $CuAl_2$. Согласно работе [8] метастабильная фаза Zr_2Co с кубической структурой типа $E9_3$ появляется при кристаллизации аморфных сплавов, содержащих <0,2 % (ат.) O.

Калометрическим методом определены энтальпии образования соединений: Zr_2Co — 33000±2000 Дж·моль$^{-1}$ (1290 K); ZrCo — 42200±1000 Дж·моль$^{-1}$ (1512 K); $ZrCo_2$ — 41000±1600 Дж·моль$^{-1}$ (1708 K); $ZrCo_4$ — 29800±1500 Дж·моль$^{-1}$ (1596 K) [9].

Литература

1. Баталева С.К., Куприна В.В., Бурнашева В.В. и др. // Вестник Моск. гос. ун-та. Сер. Химия. 1970. Т. 11. № 5. С. 557—561.
2. Nishizawa T., Ishida K. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. N 4. P. 387—390.
3. Pechin W.H., Williams D.E., Larsen W.L. // Trans. ASM. 1964. V. 47 P. 464—473.
4. Buschow K.H.J. // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 221—231.
5. Matkovic T., Kesin-Racan M., Matkovic P. // Metallurgija. 1986. V. 25. N 3. P. 87—91.
6. Кузьма Ю.Б., Маркив В.Я., Ворошилов Ю.В., Сколоздра Р.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2. № 2. С. 259—263.
7. Vincze I., van der Woude F., Buschow K.H.J // J. Non—Cryst. Solids. 1983. V. 54. N 1—2. P. 101—106.
8. Altounian Z., Batallea E., Strom-Olsen J.O., Walter J.L. // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. N 1. P. 149—153.
9. Gachon J.C., Hertz J. // Calphad. 1983. V. 7. N 1. P. 1—12.

Л.А. Третьяченко

Cr—Cs. ХРОМ—ЦЕЗИЙ

На основании данных о строении и свойствах исходных компонентов построена гипотетическая диаграмма состояния Cr—Cs (рис. 52) [1], предполагающая практически полное отсутствие взаимной растворимости компонентов в жидком и твердом состояниях. Растворимость Cr в жидком Cs составляет около 10^{-3} % (ат.) при температуре ~977 °C, при этом содержание кислорода в Cs равно ~10^{-2} % (ат.).

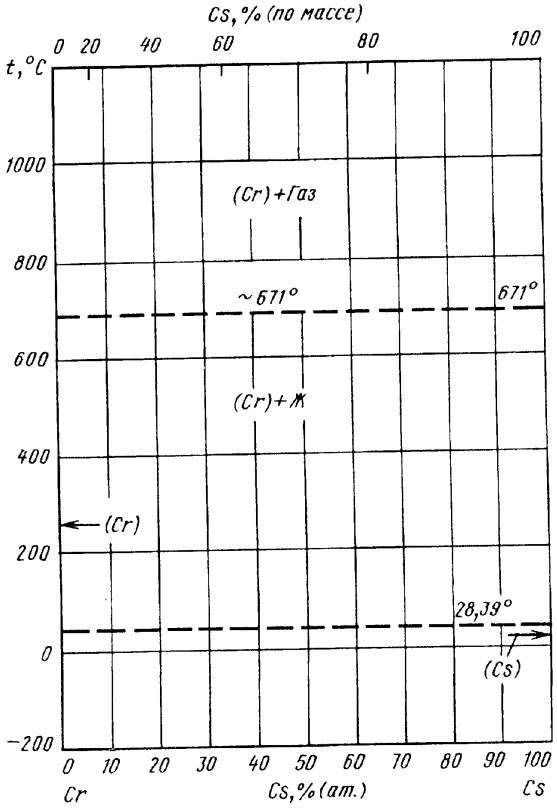


Рис. 52. Cr—Cs (p = 0,1 МПа)

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 4. P. 397.

Л.Л. Зусман

Cr—Cu. ХРОМ—МЕДЬ

Диаграмма состояния Cr—Cu исследована неоднократно. Полученные результаты подтверждают наличие эвтектического равновесия в системе и существование двух твердых растворов на основе Cu и Cr. Однако характер фазовых равновесий в высокотемпературной области при концентрациях 0—55 % (ат.) Cu является предметом многочисленных дискуссий. В основном обсуждается вопрос о наличии или отсутствии области несмешиваемости в жидком состоянии. В обзоре [1] авторы анализируют ранние экспериментальные данные работ [2, 3] о существовании монотектики при температуре 1467 °С в интервале концентраций 5,0—53 % (ат.) Cu и связывают это с низкой чистотой исходных материалов. Основываясь на термодинамических расчетах [4] и определении активности жидкости [5], авторы работы [1] описывают диаграмму состояния Cr—Cu как эвтектическую систему с отсутствием несмешиваемости в жидком состоянии и очень пологим ликвидусом в области средних составов. Об отсутствии несмешиваемости сообщается также в работе [6].

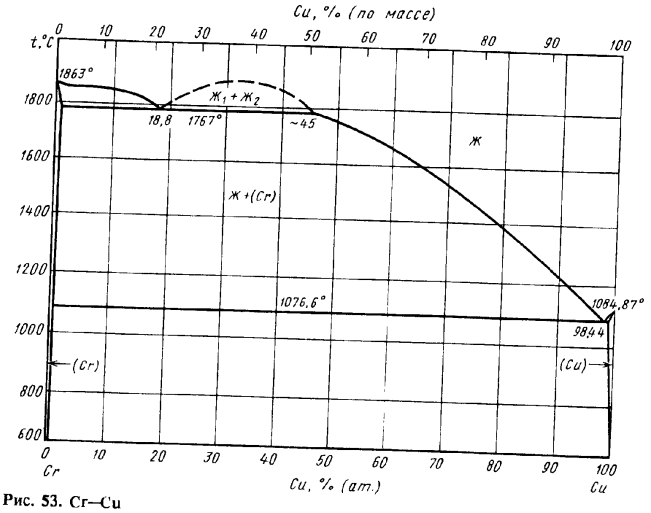


Рис. 53. Cr—Cu

Выполненное впоследствии экспериментальное исследование [7] во всем интервале концентраций методами дифференциального термического и металлографического анализов позволило установить, что в сплавах, содержащих от 4 до 45 % (ат.) Cu, имеет место монотектическое равновесие при температуре 1767±8 °С и концентрации 18,8 % (ат.) Cu (рис. 53). Содержание примесей в исследованных сплавах не превышает % (по массе): Fe, Ni, Si — 0,001; Mn — 0,01; O — 0,002; N — 0,0005; C — 0,005. Область расслоения двух жидкостей $Ж_1$ и $Ж_2$ простирается от 18,8 до 45 % (ат.) Cu в узком интервале температур, верхняя граница которого не превышает 1900 °С. Результаты термодинамического исследования сплавов данной системы, приведенные в работах [8—10], также свидетельствуют о наличии области несмешиваемости в жидком состоянии. Полученные результаты не противоречат данным по активности, указанным в работе [5], где подтверждается существование двухфазной области Ж + (Cr) в интервале концентраций 42—97 % (ат.) Cr при температуре 1550 °С. Температура эвтектической реакции Ж ⇌ ⇌ (Cu) + (Cr), равная 1076,6 °С, и концентрация Cu в эвтектике, составляющая 98,44 % (ат.), приняты на рис. 53 по данным работы [11].

Растворимость Cu в (Cr) определена в работе [4] при двух температурах, а в работе [7] — при трех температурах методом рентгеновской дифракции при анализе кристаллов Cr, селективно выделенных из сплава после изотермической выдержки. Эти данные приведены в табл. 39.

Таблица 39. Растворимость Cu в (Cr)

Температура, °С	Растворимость Cu, % (ат.)	Источник
1700	0,35±0,04	[7]
1600	0,27±0,03	[7]
1500	0,22±0,03	[7]
1300	0,16	[4]
1150	0,085	[4]

Результаты растворимости Cr в (Cu) проанализированы в работе [1] и некоторые из них [11—13] приведены в табл. 40.

Исследования были проведены методом металлографического анализа, а также рентгеновского анализа [12] и измерением электросопротивления [11]. В качестве исходных материалов были использованы Cu чистотой 99,99 [11, 12]; 99,96 [13] % (по массе) и Cr чистотой 99 [11]; 99,7 [12]; 99,8 [13] % (по массе).

Таблица 40. Растворимость Cr в (Cu)

Температура, °C	Растворимость Cr, % (ат.)	Источник	Температура, °C	Растворимость Cr, % (ат.)	Источник
1070	0,76	[12]	900	0,21 0,23	[11] [13]
1050	0,73	[11]	840	0,12 0,15	[12] [13]
1030	0,54	[12]	800	0,16	[13]
1000	0,49	[11]	700	0,1	[14]
980	0,48	[12]	600	0,09	[13]
950	0,31	[11]	400	0,024	[13]
910	0,27	[12]			

Максимальная растворимость при температуре 1076,6 °C составляет 0,89 % (ат.) Cr [11].

Согласно работе [1] растворимость Cr в (Cu) может быть описана уравнением $x = 24840 \exp(-114880/RT)$, где x — в % (ат.) Cr.

В работе [14] приведены сведения о влиянии различных скоростей охлаждения сплавов на содержание Cr в (Cu) и эвтектике.

Литература

1. Chakrabarti B.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 1. P. 59—68.
2. Hindrichs G. // Z. Anorg. All. Chem. 1908. Bd. 59. S. 420—423.
3. Siedschlag E. // Z. Anorg. All. Chem. 1923. Bd. 131. S. 173—178.
4. Кузнецов Г.М., Федоров В.Н., Роднянская А.Л. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1977. № 3. С. 84—86.
5. Timberg L., Toguri J.M. // J. Chem. Thermodyn. 1982. V. 14. P. 193—199.
6. Кузнецов Г.М., Федоров В.Н., Токарчук И.Н. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1983. № 4. С. 78—81.
7. Леонов М.П., Бочвар Н.Р., Иванченко В.Г. // Доклады АН СССР. 1986. Т. 220. № 4. С. 888—890.
8. Kaufman L. // Calphad. 1978. V. 2. P. 117—146.
9. Белоусов А.А., Нечепуренко А.С. // Кинетика обменных взаимодействий и термодинамические свойства металлургических расплавов: Сб. статей. Свердловск: 1983. С. 33—40.
10. Katsutoshi O., Seiji N., Toshio O. // Trans. Japan. Inst. Metals. 1984. V. 25. N 11. P. 810—814.
11. Doi T. // J. Inst. Met. 1957. V. 21. N 5. P. 337—340.
12. Захаров М.В., Осинцев О.Е. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1967. № 5. С. 152—155.
13. Дриц М.Е., Рохлин Л.Л., Бочвар Н.Р. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1975. № 2. С. 122—125.
14. Волошко И.А., Розенберг В.М. // Изв. АН СССР. Металлы. 1987. № 1. С. 196—198.

Н.Р. Бочвар, К.Б. Поварова

Cr—Dy. ХРОМ—ДИСПРОЗИЙ

Диаграмма состояния Cr—Dy построена на основании данных работ [1, 2] и приведена на рис. 54. В работе [1] использованы Cr чистотой 99,98 % (по массе) и Dy чистотой 99,3 % (по массе). Исследование выполнено методами дифференциального термического, металлографического и рентгеноструктурного анализов. Промежуточных фаз в системе не обнаружено. Система характеризуется наличием области несмешиваемости в жидком состоянии. Монотектическая реакция имеет место при температуре 1795 °C и содержании 0,95 % (ат.) Dy [1]. Эвтектика между твердыми растворами (Cr) и (Dy) образуется при температуре 1190 °C и содержании 76,4 % (ат.) Dy [2]. В работе [1] температура эвтектики определена равной 1170 °C.

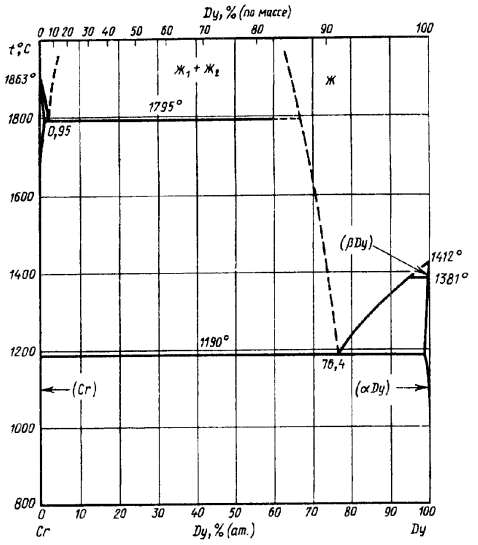


Рис. 54. Cr—Dy

Максимальная растворимость Dy в (Cr), полученная экстраполяцией [1], составляет 0,6 % (ат.). При температурах 1700 и 1600 °C в (Cr) растворяется 0,2 и 0,12 % (ат.) Dy [1], а при 1260 °C — 0,065 % (ат.) Dy [2]. В (Dy) растворяется менее 0,62 % (ат.) Cr [2]. Термо-

динамический расчет диаграммы, проведенный в работе [3], подтвердил характер взаимодействия элементов в системе Cr—Dy. Однако температура эвтектической реакции на 100—150 °С выше экспериментально установленной.

Литература

1. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Иванченко В.И. // Металлофизика. 1975. Вып. 59. С. 77—83.
2. Copeland M., Kato H. // Physics and Problems of Reactor Control Rods. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1964. P. 295—317.
3. Свечников В.Н., Иванченко В.Г., Кобзенко Г.Ф. // Диаграммы состояния металлических систем. Термодинамические расчеты и экспериментальные методы. М.: Наука, 1981. С. 85—90.

К.Б. Поварова, Н.Р. Бочвар

Cr—Er. ХРОМ—ЭРБИЙ

Диаграмма состояния Cr—Er построена по данным работ [1, 2] и приведена на рис. 55. Исследование выполнено методами дифференциального термического, металлографического и рентгеноструктурного анализов. В работе [1] использованы Cr чистотой 99,98 % (по

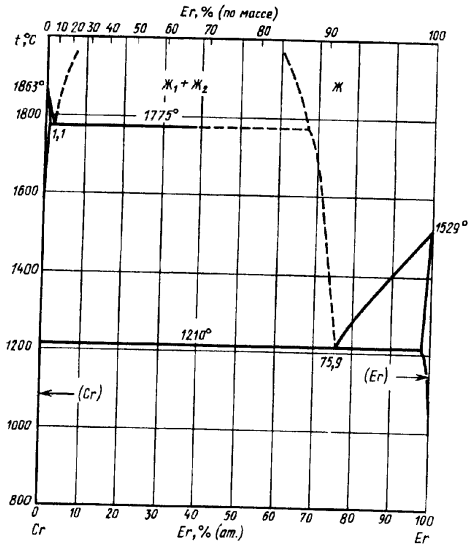


Рис. 55. Cr—Er

массе) и Er чистотой 99,0 % (по массе). Система характеризуется наличием области несмешиваемости в жидком состоянии. Промежуточные фазы не образуются. Монотектическая реакция протекает при температуре 1775 °С и содержании 1,1 % (ат.) Er [1]. Эвтектика между твердыми растворами (Cr) и (Er) образуется при температуре 1210 °С и содержании 75,9 % (ат.) Er [2]. В работе [1] температура эвтектики определена равной 1220 °С.

Растворимость Er в (Cr) при монотектической температуре, полученная экстраполяцией, составляет 0,65 % (ат.), при температурах 1700 и 1600 °С равна 0,18 и 0,08 % (ат.) соответственно [1]. Согласно данным работы [2] при температуре 1260 °С в (Cr) растворяется менее 0,1 % (ат.) Er, а растворимость Cr в (Er) составляет менее 0,1 % (ат.). Термодинамический расчет диаграммы, проведенный в работе [3], подтвердил характер взаимодействия элементов в системе Cr—Er. Однако температуры нонвариантных реакций и концентрации критических точек значительно отличаются от экспериментально установленных.

Литература

1. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Иванченко В.Г. // Металлофизика. 1975. Вып. 59. С. 77—83.
2. Copeland M., Kato H. // Physics and Material Problems of Reactor Control Rods. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1964. P. 295—317.
3. Иванченко В.Г., Кобзенко Г.Ф., Свечников В.Н. // Металлофизика. 1979. N 75. С. 98—102.

К.Б. Поварова, Н.Р. Бочвар

Cr—Eu. ХРОМ—ЕВРОПИЙ

Диаграмма состояния Cr—Eu экспериментально не построена. Однако в работе [1] на основании термодинамического расчета показано, что в системе Cr—Eu стабильные соединения не образуются и система Cr—Eu подобна системе Nb—Eu. На основании указанных данных в работе [2] предложена гипотетическая диаграмма Cr—Eu (рис. 56) и сообщается об отсутствии взаимной растворимости компонентов в жидком и твердом состояниях.

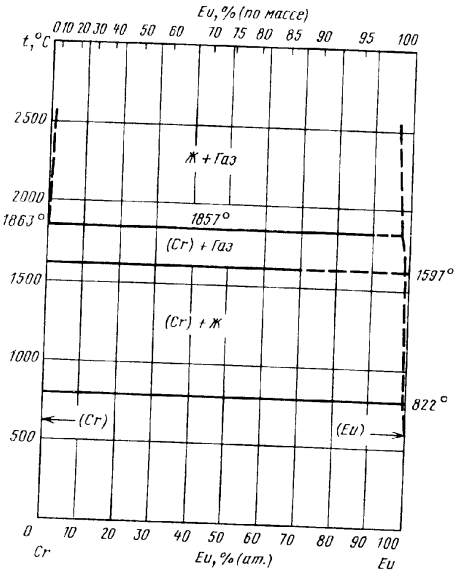


Рис. 56. Cr—Eu

Литература

1. Miedema A.R. // J. Less-Common Met. 1976. V. 46. N 1. P. 167—173.
2. Moffatt W.G. Handbook of Binary Phase Diagrams. New York: Business Growth Servies. General Electric Co. Schenectady, 1976. 1977. V. 1., 2. 658 p.

Н.Р. Бочвар

Cr—Fe. ХРОМ—ЖЕЛЕЗО

Результаты исследования диаграммы состояния Cr—Fe обобщены в справочниках [Х, Э, Ш]. Представленная на рис. 57 диаграмма состояния Cr—Fe построена по данным работы [1]. Cr и Fe образуют непрерывные ряды твердых растворов в жидком и твердом состояниях. На линиях ликвидуса и солидуса имеется минимум при температуре 1513 °C и содержании около 21 % (ат.) Cr [2]. В твердом состоянии в системе существуют следующие фазы: промежуточная

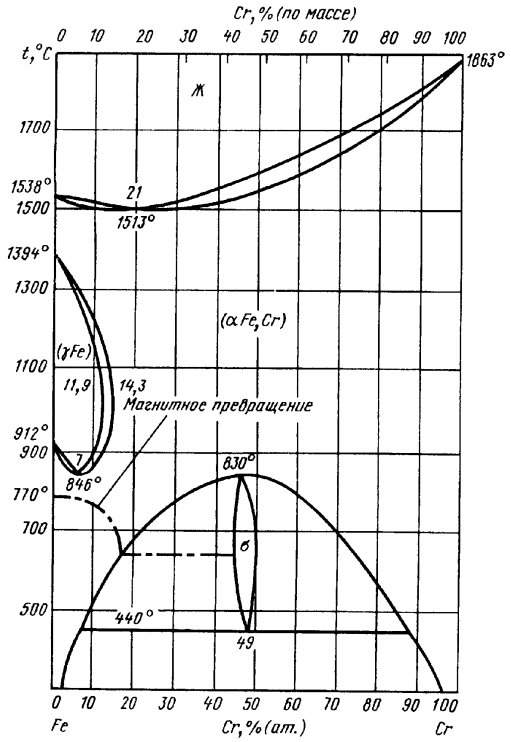


Рис. 57. Cr—Fe

фаза σ (FeCr), непрерывная область твердых растворов между αFe и Cr — (αFe, Cr) и ограниченная область твердого раствора на основе γFe. Максимальная растворимость Cr в (γFe) составляет 11,9 % (ат.). Граница двухфазной области между (γFe) и (αFe, Cr) имеет минимум при содержании 7 % (ат.) Cr и температуре 830 °C [3]. По данным различных литературных источников, приведенным в работе [1], точка минимума может располагаться при 7—8 % (ат.) Cr и 820—850 °C. Фаза σ образуется из (αFe, Cr) при содержании

48—49 % (ат.) Cr и температуре ниже 815—830 °C и распадается при температуре 440—520 °C по эвтектоидной реакции на два твердых раствора, богатых Fe и Cr. На рис. 57 температура эвтектоидной реакции и концентрация Cr в эвтектоиде приведены по данным работы [1]. Интервал гомогенности фазы σ, по данным различных исследователей, колеблется в пределах 42—51 % (ат.) Cr [1, 4]. Фаза σ имеет структуру типа βU (символ Пирсона *tP*30, пр.гр. $P4_2/mnm$). Параметры решетки имеют следующие значения: a = 0,8794—0,881 нм, c = 0,4552—0,458 нм [4]. Диаграмма состояния Cr—Fe часто используется при различных термодинамических расчетах, в качестве примера можно сослаться на работы [5, 6].

Литература

1. **Кубашевски О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. **Schurmann E., Brauckmann J.** // Arch. Eisenhüttenwes. 1977. Bd. 48. N 1. S. 3—7.
3. **Poyet P., Guiraldeng P., Hochmann J.** // Mem. Sci. Rev. Met. 1972. V. 69. N 11 P. 775—783.
4. **Yukawa N., Hida M., Imura T.** et al. Metall. Trans. 1972. V. 3. N 4. P. 887—895.
5. **Lin J.C., Chuang Y.Y., Hsieh K.C., Chang Y.A.** // Calphad. 1987. V. 11. N 1. P. 57—72.
6. **Andersson J.O., Sudman B.** // Calphad. 1987. V. 11. N 1. P. 83—92.

К.Б. Поварова

Cr—Ga. ХРОМ—ГАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Cr—Ga (рис. 58) построена по данным работ [1, 2]. В системе образуются четыре соединения: Cr_3Ga, CrGa, Cr_5Ga_6, $CrGa_4$. Все указанные соединения образуются по перитектическим реакциям. Содержание Ga в богатом Cr соединении по данным работы [1] составляет 23 % (ат.), что не отвечает стехиометрическому составу Cr_3Ga, поэтому действительная формула соединения будет отличаться от приведенной. Соединение Cr_3Ga претерпевает полиморфное превращение при температуре 1100 °C: $\beta Cr_3Ga \rightleftarrows \alpha Cr_3Ga$ [1]. Нонвариантные реакции приведены в табл. 41.

Таблица 41. **Нонвариантные реакции в системе Cr—Ga**

Реакция	Содержание Ga в фазах, % (ат.)	Температура, °C	Источник
Ж + (Cr) ⇄ βCr_3Ga	~33; 16; ~23	~1620	[1]
Ж + αCr_3Ga ⇄ CrGa	83; ~23; 50	880 860	[1] [2]
Ж + CrGa ⇄ Cr_5Ga_6	92,5; 50; 56,6	775 750	[1] [2]

Реакция	Содержание Ga в фазах, % (ат.)	Температура, °C	Источник
Ж + Cr_5Ga_6 ⇄ $CrGa_4$	97,5; 56,6, ~77	700 710	[1] [2]
Ж ⇄ $CrGa_4$ + (Ga)	~100; ~77; ~100	~29,5	[1]
CrGa ⇄ αCr_3Ga + Cr_5Ga_6	50; 23; ~56,6 — — —	760 ~680	[1] [2]

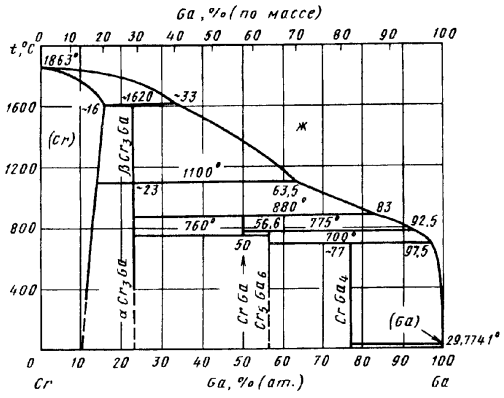


Рис. 58. Cr—Ga

Кристаллохимические характеристики соединений в системе Cr—Ga приведены в табл. 42.

Таблица 42. **Кристаллическая структура соединений системы Cr—Ga**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметр решетки a, нм	Угол α°	Источник
Cr_3Ga	Cr_3Si	*cP*8, $Pm\bar{3}m$	0,464 0,4645 (4)	— —	[2] [3]
CrGa	Cr_5Al_8	*hR*26, *R*3*m*	0,901	89,2	[2]
$CrGa_4$	$PtHg_4$	*cI*10, $I\bar{4}32$	0,564	—	[2]

Литература

1. Bornand J.D., Feschotte P. // Z. Metallkunde. 1972. Bd. 29. N 1. S. 81—91.
2. Maissner H.G., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 8. S. 523—530.
3. Wood E.A., Compton W.B., Mattias B.T. // Acta Crystallogr. 1958. V. 11. N 9. P. 604—606.

К.Б. Поварова

Cr—Gd. ХРОМ—ГАДОЛИНИЙ

Диаграмма состояния Cr—Gd приведена на рис. 59 по данным работ [1, 2]. Исследование проведено методами дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. В качестве исходных материалов в работе [1] использованы Cr и Gd чистотой 99,98 и 99,6 % (по массе), а в работе [2] — Cr и Gd чистотой 99,7 и 99,5 % (по массе) соответственно. Система Cr—Gd характеризуется наличием области несмешиваемости в жидком состоянии. В сплавах, содержащих до ~64 % (ат.) Gd, протекает монотектическая реакция при температуре 1830 °С [2]. Согласно работе [1]

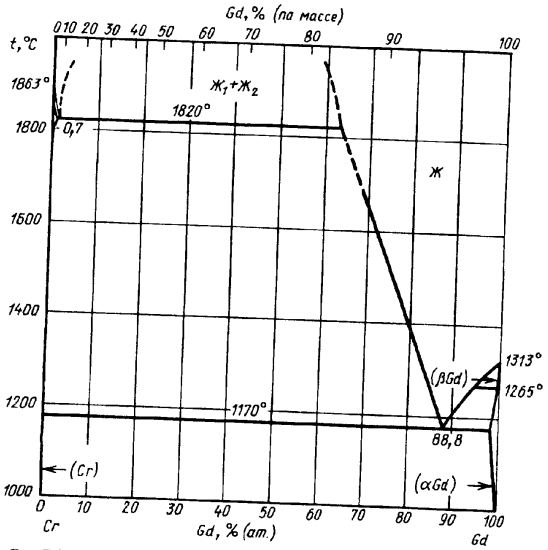


Рис. 59. Cr—Gd

температура реакции равна 1820 °С, а содержание Gd в монотектике составляет 0,7 % (ат.). Эвтектика между твердыми растворами (Cr) и (αGd) кристаллизуется при температуре 1170 °С и содержании 88,8 % (ат.) Gd [2], температура эвтектической реакции согласно работе [1] составляет 1150 °С. Максимальная растворимость Gd в (Cr), полученная экстраполяцией, равна 0,42 % (ат.). При температурах 1700 и 1600 °С в (Cr) растворяется 0,16 и 0,08 % (ат.) Gd [1], а при 1160 °С — менее 0,03 % (ат.) [2]. В работе [3[проведен термодинамический расчет диаграммы состояния Cr—Gd и подтвержден характер взаимодействия компонентов. Однако температуры нонвариантных равновесий и концентрации критических точек значительно отличаются от экспериментальных данных.

Литература

1. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Иванченко В.Г. // Металлофизика. 1975. Вып. 59. С. 77—83.
2. Copeland M.I., Armontrout C.E., Kato H. // Rept. Investing. Bur. Mines. U.S. Dept Interior. 1964. N 6503. 9 p.
3. Иванченко В.Г., Кобзенко Г.Ф., Свечников В.Н. // Металлофизика. 1979. Вып. 75. С. 98—102.

К.Б. Поварова, Н.Р. Бочвар

Cr—Ge. ХРОМ—ГЕРМАНИЙ

Диаграмма состояния Cr—Ge обобщена в работе [1] на основании различных исследований и построена на рис. 60, в основном по результатам работы [2]. В системе установлено пять промежуточных фаз: Cr_3Ge, Cr_5Ge_3, $Cr_{11}Ge_8$, CrGe, $Cr_{11}Ge_{19}$, причем все фазы образуются по перитектическим реакциям. Данные работ [3, 4] о конгруэнтном плавлении Cr_3Ge и Cr_5Ge_3 не подтвердились. Также не подтвердились результаты работы [5] о протекании в системе монотектической реакции при температуре 1564 °С. Соединение Cr_5Ge_3 претерпевает полиморфное превращение при 1002 °С: $\beta Cr_5Ge_3 \rightleftharpoons \alpha Cr_5Ge_3$. Соединения Cr_3Ge и Cr_5Ge_3 имеют области гомогенности, протяженность которых приведена в табл. 43.

Таблица 43. Границы существования соединений Cr_3Ge и Cr_5Ge_3

Соединение	Область гомогенности, % (ат.) Ge	Температура, °С	Источник
Cr_3Ge	20,5—25,1	—	[2]
	21,82—26,36	1250	[3]
	21,78—24,7	700	[4]
	37,41—38,2	—	[2]
Cr_5Ge_3	35,45—37,27	—	[3]

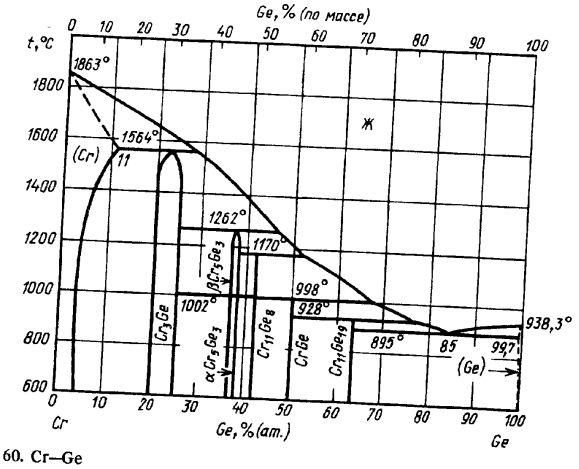


Рис. 60. Cr—Ge

Нонвариантные реакции, имеющие место в системе Cr—Ge, приведены в табл. 44.

Растворимость Ge в (Cr) при перитектической температуре составляет 11 % (ат.) [2]. Это значение можно считать средним между значениями, приведенными в работах [4, 5] и составляющими 8—9 и 13 % (ат.) Ge соответственно, а значение ~5 % (ат.) Ge, указанное в работе [3], занижено. При температурах 1525, 1420, 1300 и 1100 °C растворимость Ge в (Cr) составляет 11, 9, 7 и 5 % (ат.) соответственно [5]. Данные по растворимости Ge в (Cr) при более низких температурах хорошо согласуются между собой, растворимость составляет менее 4 % (ат.) при 700—750 °C. Растворимость Cr в (Ge) составляет <0,3 % (ат.) при 895 °C [2].

Кристаллохимические характеристики соединений приведены в табл. 45.

Таблица 44. Нонвариантные реакции в системе Cr—Ge

Реакция	Содержание Ge в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж + (Cr) = Cr_3Ge	29;	11;	25	1564	[2]
	—	—	—	1410	[5]
Ж + Cr_3Ge = βCr_5Ge_3	47;	26,36;	37,5	1262	[2]

Реакция	Содержание Ge в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
	—	—	—	1250	[3]
	—	—	—	1245	[6]
Ж + βCr_5Ge_3 = $Cr_{11}Ge_8$	53;	38,2;	42,1	1170	[2]
	—	—	—	1160	[3]
Ж + $Cr_{11}Ge_8$ = CrGe	68;	42,1;	50	998	[2, 7]
	—	—	—	1025	[3]
	—	—	—	995	[6]
Ж + CrGe = $Cr_{11}Ge_{19}$	78;	50;	63,34	928	[2]
	—	—	—	955	[3]
	—	—	—	925	[6]
Ж = $Cr_{11}Ge_{19}$ + (Ge)	85;	63,34;	99,7	895	[1]
	77	—	—	865	[4]

Таблица 45. Кристаллическая структура соединений системы Cr—Ge

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Cr_3Ge	Cr_3Si	*cP*8, $Pm\bar{3}n$	0,4631	—	—	[8]
αCr_5Ge_3	W_5Si_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	0,9410 (7)	—	0,4783 (5)	[8]
$Cr_{11}Ge_8$*	—	—, *Pnam*	1,3171	1,5775	0,4939	[9]
CrGe	FeSi	*cP*8, $P2_13$	—	—	—	[8]
$Cr_{11}Ge_{19}$	$Mn_{11}Si_{19}$	*tP*120, $P\bar{4}n2$	0,579 (1)	—	5,187 (30)	[8]

*Ромбическая сингония.

Литература

1. Gokhale A.B., Abbaschian G.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 5. P. 477—485.
2. Godat D., Feschotte P. // J. Less-Common Met. 1980. V. 72. N 1. P. 7—22.
3. Загряжский В.Л., Штольц А.К., Гельд Н.В., Кузьменко Н.В. // Порошковая металлургия, 1966. № 8. С. 55—60.
4. Rawal B., Gupta K.P. // J. Less-Common Met. 1972. V. 27. P. 65—72.
5. Кобзенко Г.Ф. // Металлофизика. 1968. Вып. 22. С. 73—84.

6. Калишевич Г.И., Загряжский В.Л., Щипанова А.В. и др. // Журнал физической химии. 1969. Т. 43. № 1. С. 246—248.
7. Kawasumu I., Konishi S., Kubota M., Sakata M. // Japan. Appl. Phys. 1978 V. 17. N 12. P. 2173—2174.
8. Kolenda M., Stoch J., Szytula A. // J. Magntsm. Mater. 1980. V. 20. P. 99—106.
9. Ysrailoff P., Vollenkle H., Wittmann A. // Monatsh. Chem 1974. Bd. 105. N 6 S. 1387—1401.

К.Б. Поварова

Cr—H. ХРОМ—ВОДОРОД

Растворимость H в Cr в зависимости от давления и температуры может быть описана уравнениями:

$\lg x = 0{,}5\times\lg p - 3{,}59 - 1330/T$ при 500—700 °C [1],

$\lg x = 0{,}5\times\lg p - 1{,}99 - 3000/T$ при 730—1130 °C [1],

$\lg x = 0{,}5\times\lg p - 2{,}26 - 2730/T$ при 700—1350 °C [2],

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление, МПа; T — температура, K.

В жидком Cr при температуре 1903 °C и давлении 0,1 МПа согласно данным работы [1] растворяется около 0,33 % (ат.) H. Высокотемпературные исследования [2] показали, что H понижает температуру плавления Cr, при этом наблюдается газоэвтектическое равновесие. Минимальная растворимость H в Cr имеет место при ~500 °C, ниже этой температуры процесс поглощения газа идет экзотермически.

Литература

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
2. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П., Долженков В.И. // Доповіді АН УРСР. 1981. С. 88—90.

В.И. Шаповалов

Cr—Hf. ХРОМ—ГАФНИЙ

Диаграмма состояния Cr—Hf приведена на рис. 61 по данным работы [1], в которой проведен полный обзор этой системы. Ликвидус и солидус системы построены в основном по данным работ [2—4]. В системе обнаружена одна промежуточная фаза Cr_2Hf, которая плавится конгруэнтно при температуре, находящейся в пределах 1813—1873 °C по данным работ [2—6]. На рис. 61 значение температуры образования соединения Cr_2Hf принято согласно работе [1].

По данным работ [1, 3, 4] соединение Cr_2Hf имеет две модификации: высокотемпературную (ВТ) м низкотемпературную (НТ), температура полиморфного превращения составляет 1335 °C [1]. По данным работ [5, 6] соединение Cr_2Hf имеет три модификации:

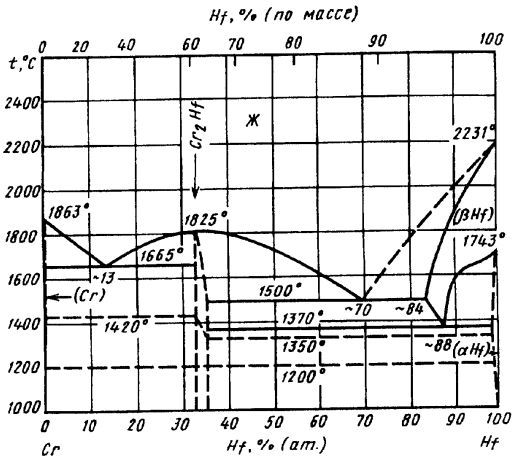


Рис. 61. Cr—Hf

помимо вышеуказанных ВТ и НТ еще и среднетемпературную (СТ). Температура превращения Cr_2Hf (ВТ) ⇌ Cr_2Hf (СТ) составляет 1350 °C для сплавов, богатых Hf, и 1420 °C для сплавов, богатых Cr [5]. Согласно работе [6] эти температуры соответственно равны 1490 и 1540 °C. Температура превращения Cr_2Hf (СТ) ⇌ Cr_2Hf (НТ) соответствует 1200 °C [5] или 1300 °C [6].

Таблица 46. Нонвариантные реакции в системе Cr—Hf

Реакция	Содержание Hf в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (Cr) + Cr_2Hf	~13;	~0;	33,3	1665 ∓ 30	[1]
	~12;	~0;	32	1642 ∓ 10	[2]
	~14;	~0;	33,5	1662 ∓ 15	[3]
	~13;	<2;	~33;	1693 ∓ 15	[4]
Ж ⇌ Cr_2Hf +(βHf)	~70;	~35;	~84	1500 ∓ 20	[1]
	~73,4;	~34;	—	1392 ∓ 10	[2]

Реакция	Содержание Hf в фазах, % (ат.)			Температура, °С	Источник
(βHf) ⇌ Cr_2Hf + (αHf)	~69;	~33,5;	~84	1492 ∓ 5	[3]
	~59;	~36;	~87	1512 ∓ 8	[4]
	~88;	~35;	>98	1370 ∓ 20	[1]
	91,5;	~34;	>98	1302 ∓ 10	[2]
	~88;	33,5	>98,5	1392	[3]
	~88,5;	~35,5;	>98	1357 ∓ 15	[4]

Таблица 47. **Кристаллическая структура соединений системы Cr—Hf**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Cr_2Hf (ВТ)	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,507 (2)	0,823 (2)	[1]
Cr_2Hf (СТ)	$MgNi_2$	*hP*24, $P6_3/mmc$	0,5047	1,632	[5]
Cr_2Hf (НТ)	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,715 (2)	—	[1]

На рис. 61 температуры превращений приведены по данным работы [5]. В системе кристаллизуются две эвтектики и имеет место одно эвтектоидное превращение (табл. 46).

Растворимость Hf в (Cr) менее 0,3 % (ат.) [3]; согласно работе [2] в интервале температур 1000—1500 °С она меняется от 0,05 до 0,1 % (ат.) Hf. Кристаллическая структура соединения Cr_2Hf приведена в табл. 47.

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 6. P. 570—573.
2. Свечников И.Р., Шурин А.К., Дмитриева Г.П. // Фазовые превращения в металлах и сплавах: Сб. статей. Киев: Наукова думка, 1965. С. 159—162.
3. Carlson O.N., Alexander D.G. // J. Less-Common Met. 1968. V. 15. P. 361—370.
4. Rudy E., Windisch S.F. // J. Less-Common Met. 1968. V. 15. P. 13—27.
5. Минаева С.А., Будберг П.Б. // Фазовые равновесия в металлах и сплавах: Сб. статей. М.: Наука, 1981. С. 179—185.
6. Кочержинский Ю.А., Маркив В.Я., Петьков В.Б. // Изв. Ан СССР. Металлы. 1973. № 1. С. 189—195.

К.Б. Поварова

Cr—Hg. ХРОМ—РТУТЬ

Диаграмма состояния Cr—Hg не построена. В работе [1] на основании имеющихся данных по растворимости Cr в жидкой Hg предложена рассчитанная диаграмма, которая характеризуется практически полной несмешиваемостью Cr и Hg в жидком и твердом состояниях (рис. 62). Согласно данным работы [2] растворимость Cr в Hg при температурах 500 и 750 °С может быть описана уравнением

$$\lg x = 8{,}70 - 930/T,$$

где x — концентрация Cr, % (ат.); T — температура, К.

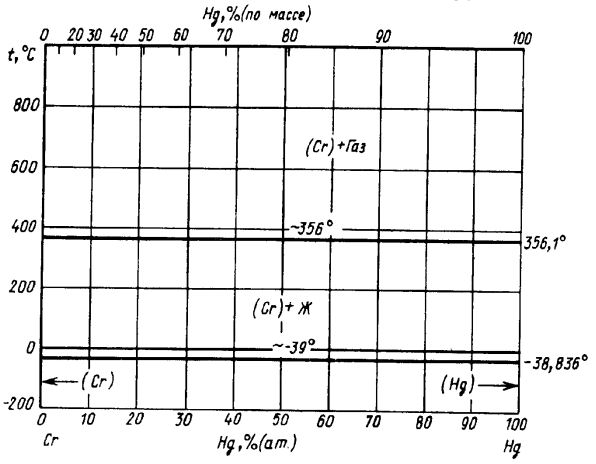


Рис. 62. Cr—Hg (p = 0,1 МПа)

Путем экстраполяции получен предел растворимости Cr в Hg при температуре 25 °С, равный 10^{-24} % (ат.). Экспериментальные значения растворимости Cr в Hg при различных температурах, указанные в справочниках [Х, Ш], приведены ниже.

Температура, °С	18	30	500	550	600
Растворимость Cr, % (ат.)	$3{,}1\times10^{-11}$	4×10^{-7}	$6{,}8\times10^{-5}$	8×10^{-5}	$6{,}5\times10^{-4}$

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 10. N 2. P. 157—159.

Н.Р. Бочвар

Cr—Ho. ХРОМ—ГОЛЬМИЙ

Диаграмма состояния Cr—Ho построена по данным работ [1, 2] (рис. 63). Исследование проведено методами дифференциального термического, металлографического и рентгеноструктурного анализов с использованием Cr и Ho чистотой 99,98 и 99,8 % (по массе) соответственно. Система характеризуется наличием области несмешиваемости в жидком состоянии протяженностью от 1 до ~45 % (ат.) Ho. Монотектическая реакция имеет место при 1780 °C [2]. Промежуточные фазы не образуются. Эвтектика между твердыми растворами (Cr) и (Ho) образуется при температуре 1190 °C и содержании ~82—83 % (ат.) Ho. Приведенная в работе [1] эвтектоидная реакция при 1090 °C связывается с наличием полиморфизма Ho. Однако Ho не имеет полиморфного превращения в твердом состоянии [3, 4]. Как указывается в работе [4], полиморфное превращение Ho, так же как и Er, Tm и Lu, реализуется только в жидком состоянии. Поэтому на рис. 63 приведен возможный вариант строения системы в сплавах, богатых Ho, связанный с превращением при температуре 1090 °C.

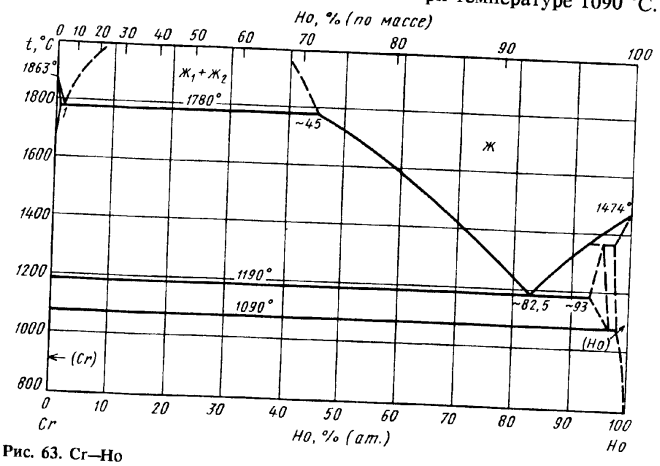


Рис. 63. Cr—Ho

Растворимость Ho в (Cr) при температурах 1700, 1600, 1400 и 900 °C составляет 0,21; 0,1; 0,065 и <0,065 % (ат.) соответственно [2]. Согласно работе [3] в (Cr) при температуре 1260 °C растворяется <0,07 % (ат.) Ho. Максимальная растворимость Ho в (Cr), полученная экстраполяцией, составляет 0,62 % (ат.) [1].

В работе [5] проведен термодинамический расчет диаграммы состояния Cr—Ho и подтвержден характер взаимодействия компонентов, однако температуры нонвариантных реакций и концентрации критических точек отличаются от экспериментальных.

Литература

1. Свечников В.Н., Кобзенко, Г.Ф., Иванченко В.Г. // Доповіді АН УРСР. 1972. Сер. А. № 4. С. 376—378.
2. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Иванченко В.Г. // Металлофизика. 1975. Вып. 59. С. 77—83.
3. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North-Holland Phisics Publishing. 1986. V. 8. P. 1—161.
4. Григорович В.К., Григорович К.В. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докладов на VII Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ. 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250—252.
5. Иванченко В.Г., Кобзенко Г.Ф., Свечников В.Н. // Металлофизика. 1979. Вып. 75. С. 98—102.

К.Е. Поварова, Н.Р. Бочвар

Cr—In. ХРОМ—ИНДИЙ

Диаграмма состояния Cr—In не построена. В работе [1] указано, что в сплавах с 50 и 75 % (ат.) In при 1500 и 1620 °C металлографическим и рентгеновским анализами было обнаружено отсутствие сплавления. На основании этого сделано заключение о наличии в системе области несмешиваемости, что было подтверждено термодинамическим расчетом в работе [2]. Согласно данным работы [3] в системе должно существовать четыре соединения: $CrIn_2$, $CrIn_3$, Cr_2In и Cr_3In. Первые два идентифицированы в работах [4, 5]. Соединение $CrIn_2$ имеет тетрагональную структуру с параметрами решетки $a = 0{,}468$ нм, $c = 0{,}444$ нм [4]. Соединение $CrIn_3$ имеет структуру типа Cu (символ Пирсона $cF4$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$), параметр решетки $a = 0{,}469$ нм [5].

Литература

1. Dasarathy C. Naturwissenschaft. 1968. Bd. 55. N 4. P. 179.
2. Dasarathy C. // Trans. AIME. 1969. V. 245. N 9. P. 2015—2019.
3. Савицкий Е.М., Грибуля В.Б. // Доклады АН СССР. 1970. Т. 190. С. 1147.
4. Raman A., Schubert K. // Metallkunde. 1965. Bd. 51. N 1. S. 44—52.
5. Schubert K., Raman A., Rossteutscher W. // Naturwissenschaft. 1964. Bd. 51. S. 506—507.

К.Б. Поварова

Cr—Ir. ХРОМ—ИРИДИЙ

Диаграмма состояния Cr—Ir исследована в работах [1—3], результаты которых согласуются между собой. На рис. 64 приведена диаграмма состояния по данным работы [4], в которой обобщены сведения по этой системе. В системе образуются две промежуточные фазы ε и β и имеются широкие области двух твердых растворов (Ir) и (Cr). Фазы ε и β образуются по перитектическим реакциям [1]:

Ж + (Ir) ⇄ ε при 2200 ∓ 50 °C и ~30 % (ат.) Cr,

Ж + ε ⇄ β при 1750 ∓ 10 °C и 74—75 % (ат.) Cr.

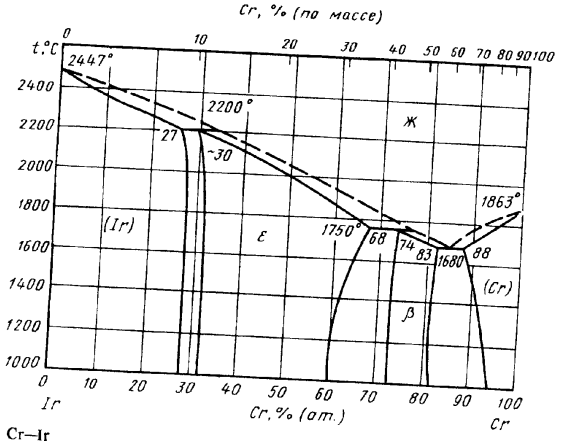


Рис. 64. Cr—Ir

Фаза ε имеет область гомогенности, которая существует в пределах концентраций ~32—68 % (ат.) Cr при 1750 °C и ~32—60 % (ат.) Cr при 1100 °C [1]. Согласно работе [2] интервал гомогенности фазы ε составляет 31,5—58 % (ат.) Cr. Фаза β также имеет область гомогенности протяженностью ~72—83 % (ат.) Cr [1]. В работе [2] указаны границы области фазы β 72,5—78,5 % (ат.) Cr. В системе кристаллизуется эвтектика между фазой β и (Cr) при температуре 1680 ∓ 10 °C и содержании ~85 % (ат.) Cr. Максимальная растворимость Cr в (Ir) достигает 27 % (ат.) и мало меняется с изменением температуры [1]. Растворимость Ir в (Cr) при температурах 1680 и 1100 °C составляет 12—13 и ~6 % (ат.) соответственно [1], а при температуре 900 °C — 2,5 % (ат.) по данным работы [2].

Фаза ε имеет гексагональную плотноупакованную структуру с параметрами решетки a = 0,2691—0,2661 нм; c = 0,428 (6) — 0,427 (2) нм для сплавов, содержащих 30—63 % (ат.) Cr [1]. Фаза β имеет структуру типа Cr_2Si (символ Пирсона $cP8$, пр. гр. $Pm\bar{3}n$); параметр решетки a для сплавов в интервале концентраций 73—82 % (ат.) Cr, закаленных от 1400 °C, составляет 0,4689—0,4859 нм соответственно [1]. В сплавах с содержанием Cr более 16 % (ат.), отожженных при 600—700 °C в течение нескольких дней, и в сплавах с 23—28 % (ат.) Cr, быстро охлажденных после дуговой вакуумной плавки, установлено образование упорядоченной фазы γ′ со структурой типа Cu_3Au (символ Пирсона $cP4$, пр. гр. $Pm\bar{3}m$).

Литература

1. Waterstrat R.M., Manuszewski R.C. // J. Less-Common Met. 1973. V. 32. P. 79—89.
2. Raub E., Mahler W. // Z. Metallkunde. 1955. Bd. 46. S. 210—215.
3. Khapton A.G. // J. Inst. Met. 1958. V. 87. P. 28—32.
4. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 1. P. 5—8.

К.Б. Поварова

Cr—K. ХРОМ—КАЛИЙ

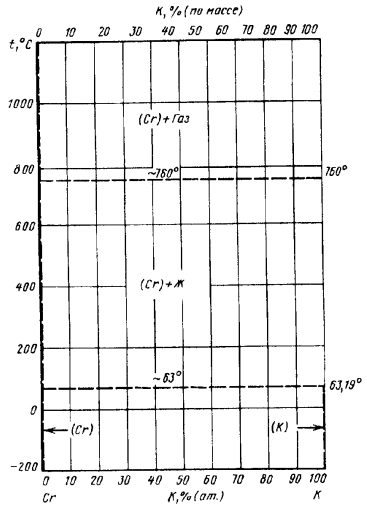


Рис. 65. Cr—K

На основании данных о строении и свойствах исходных компонентов построена гипотетическая диаграмма состояния [1], предполагающая практически полное отсутствие взаимной растворимости компонентов в жидком и твердом состоянии (рис. 65). На основании данных о растворимости Cr в K, который является аналогом Li и Na, высказано предположение, что в жидком K при температуре 800 °C растворяется 10^{-3} % (ат.) Cr.

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 4. P. 398.

Л.Л. Зусман

Cr—La. ХРОМ—ЛАНТАН

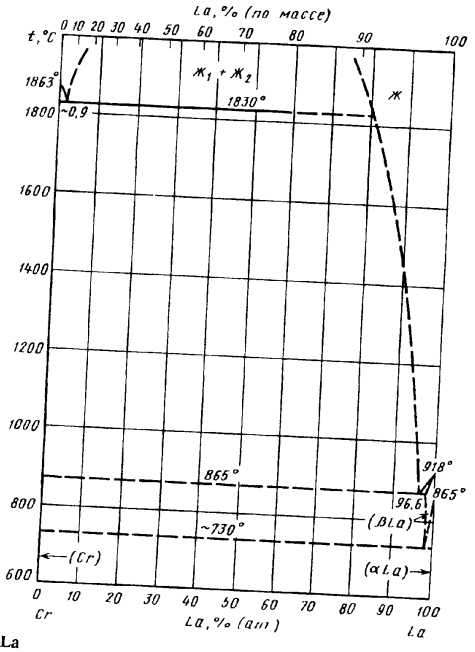


Рис. 66. Cr—La

Диаграмма состояния Cr—La (рис. 66) простроена по данным работ [1, 2]. Исследование проведено методами дифференциального термического, металлографического, рентгеноструктурного анализов, а также применен термодинамический расчет с использованием моделей субрегулярных растворов. Материалами для исследования служили Cr и La чистотой 99,5 и 99 % (по массе) соответственно. Система характеризуется наличием широкой области несмешиваемости в жидком состоянии. Монотектическая реакция протекает при температуре 1830 °C и содержании ~0,9 % (ат.) La [1]. В работе [3] температура монотектики определена равной 1710 °C при содержании 4,0 % (ат.) La. Эвтектическая реакция Ж ⇄ (Cr) + (βLa) протекает при температуре 865 °C и содержании 96,6 % (ат.) La [2]. При этом температура реакции определена экспериментально, а состав эвтектики приведен согласно расчету. В работе [4] температура эвтектики определена равной также 865 °C, а в работе [3] — ~900 °C. В системе имеет место эвтектоидное равновесие при ~730 °C [4], в работе [3] эта температура определена более низкой (705 °C).

Растворимость La в (Cr) при различных температурах приведена ниже [1].

Температура, °C	1680	1600	1400	1200
Растворимость La, % (ат.)	0,2	0,13	0,08	0,03

Экстраполяцией полученных значений до пересечения с монотектической горизонталью определена максимальная растворимость La в (Cr), равная 0,65 % (ат.).

Литература

1. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Киреев М.В., Иванченко В.Г. // Доповіді АН УРСР. 1973. Сер. А. № 2. С. 167—171.
2. Свечников В.Н., Иванченко В.Г., Кобзенко Г.Ф. // Диаграммы состояния металлических систем. Термодинамические расчеты и экспериментальные методы: Сб. статей. М.: Наука, 1981. С. 85—90.
3. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Холопов А.В. // Журнал неорганической химии. 1960. Т. 5. № 3. С. 754—755.
4. Гшнейднер К. Сплавы редкоземельных металлов: Пер. с англ. / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Мир, 1965. 427 с.

К.Б. Поварова, Н.Р. Бочвар

Cr—Li. ХРОМ—ЛИТИЙ

Диаграмма состояния Cr—Li не построена [1]. Имеются сведения, что Cr и Li практически не смешиваются ни в жидком, ни в твердом состояниях, однако некоторые данные по растворимости Cr в жидком Li приведены в справочниках [Х, Э, Ш]. При этом имеется большое расхождение в полученных значениях растворимости:

Температура, °С	1200	1000	900		800		700
Растворимость Cr, % (ат.)	0,55	0,16	0,06	0,0012	0,02	0,0069	0,00034
Источник	[2]	[2]	[2]	[3]	[2]	[3]	[3]

Различие в растворимости Cr в жидком Li может быть связано с разной степенью чистоты исследовавшихся металлов. По данным работы [2] Li содержал более 0,1 % (ат.) O, а по данным работы [3] — ~10^{-3} % (ат.) N.

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 4. P. 399—400.
2. Бескоровайный Н.М., Яковлев Е.И. // Металлургия и металловедение чистых металлов: Сб. статей. М.: Наука, 1960. Вып. 2. С. 189—206.
3. Leavenworth H.W., Cleary R.E. // Acta Metall. 1961. V. 9. P. 519—520.

К.Б. Поварова

Cr—Lu. ХРОМ—ЛЮТЕЦИЙ

Экспериментальная диаграмма Cr—Lu построена в работе [1]. Cr образует с Lu эвтектику при температуре 1250 °С и содержании ~69—70 % (ат.) Lu (рис. 67); расслоение в жидком состоянии и промежуточные фазы отсутствуют [1]. Проведенный в работе [2]

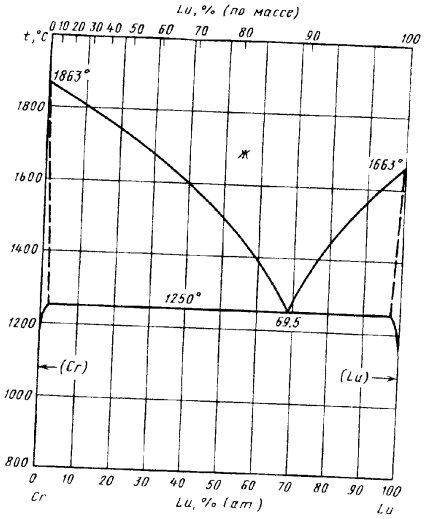


Рис. 67. Cr—Lu

термодинамический расчет диаграммы с использованием моделей субрегулярных растворов показал хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных. Растворимость Cr в Lu при эвтектической температуре меньше 0,12 % (ат.) и уменьшается с понижением температуры.

Литература

1. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Иванченко В.Г. // Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1974. С. 194—198.
2. Свечников В.Н., Иванченко В.Г., Кобзенко Г.Ф. // Диаграммы состояния металлических систем. Термодинамические расчеты и экспериментальные методы: Сб. статей. М.: Наука. 1981. С. 85—90.

К.Б. Поварова

Cr—Mg. ХРОМ—МАГНИЙ

Диаграмма состояния Cr—Mg не построена. В работе [1] проведен анализ некоторых исследований, посвященных приготовлению сплавов системы Cr—Mg при взаимодействии Mg с Cr_2O_3. Отмечается, что существование соединений CrMg, Cr_2Mg_3, $CrMg_3$ и $CrMg_4$, о которых сообщено в работе [X], сомнительно, так как не подтверждено исследованиями кристаллической структуры.

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 4. P. 335.

К.Б. Поварова

Cr—Mn. ХРОМ—МАРГАНЕЦ

Диаграмма состояния Cr—Mn (рис. 68) построена преимущественно по данным работ [1—4]. При этом богатый Mn участок диаграммы построен по данным работы [4], в которой эта область исследована методом высокотемпературной металлографии. В системе существуют две промежуточные фазы $\alpha(CrMn_2)$ и $\sigma(CrMn_3)$, а также твердые растворы (Cr) и различных модификаций Mn: (αMn), (βMn), (γMn) и (δMn). Фазы α и σ претерпевают полиморфные превращения. Фаза α существует в двух модификациях: высокотемпературной α' и низкотемпературной α''. Интервал гомогенности обеих фаз составляет 60,2—65,3 % (ат.) Mn. Температура полиморфного превращения ниже 600 °С [3]. Фаза σ существует в трех модификациях: высокотемпературной σ, среднетемпературной σ' и низкотемпературной σ''. Область гомогенности фазы σ находится в пределах концентраций 72,8—78 % (ат.) Mn, фаз σ' и σ'' — в пределах кон-

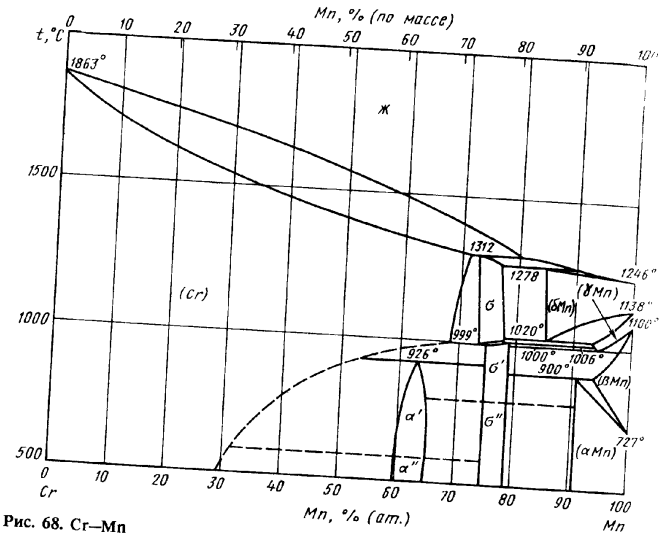


Рис. 68. Cr—Mn

центраций 75—79 % (ат.) Mn [1]. Температура полиморфного превращения σ' ⇌ σ'' составляет 800 °C [3]. Реакции образования фаз и другие нонвариантные реакции, имеющие место в системе, приведены в табл. 48.

Растворимость Mn в (Cr) при различных температурах согласно работам [1—3] приведена ниже (однако надежность определения растворимости при температурах ниже 900 °C невелика из-за низкой скорости протекания диффузионных процессов):

Температура, °C	1321	1000	600	500	<400
Растворимость Mn, % (ат.)	71,4	69	~31	~28	~7

Кристаллическая структура отдельных фаз приведена в табл. 49.

Большая скорость охлаждения (10^7 — 10^8 °C/c) дает возможность стабилизировать метастабильные фазы в сплавах с высоким содержанием Mn [8]. Одна из этих фаз (δMn, Cr) представляет собой непрерывный ряд твердых растворов между δMn и Cr, другая (γ'Mn) является фазой γMn с тетрагонально искаженной решеткой. Фаза (δMn, Cr) имеет ОЦК структуру, параметр решетки *a* для сплавов с 72 и 82 % (ат.) Mn составляет 0,2917 и 0,2935 нм соответственно

[8]. Параметры решетки фазы (γ'Mn): a = 0,2863 нм, c = 0,3637 нм для сплава с 84 % (ат.) Mn и a = 0,2668 нм, c = 0,3597 нм для сплава с 99,6 % (ат.) Mn [8].

Таблица 48. Нонвариантные реакции в системе Cr—Mn

Реакция	Содержание Mn в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж + (Cr) ⇌ σ	81;	71,4;	72,8	1312	[1]
Ж + σ ⇌ (δMn)	89;	77;	~85	1278	[4]
σ' + (βMn) ⇌ (αMn)	79,0;	94,0;	91,0	900	[4]
(Cr) + σ' ⇌ α'	54,0;	75,0;	62,5	926	[1]
σ ⇌ (Cr) + σ'	74,0;	69,0;	75,0	999	[1]
σ + (γMn) ⇌ σ'	78;	93,5;	79,0	1006	[1]
(δMn) ⇌ σ + (γMn)	85,0;	78,0;	93,0	1020	[4]
(γMn) ⇌ σ' + (βMn)	94,0;	79,0;	98,0	~1000	[4]

Таблица 49. Кристаллическая структура соединений системы Cr—Mn

Фаза	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*c*	
(Cr)	αCr	*cI*2, $Im\bar{3}m$	0,2889	—	При концентрации Mn, % (ат.): 40 [1]
α', α''	αMn	*cI*58, $I\bar{4}3m$	—	—	— [2, 3]
σ, σ', σ''	σCrFe	*tP*30, $P4_2/mnm$	0,8860 0,8862 0,8868	0,4590 0,4549 0,4601	75 [6] 77 [7] 83 [3]
(βMn)	βMn	*cP*20, $P4_132$	0,6303	—	92,7 [1]
(αMn)	αMn	*cI*58, $I\bar{4}3m$	0,8906	—	92,3 [1]

Литература

1. Carlile S.J., Christian J.W., Hume-Rothery W. // J. Inst. Met. 1949. V. 76. P. 169—194.
2. Pearson W.B., Christian J.W., Hume-Rothery W. // Nature. 1951. V. 167. P. 110.
3. Wachtel E., Bartlett C. // Z. Metallkunde. 1964. Bd. 55. S. 29—36.
4. Lugscheider E., Ettmayer P. // Monatsh. Chem. 1971. V. 102. P. 1234—1244.
5. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 5. P. 457—462.
6. Stuwe H.P. // Trans. AIME. 1959. V. 215. P. 408—411.
7. Gupta K.P., Rajan N.S., Beck P.A. // Trans. AIME. 1960. V. 218. P. 617—624.
8. Гудзенко В.Н., Полесова А.Ф. // Изв. АН СССР. Металлы. 1975. № 5. С. 153—156.

К.Б. Поварова

Cr—Mo. ХРОМ—МОЛИБДЕН

Диаграмма состояния Cr—Mo приведена на рис. 69 согласно работе [1], в которой при построении линий ликвидуса и солидуса использованы данные работ [2—5]. Система характеризуется наличием областей непрерывных растворов в жидком и твердом состояниях. Минимум на кривых ликвидуса и солидуса по совокупности данных определен при температуре 1820 + 30 °С и содержании ~12,5 % (ат.) Mo. Существование расслоения при температуре ниже 880 °С было рассчитано на основании термодинамических данных в работе [6]. Однако прямых экспериментальных подтверждений расслоения в твердых растворах пока не найдено, возможно, из-за низкой скорости развития диффузионных процессов при этих температурах [1].

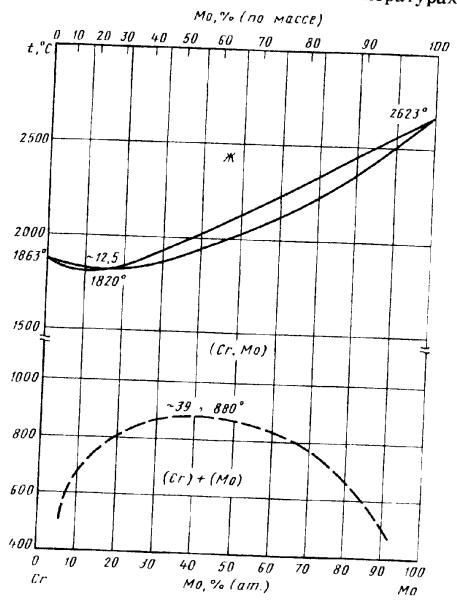


Рис. 69. Cr—Mo

При исследовании сплавов системы Cr—Mo методом диффузионных пар при температурах 1000—1600 °С были обнаружены фазы с гексагональной структурой в интервале концентраций 20—55 % (ат.) Mo и тетрагональной структурой в интервале концентраций 35—50 % (ат.) Mo [7—9]. Поскольку эти фазы никогда не встречаются в литых сплавах, в работе [1] высказано мнение, что их появление связано с загрязнением примесями внедрения, в частности кислородом.

Непрерывный твердый раствор (Cr, Mo) имеет структуру типа W (символ Пирсона *cI*2, пр. гр. $Im\bar{3}m$). Значения параметра *a* кристаллической решетки (Cr, Mo) при комнатной температуре, измеренные на образцах, закаленных от 800—1200 °С, хорошо согласуются между собой (табл. 50).

Таблица 50. Параметр решетки *a* твердого раствора (Cr, Mo)

Концентрация Mo, % (ат.)	Параметр решетки *a*, нм	Источник	Концентрация Mo, % (ат.)	Параметр решетки *a*, нм	Источник
5	0,2900	[4]		0,2954	[12]
	0,2899	[12]	30	0,2976	[10]
10	0,2918	[10]		0,2980	[12]
	0,2917	[11]	40	0,3007	[10]
	0,2908	[4]		0,3008	[11]
	0,2913	[12]	60	0,3060	[10]
20	0,2943	[10]		0,3072	[12]
	0,2946	[11]	83	0,3109	[10]
	0,2950	[4]		0,3108	[4]

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 3. P. 216—220.
2. Putman J.W., Potter R.D., Grant N.J. // Trans. ASM. 1951. V. 43. P. 824—852.
3. Bloom D.S., Grant N.J. // Trans AIME. 1954. V. 200. P. 261—268.
4. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф. // Доклады АН СССР. 1964. Т. 155. № 3. С. 611—614.
5. Кочержинский Ю.А., Василенко В.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1979. № 4. С. 205—207.
6. Raufmann L., Nesor H. // Annual Rev. Mater. Sci. 1973. V. 3. P. 1—30.
7. Аржаный П.М., Волкова Р.М. // Журнал неорганической химии. 1963. № 8. С. 354—355.
8. Прокошкин Д.А., Сидунова О.И. // Изв. вузов. Машиностроение. 1966. № 7. С. 116—119.
9. Арзамасова А.М., Пименова Л.А. // Физико-химия и механика материалов. 1977. Т. 13. № 4. С. 119—121.

К.Б. Поварова

Cr—N. ХРОМ—АЗОТ

Данные о взаимодействии Cr с N обобщены в работе [1]. Диаграмма состояния Cr—N, исследованная при давлении 98,1 кПа методами дифференциального термического и металлографического анализов в работе [2] и скорректированная с учетом термодинамических свойств фаз [1], приведена на рис. 70. В интервале концентраций 0—40 % (ат.) N диаграмма построена экспериментально [2], в области составов с большим содержанием N диаграмма построена теоретически с учетом литературных данных. Сплавы Cr с N получали насыщением расплава Cr с чистотой 99,98 % (по массе), высокочистым азотом при различном парциальном давлении в процессе дуговой плавки. При парциальном давлении N, равном 300 кПа, концентрация N в расплаве составляла 16,9 % (ат.).

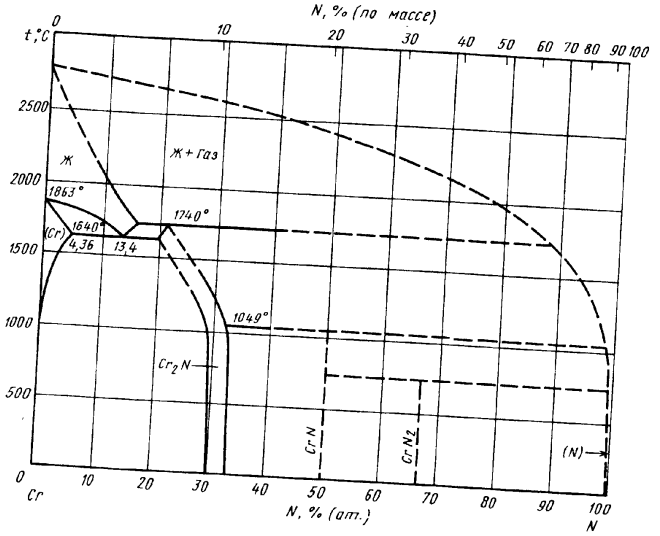


Рис. 70. Cr—N

На диаграмме отмечено образование трех нитридов: Cr_2N, CrN и CrN_2. Нитрид Cr_2N образуется из расплава по газоперитектической реакции при 1740 °C: Ж + Газ ⇌ Cr_2N [2]. Температура разложения мононитрида CrN по газоперитектоидной реакции CrN ⇌ Cr_2N + + Газ установлена равной 1049 °C [3]. Температура разложения нитрида CrN_2 не определена.

Таблица 51.

Растворимость N в (Cr) [6—8]

Температура, °C	Растворимость N, % (ат.)		
	[6]	[7]	[8]
1000	0,104	0,01	0,075
1100	0,204	0,045	0,18
1200	0,364	0,16	0,39
1300	0,60	0,49	0,77
1400	0,94	1,29	1,39
1640	2,25	4,46	4,36

Соединение Cr_2N имеет область гомогенности ~27,3—33,6 % (ат.) N [2]. Согласно расчету, проведенному в работе [4], область гомогенности Cr_2N составляет 23,3—32,8 % (ат.) N при температуре 1000 °C. Соединение CrN по расчетам работы [4] имеет узкую область гомогенности <0,37 % (ат.) N. Границы существования CrN смещаются от ~49,5 % (ат.) N при температуре разложения до 49,9 % (ат.) N при 900 °C.

В системе протекает эвтектическая реакция Ж ⇌ (Cr) + Cr_2N при температуре 1640 °C и содержании 13,4 % (ат.) N. Предельная растворимость N в (Cr) при температуре плавления эвтектики находится в пределах 5,35—6 % (ат.) [1]. Растворимость N в (Cr) может быть выражена уравнением $\lg x = 4{,}43 - 7250/T$ в интервале 1320—800 °C и $\lg x = 1{,}62 - 4130/T$ в интервале температур 900—400 °C [5], где x — концентрация N, % (ат.); T — температура, K. В зависимости от температуры и давления растворимость выражается следующим уравнением: $\lg x = 0{,}5 \lg p + 0{,}1 - 1410/T$ [5], где p — давление, Па. В табл. 51 представлены результаты расчетов растворимости N в (Cr) в интервале температур 1000—1400 °C и данные, полученные экстраполяцией, для максимальной растворимости при эвтектической температуре.

Наиболее достоверными, как указано в работе [1], следует считать результаты, полученные в работе [8] с применением высокочувствительного метода термогравиметрического анализа в сочетании с прецизионным измерением парциального давления N.

Нитрид Cr_2N имеет гексагональную структуру, параметры решетки: a = 0,4759 нм, c = 0,4438 нм для состава $CrN_{0,42}$ и a = 0,4805 нм, c = 0,4479 для состава $CrN_{0,49}$ [1]. Нитрид CrN согласно работе [9] имеет структуру типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром решетки a = 0,4138—0,4139 нм. В работе [1] приводится значение a = 0,4149 нм.

Литература

1. Иванченко В.Г., Мельниченко Т.В. // Металлофизика, 1991. Т. 13. № 2. С. 23—30.
2. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Иванченко В.Г., Мартынчук Э.Л. // Диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1971. С. 135—138.
3. Mills T. // J. Less-Common Met. 1970. V. 22. N 4. P. 373—381.
4. Mills T. // J. Less-Common Met. 1972. V. 26. N 2. P. 223—234.
5. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
6. Seybolt A.U., Oriani R.A. // Trans. AIME. 1956. V. 206. P. 558—562.
7. Томилин И.А., Савостьянова Н.А. // Заводская лаборатория. 1962. № 28. С. 959—961.
8. Mills T. // J. Less-Common Met. 1971. V. 23. N 4. P. 317.
9. Пинскер З.Г., Абросимова Л.Н. // Кристаллография. 1958. Т. 3. С. 281—287

Н.Р. Бочвар

Cr—Na. ХРОМ—НАТРИЙ

В работе [1] предложена гипотетическая диаграмма состояний системы Cr—Na, предполагающая практически полное отсутствие взаимной растворимости компонентов в жидком и твердом состояниях.

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 4. P. 400—401.

К.Б. Поварова

Cr—Nb. ХРОМ—НИОБИЙ

Диаграмма состояния Cr—Nb (рис. 71) построена в работе [1] на основании анализа исследований, проведенных в работах [2—5]. Ликвидус построен преимущественно по данным работы [3]. В системе образуются одна промежуточная фаза Cr_2Nb и твердые растворы (Cr) и (Nb). Соединение Cr_2Nb плавится конгруэнтно и имеет широкую область гомогенности ~30—39 % (ат.) Nb. Температура плавления Cr_2Nb, по различным данным, составляет: 1683∓10 [8], 1713 [7], 1773 [3], 1723∓5 [4], 1733 [6], 1770∓50 [1]. Соединение Cr_2Nb имеет две аллотропические модификации. Температура перехода между высокотемпературной (ВТ) и низкотемпературной (НТ) формами увеличивается от 1585 до 1625 °С для богатых Cr и Nb сплавов соответственно [4].

В системе кристаллизуются две эвтектики: Ж ⇄ (Cr) + Cr_2Nb и Ж ⇄ Cr_2Nb + (Nb). Температура и состав эвтектик по различным данным приведены в табл. 52.

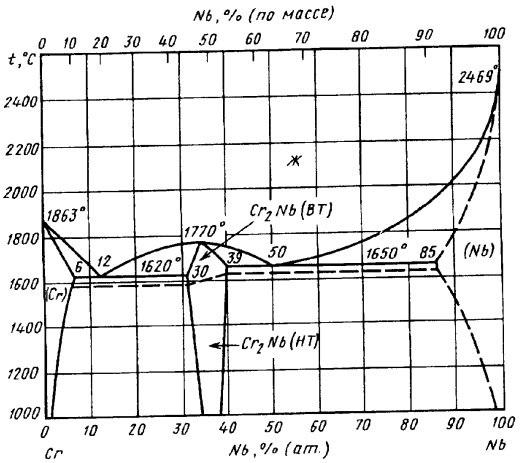


Рис. 71. Cr—Nb

Растворимость Nb в (Cr) составляет ~6 % (ат.) при эвтектической температуре и ~1 % (ат.) при 1000 °С. Растворимость Cr в (Nb) при эвтектической температуре равна ~15 % (ат.) и снижается до ~2— 3 % (ат.) при 1000 °С [1]. Кристаллическая структура Cr_2Nb приведена в табл. 53.

Таблица 52. Температура и состав эвтектик в системе Cr—Nb

Эвтектика (Cr) + Cr_2Nb		Эвтектика Cr_2Nb + (Nb)		Источник
Температура, °С	Содержание Nb, % (ат.)	Температура, °С	Содержание Nb, % (ат.)	
1602	21—22	1662	39	[8]
1662	20,1	1713	48,9	[2]
1620	~12	1602	~53	[3]
1642	19,3	1662	49	[4]
1640	20,0	1660	50	[5]
1620∓40	~12	1650∓50	~50	[1]

Таблица 53. **Кристаллическая структура соединения Cr_2Nb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметр решетки a, нм	Источник
Cr_2Nb (ВТ)	$MgZn_2$	$hP12$, $P6_3/mmc$	—	[1]
Cr_2Nb (НТ)	$MgCu_2$	$cF24$, $Fd\bar{3}m$	0,697—0,702*	[1, 3, 9]

*В области гомогенности.

Литература

1. **Venkatraman M., Neumann J.P.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 5. P. 462—466.
2. **Еременко В.Н., Зудилова Г.В., Гаевская Л.А.** // Металловедение и термическая обработка металлов. 1958. № 1. С. 11—16.
3. **Goldschmidt H.J., Brand J.A.** // J. Less-Common Met. 1961. N 3. P. 44—61.
4. **Пан В.М.** // Физика металлов и металловедение. 1961. Т. 12. № 3. С. 455—457.
5. **Свечников В.Н., Пан В.М.** // Исследование по жаропрочным сплавам: Сб. статей. М.: Наука. 1962. Вып. 6. С. 47—56.
6. **Корнилов И.И., Шахова К.И., Будберг П.Б., Недумов Н.А.** // Доклады АН СССР. 1963. Т. 149. Вып. 6. С. 1340—1342.
7. **Elliot R.P., Rostoker W.** // Trans. ASM. 1958. V. 50. P. 617—633.
8. **Елютин В.П., Функе В.Ф.** // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. Металлургия и топливо. 1956. Вып. 3. С. 68—76.
9. **Захарова М.И., Прокошкин Д.А.** // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. Металлургия и топливо. 1961. Вып. 4. С. 56—57.

К.Б. Поварова

Cr—Nd. ХРОМ—НЕОДИМ

Диаграмма состояния Cr—Nd построена в работе [1] на основании результатов дифференциального термического, металлографического и рентгеновского анализов с использованием Cr и Nd чистотой 99,9% и 99,4 % (ат.) соответственно. В работе [2] проведен термодинамический расчет этой же диаграммы с использованием моделей идеальных растворов. Данные работ [1, 2] отражены на рис. 72, на которой приведена диаграмма состояния Cr—Nd. Система характеризуется наличием области несмешиваемости в жидком состоянии. Промежуточные фазы не образуются. В твердом состоянии присутствуют только твердые растворы (Cr) и (Nd). Монотектическая реакция протекает при температуре 1810 °С и содержании 1,65 % (ат.) Nd. Эвтектическая реакция имеет место при температуре 965 °С и содержании 96,9 % (ат.) Nd, при этом состав эвтектики определен расчетным путем в работе [2]. Помимо указанных равновесий в системе существует эвтектоидное равновесие при 835 °С, связанное с полиморфизмом Nd. Растворимость Nd в (Cr) при различных температурах приведена ниже по данным работ [3, 4].

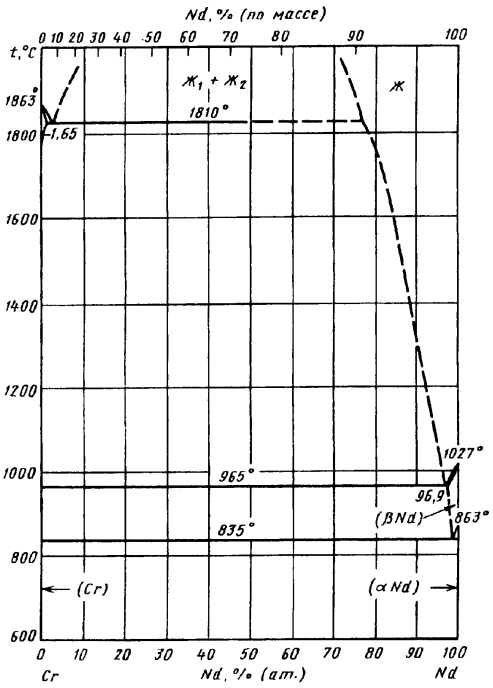


Рис. 72. Cr—Nd

Температура, °С	1790	1750	1700	1600	1400	1000	450
Растворимость Nd, % (ат)	0,88	0,5—0,6	0,5—0,45	0,37	0,24	0,16	<0,006

Экстраполяцией указанных значений до пересечения с монотектической горизонталью получена максимальная растворимость Nd в (Cr), равная 1,1 % (ат.).

Литература

1. **Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Мартинчук Е.Д., Иванченко В.Г.** // Доповіді АН УСРС. 1969. Сер. А. № 1. С. 61—64.

2. Свечников В.Н., Иванченко В.Г., Кобзенко Г.Ф. // Диаграммы состояния металлических систем. Термодинамические расчеты и экспериментальные методы: Сб. статей. М.: Наука, 1981. С. 85—90.
3. Кобзенко Г.Ф., Холодов А.Г., Иванченко В.Г. и др. // Доповіді АН УРСР. 1970. Сер. А. N 11. С. 1045—1048.
4. Кобзенко Г.Ф., Холодов А.Г., Иванченко В.Г. и др. // Диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1971. С. 177—180.

К.Б. Поварова, Н.Р. Бочвар

Cr—Ni. ХРОМ—НИКЕЛЬ

Результаты исследования взаимодействия Cr с Ni собраны в справочниках [Х, Э, Ш]. Диаграмма состояния Cr—Ni (рис. 73) построена в работе [1] на основании обобщения данных работ [2—10]. Ликвидус и солидус системы построены по данным работ [2, 3], кривые солидуса твердых растворов (Cr) и (Ni) — по данным работ [2—4]. В системе существует промежуточная фаза Ni_2Cr, которая образуется в твердом состоянии. Эвтектика между (Ni) и (Cr) кристаллизуется при температуре 1345 °С и содержании 56 % (ат.) Cr. Растворимость Ni в (Cr) составляет ~32 % (ат.) при эвтектической температуре, ~10 % (ат.) — при 1000 °С и ~2 % (ат.) — при 500 °С. Растворимость Cr в (Ni) равна ~50 % (ат.) при эвтектической температуре и ~36 % (ат.) — при 700 °С. Упорядочение,

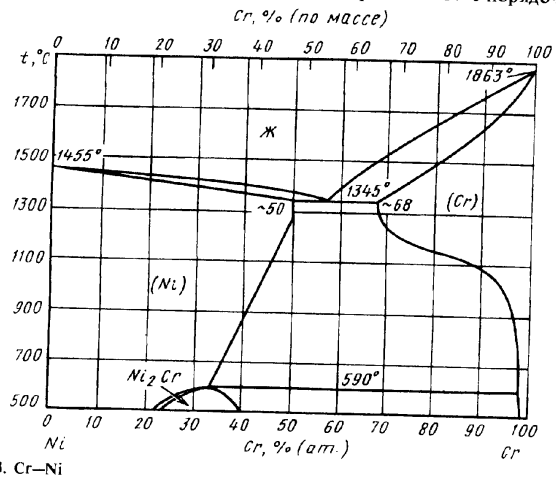


Рис. 73. Cr—Ni

имеющее место в сплавах около состава Ni_2Cr, исследовано в работах [5—8]. Установлено, что для стехиометрического состава Ni_2Cr температура упорядочения составляет 590 °С. Соединение Ni_2Cr имеет интервал гомогенности 25—36 % (ат.) Cr. Структура Ni_2Cr относится к типу $MoPt_2$ (символ Пирсона *oI*6, пр.гр. *Immm*). Параметры решетки сверхструктуры по отношению к параметрам решетки Ni (a_0) составляют $a = a_0/2$, $b = 3a_0/2$, $c = a_0$ [10].

Имеются сведения о двух метастабильных фазах [1]. Одна фаза находится вблизи состава сплава с 70 % (ат.) Cr, имеет структуру типа σCrFe (символ Пирсона *tP*30, пр.гр. $P4_2/mnm$) и параметры решетки a = 0,8825 нм, c = 0,4598 нм. Вторая фаза находится при составе сплава, содержащего свыше 70 % (ат.) Cr. Она обнаружена в пленках, полученных напылением в вакууме, и имеет структуру типа Cr_3Si (символ Пирсона *cP*8, пр.гр. $Pm\bar{3}n$); параметр решетки a = 0,458 нм.

Литература

1. Nash P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 5. P. 887—895.
2. Jenkins C.H.M., Bucknall E.H., Austin C.R., Mellor G.A. // J. Iron Steel Inst. London. 1937. V. 136. P. 187—220.
3. Свечников В.П., Пан В.М. // Научные работы Института металлофизики АН УССР: Сб. статей. Киев: АН УССР, 1962. Вып. 15. С. 164—178.
4. Karamazin L. // Mater. Sci. Eng. 1982. V. 54. P. 247—256.
5. Багарятинский И.А., Тяпкин И.Д. // Доклады АН СССР. 1958. Т. 3. Вып. 5. С. 1025—1028.
6. Sudramanian K.R., Gupta K.P. // Trans. Indian Inst. Met. 1983. V. 36. N 3. P. 163—167.
7. Винтайкин Е.З., Иткин В.П., Могутнов В.М. // Физика металлов и металловедение. 1972. Т. 33. Вып. 4. С. 846—848.
8. Simpsom M.A., Smith T.F. // Aust. J. Phys. 1982. V. 35. P. 307—319.
9. Taunt R.J., Ralph B. // Surf. Sci. 1975. V. 47. P. 569—582.

К.Б. Поварова

Cr—Np. ХРОМ—НЕПТУНИЙ

Диаграмма состояния Cr—Np экспериментально не построена. На рис. 74 приведен вариант диаграммы, который рассчитан в работе [1]. Авторы работы [1] предположили, что Cr и Np подобно другим системам Cr с актинидами образуют простую эвтектическую систему с небольшой растворимостью в твердом состоянии. Согласно расчету эвтектика кристаллизуется при температуре ~503 °С и содержании ~83 ат. % Np. Предполагаются нонвариантные равновесия при температурах 576 и 280 °С, связанные с полиморфизмом Np. Характер этих равновесий не установлен.

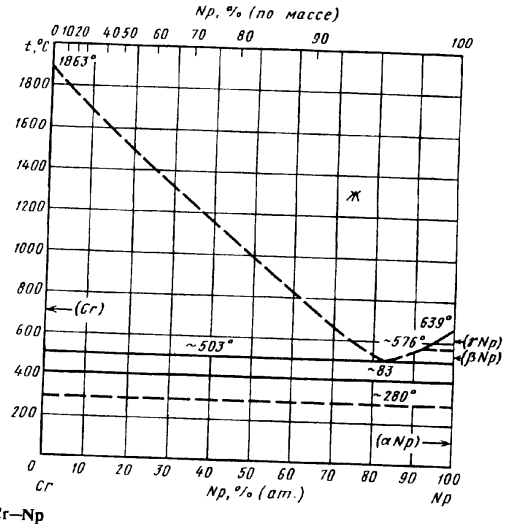


Рис. 74. Cr—Np

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P., Peterson D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 5. P. 418—419.

Т.В. Добаткина

Cr—O. ХРОМ—КИСЛОРОД

Результаты исследования взаимодействия Cr с O обобщены в работах [1, 2]. Диаграмма состояния Cr—O (рис. 75) построена в работе [X]. При температурах выше 1800 °C имеет место расслоение в жидком состоянии и интервале концентраций ~2—48 % (ат.) O. Наиболее стабильный оксид Cr_2O_3 начинает разлагаться ниже своей температуры плавления, поэтому его температуру плавления трудно точно определить. Она составляет 2330 °C (на воздухе) или 2315 °C (в азоте) [3].

При температурах ниже 1600 °C Cr_2O_3 находится в равновесии с твердым раствором (Cr). В справочнике [Ш] высказано предположение о наличии у Cr_2O_3 высокотемпературной тетрагональной модификации.

Высокотемпературная фаза Cr_3O_4 стабильна при температурах выше 1600 °C. Она образует эвтектику с (Cr) при температуре ~1660 °C и содержании ~52 % (ат.) O. В работе [Ш] высказано мнение, что эта фаза стабилизируется примесями Fe и не является двойной фазой. Поэтому на диаграмме состояния Cr—O она нанесена штриховой линией, и необходимо дальнейшее исследование этого участка системы на более чистых материалах.

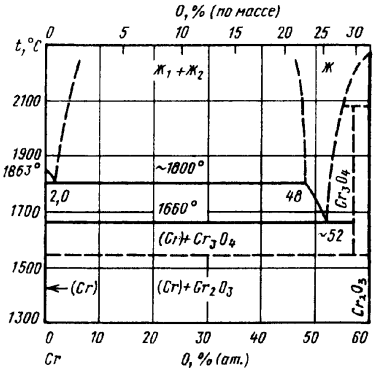


Рис. 75. Cr—O

Температура плавления CrO_3 (170—198 °C) зависит от степени разложения в твердом состоянии. По данным ряда исследований, приведенным в работе [1], разложение CrO_3 до Cr_2O_3 может идти по нескольким схемам по мере повышения температуры: при 265 °C образуется Cr_5O_{15}, который при 360 °C переходит в Cr_5O_{12} и далее при 410 °C — в Cr_2O_3; или CrO_3 переходит последовательно в Cr_3O_8, Cr_2O_5, CrO_2 и Cr_2O_3. По данным работы [4] при температуре 380 °C в системе существует нонвариантное равновесие между CrO_2, Cr_2O_5 и Cr_2O_3. Оксид CrO_2 стабилен при парциальном давлении O более ~10 МПа. Нестабильный оксид Cr_3O образуется при восстановлении Cr_2O_3 при 1500 °C другим металлом (Ti, Zr, V) или при окислении Cr паром в присутствии большого количества H при 600 °C. Растворимость O в (Cr) приведена ниже по данным работы [1].

Температура, °C	1500	1400	1300	1200	1100
Растворимость O, % (ат.)	0,043	0,023	0,011	0,005	0,0025

В работе [2] для температурной зависимости растворимости O в (Cr) предлагается выражение $\lg x = 3{,}09 - 7900/T$, где x — атомная доля O. Это уравнение реализуется в интервале температур 1100—1500 °C.

Кристаллическая структура соединений Cr—O приведена в табл. 54.

Таблица 54. Кристаллическая структура соединений Cr—O

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Cr_2O_3	Al_2O_3	hP66, $P6_3/mmc$	0,49607	—	1,3599	[Ш]
Cr_2O_3 (ВТ)*	—	—	0,948	—	0,516	[Ш]
Cr_3O_4	Mn_3O_4	tI28, $I4_1/amd$	0,872 0,62026	— —	0,74992 0,75386	[X] [Ш]
CrO_3**	—	—	0,850	0,473	0,572	[1]
CrO_2 ($CrO_{2,14}$)***	O_2Ti	tP6, $P4_2/mnm$	0,4423	—	0,2917	[Э]

*Тетрагональная сингония.
**Ромбическая сингония.
***Оксид получен при давлении 6 МПа.

Литература

1. Корнилов И.И., Глазова В.В. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом. М.: Наука, 1967. 255 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер с нем. / Под ред Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
3. McNally R.N., Peters F.I., Ribbe P.H. // J. Amer. Ceram. Soc. 1961. V. 44 P. 491—493.
4. Hook R.E., Adair A.M. // Trans. AIME. 1964. V. 230. P. 1278—1283.

К.Б. Поварова

Cr—Os. ХРОМ—ОСМИЙ

Диаграмма состояния Cr—Os построена на основании результатов дифференциального термического, микроскопического и рентгеновского анализов сплавов, выплавленных из Cr чистотой 99,92 % (по массе) и Os чистотой 99,96 % (по массе) [1]. На рис. 76 диаграмма состояния Cr—Os приведена согласно работе [2], в которой интервал концентраций 0—50 % (ат.) Os построен по данным работы [1]. При концентрации выше 50 % (ат.) Os ликвидус и солидус системы экспериментально не построены. Границы области (Cr) и (Os) при температурах ниже 1400 °C построены по данным работ [1, 3]. В системе образуются две промежуточные фазы Cr_3Os и Cr_2Os (σ) и широкие области твердых растворов (Cr) и (Os). Соединения Cr_2Os (σ) и Cr_3Os образуются по перитектоидным реакциям:

(Cr) + (Os) ⇄ σ при 1673±15 °C,

(Cr) + σ ⇄ Cr_3Os при 1540±40 °C.

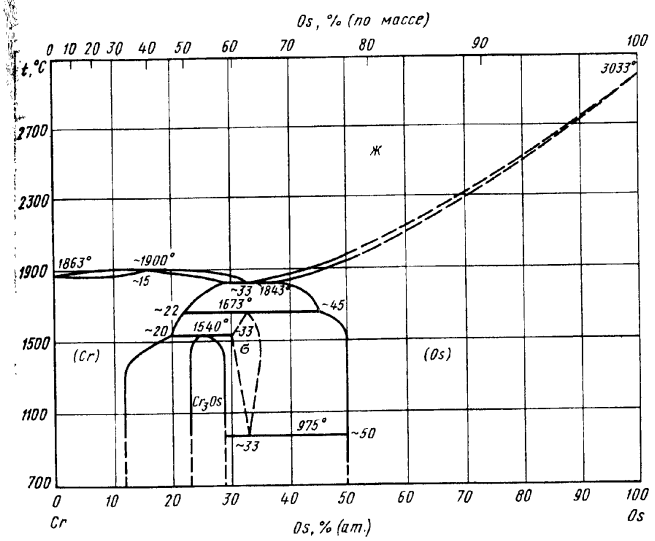


Рис. 76. Cr—Os

Фаза σ имеет область гомогенности, которая при температуре 1540 °C находится в интервале концентраций 30—35 % (ат.) Os. В работе [4] сообщается об образовании σ фазы из расплава и значительно большей области ее гомогенности. Однако положение границ существования соединения Cr_2Os требуют дальнейших исследований.

В системе Cr—Os кристаллизуется одна эвтектика Ж ⇄ (Cr) + (Os) при температуре 1843 + 10 °C и содержании 33 % (ат.) Os и имеет место одно эвтектоидное равновесие σ ⇄ Cr_3Os + (Os) при температуре 975 ±25 °C и содержании ~33 % (ат.) Os.

Растворимость Os в (Cr) при температуре 1300 °C составляет около 12 % (ат.) Os [2] (среднее между 18 % (ат.) Os [1] и 9,5 % (ат.) Os [3]) и практически не изменяется при уменьшении температуры. Растворимость Cr в (Os) при 1500 °C составляет ~50 % (ат.) Cr [1] или 51,7 % (ат.) Cr [2] и не изменяется с уменьшением температуры.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 55.

Таблица 55. Кристаллическая структура соединений системы Cr—Os

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
Cr_2Os	CrFe	$tP30$, $P4_2/mnm$	0,9107 0,904	0,4696 0,460	[5] [6]
Cr_3Os	Cr_3Si	$cP8$, $Pm\bar{3}n$	0,4684 0,46779 (2)	— —	[1] [7]

Литература

1. Свечников В.Н., Дмитриева Г.В., Кобзенко Г.Ф., Шурин А.К. // Доклады А СССР. 1964. Т. 158. № 3. С. 668—670.
2. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N . P. 8—11.
3. Raub E. // Z. Metallkunde. 1957. Bd. 48. S. 53—56.
4. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина Н.Б., Рошан Н.Р. Металловедени платиновых металлов. М.: Металлургия, 1975. 423 с.
5. Watersrtrat R.M., Kasper J.S. // Trans. AIME. 1957. V. 209. P. 872—873.
6. Knapton A.G. // J. Inst. Met. 1958/1959. V. 87. P. 28—32.
7. Nevitt M.V. // Trans. AIME. 1958. V. 212. P.350—355.

К.Б. Поваров

Cr—P. ХРОМ—ФОСФОР

Полностью диаграмма Cr—P экспериментально не построен. Обзор данных различных исследований системы Cr—P проведен в работе [1], результатом которого явилась приведенная на рис. 77 диаграмма. Область концентраций до 30 % (ат.) P построена по данным работы [2] на основании результатов термического и микроструктурного анализов. Исследования в области большего содержания P затруднено из-за высокого давления паров P, поэтому в области концентраций 40—100 % (ат.) P на диаграмме указано только положение соединений, обнаруженных в сплавах системы Cr—P. В работе [1] указывается, что в системе образуется семь соединений: Cr_3P, Cr_2P, $Cr_{12}P_7$, CrP, Cr_2P_3, CrP_2, CrP_4. Однако существование Cr_2P_3 является сомнительным. Все указанные фазы были в основном синтезированы путем взаимодействия порошка Cr с P в запаянных кварцевых ампулах при высоких температурах.

Соединение Cr_3P образуется по перитектической реакции при температуре ~1510 °C [2]. Соединение Cr_2P плавится конгруэнтно при температуре ~1640 °C и имеет две модификации, высокотемпературную Cr_2P (ВТ) и низкотемпературную Cr_2P (НТ), температура перехода не установлена. Характер образования остальных соединений, показанных на рис. 77, не определен. Имеются сведения, что

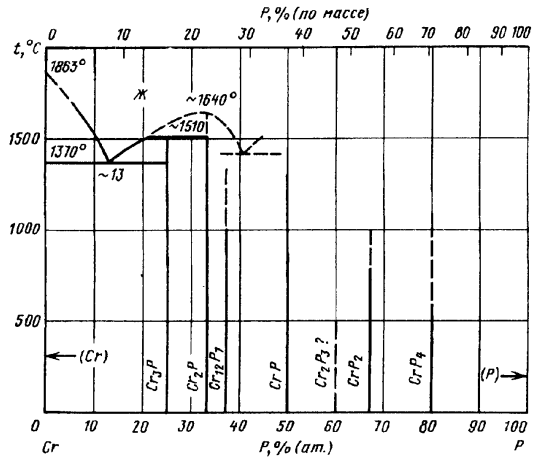


Рис. 77. Cr—P (p = 0,1 МПа)

соединение CrP плавится при температуре между 850 и 1000 °C [4]. Существование соединения CrP_4 было определено в работе [5] и установлено, что оно стабильно при давлении ~100 МПа и температуре 1000 °C.

В системе кристаллизуется эвтектика при температуре ~1370 °C и содержании ~13 % (ат.) P по реакции Ж ⇄ (Cr) + (Cr_3P) [2].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 56.

Таблица 56. Кристаллическая структура соединений системы Cr—P

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Cr_3P	W	$cI2$, $Im\bar{3}m$	0,9185 0,9186	— —	— —	[6] [7]
Cr_2P (ВТ)	Fe_2P	$hP9$, $P\bar{6}2m$	~0,63	—	~0,33	[1]
Cr_2P (НТ)	—	$oP18$, $Pmmm$	0,6332	1,0339	0,3299	[1]
$Cr_{12}P_7$	Анти-Th_7S_{12}	$hP20$, $P6_3/m$	0,8981	—	0,3313	[8]
CrP	MnP	$oP8$, $Pnma$	0,5367	0,3122	0,6017	[9]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
CrP_2*	$OsGe_2$	mC12, C2/m	0,8213	0,3034	0,7098	[1]
CrP_4**	MoP_4	mC20, C2/c	0,51914	0,07600	0,57712	[1]

*β = 119, 47°.
**β = 110, 65°.

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 5. P. 430—434.
2. Vogel R., Kasten G.V. // Arch. Eisenhuttenw. 1939. Bd. 12. S. 383—391.
3. Ripley R.L. /// J. Less-Common Met. 1962. V. 4. P. 496—503.
4. Faller F.E., Biltz W. // Z. Anorg. All. Chem. 1941. Bd. 248. S. 209—228.
5. Jeitschko W., Donahue P.C. // Acta Crystallogr. B. 1973. V. B29. P. 783—787
6. Rundqvist S. // Acta Chem. Scand. 1962. V. 16. N 1. P. 1—19.
7. Lundstrom T. // Acta chem. Scand 1962. V. 16. N 1. P. 149—154.
8. Chun H.K., Carpenter G.B. // Acta Crystallogr. B. 1979. V. B35. P. 30—33.
9. Selte K., Hjersing H., Kjekshus A. et. al. // Acta Chem. Scand. A. 1975. V. 29 N 7. P. 695—698.

Н.Р. Бочвар

Cr—Pb. ХРОМ—СВИНЕЦ

Ориентировочная диаграмма состояния Cr—Pb приведена в работе [1] и показана на рис. 78. Диаграмма характеризуется отсутствием промежуточных фаз и существованием несмешиваемости в жидком состоянии. Однако температура монотектической реакции 1470 °С, приведенная на рис. 78 по справочнику [X], является заниженной, из-за использования Cr низкой чистоты (температура плавления Cr приводится равной 1550 °С, что на 300 °С ниже истинной). Тип нонвариантной реакции при температуре ~327 °С не установлен. Растворимость Cr в жидком Pb в интервале температур 900—1200 °С (чистота Cr и Pb составляла 99,96 и 99,9 % (по массе) соответственно) приведена ниже по данным работы [2]:

Температура, °С	1210	1098	1060	1014	992	908
Растворимость Cr, % (ат.)	0,63	0,24	0,18	0,16	0,08	0,04

Данные работы [2] могут быть выражены уравнением $\lg x = 4{,}30 - 6720/T$, где x — концентрация Cr, % (ат.); T — температура, К.

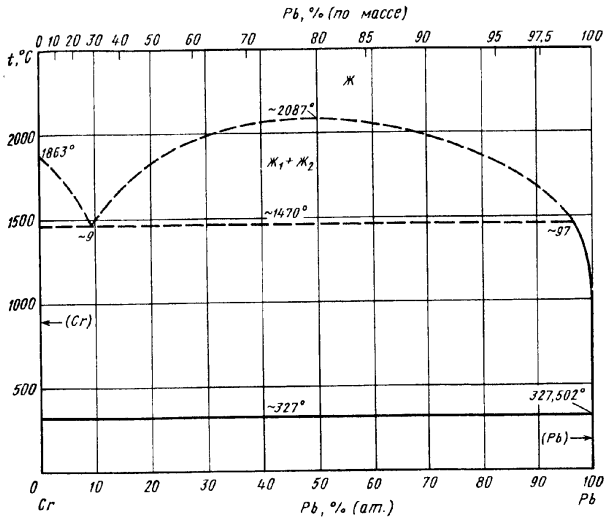


Рис. 78. Cr—Pb

Экстраполяцией полученных значений растворимости до монотектической температуры установлена максимальная растворимость Cr, соответствующая ~3 % (ат.). В справочнике [Ш] сообщается значение растворимости Cr в жидком Pb при температуре 600 °С, равное ~5×10^{-4} % (ат.).

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 2. P. 155—157.
2. Alden T., Stevenson D.A., Wulff J. // Trans. AIME. 1958. V.212. P. 15—17.

К.Б. Поварова

Cr—Pd. ХРОМ—ПАЛЛАДИЙ

Диаграмма состояния Cr—Pd (рис. 79) построена в работе [1] после обобщения данных различных исследователей [2—4]. Система исследована методами термического, рентгеновского, микрорентгеноспектрального и металлографического анализов. Хотя Cr содержал некоторое количество O [2, 3], но присутствие O не влияло на

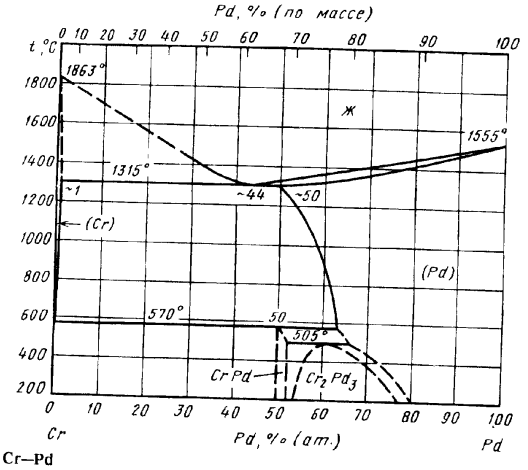


Рис. 79. Cr—Pd

результаты построения фазовой диаграммы. Кривые ликвидус—солидус в богатых Cr сплавах построены по данным работы [3], а в области концентраций 50—100 % (ат.) Pd — по данным работы [2]. Система Cr—Pd характеризуется полной смешиваемостью в жидком состоянии и наличием областей твердых растворов (Pd) и (Cr). В твердом состоянии образуются два соединения CrPd и Cr_2Pd_3. Соединение CrPd образуется при перитектоидной реакции (Cr) + (Pd) = CrPd при температуре 570±10 °C и имеет узкий интервал гомогенности от 50 до 52 % (ат.) Pd [3, 5]. По данным работы [5] в сплавах с 55—57 % (ат.) Pd в процессе отжига при температурах ниже 500 °C появляется упорядоченная фаза состава Cr_2Pd_3. Предполагается, что она образуется по перитектоидной реакции при 505±10 °C. В системе кристаллизуется эвтектика (Cr) + (Pd) при температуре 1315 °C и содержании 44 % (ат.) Pd.

Растворимость Cr в (Pd) достигает ~50 % (ат.) при эвтектической температуре, максимальная растворимость Pd в (Cr) не превышает ~1 % (ат.) Pd [1]. При температурах 1200, 1000, 800 °C растворимость Pd в (Cr) составляет 0,5±0,1, 1,3±0,5 и 0,7±0,1 % (ат.) [4].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 57.

Таблица 57. Кристаллическая структура соединений системы Cr—Pd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	c	
CrPd	AuCu	$tP2$, P_4/mmm	0,274 (3)	0,380 (1)	При концентрации 43—54 % (ат.) Pd. Закалка от 460 °C [3]
Cr_2Pd_3	$AuCu_3$	$cP4$, $Pm\bar{3}m$	0,385 (2)	—	При концентрации 60—67 % (ат.) Pd [5]
(Pd)	Cu	$cF4$, $Fm\bar{3}m$	0,3858	—	При концентрации 60 % (ат.) Pd. Закалка от 1000 °C [2]
			0,3856	—	При концентрации 63,5 % (ат.) Pd. Закалка от 1000 °C [3]
			0,3870	—	При концентрации 81,5 % (ат.) Pd. Закалка от 1000 °C [3]
			0,3886	—	При концентрации 85 % (ат.) Pd. Закалка от 1000 °C [2]

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 1. P. 11—15.
2. Grube G., Knabe R. // Z. Electrochem. 1936. V. 421. S. 793—804.
3. Raub E., Mahler W. // Z. Metallkunde. 1954. Bd. 45. S. 648—650.
4. Waterstrat R.M. // J. Less-Common Met. 1981. V. 80. N 1. P. 31—36.
5. Raub E., Gohle R., Roschel E. // Z. Metallkunde. 1967. Bd. 58. N 8. S. 567—568.

К.Б. Поварова

Cr—Pr. ХРОМ—ПРАЗЕОДИМ

Диаграмма состояния Cr—Pr построена в работе [1] на основании результатов дифференциального термического, металлографического и рентгеновского анализов. В качестве исходных материалов использовали Cr и Pr чистотой 99,98 и 98, 94 % (по массе) соответственно. В работе [2] проведен термодинамический расчет диаграммы с использованием моделей идеальных растворов и определен состав эвтектической точки. Приведенная на рис. 80 диаграмма Cr—Pr построена с учетом данных работ [1, 2]. Система характеризуется существованием области несмешиваемости в жидком состоянии и отсутствием промежуточных фаз. Монотектическая реакция имеет

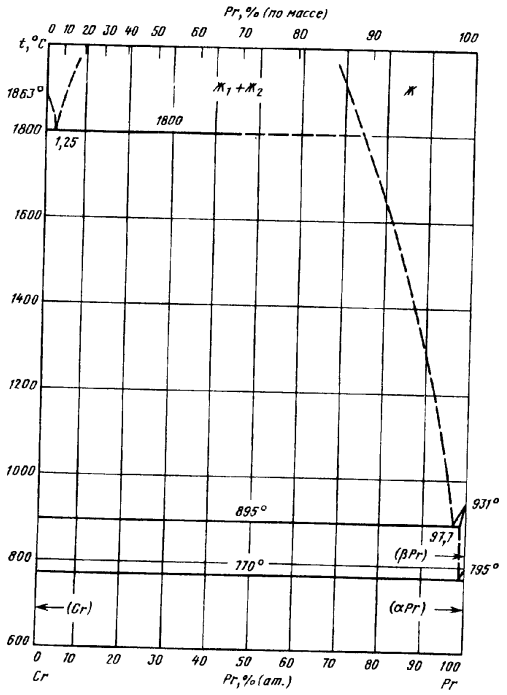


Рис. 80. Cr—Pr

место при температуре 1800 °С и содержании 1,25 % (ат.) Pr. В связи с полиморфизмом Pr в системе протекает эвтектоидная реакция при температуре 770 °С. Растворимость Pr в (Cr), исследованная в работах [3, 4], приведена ниже:

Температура, °С	1780	1750	1700	1600	1000
Растворимость Pr, % (ат.)	0,65	0,5	0,37	0,26	0,12

Экстраполируя полученные значения до пересечения с монотектической горизонталью, в работе [3] была определена максимальная растворимость Pr в (Cr), равная 0,9 % (ат.).

Литература

1. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Кашевская О.М., Иванченко В.Г. // Доповіді АН УРСР. 1969. Сер. А. N 8. С. 748—751.
2. Свечников В.Н., Иванченко В.Г., Кобзенко Г.Ф. // Диаграммы состояния металлических систем. Термодинамические расчеты и экспериментальные методы: Сб. статей. М.: Наука, 1981. С. 85—90.
3. Кобзенко Г.Ф., Холодов А.Г., Иванченко В.Г. и др. // Доповіді АН УРСР. 1970. Сер. А. № 11. С. 1045—1048.
4. Кобзенко Г.Ф., Холодов А.Г., Иванченко В.Г. и др. // Диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1971. С. 177—180.

Н.Р. Бочвар, К.Б. Поварова

Cr—Pt. ХРОМ—ПЛАТИНА

Результаты исследования диаграммы состояния Cr—Pt приведены в работах [X, Ш, 1—3] и обобщены в работе [4]. Фазовая диаграмма, приведенная на рис. 81 по данным работы [4], основана на данных работ [1, 2], в которых исследование проведено методами рентгеновского, металлографического, микрорентгеноспектрального анализов и электронной микроскопии. В работе [1] использовали Cr и Pt чистотой 99,999 и 99,9 % (по массе) соответственно. Главными неметаллическими примесями были H и O, содержание которых

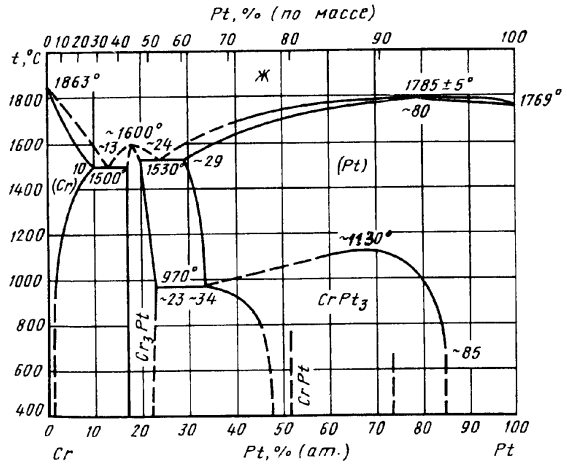


Рис. 81. Cr—Pt

составляло 0,03 и 0,7 % (по массе) соответственно. Однако в работе [1] показано, что высокое содержание O не оказывает какого-либо значительного влияния на строение фазовой диаграммы.

Система Cr—Pt характеризуется наличием трех упорядоченных интерметаллических фаз Cr_3Pt, CrPt, $CrPt_3$ и широких областей твердых растворов (Pt) и (Cr).

На кривых ликвидуса и солидуса в области концентраций ~80 % (ат.) Pt наблюдается максимум, температура которого составляет 1790 °C [1].

В работе [2] указывается на конгруэнтное плавление соединения Cr_3Pt (рис. 81), в отличие от данных работы [1], в которой сообщается об образовании Cr_3Pt по синтектической реакции. Это предполагает образование области несмешиваемости в интервале концентраций 10—30 % (ат.) Pt. Однако согласно расчету, проведенному в работе [3], это маловероятно. Как указывается в работе [4], область концентраций 10—30 % (ат.) Pt требует дальнейшего исследования.

Соединение Cr_3Pt имеет область гомогенности, протяженность которой при температуре ~1000 °C составляет от ~17 до ~23 % (ат.) Pt [1].

Упорядоченная фаза $CrPt_3$ образуется из неупорядоченного твердого раствора (Pt) при температуре ниже 1200 °C. Она существует в широкой области концентраций от ~34 до ~85 % (ат.) Pt. Максимальная точка перехода порядок ⇄ беспорядок имеет место при температуре ~1130 °C и содержании ~67 % (ат.) Pt [4].

Соединение CrPt было установлено рентгенографически по изменению типа структуры (от $L1_2$ к $L1_0$), которое происходит при увеличении концентрации Cr в области соединения $CrPt_3$. Кроме того, соединение CrPt и существование двухфазной области $CrPt_3$ + CrPt наблюдали в тонких пленках при температурах ниже 600 °C при содержании 52—74 % (ат.) Pt [4].

В системе Cr—Pt кристаллизуется эвтектика и имеет место одно эвтектоидное равновесие. Указанные нонвариантные реакции приведены в табл. 58 [4].

Таблица 58. Нонвариантные реакции в системе Cr—Pt

Реакция	Содержание Pt в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж ⇄ Cr_3Pt + (Pt)	~24;	~20;	~29	1530
Ж ⇄ (Cr) + Cr_3Pt	~13;	~10;	~17	1500
(Pt) ⇄ Cr_3Pt + $CrPt_3$	~34;	~23;	—	970

Границы твердых растворов (Cr) и (Pt) на рис. 81 приведены по данным работы [1]. Растворимость Pt в (Cr), по данным работы [2] равна 2,5 % (ат.) при 900 °C, что хорошо согласуется с данными работы [4]. Область существования (Pt) при 1530 °C простирается от ~29 до 100 % (ат.) Pt. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 59.

Таблица 59. Кристаллическая структура соединений системы Cr—Pt

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*c*	
					При концентрации Pt, % (ат.):
Cr_3Pt	Cr_3Si	*cP*8, $Pm\bar{3}m$	0,4684	—	~17 [1]
			0,4708	—	~23 [1]
			0,4711	—	20 [2]
$CrPt_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,3800	—	35 [1]
			0,3804	—	40,5 [1]
			0,3841	—	60,4 [1]
			0,3879	—	76,7 [2]
			0,3894	—	86,5 [2]
			0,3902	—	90,2 [1]
CrPt	AuCu	*tP*2, P_4/mmm	0,3822	0,3811	51,5 (в тонких пленках) [4]

Литература

1. Waterstrat R.M. // Met. Trans. 1973. V. 4. N 6. P. 1585—1592.
2. Raub E., Mahler W. // Z. Metallkunde. 1955. Bd. 46. S. 210—215.
3. De Boer F.R., Boom R., Miedema A.R. // Physica. 1982. V. 113B. P. 18—41.
4. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 1. P. 16—21.

Н.Р. Бочвар

Cr—Pu. ХРОМ—ПЛУТОНИЙ

Данные различных исследований взаимодействия Cr и Pu хорошо согласуются между собой и показывают, что в системе Cr—Pu отсутствуют промежуточные фазы и она представляет собой систему эвтектического типа. Эвтектика образуется по реакции Ж ⇄ (Cr) + + (εPu) при температуре 620 °C и содержании Cr менее 1 % (ат.). Cr практически не растворяется в Pu и поэтому не влияет на температуры аллотропических превращений Pu. Диаграмма состояния Cr—Pu приведена на рис. 82 по данным работы [1].

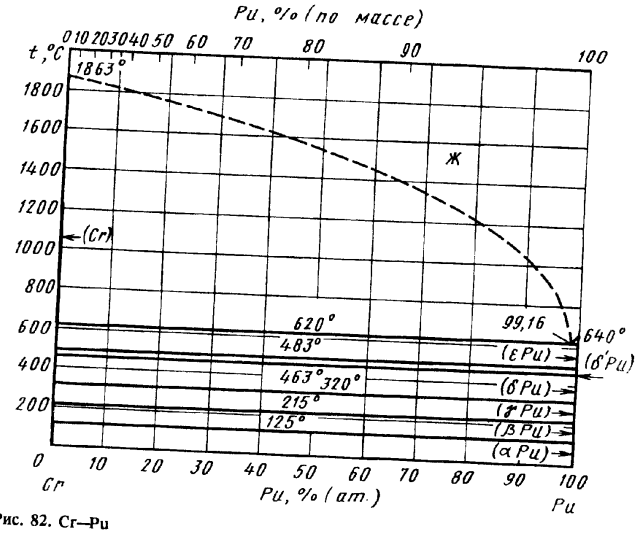


Рис. 82. Cr—Pu

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P., Petersen D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams 1985. V. 6. N 5. P. 425—429.

К.Б. Поварова

Cr—Rb. ХРОМ—РУБИДИЙ

Экспериментально диаграмма состояния Cr—Rb не построена. В работе [1] предложена гипотетическая диаграмма (рис. 83), предполагающая практически полное отсутствие взаимодействия компонентов в жидком и твердом состояниях. В этой же работе приводится растворимость Cr в жидком Rb при температурах от 700 до 900 °C, которая составляет порядка 10^{-3} % (ат.). При этом содержание кислорода в расплаве 5×10^{-2} % (ат.).

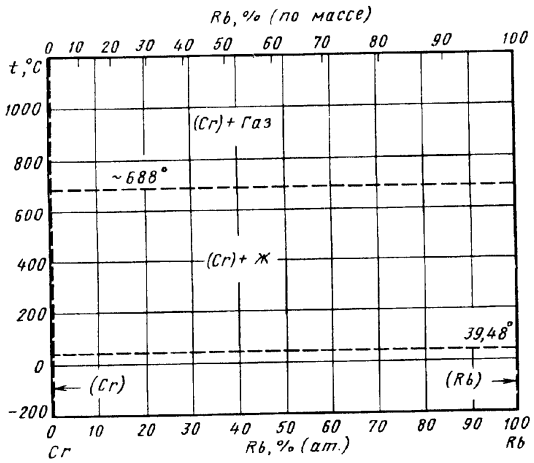


Рис. 83. Cr—Rb (p = 0,1 МПа)

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 4. P. 402.

К.Б. Поварова

Cr—Re. ХРОМ—РЕНИЙ

Диаграмма состояния Cr—Re (рис. 84) построена в работе [1] на основании результатов исследований, приведенных в областях концентраций 20—100 % (ат.) Re [2] и 0—20 % (ат.) Re [3]. В системе образуется одна промежуточная фаза σ (на основе Cr_2Re_3) и широкие области твердых растворов (Cr) и (Re). Фаза σ имеет большую область гомогенности, протяженность которой, по данным различных работ, составляет в % (ат.) Re: 58—63 [1], 57—65 [2], 59—67 [3].

Реакции, соответствующие образованию фаз σ и (Cr), приведены в табл. 60 [1].

В работе [3] обнаружено фазовое превращение в богатых Cr сплавах при температурах ниже 300 °C. Однако по мнению авторов работы [1] это превращение связано с протеканием магнитных превращений.

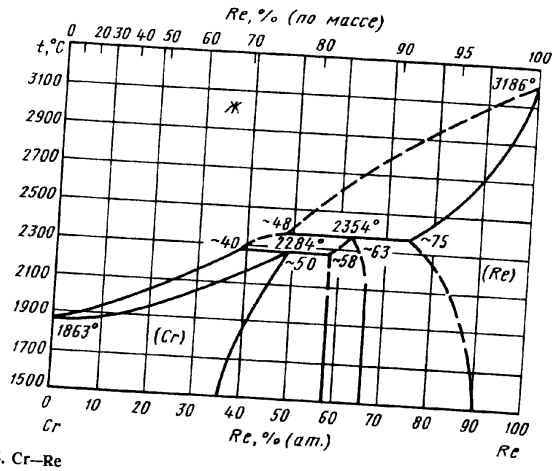


Рис. 84. Cr—Re

Максимальная растворимость Cr в (Re) составляет около 25 % (ат.) и снижается до ~10 % (ат.) при 1500 °C [2]. Растворимость Re в (Cr) при температуре 1500 °C составляет около 36 % (ат.) [2].

Параметр кристаллической решетки (Cr) (тип W, символ Пирсона $cI2$, пр.гр. $Im\bar{3}m$) меняется линейно от значения 0,2885 нм для Cr до 0,2968 нм для сплава с 38 % (ат.) Re [4]. Фаза σ имеет структуру типа σCrFe (символ Пирсона $tP30$, пр.гр. $P4_2/mnm$). Усредненные параметры решетки этой фазы равны a = 0,928 (4) нм, c = = 0,483 (3) нм [1]. Согласно работе [4] параметры решетки увеличиваются от a = 0,932 нм и c = 0,481 нм для состава, богатого Cr, до a = 0,932 нм и c = 0,485 нм для состава, богатого Re.

Таблица 60. Нонвариантные реакции в системе Cr—Re

Реакция	Содержание Re в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж + (Re) ⇄ σ	~48;	~75;	~63	2354
Ж + σ ⇄ (Cr)	~40;	58;	~50	2284

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 2. P. 105—107.
2. Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Поварова К.Б. // Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. № 8. С. 873—874.
3. Лариков Л.Н., Бакланова Л.М., Барабаш О.М. // Доклады АН УРСР. 1977. Сер. А. № 3. С. 258—260.
4. Mucheim J., Muller J. // Phys. Kondens. Mater. 1964. N 2. S. 377—396.

К.Б. Поварова

Cr—Rh. ХРОМ—РОДИЙ

Диаграмма состояния Cr—Rh (рис. 85) построена в работе [1] по данным исследования [2]. В работе [2] использованы методы рентгеноструктурного, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов. Исследование проведено на сплавах, выплавленных в дуговой печи в атмосфере 50 % Ar и 50 % He из Cr и Rh чистотой 99,999 % (по массе) соответственно.

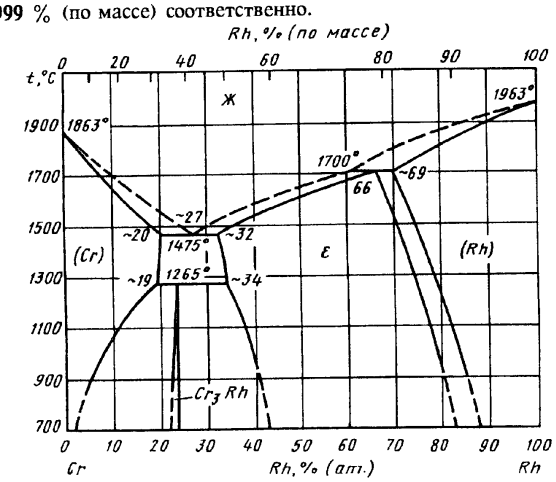


Рис. 85. Cr—Rh

Система характеризуется образованием двух промежуточных фаз Cr_3Rh и ε и широкими областями твердых растворов (Cr) и (Rh). Соединение Cr_3Rh образуется в твердом состоянии по перитектоидной реакции, а фаза ε — по перитектической реакции. Фаза ε

имеет широкую область гомогенности 32—80 % (ат.) Rh, соединение Cr_3Rh — узкую область гомогенности 22—23 % (ат.) Rh. В системе кристаллизуется одна эвтектика. Нонвариантные реакции, протекающие в системе, приведены в табл. 61 [1].

Максимальная растворимость Rh в (Cr) составляет ~20 % (ат.) при эвтектической температуре и снижается до ~5,5 % (ат.) при 900 °С [2]. Максимальная растворимость Cr в (Rh) составляет ~31 % (ат.) и уменьшается с понижением температуры.

Кристаллическая структура фаз в системе Cr—Rh приведена в табл. 62 [1].

Таблица 61. Нонвариантные реакции в системе Cr—Rh

Реакция	Содержание Rh, % (ат.)			Температура, °С
Ж + (Rh) ⇌ ε	~60;	~69;	~66	1700
(Cr) + ε ⇌ Cr_3Rh	~19;	~34;	~22,5	1265
Ж ⇌ (Cr) + ε	~27;	~20;	~32	1475

Таблица 62. Кристаллическая структура соединений Cr—Rh

Фаза	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*c*	
					При концентрациях Rh, % (ат.):
(Cr)	W	*cI*2, $Im\bar{3}n$	0,2885	—	0 %
Cr_3Rh	Cr_3Si	*cP*8, $Pm\bar{3}n$	0,2909	—	10,3 [3]
ε	Mg	*hP*2, $P6_3/mmc$	0,4556	—	~23 [4]
			0,4660	—	~23 [5]
			0,2665	0,4270	39 [3]
			0,2663	0,4260	40 [2]
			0,2668	0,4249	50 [4]
			0,2665	0,4251	50 [3]
			0,2667	0,4263	50 [2]
			0,2687	0,4286	70 [3]
			0,2682	0,4277	70 [2]
			0,2695	0,4308	80 [2]
(Rh)	Cu	*cF*4, $Fm\bar{3}m$	0,3781	—	90 [3]
			0,3792	—	94,2 [3]

Литература
1. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 2. P. 107—109.
2. Waterstrat R.M., Manuszewski R.C. // J. Less-Common Met. 1973. V. 32. P. 331—343.
3. Raub. E., Mahler W. // Z. Metallkunde. 1955. Bd. 46. S. 210—215.
4. Greenfield P., Beck P.A. // Trans. AIME. 1956. V. 206. P. 265—276.
5. Nevitt M.V. // Trans. AIME. 1958. V. 121. P. 350—355.

К.Б. Поварова

Cr—Ru. ХРОМ—РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния Cr—Ru обобщена в работе [1] на основании сопоставления вариантов диаграммы по данным работ [2—7]. В этих работах имеются существенные разногласия относительно количества и стабильности промежуточных фаз, а также характера реакций. На рис. 86 диаграмма состояния Cr—Ru приведена по данным работы [1].

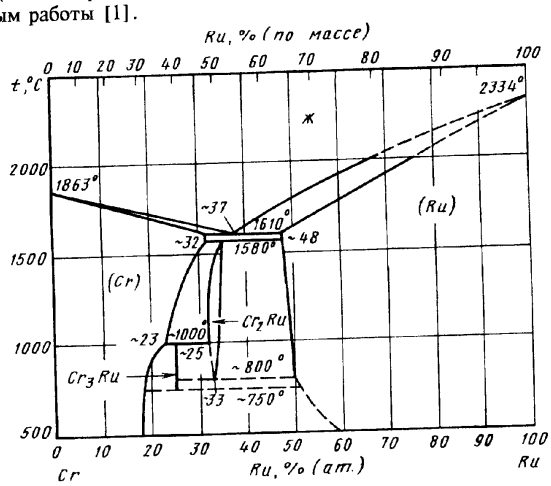


Рис. 86. Cr—Ru

Система характеризуется образованием в твердом состоянии по перитектоидным реакциям фазы σ (на основе соединения Cr_2Ru) и фазы Cr_3Ru. Фаза Cr_3Ru существует в узком температурном интервале. Протяженность области гомогенности составляет около

2 % (ат.) Ru по результатам большинства исследований. Однако состав этой фазы требует уточнения. В работах [2, 3, 5] содержание Ru в фазе Cr_3Ru указано равным 25 % (ат.), в работе [4] — около 31,5 (ат.).

Фаза σ также имеет небольшую область гомогенности, которая согласно данным работ [2—6] простирается от 32∓2 до 36∓2 % (ат.) Ru. В табл. 63 приведены реакции образования фаз, а также эвтектическая и эвтектоидные реакции, имеющие место в системе Cr—Ru.

Таблица 63. **Нонвариантные реакции в системе Cr—Ru [1]**

Реакция	Содержание Ru в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж ⇌ (Cr) + (Ru)	~37;	~32;	~48	1610
(Cr) + (Ru) ⇌ σ	~32;	~48;	~33	1580
σ ⇌ Cr_3Ru + (Ru)	~33;	~25;	~50	~800
(Cr) + σ ⇌ Cr_3Ru	~23;	~32;	~25	~1000
Cr_3Ru ⇌ (Cr) + (Ru)	~25;	18;	~51	~750

Твердый раствор Ru в Cr существует в широком интервале концентраций. Растворимость Ru уменьшается с понижением температуры от ~32 % (ат.) при эвтектической температуре до ~23 % (ат.) при 1000 °C и далее до ~18 % (ат.) при 500—800 °C [3, 4].

Твердый раствор Cr в Ru существует в широком интервале концентраций. Максимальная растворимость достигает 52 % (ат.) Cr при 1580—1610 °C, мало меняется с понижением температуры до ~800 °C, при ~500 °C растворимость Cr в (Ru) не превышает ~42 % (ат.). Точность определения границ твердых растворов составляет ∓3 % (ат.) Ru [11].

Кристаллическая структура фаз приведена в табл. 64.

Таблица 64. **Кристаллическая структура соединений системы Cr—Ru**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*c*	
Cr_3Ru	Cr_3Si	$cP8$, $Pm\bar{3}n$	0,4683		[5, 6]
σ	σCrFe	$tP30$, $P4_2/mnm$	0,906 (4)* 0,90635	0,470 (4)* 0,47430	[4, 6] [8]

*При концентрации 34,2 % (ат.) Ru.

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 2. P. 109—112.
2. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Бирун Н.А. // Журнал неорганической химии. 1961. Т. 6. № 8. С. 1960—1962.
3. Шурин А.К., Дмитриева Г.П. // Сборник научных трудов Ин-та металлофизики. 1964. Вып. 18. С. 170—174.
4. Waterstrat R.M. // J. Less-Common Met. 1981. V. 80. P. 31—36.
5. Raub E., Mahler W. // Z. Metallkunde. 1955. Bd. 46. S. 210—215.
6. Wopersnow W., Raub Ch.J. // Metall. 1979. Bd. 33. N 12. S. 1261—1265.
7. Greenfield P., Beck P.A. // Trans AIME. 1956. V. 206. P. 265—276.
8. De Veiga L.M., Costa M.M.R.R., de Almeida M.J.M. et all // Acta Crystallogr. B. 1980. N 36. P. 1750—1757.

К.Б. Поварова

Cr—S. ХРОМ—СЕРА

Результаты исследования взаимодействия Cr с S приведены в справочниках [X, Э, Ш]. Фазовые равновесия в богатой S части диаграммы состояния и высокотемпературные реакции сульфидов Cr сложны и нуждаются в уточнении. Диаграмма состояния Cr—S в интервале концентраций 40—70 % (ат.) S построена в работе [1] на основании обобщения данных ряда работ [2—6]. Исследование проводили методами термического, микроскопического и химического анализов [2], а также методом высокотемпературного рентгеновского анализа сплавов, синтезированных при 1300 °C из Cr и S чистотой 99,999 % (ат.) [3]. В работах [2—7] определено влияние давления паров S на положение фазовых равновесий, в том числе в присутствии жидкой фазы [8], а также исследована кристаллическая структура синтезированных фаз [9, 10]. На рис. 87 приведена диаграмма состояния Cr—S по справочнику [X] в области концентраций 0—40 % (ат.) S и по работе [1] в области концентраций 40—70 % (ат.) S. Система характеризуется наличием области несмешиваемости в жидком состоянии и образованием ряда сульфидов Cr. При температуре монотектики 1550 °C расслоение расплава наблюдается в интервале концентраций 3,5—38,1 % (ат.) S. В системе высокотемпературная фаза $Cr_{1-x}S$ образуется из расплава при ~1650 °C: представляет собой неупорядоченный твердый раствор, который упорядочивается при ~550 °C и распадается по двум эвтектоидным реакциям:

$Cr_{1-x}S$ (I) ⇌ $Cr_{1.03}S$ + Cr_7S_8 при ~300 °C;

$Cr_{1-x}S$ (II) ⇌ Cr_7S_8 + Cr_5S_6 при ~310 °C.

Соединение $Cr_{1-x}S$ участвует в двух эвтектических реакциях и образует эвтектику с (Cr) при температуре 1350 °C и содержании 43,9 % (ат.) S и с (S) при температуре ~1300 °C и содержании ~66 % (ат.) S [1, 8].

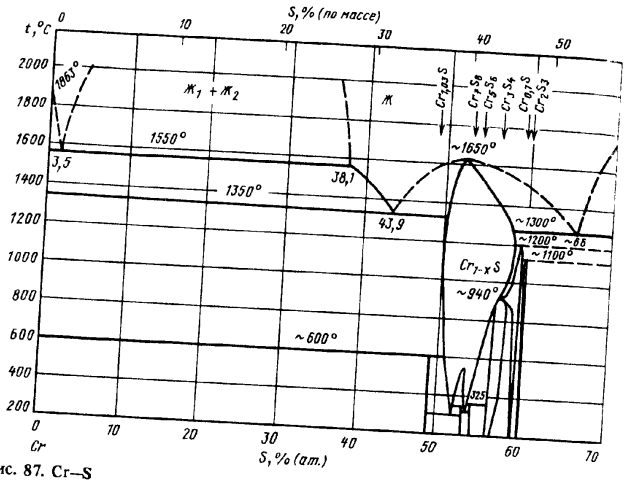


Рис. 87. Cr—S

Остальные шесть соединений образуются по перитектоидным реакциям, приведенным ниже:

(Cr) + $Cr_{1-x}S$ ⇄ $Cr_{1,03}S$ при 600 °C [1];

$Cr_{1-x}S$ (I) + $Cr_{1-x}S$ (II) ⇄ Cr_7S_8 при ~320 °C [1];

$Cr_{1-x}S$ + Cr_3S_4 ⇄ Cr_5S_6 при ~325 °C [1];

$Cr_{1-x}S$ + $Cr_{0,7}S$ ⇄ Cr_3S_4 при ~940 °C [9];

$Cr_{1-x}S$ + (S) ⇄ $Cr_{0,7}S$ при ~1200 °C [3];

$Cr_{0,7}S$ + (S) ⇄ Cr_2S_3 при ~1100 °C [1].

Соединения $Cr_{1-x}S$, Cr_7S_8, Cr_3S_4 и Cr_2S_3 имеют области гомогенности, интервал существования которых приведен ниже.

Соединение	$Cr_{1-x}S$	Cr_7S_8	Cr_3S_4	Cr_2S_3
S, % (ат.)	50,5—58,5	53,2—53,5	55,3—56,8	59,9—60,0
Источник	[1, 8]	[1]	[9]	[1]

Растворимость S в (Cu) при температуре 1200 °C не превышает 12×10^{-6} % (ат.) при отношении давления H_2S к давлению H_2 равном $\sim24\times10^{-5}$ [4].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 65.

Таблица 65. Кристаллическая структура соединений системы Cr—S

Соединение	Сингония	Параметры решетки, нм			Примечание
		a	b	c	
$Cr_{1,03}S$	Моноклинная	0,3826	0,5913	0,6089	β = 101,6° [9]
Cr_7S_8	Гексагональная с произвольно распределенными вакансиями	0,3464(1)	—	0,5763	При концентрации 53,2 % (ат.) S [9]
		0,3459(2)	—	0,5761(3)	При концентрации 53,3 % (ат.) S [9]
Cr_5S_6	Гексагональная с упорядоченным расположением вакансий	0,5982(2)	—	1,1509(3)	[9]
Cr_3S_4	Моноклинная	0,5973(3)	0,4332(2)	1,1361(6)	При концентрации 55,9 % (ат.) S. β = 91,15° [9]
		0 5960(3)	0,3427(2)	1,1253(6)	При концентрации 56,8 % (ат.) S. β = 91,63° [9]
$Cr_{0,7}S$	Гексагональная	0,5939(2)	—	1,1192(3)	Для богатых Cr сплавов
		0,5943(2)	—	1,1171(3)	Для богатых S сплавов
Cr_2S_3	Ромбоэдрическая	0,5937(2)	—	1,6698(5)	При концентрации 59,8 % (ат.) S [9]
		0,5939(4)	—	1,6651(1)	При концентрации 60 % (ат.) S [9]
$Cr_{1-x}S$	Гексагональная	0,345	—	0,576	При температуре выше 570 °C и концентрации 52,4—54,5 % (ат.) S [X, Э]

Литература

1. Petric A., Jacob K.B. // Trans. ASM. 1985. V. 16A. N 4. P. 503—510.
2. Vogel R., Reinbach R. // Arch. Eisenhuttenwes. 1938. Bd. 11. S. 457—482.
3. Rau H.K. // J. Less-Common Met. 1977. V. 55. P. 205—211.
4. Groliere R., Barbouth N. // Met. Sci. Rev. Met. 1976. V. 73. N 1. P. 71—76.
5. Hager J.P., Elliot J.F. // Trans. AIME. 1967. V. 239. P.513.
6. Le Brusq H., Delamaire J.P. // Rev. Int. Hautes Temp. Refracr. 1974. V. 11. P. 193.
7. Igaki K., Ohashi N., Makami M. // J. Phys. Sos. Jpn. 1971. V. 31. P. 1424.
8. El Goresy A., Kullekud G. // Carnegie Inst. Washington Yearb. 1969. P. 182.
9. Jellinger F. // Acta Crystallogr. 1957. V. 10. P. 620—628.
10. Pompa T.J.A., Van Brugger C.F. // J. Inogr. Nucl. Chem. 1969. V. 31. P. 73.

К.Б. Поварова

Cr—Sb. ХРОМ—СУРЬМА

Диаграмма состояния Cr—Sb (рис. 88) построена в работе [1] на основании обобщения данных исследований [2—4]. Ликвидус системы приведен по данным работы [2], в которой исследование было проведено методами термического и микроструктурного анализов. Так как в работе [2] был использован Cr недостаточно высокой чистоты — 98,97 % (по массе) с температурой плавления 1553 °С (вместо 1863 °С), кривая ликвидуса в области концентраций 0—30 % (ат.) Sb была скорректирована в соответствии с истинной температурой плавления Cr.

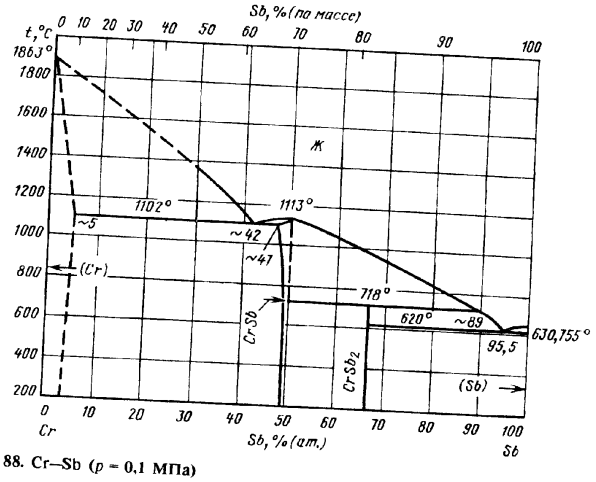


Рис. 88. Cr—Sb (p = 0,1 МПа)

В системе образуются две промежуточные фазы CrSb и $CrSb_2$. Соединение CrSb плавится конгруэнтно при 1113 °С и имеет небольшой интервал гомогенности. $CrSb_2$ образуется по перитектической реакции. Температура образования $CrSb_2$ (718 °С) принята согласно данным работ [3, 4] и определена методами калориметрического дифференциального термического и высокотемпературного рентгеновского анализов. Реакция образования соединения $CrSb_2$ и эвтектические реакции, протекающие в системе, приведены согласно работе [1] в табл. 66.

Таблица 66. Нонвариантные реакции в системе Cr—Sb

Реакция	Содержание Sb в фазе, % (ат.)			Температура, °С
Ж + CrSb ⇄ $CrSb_2$	~89;	50;	66,7	718±3
Ж ⇄ (Cr) + CrSb	~42;	~5;	~47	1102
Ж ⇄ $CRSb_2$ + (Sb)	95,5;	66,7;	~100	620±0,5

Таблица 67. Кристаллическая структура соединений системы Cr—Sb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	b	c	
CrSb	NiAs	$hP4$, $P6_3/mmc$				При концентрации S, % (ат.):
			0,4137	—	0,5462	48 [5]
			0,4123	—	0,5470	50 [5]
			0,4122	—	0,5464	50 [6]
$CrSb_2$	FeS_2	$oP6$, $Pnnm$	0,60275	0,68738	0,32715	[7]

Растворимость Sb в (Cr) составляет ~5 % (ат.) при температуре 1050 °С. В (Sb) Cr практически не растворяется [2].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 67.

В работе [1] сообщается о возможности образования в сплавах, содержащих 88—94 % (ат.) Sb, метастабильной фазы $Cr_{0,1}Sb_{0,9}$ при быстрой скорости охлаждения. Эта фаза имеет простую кубическую структуру типа αPo (символ Пирсона $cP1$, пр.гр. $Pm\bar{3}m$), параметр решетки 0,3074 нм.

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 5. P. 435—440.
2. Williams R.S. // Z. Anorg. All. Chem. 1907. V. 55. S. 1—33.
3. Alles A., Falk B., Westrum E.F., Gronvold F. // J. Chem. Thermodyn. 1978. V. 10. P. 103—116.
4. Kjekshus A., Peterzens P.G., Rakke T., Andersen A.F. // Acta Chem. Scand. A. 1979. V. 33. P. 469—480.
5. Kjekshus A., Walsets K.P. // Acta Chem. Scand. 1969. V. 23. N 8. P. 2621—2630.
6. Reimers W., Hellner E., Treutmann W., Heger G. // J. Phys. C. 1982. V. 15. P. 3597—3615.
7. Holseth H., Kjekshus A., Andersen A.F. // Actya Chem. Scand. 1970. V. 24. N 9. P. 3309—3316.

Н.Р. Бочвар

Cr—Sc. ХРОМ—СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Cr—Sc (рис. 89) построена на основании результатов термического, микроструктурного, рентгеновского анализов и измерения твердости в работе [1]. Сплавы выплавляли в дуговой печи в атмосфере Ar из Cr чистотой 99,98 % (по массе) и Sc чистотой 99,97 % (по массе). Промежуточные фазы в системе отсутствуют. Между твердыми растворами (Cr) и (Sc) образуется эвтектика при температуре 1090 °C и содержании 60—65 % (ат.) Sc. Cr понижает температуру полиморфного превращения Sc до температуры эвтектоидного превращения 990 °C. Растворимость Cr в (αSc) при 990 °C составляет 0,4 % (ат.), в (βSc) при 1090 °C — 2 % (ат.). Растворимость Sc в (Cr) составляет менее 0,1 % (ат.) [Э]. В работе [2] проведен расчет диаграммы с использованием моделей субрегулярных растворов. Показано хорошее соответствие экспериментальным данным.

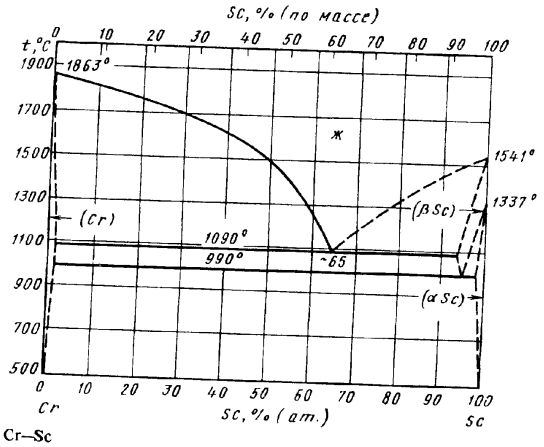


Рис. 89. Cr—Sc

Литература

1. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Иванченко В.Г. // Доповіді УРСР. 1972. Серия А. № 3. С. 266—268.
2. Свечников В.Н., Иванченко В.Г., Кобзенко Г.Ф. // Диаграммы состояния металлических систем. Термодинамические расчеты и экспериментальные методы: Сб. статей. М.: Наука, 1981. С. 85—90.

К.Б. Поварова

Cr—Se. ХРОМ—СЕЛЕН

Результаты исследования взаимодействия Cr с Se приведены в справочниках [Х, Э, Ш]. Участок диаграммы Cr—Se (рис. 90) построен в интервале концентраций ~35—100 % (ат.) Se на основании данных дифференциального термического, металлографического, рентгеновского анализов и измерения твердости в работе [1]. Сплавы получали твердофазным синтезом или сплавлением Cr и Se чистотой 99,99 % (по массе). В интервале концентраций ~50—60 % (ат.) Se из расплава конгруэнтно образуется соединение, представляющее собой неупорядоченный твердый раствор на основе соединения $Cr_{1-x}Se$. Температура плавления его находится между температурами ~1550 и ~1500 °C, которые соответствуют граничным составам CrSe и Cr_2Se_3 [2, 3]. При понижении температуры происходит распад неупорядоченного твердого раствора с образованием при 305, 911 и 811 °C упорядоченных фаз CrSe, Cr_3Se_4 и Cr_2Se_3 соответственно. Соединение CrSe образуется по перитектоидной реакции из $Cr_{1-x}Se$ и твердого раствора (Cr). Соединения Cr_3Se_4 и Cr_2Se_3 образуются конгруэнтно. В системе протекают две эвтектические и две эвтектоидные реакции:

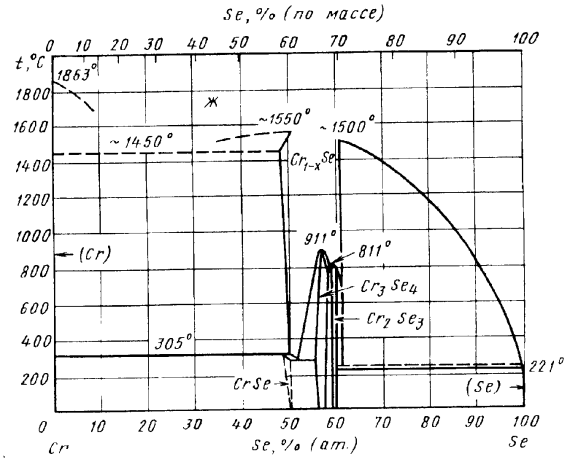


Рис. 90. Cr—Se

Ж ⇄ $Cr_{1-x}Se$ + (Cr) при ~1450 °C;
Ж ⇄ Cr_2Se_3 + (Se) при ~221 °C;
$Cr_{1-x}Se$ ⇄ CrSe + Cr_3Se_4 при ~300 °C;
$Cr_{1-x}Se$ ⇄ Cr_3Se_4 + Cr_2Se_3 при ~800 °C.

Все указанные соединения имеют области гомогенности, протяженность которых приведена ниже:

Соединение	CrSe	Cr_3Se_4		Cr_2Se_3
Se, % (ат.)	49,5—53,5	56—58,4	54,5—58	59,2—60,2
Источник	[1, X]	[1]	[X]	[1]

В справочнике [Ш] сообщается о соединении Cr_7Se_8 с моноклинной решеткой (пр.гр. $F2m$). В работе [4] указано на образование соединения $Cr_{68}Se$ с тетрагональной решеткой. На основании данных об аномальном ходе магнитных и электрических свойств CrSe высказано предположение о наличии в CrSe полиморфного превращения при 305 °C [Ш].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 68

Таблица 68. Кристаллическая структура соединений системы Cr—Se

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$Cr_{1-x}Se$*1	NiAs	$hP4$, $P6_3/mmc$	—	—	—	[1]
CrSe	NiAs	$hP4$, $P6_3/mmc$	0,3674	—	0,5959	[1]
Cr_3Se_4*2	—	—, $I2m$	0,371	—	0,603	[3]
Cr_2Se_3*3	—	—, $R3$	0,6299	0,3607	1,173	[5]
Cr_2Se_3*4	—	—	0,62533	—	1,7316	[III]
			0,3605	—	0,5774	[1]

*1 Неупорядоченная структура.
*2 Моноклинная сингония, β = 91, 86°.
*3 Ромбоэдрическая сингония, приводятся параметры гексагональной ячейки
*4 Гексагональная сингония.

Литература

1. Бабицына А.А., Черницына М.А., Калинников В.Т. // Журнал неорганической химии. 1975. Т. 20. № 12. С. 3357—3362.
2. Оболончик В.А. Селениды. М.: Металлургия, 1972. 296 с.
3. Barraclough K.C., Meyer A. // J. Cryst. Growth. 1973. V. 20. P. 212.
4. Corliss L.M., Elliott N., Hastings J.M., Sass R.L. // Phys. Rev. 1961. V. 122. P. 1402.
5. Chevreton M., Bertaut F. // Compt. Rend. 1961. V. 253. P. 145—147.

К.Б. Поварова

Cr—Si. ХРОМ— КРЕМНИЙ

Обобщенный вариант диаграммы состояния Cr—Si представлен в работе [1] и показан на рис. 91. При построении диаграммы были использованы экспериментальные данные работ [2—5]. В системе образуются четыре соединения Cr_3Si, Cr_5Si_3, CrSi, $CrSi_2$, а также твердые растворы (Cr) и (Si). Соединения Cr_3Si, Cr_5Si_3 и $CrSi_2$ плавятся конгруэнтно, а CrSi образуется по перитектической реакции. В более ранних работах указывается, что соединение CrSi плавится конгруэнтно [2, 3], а Cr_3Si и Cr_3Si_2 (40 % (ат.) Si) образуют-

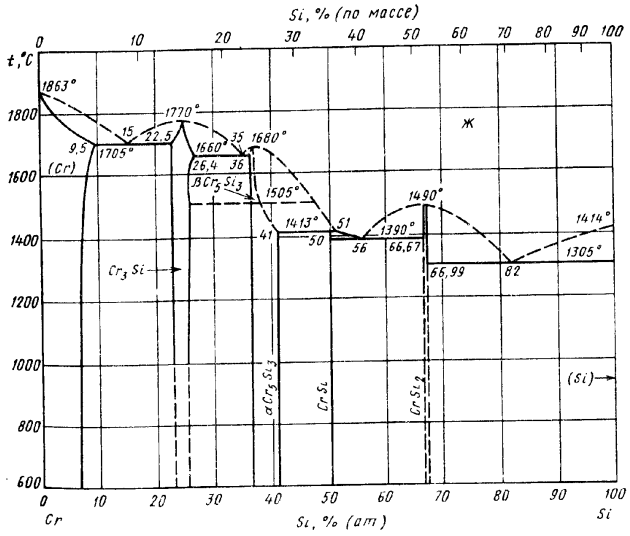


Рис. 91. Cr—Si

ся по перитектическим реакциям [1]. Эти данные не подтвердились в последующих работах. Соединение Cr_5Si_3 претерпевает полиморфное превращение при 1505±20 °C [4] и имеет две модификации αCr_5Si_3 (низкотемпературная) и βCr_5Si_3 (высокотемпературная). Соединения Cr_3Si, Cr_5Si_3 и $CrSi_2$ имеют области гомогенности, протяженность которых приведена ниже:

Соединение	Cr_3Si	αCr_5Si_3	$CrSi_2$
Si, % (ат.)	22,5—26,4	36—41	66,67—66,99
Температура, °С	1700—1660	1413	—
Источник	[4—6]	[1—6]	[1]

В системе кристаллизуются четыре эвтектики. Реакции образования соединений и эвтектические реакции приведены в табл. 69.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 70.

Таблица 69. **Нонвариантные реакции в системе Cr—Si**

Реакция	Содержание Si в фазах, % (ат.)			Температура, °С	Источник
Ж ⇌ Cr_3Si	—	25	—	1770	[1]
				1725	[3]
				1781	[5]
Ж ⇌ βCr_5Si_3	—	37,5	—	1637	[1, 3]
				1680∓20	[4]
				1732	[5]
Ж + αCr_5Si_3 ⇌ CrSi	51	41	50	1413	[1]
	51	37,5	50	1413∓5	[3]
	53	—	50	1485	[5]
Ж ⇌ CrS_2	—	66,67	—	1588	[3]
				1490∓20	[4]
				1486	[5]
Ж ⇌ (Cr) + Cr_3Si	15	9,5	22,5	1705	[1]
	9,2	2,3	25	1550	[2]
	13	10	15	1550	[3]
	15	9	24	1705∓5	[4]
	13,78	10,69	22,49	1700∓10	[5]
Ж ⇌ Cr_3Si + βCr_5Si_3	35	26,4	38	1660	[1]
	34,25	29,85	37,5	1680∓10	[5]
	35	26	37,5	1650∓10	[4]
	33,50	32	35	1510	[2]

Реакция	Содержание Si в фазах, % (ат.)			Температура, °С	Источник
Ж ⇌ CrSi + $CrSi_2$	56	50	66,67	1390∓10	[1, 4]
	60	50	66,67	1425	[2]
	58,25	52	64,5	1431	[3]
	57,33	50	66,67	1455∓10	[5]
Ж ⇌ $CrSi_2$ + (Si)	82	66,99	~100	1305	[1]
	84,20	66,67	100	1331	[2]
	85	72	100	1314	[3]
	87	66,67	100	1305∓10	[4]
	85,22	66,67	100	1335	[5]

Таблица 70. **Кристаллическая структура соединений Cr—Si**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источники
			a	*c*	
Cr_3Si	Cr_3Si	*cP*8, $Pm\bar{3}n$	0,45580 (2)	—	[7]
αCr_5Si_3	W_5Cr_3	*tI*38, *I*4/*mcm*	0,9170	0,4636	[8, 9]
CrSi	FeSi	*cP*8, $P2_13$	0,4620	—	[1]
$CrSi_2$	$CrSi_2$	*hP*9, $P6_222$	0,4428	0,6363	[1]

Литература

1. Gokhale A.B., Abbaschan G.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 5. P. 474—484.
2. Kieffer R., Benesovsky F., Schroth H. // Z. Metallkunde. 1953. Bd. 44. S. 437—442.
3. Goldschmidt H.J., Brond J.A. // J. Less-Common Met. 1961. V. 3. P. 34—43.
4. Chang Y.A. // Trans AIME. 1968. V. 242. P. 1509—1515.
5. Kocherzhinsky Ya.A. // Therm. Anal. Proc. 3-rd. ICTA. Davos. 1971. V. 1. P. 549—559.
6. Wurker W., Roy K., Heese J. // Mater. Res. Bull. 1974. V. 9. P. 971—978.
7. Jurisch M., Behr G. // Acta Phys. Acad. Hung. 1979. V. 47. N 1—3. P. 201—207.
8. Parthe E., Newethy H., Schmid H. // Monatsch. Chem. 1955. Bd. 60. S. 385—386.
9. Dauben C.H., Templeton D.H., Myers C.E. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 443—445.

К.Б. Поварова

Cr—Sm. ХРОМ—САМАРИЙ

Диаграмма состояния Cr—Sm построена в работе [1] на основании результатов термического, металлографического и рентгеновского анализов с использованием Cr и Sm чистотой 99,98 и >99 % (по массе) соответственно. В работе [2] был проведен термодинамический расчет диаграммы с помощью моделей субрегулярных растворов. Был уточнен состав эвтектики и показано хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных. Диаграмма состояния Cr—Sm, показанная на рис. 92, построена по результатам этих двух работ. Система характеризуется областью несмешиваемости в жидком состоянии и отсутствием промежуточных фаз. Монотектическая реакция протекает при температуре 1810 °C и содержании 2 % (ат.) Sm. Эвтектическая реакция имеет место при температуре 1035 °C и содержании 97,7 % (ат.) Sm. Эвтектоидные равновесия связаны с полиморфизмом Sm. Максимальная растворимость Cr в (Sm) не превышает 0,35 % (ат.), растворимость Sm в (Cr) составляет <0,35 % (ат.) [1].

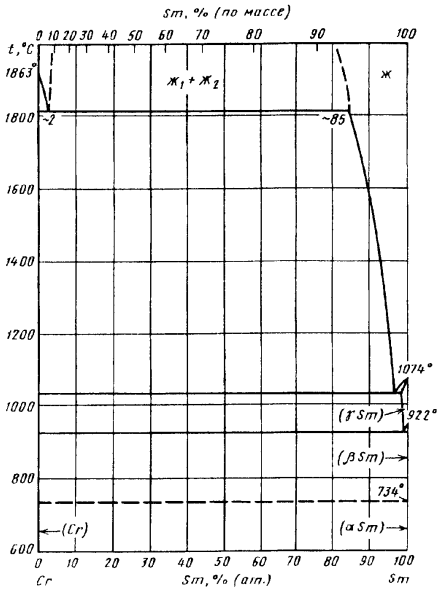


Рис. 92. Cr—Sm

Литература

1. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Иванченко В.Г. // Доклады АН СССР. 1973. Т. 213. № 5. С. 1062—1064.

2. Свечников В.Н., Иванченко В.Г., Кобзенко Г.Ф. // Диаграммы состояния металлических систем. Термодинамические расчеты и экспериментальные методы: Сб. статей. М.: Наука, 1981. С. 85—90.

Н.Р. Бочвар

Cr—Sn. ХРОМ—ОЛОВО

Данные о взаимодействии Cr с Sn приведены в справочниках [Х, Э, Ш]. Диаграмма состояния Cr—Sn (рис. 93) построена в работе [1] на основании результатов дифференциального термического анализа. Образцы выплавляли в корундовых тиглях из Sn чистотой 99,9995 %

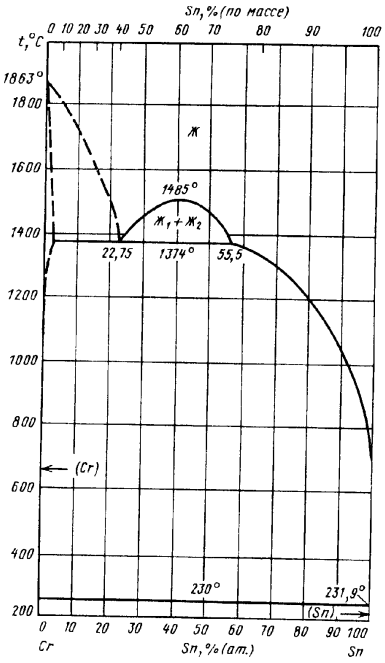


Рис. 93. Cr—Sn

(по массе) и электролитического Cr. Для сплавов в интервале концентраций 22,8—55,5 % (ат.) Sn выше температуры монотектической реакции 1374 °C имеет место несмешиваемость в жидком состоянии. Критическая точка кривой расслаивания расположена при температуре 1485 °C и содержании 39,5 % (ат.) Sn. При температуре 230 °C кристаллизуется эвтектика. Промежуточные фазы в системе отсутствуют. Растворимость Cr в жидком Sn при различных температурах приведена ниже [1, 2]:

Температура, °C	1300	1100	1000	800
Растворимость Cr, % (ат.)	~25	~10	~6,5	~1,7

В работе [3] приведены данные о получении методом амальгамирования метастабильного соединения Cr_2Sn_3, которое при отжиге в вакууме при температуре 435±5 °C необратимо распадается. Соединение Cr_2Sn_3 имеет сложную кристаллическую структуру.

Литература

1. Predel B., Sandig H. // Z. Metallkunde. 1969. Bd. 60. N 3. S. 208—214.
2. Stevenson D.A., Wulff J. // Trans. AIME. 1961. V. 221. P. 271—275.
3. Hollan L., Lecocq P., Michel A. // Compt. Rend. 1964. V. 258. P. 3309—3310.

К.Б. Поварова

Cr—Ta. ХРОМ—ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Cr—Ta, приведенная на рис. 94, построена по результатам исследований [1—7], проанализированных и обобщенных в работе [8]. В системе образуются промежуточная фаза Cr_2Ta и твердые растворы (Cr) и (Ta). В работе [2] нашли еще одно соединение Cr_3Ta, которое образуется по перитектической реакции при температуре 1825 °C, однако в других работах не подтверждено существование этого соединения, и на рис. 94 оно не показано.

Соединение Cr_2Ta плавится конгруэнтно, имеет две модификации высокотемпературную (ВТ) и низкотемпературную (НТ), которая образуется по перитектоидной реакции. Температура плавления соединения Cr_2Ta (ВТ), по данным различных исследований, приведена ниже:

Температура, °C	2015	2020	2040
Источник	[9]	[1, 6]	[3]

Интервал гомогенности Cr_2Ta (ВТ) составляет 30—38 % (ат.) Ta, а Cr_2Ta (НТ) — 33—36 % (ат.) Ta. В системе кристаллизуются две эвтектики и имеет место одно эвтектоидное равновесие. Нонвариантные реакции приведены в табл. 71.

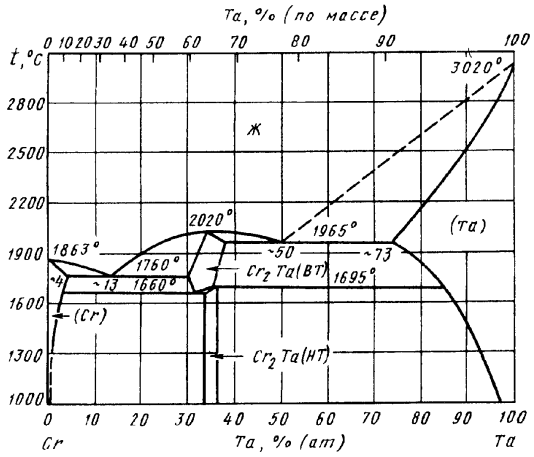


Рис. 94. Cr—Ta

Растворимость Ta в (Cr) приведена ниже:

Температура, °C	1760	1600	1400	1200
Растворимость Ta, % (ат.)	~4	~2,4	~0,9	0,3—0,5
Источник	[1, 2]	[5, 6]	[5, 6]	[5, 6]

Растворимость Cr в (Ta) при эвтектической температуре 1965 °C достигает ~27 % (ат.) и снижается с понижением температуры до значений ~13; ~8,8 и 5,5 % (ат.) при 1600, 1400 и 1200 °C соответственно [5, 6].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 72.

Таблица 71. **Нонвариантные реакции в системе Cr—Ta**

Реакция	Содержание Ta в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (Cr) + Cr_2Ta(ВТ)	~13;	~4;	~30	1760	[8]
	10,5;	—	—	1760	[1]
	13;	—	—	1760	[2]
	13;	—	—	1700	[3, 5]

Реакция	Содержание Ta в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇄ Cr_2Ta(BT) + (Ta)	50±4;	~38;	~73	1965±20	[1, 2, 5, 8]
Cr_2Ta(BT) + (Ta) ⇄ Cr_2Ta(HT)	~35;	~84;	~36	1695	[8]
Cr_2Ta(BT) ⇄ (Cr) + Cr_2Ta(HT)	~31,5;	~3;	~33	1660	[8]

Таблица 72. **Кристаллическая структура соединений системы Cr—Ta**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*c*	
Cr_2Ta(BT)	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,491	0,805	В богатой Cr области [1]
			0,498	0,816	В богатой Ta области [1]
			0,494	0,810	[4, 9]
Cr_2Ta(HT)	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,697(3)	—	[4]
			0,694	—	В богатой Cr области [2]
			0,700	—	В богатой Ta области [2]
Cr_2Ta_3	$MgNi_2$	*hP*24, $P6_3/mmc$	0,4963	1,626	[2]

Литература

1. Rudy E. // Techn. Rep. AFML-TR-65-2. 1969. N 3. P. 137—141.
2. Кочержинский Ю.А., Петьков В.В., Шишкин Е.А. // Металлофизика. 1973 № 46. С. 75—80.
3. Kubaschewski O., Speidel H. // J. Inst. Met. 1948—1949. V. 75. P. 417—430.
4. Duwez P., Martens H. // Trans. AIME. 1952. V. 194. P. 72—747.
5. Григорьев А.Т., Гусева Л.Н., Соколовская Е.М., Максимова М.В. // Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. № 9. С. 984.
6. Auld J.H., Ryan N.E. // J. Less-Common Met. 1961. V. 3. P. 221—225.
7. Gebhardt E., Rexer J. // Z. Metallkunde. 1967. Bd. 58. S. 611—616.
8. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 2 P. 112—116.
9. Elliott R.P., Rostoker W. // Trans. ASM. 1958. V. 50. P. 617—633.

К.Б. Поварова

Cr—Tb. ХРОМ—ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Cr—Tb построена по данным микроструктурного, рентгеновского, термического анализов и измерений твердости сплавов, выплавленных в дуговой печи из Cr и Tb чистотой 99,98 и 99,7 % (по массе) соответственно [1, 2] (рис. 95). Система характеризуется наличием области несмешиваемости в жидком состоянии. Монотектическая реакция протекает при температуре 1800 °C и содержании 0,9 % (ат.) Tb [2]. Промежуточные фазы в системе отсутствуют. Эвтектика кристаллизуется при температуре 1165 °C и содержании ~86 % (ат.) Tb. Cr понижает температуру полиморфного превращения Tb до температуры эвтектоидной реакции 1045 °C при содержании ~94 % (ат.) Tb [1]. Растворимость Tb в (Cr) при температуре монотектики получена экстраполяцией и составляет 0,48 % (ат.). Растворимость при других температурах приведена ниже:

Температура, °C	1700	1600	1400
Растворимость Tb, % (ат.)	0,20	0,12	0,10

Термодинамический расчет диаграммы, проведенный в работе [3], подтвердил характер взаимодействия компонентов в системе Cr—Tb.

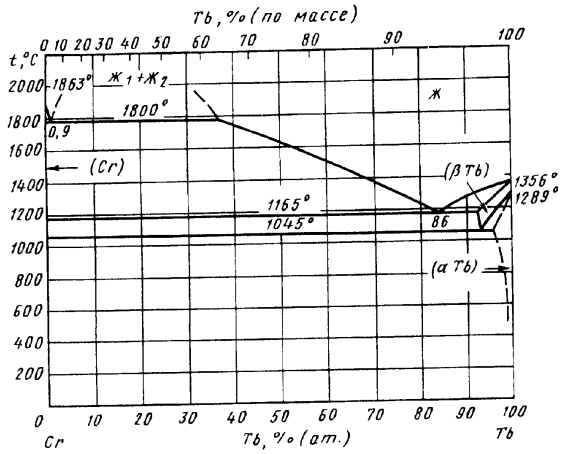


Рис. 95. Cr—Tb

Литература

1. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Иванченко В.Г. // Металлофизика. 1971 № 33. С. 93—95.
2. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Иванченко В.Г. // Металлофизика. 1978 № 59. С. 77—83.
3. Иванченко В.Г., Кобзенко Г.Ф., Свечников В.Н. // Металлофизика. 1979 № 75. С. 98—102.

К.Б. Поварова

Cr—Tc. ХРОМ—ТЕХНЕЦИЙ

Экспериментально диаграмма состояния Cr—Tc не построена. Гипотетический вариант диаграммы приведен на рис. 96 согласно работе [1]. При этом авторы исходили из предположения, что диаграмма Cr—Tc должна быть подобна диаграмме Cr—Re.

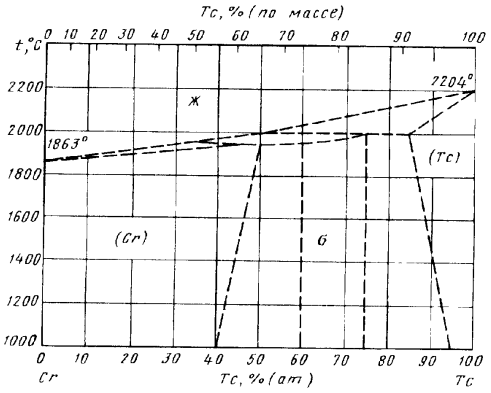


Рис. 96. Cr—Tc

Известно соединение $CrTc_2$ (σ фаза), которое найдено в сплавах, содержащих 60 и 75 % (ат.) Tc [2]. Это соединение имеет структуру типа CrFe (символ Пирсона $tP30$, пр.гр. $P4_2/mnm$), параметры решетки для сплава с 60 % (ат.) Tc составляют a = 0,9217 нм, c = = 0,4803 нм, а для сплава с 75 % (ат.) Tc — a = 0,9290 нм, c = = 0,4803 нм.

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 6. P. 573—574.
2. Derby J.B., Lam J.R., Lam D.J. et. al. // J. Less-Common Met. 1962. V. 4. P. 558—563.

К.Б. Поварова

Cr—Te. ХРОМ—ТЕЛЛУР

О взаимодействии Cr с Te сообщается в справочниках [X, Э, Ш]. Диаграмма состояния Cr—Te, построенная в работе [1] в интервале концентраций 25—100 % (ат.) Te по данным дифференциального термического и рентгеновского анализов, приведена на рис. 97. Исходными материалами служили Cr и Te чистотой 99,997 и 99,99 % (по массе) соответственно, образцы запаивались в вакуумированные кварцевые тигли. Диаграмма состояния имеет сложное строение. В области концентраций 52,5—61,5 % (ат.) Te существует четыре соединения $Cr_{1-x}Te$, Cr_3Te_4, Cr_5Te_8 и Cr_2Te_3. Кроме того, при концентрациях свыше 70 % (ат.) Te предполагается существование еще двух соединений $CrTe_3$ и Cr_3Te_7.

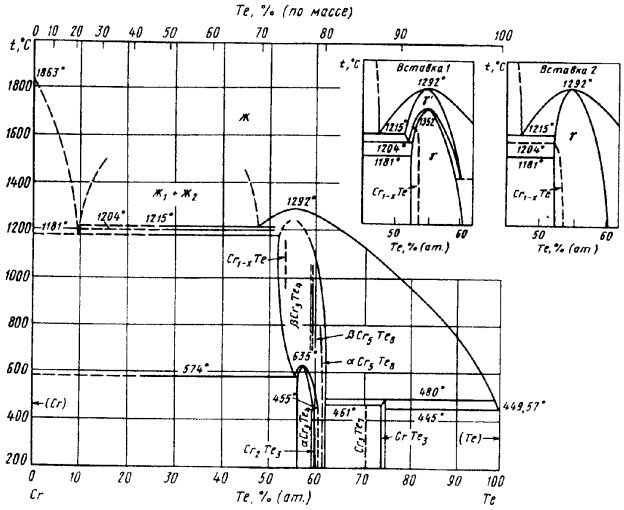


Рис. 97. Cr—Te

Соединение $Cr_{1-x}Te$ имеет область гомогенности, которая при температуре 952 °C простирается от 51,3 до 53,4 % (ат.) Te. Соединение Cr_3Te_4 существует в двух модификациях. Высокотемпературная модификация βCr_3Te_4 имеет широкую область гомогенности, которая при температуре 952 °C простирается от 53,5 до 59,3 % (ат.)

Te. При температуре 635∓3 °C высокотемпературная модификация переходит в низкотемпературную модификацию αCr_3Te_4, которая стабильна в интервале 56,4 и 59,2 % (ат.) Te. Соединение Cr_5Te_8 существует также в двух модификациях: моноклинной (βCr_5Te_8) и тригональной (αCr_5Te_8). При стехиометрическом составе 61,54 % (ат.) Te βCr_5Te_8 стабильна при низкой температуре. Закалка от ~800 °C приводит к образованию модификации αCr_5Te_8, которая при низкой температуре содержит несколько большее количество Te — 62 % (ат.). Соединение $CrTe_3$ образуется по перитектической реакции при температуре 480∓3 °C, а соединение Cr_3Te_7 — по перитектоидной реакции при температуре 461∓2 °C и содержании 70 % (ат.) Te.

В системе Cr—Te существует область несмешиваемости в жидком состоянии и протекают две эвтектические реакции со стороны Cr и со стороны Te. Температура монотектической реакции составляет 1215∓4 °C, состав монотектической точки лежит при ~47,5 % (ат.) Te.

Эвтектические реакции приведены ниже:

Ж ⇄ (Cr) + $Cr_{1-x}Te$ при 1181 °C и ~10 % (ат.) Te;

Ж ⇄ $CrTe_3$ + (Te) при 445∓1 °C и ~100 % (ат.) Te.

Характер превращений в твердом состоянии в области концентраций 52,5—61,5 % (ат.) Te при высоких температурах точно не установлен. Предполагается два варианта строения этой части системы. По первой версии все фазы, находящиеся в этой области концентраций, переходят в высокотемпературную фазу, обозначенную как γ′ (см. вставку *1* на рис. 97), которая плавится конгруэнтно при температуре 1292∓5 °C и содержании 55 % (ат.) Te. В твердом состоянии по кривой с максимумом вблизи температуры 1352 °C γ′ фаза переходит в высокотемпературную модификацию βCr_3Te_4 или βCr_5Te_8, обозначенную как γ на вставке *1* (см. рис. 97). В этом случае реакция при температуре 1204∓2 °C будет соответствовать кататектической реакции γ′ ⇄ Ж + $Cr_{1-x}Te$. По другой версии превращение при 1204 °C связано с переходами второго рода, когда фаза $Cr_{1-x}Te$ с гексагональной структурой переходит в фазу с моноклинной структурой, обозначенной γ на вставке *2* (см. рис. 97). При этом фазой с моноклинной структурой может быть βCr_3Te_4 или βCr_5Te_8. Между фазами $Cr_{1-x}Te$ и βCr_3Te_4 не было обнаружено двухфазной области, тогда как между βCr_3Te_4 и βCr_5Te_8 имеется узкая двухфазная область.

Кристаллическая структура соединений по данным работы [1] приведена в табл. 73.

Таблица 73. Кристаллическая структура соединений системы Cr—Te

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
$Cr_{1-x}Te$	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,4020(3)	—	0,6261(3)	При концентрации 52,5 % (ат.) Te. Закалка от 1152 °C
			0,4007(2)	—	0,6247(2)	При концентрации 53,4 % (ат.) Te. Закалка от 1152 °C
Cr_3Te_4	Cr_3S_4	*mC*14, *C*2/*m*	0,6908(2)	0,3968(1)	1,2400(4)	При концентрации 55,4 % (ат.) Te. Закалка от 802 °C. β = 90,72 (2)°
—			0,6866(2)	0,3930(1)	1,2318(4)	При концентрации 57,5 % (ат.) Te. Закалка от 802 °C. β = 91,10 (3)°
			0,6827(1)	0,3918(1)	1,2207(3)	При концентрации 59,2 % (ат.) Te. Закалка от 402 °C. β = 90,83 (3)°
Cr_2Te_3	Cr_2S_3	*hP*20, $P\bar{3}1c$	0,6811(1)	—	1,2062(3)	При концентрации 60 % (ат.) Te. Закалка от 402 °C
βCr_5Te_8	V_5Se_8	—, *F*2/*m*	1,3614(4)	0,7838(2)	1,2115(3)	При концентрации 59,6 % (ат.) Te. Закалка от 802 °C. β = 90,46 (3)°
			1,3530(3)	0,7836(2)	1,1994(3)	При концентрации 61,5 % (ат.) Te. Закалка от 402 °C. β = 90,36 (3)°
αCr_5Te_8	—	—, $P\bar{3}c1$?	0,7810(4)	—	1,2002(4)	При концентрации 62,0 % (ат.) Te. Закалка от 402 °C
$CrTe_3$*	—	—, $P2_1/c$	0,7887	1,122	1,156	β = 118,4°

*Моноклинная синония.

Литература

1. Ipser H., Komarek K., Klepp K.O. // J. Less-Common Met. 1983. V. 92. N 2. P. 265—282.

Н.Р. Бочвар, К.Б. Поварова

Cr—Th. ХРОМ—ТОРИЙ

На основании обобщения литературных данных в работе [1] предлагается вариант диаграммы, показанной на рис. 98. Эвтектика между (Cr) и (Th) образуется при температуре 1235 °С и содержании ~75 % (ат.) Th. Природа нонвариантного равновесия при 1360 °С не установлена. Расчет диаграммы состояния Cr—Th с использованием модели идеальных растворов для описания жидкой фазы показал, что эвтектическая температура должна составлять 994 °С, а концентрация Th в эвтектике — 53 % (ат.) Th [1]. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии незначительна [X, 1].

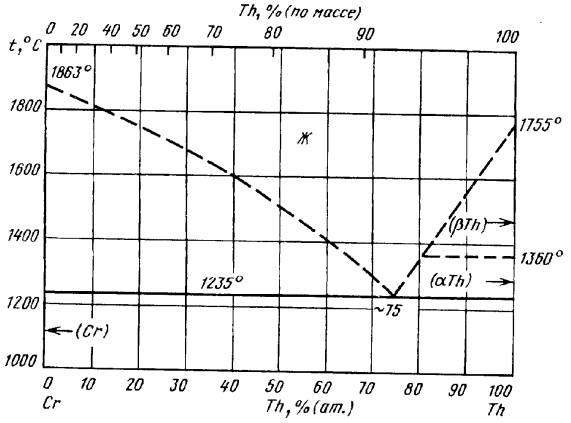


Рис. 98. Cr—Th

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 5. P. 423—425.

К.Б. Поварова

Cr—Ti. ХРОМ—ТИТАН

Диаграмма состояния Cr—Ti проанализирована и построена на основании результатов исследований [1—6] в работе [5]. Диаграмма приведена в справочнике [M] и воспроизведена на рис. 99. В жидком состоянии Cr и Ti неограничено растворимы друг в друге. При понижении температуры сплавы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов (βTi, Cr). На кривых солидуса и ликвидуса существует минимум при температуре 1410 °С и содержании 44 % (ат.) Cr. Основные превращения имеют место в твердом состоянии. Вблизи состава $TiCr_2$ образуются промежуточные фазы со структурой фаз Лавеса. Высокотемпературная модификация $\gamma TiCr_2$ образуется конгруэнтно из (βTi, Cr) при 1370 °С. При температурах ниже 1270—1275 °С эта модификация переходит в среднетемпературную модификацию $\beta TiCr_2$. Интервал гомогенности фазы $\beta TiCr_2$ составляет 64—66 % (ат.) Cr при температуре 1220 °С. Низкотемпературная модификация $\alpha TiCr_2$ образуется по перитектоидной реакции из $\beta TiCr_2$ и (βTi, Cr) при температуре ~1220 °С и имеет интервал гомогенности в пределах 63—65 % (ат.) Cr.

В системе протекают две эвтектоидные реакции распада твердого раствора (βTi, Cr) и соединения $\beta TiCr_2$:

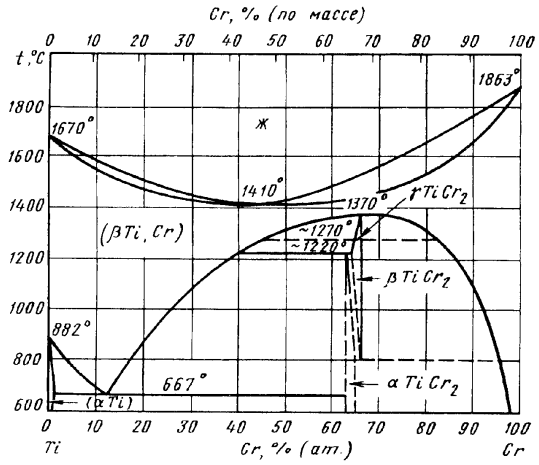


Рис. 99. Cr—Ti

(βTi, Cr) $\rightleftarrows$ (αTi) + $\alpha TiCr_2$ при 667∓10 °C и 13,5∓0,5 % (ат.) Cr; $\beta TiCr_2 \rightleftarrows \alpha TiCr_2$ + (βTi, Cr) при ~800 °C.

Согласно расчету, проведенному в работе [7], эвтектоид (αTi) + + $\alpha TiCr_2$ содержит 7,3 % (ат.) Cr и образуется при 737 °C. Согласно расчету, проведенному в работе [8], в системе протекает еще одна эвтектоидная реакция при 390 °C: $\alpha TiCr_2 \rightleftarrows$ (αTi) + (βTi, Cr). Кроме того, авторы работы [8] предположили существование области несмешиваемости в твердом состоянии, при этом максимальная температура расслаивания составила 708 °C.

Растворимость Cr в (αTi) приведена ниже [9]:

Температура, °C	~670	650	500	450
Растворимость Cr, % (ат.)	0,42—0,56	0,4—0,6	0,3—0,5	0,2—0,5

По расчетным данным работы [7] растворимость Cr в (αTi) при температуре 737 °C составляет 0,23 % (ат.). Результаты измерения электросопротивления, приведенные в работе [10], указывают на ретроградный характер кривой растворимости Cr в (αTi): при 720 °C растворимость составляет 0,336 % (ат.), а при 675 °C — 0,304 % (ат.). Растворимость Ti в (Cr) составляет ~15,5; 8 и 4 % (ат.) при 1300, 1200 и 1000 °C соответственно [4, 5].

Кристаллическая структура стабильных фаз приведена в табл. 74.

Таблица 74. Кристаллическая структура фаз системы Cr—Ti

Фаза	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	c	
$\gamma TiCr_2$	$MgNi_2$	$hP24$, $P6_3/mmc$	—	—	[5]
$\beta TiCr_2$	$MgZn_2$	$hP12$, $P6_3/mmc$	0,4932	0,7961	[11]
$\alpha TiCr_2$	$MgCu_2$	$cF24$, $Fd\bar{3}m$	0,6943	0,691	[2]
β(Ti, Cr)	W	$cI2$, $Im\bar{3}m$			При концентрации Cr, % (ат.):
			0,3233	—	10 [5]
			0,3197	—	20 [5]
			0,3156	—	30 [5]
			0,3118	—	40 [5]
			0,3096	—	45 [5]
			0,2980	—	80 [5]
			0,2913	—	90 [5]

При закалке в богатых Ti сплавах образуются метастабильные фазы: мартенсит (α') с плотноупакованной гексагональной структурой (в сплавах с 3,7—9,7 % (ат.) Cr) и фаза ω (в сплавах с 3—10 % (ат.) Cr) [13]. При этом фаза ω сохраняется в структуре сплавов и после низкотемпературного старения при 300 °C [14]. Фаза ω имеет гексагональную структуру (пр.гр. $P\bar{3}m1$), a = 0,4616 нм, c = = 0,2827 нм [13]. Параметры решетки фазы α' в зависимости от содержания Cr приведены ниже [5]:

Cr, % (ат.)	0,5	1,1	3,0	4,8	5,1
a, нм	0,2943	0,2942	0,2939	0,2936	0,293
c, нм	0,4673	0,4662	0,4628	0,4596	0,465

Литература

1. Cuff F.B., Grant N.J., Floe C.F. // Trans. AIME. 1952. V. 194. P. 848—853.
2. Duwes P., Taylor J.L. // Trans. ASM. 1952. V. 44. P. 495—513.
3. Levinger B.W. // Trans AIME. 1953. V. 197. P. 196.
4. Свечников В.Н., Кочержинский Ю.А., Кобзенко Г.Ф., Пан В.М. // Металлофизика. 1974. № 52. С. 3—10.
5. Murray J.L. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1981. V. 2. N 2. P. 174—181.
6. Минаева С.А., Будберг П.Б., Гавзе А.П. // Изв. АН СССР. Металлы, 1971. № 4. С. 205—209.
7. Repiska L., Lfvrin A. // Kovove Mater. 1985. V. 23. N 6. P. 664—675.
8. Молоканов В.В., Будберг П.Б., Алисова С.П. // Доклады АН СССР. 1975. Т. 223. № 5. С. 1184—1186.
9. Михеев В.С., Алексашин В.С. // Физика металлов и металловедение. 1962. Т. 14. № 2. С. 231—236.
10. Faudot F., Bigot J. // Titanium: Sci. and Technol. Proc. 5th Int. Conf. Munich.: Oberwisel. Sept 10—14. 1984. V. 3. P. 1445—1449.
11. Farrar P.A., Margolin H. // Trans. AIME. 1963. V. 227. N 6. P. 1342—1345.
12. Hickman B.S. // Trans. AIME. 1969. V. 245. N 6. P. 1329—1335.
13. Ikawa H., Shin S., Morikawa M. // Yosetsu Gakkai-Shi. 1972. V. 41. N 4. P. 394—402.
14. Багаряцкий Ю.А., Носова Г.И. // Кристаллография. 1958. Т. 3. № 1. С. 17—28.

В.П. Полякова

Cr—Tm. ХРОМ—ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Cr—Tm построена в работе [1] по данным металлографического, рентгеновского и дифференциального термического анализов. Сплавы выплавлены в дуговой печи в атмосфере очищенного Ar из Cr и Tm чистотой 99,98 и 99,7 % (по массе) соответственно. Система характеризуется наличием области несмешиваемости в жидком состоянии и отсутствием промежуточных фаз. Расслоение в жидкости наблюдается для сплавов, содержащих от ~7 до 25 % (ат.) Tm при температуре выше температуры монотектики, которая составляет 1750∓50 °C. При температуре ~1230 °C и содер-

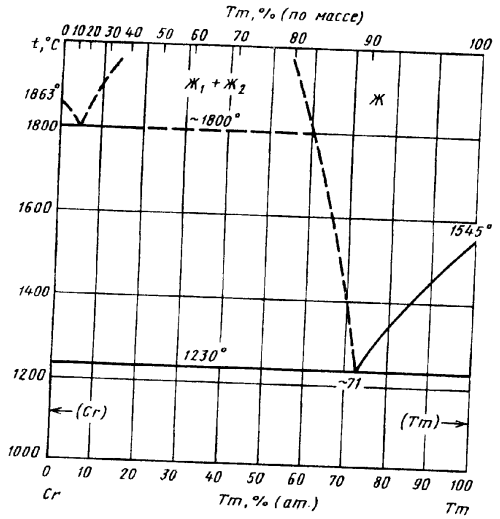


Рис. 100. Cr—Tm

жании ~71 % (ат.) Tm в системе кристаллизуется эвтектика. Расчетная диаграмма, приведенная в работе [2] с использованием данных по теплоте смешения элементов в жидком состоянии, указывает на смещение области расслаивания в сторону увеличения содержания Tm. На рис. 100 приведена диаграмма состояния Cr—Tm с учетом данных работ [1, 2].

Растворимость Tm в (Cr) при 1260 °C составляет более 0,01 и менее 0,03 % (ат.) [Ш].

Литература

1. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Иванченко В.Г. // Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1974. С. 194—198.

2. Иванченко В.Г., Кобзенко Г.Ф., Свечников В.Н. // Металлофизика. 1979 № 75. С. 98—102.

К.Б. Поварова

Cr—U. ХРОМ—УРАН

Диаграмма состояния Cr—U (рис. 101) построена в работе [1] на основании обобщения результатов исследований, проведенных в работах [2—4] методами металлографического, рентгеновского и термического анализов. Чистота исходных материалов в этих работах составляла 99;99 и <99,77 % (по массе) для Cr и U соответственно. Система характеризуется эвтектическим взаимодействием Cr с γU и протеканием эвтектоидных реакций. Нонвариантные реакции приведены в табл. 75 [1].

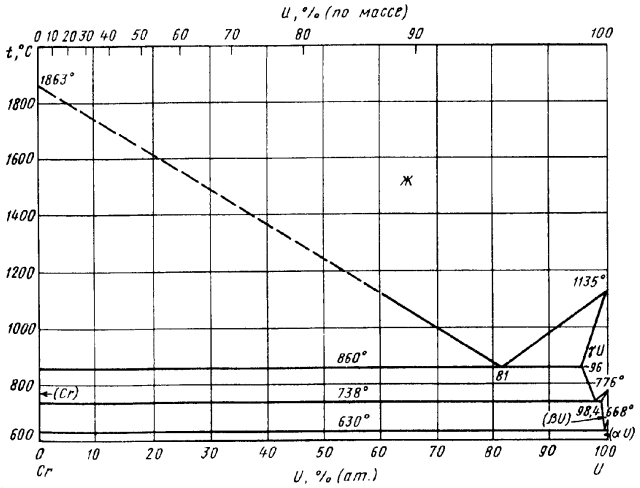


Рис. 101. Cr—U

Таблица 75. Нонвариантные реакции в системе Cr—U

Реакция	Содержание U в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж ⇌ (Cr) + (γU)	81;	~100;	96	860
(γU) ⇌ (Cr) + (βU)	98,4;	~100;	99	738
(βU) ⇌ (Cr) + (αU)	99,1;	~100;	~99,8	630

Растворимость Cr в (γU) при эвтектической температуре составляет ~4 % (ат.) [1], в (βU) при температуре эвтектоидного превращения — ~1 % (ат.) [3], в (αU) — менее 0,1 % (ат.) [3]. Растворимость U в (Cr) ничтожно мала [1].

Литература

1. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 5. P. 425—429.
2. Daane A.H., Wilson A.S. // Trans. AIME. 1955. V. 203. P. 1213—1220.
3. Бадаева Т.А., Кузнецова Р.И. // Строение и свойства сплавов урана, тория, циркония: Сб. статей. М.: Госатомиздат, 1963. С. 87—91.
4. Provow D.M., Fisher R.W. // J. Less-Common Met. 1964. V. 6. P. 313—321.

К.Б. Поварова

Cr—V. ХРОМ—ВАНАДИЙ

Cr и V образуют непрерывный ряд твердых растворов (V, Cr) с объемно центрированной кубической структурой. Параметр (*a*) кристаллической решетки твердого раствора (Cr, V) изменяется со слабым отклонением от правила Вегарда [1]. Промежуточные фазы в системе не обнаружены. Данные различных исследований о положении линий ликвидуса и солидуса существенно различаются. Это связано с использованием исходных материалов различной степени

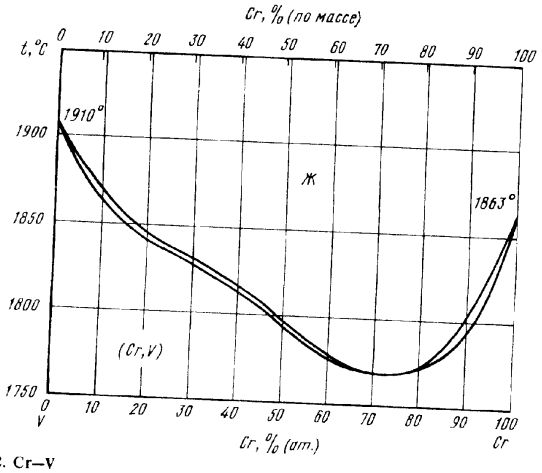


Рис. 102. Cr—V

чистоты и трудностями введения поправок на испарение Cr при измерении температур плавления. Наиболее близкие значения температур ликвидуса и солидуса были получены в работах [1, 2], где для определения температур использован метод высокотемпературного дифференциального термического анализа. Авторы работ [1, 2] установили положение линий ликвидуса и солидуса без наличия минимума. В работе [3] был сделан расчет диаграммы состояния Cr—V в приближении регулярных растворов и определено, что кривые ликвидуса и солидуса имеют минимум при температуре 1819 °C и содержании 55 % (ат.) Cr. В обзоре, проведенном в работе [4], были учтены все имеющиеся данные по системе Cr—V и указано на существование минимума при температуре 1768 °C и содержании 70 % (ат.) Cr (рис. 102).

Литература

1. Rudy E. // Air Fore Materials Laboratory. Ohio: Wright Patterson. AFB, 1969. Part V. P. 116—117.
2. Кочержинский Ю.А., Василенко В.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 2. С. 188—189.
3. Молоканов В.В., Чернов Д.В., Будберг П.Б. // Журнал физической химии. 1977. Т. 51. Вып. 8. С. 2022—2025.
4. Smith J.F., Bailey D.M., Carlson O.N. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 2. N 4. P. 469—473.

В.П. Полякова

Cr—W. ХРОМ—ВОЛЬФРАМ

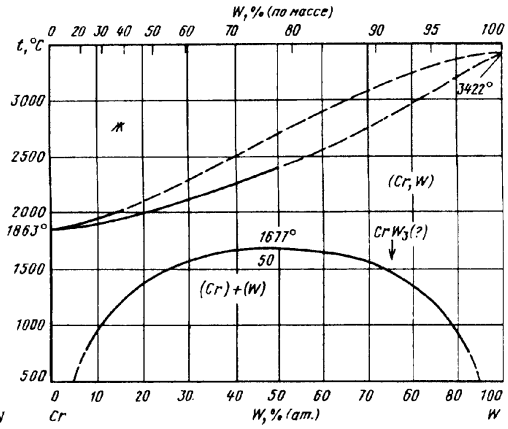


Рис. 103. Cr—W

Диаграмма состояния Cr—W приведена на рис. 103 по обзору [1], в котором в основном были использованы данные работ [2—4]. Cr образуют с W при кристаллизации непрерывный ряд твердых растворов (Cr, W), который при температуре ниже 1677 °C и содержании 50 % (ат.) W распадается на два твердых раствора (Cr) и (W). Двухфазная область (Cr) + (W) при температуре 500 °C простирается от ~5 до 95 % (ат.) W. В системе предполагается образование промежуточной фазы при 75 % (ат.) W, состав, область существования и характер образования которой требуют уточнения [1].

Параметр *a* объемно центрированной кубической решетки твердого раствора (Cr, W) увеличивается от W к Cr с небольшим положительным отклонением от закона Вегарда при концентрации 30—75 % (ат.) W.

Литература

1. Nagender S.V., Sriramamurthy A.M., Rama Rao P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 289—292.
2. Greenway H.T. // J. Inst. Met. 1951—1952. V. 80. P. 589—592.
3. Margaria T., Allibert C., Ansara I., Driole J. // High Temp.-High Pressures. 1976. V. 8. P. 451—459.
4. Den Broeder F.J.A. // Acta Metall. 1972. V. 20. P. 319—332.

К.Б. Поварова

Cr—Y. ХРОМ—ИТТРИЙ

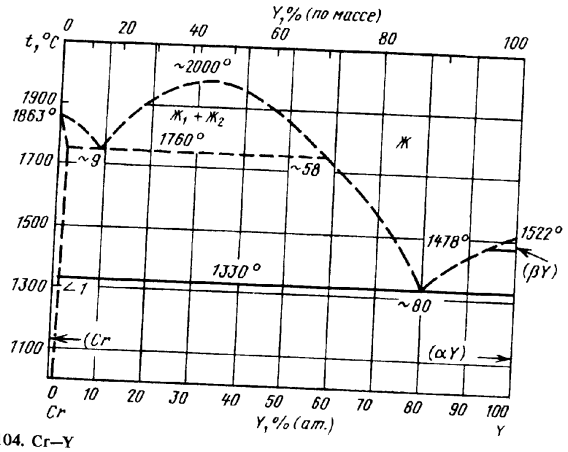


Рис. 104. Cr—Y

Фазовые равновесия в системе Cr—Y изучались неоднократно, и их анализ проведен в обзорах [1, 2]. Согласуясь между собой в отношении отсутствия в системе Cr—Y промежуточных фаз и наличия незначительной взаимной растворяемости компонентов в твердом состоянии, данные различных исследований расходятся в определении общего характера строения системы. Так, согласно работе [3] Cr и Y полностью смешиваются в жидком состоянии и образуют эвтектику при кристаллизации. В работах [4, 5 и др.] указывается на существование области несмешиваемости в жидком состоянии. По данным работы [4] область несмешиваемости имеет место в интервале концентраций 9,4—58 % (ат.) Y. Температура монотектической реакции составляет 1760±25 °C [4], или 1780 °C [5]. Эвтектическая реакция протекает при температуре 1330±25 °C и содержании ~80 % (ат.) Y [4]. На рис. 104 диаграмма Cr—Y приведена согласно работе [4]. Термодинамический расчет, проведенный в работе [6], подтвердил характер взаимодействия компонентов, показанный на рис. 104.

Растворимость Y в (Cr) при различных температурах определена в работе [5] и приведена ниже:

Температура, °C	1780	1700	1600	1400	1200
Растворимость Y, % (ат.)	0,44	0,23	0,17	0,14	0,06

Растворимость Cr в (Y) практически отсутствует [2].

Литература

1. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976. Т. 3. 816 с.
2. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 5. P. 429—431.
3. Taylor A., Hickman W.M., Doyle N.J. // J. Less-Common Met. V. 9. P. 214—217.
4. Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. Металловедение редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975. 260 с.
5. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Киреев М.Б., Иванченко В.Г. // Доповіді АН УРСР. 1973. Сер. А. № 2. С. 167—171.
6. Иванченко В.Г., Кобзенко Г.Ф., Свечников В.Н. // Металлофизика. 1979. № 75. С. 98—102.

В.П. Полякова

Cr—Yb. ХРОМ—ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Cr—Yb (рис. 105) построена по результатам дифференциального термического, микроструктурного анализов и измерения микротвердости фаз в работе [1]. В качестве исходных материалов были использованы Cr чистотой 99,98 % (по массе) и Yb чистотой >99 % (по массе). В системе наблюдается практически полная несмешиваемость в жидком и твердом состояниях, что обус-

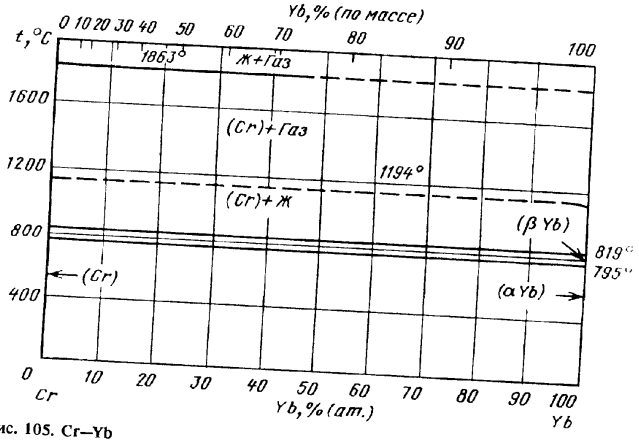


Рис. 105. Cr—Yb

ловлено особенностями электронного строения двухвалентного Yb, близкого по своим свойствам к щелочно-земельным металлам. Yb практически не влияет на изменение температуры плавления Cr. В работе [2] указывается на получение сплава Cr с 0,3 % (по массе) Yb методом дуговой плавки.

Литература

1. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Иванченко В.Г. // Доклады АН СССР. 1973 Т. 213. № 5. С. 1062—1064.
2. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М. Наука, 1976. Т. 3. 816 с.

В.П. Полякова

Cr—Zn. ХРОМ—ЦИНК

Полностью диаграмма состояния Cr—Zn не исследована. Участок диаграммы до 7 % (ат.) Cr приведен на рис. 106 по данным работ [1—3]. В исследованной части системы идентифицирована одна фаза θ, которая образуется по перитектической реакции при температуре 464 °C и имеет узкий интервал гомогенности ~5—6,2 % (ат.) Cr. На рис. 106 интервал гомогенности фазы θ не показан. Между фазой и твердым раствором (Zn) образуется эвтектика при температуре 415 °C и содержании ~0,3 % (ат.) Cr.

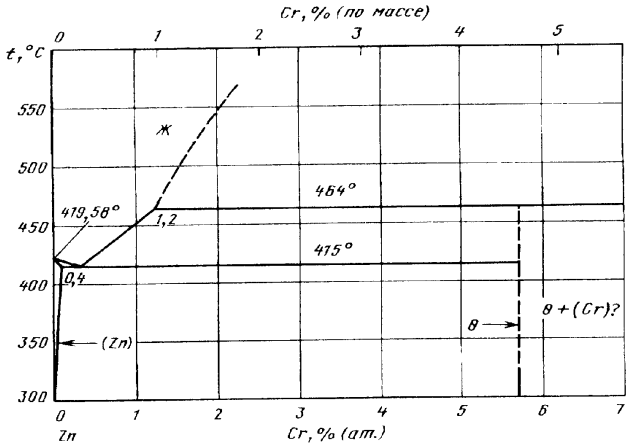


Рис. 106. Cr—Zn

В работе [4] сообщается о еще одной фазе γ в системе Cr—Zn, которая обнаружена в сплаве с 7—8 % (ат.) Cr, однако ввиду низкой чистоты исходного Cr, содержащего 1,5 % (по массе) Fe, существование этой фазы ставится под сомнение.

Растворимость Cr в (Zn) составляет 0,04 % (ат.) при эвтектической температуре [1, 2]; 0,025 и 0,013 % (ат.) — при 375 и 350 °C соответственно [2]. Растворимость Cr в жидком Zn равна ~1,6 % (ат.) при 464 °C [5]. Рентгеновским анализом образцов, полученных электролитическим осаждением Cr на жидкий цинково-амальгамный электрод с последующей дистилляцией Hg при 360—380 °C, установлена растворимость Zn в (Cr) при температуре 250 °C, равная 25,5 % (ат.).

В работе [7] θ фазе приписывают формулу $CrZn_{17}$ (288 атомов на элементарную ячейку). По данным работы [4] фаза θ имеет гексагональную структуру, a = 1,395 нм.

Литература

1. Hanemann G. // Z. Metallkunde. 1940. Bd. 32. S. 91—92.
2. Heumann T. // Z. Metallkunde. 1948. Bd. 39. S. 45—52.
3. Harding A.R., Raynor G.V. // J. Inst. Met. 1951—1952. V. 80. P. 436—439.
4. Lihl F., Jenitschek J. // Z. Metallkunde. 1954. Bd. 45. S. 686—689.

5. Добрев Р., Димова В., Георгиев И. // Материаловедение и технология. 197[illegible] Т. 5. С. 40—43.
6. Hollan L., Lecocq P., Michel A. // Compt. Rend. 1964. V. 258. P. 3309—331[illegible]
7. Hartmann H., Hefmann W., Muller D. // Abh. Braunschw. Wiss. Ges. 1955 Bd [illegible] S. 100—106.

К.Б. Повар[illegible]

Cr—Zr. ХРОМ—ЦИРКОНИЙ

Фазовые равновесия в системе Cr—Zr изучались многими исследователями и были обобщены в работе [1], при этом в основном использованы данные работ [2—7] (рис. 107). Система Cr—Zr представляет собой диаграмму эвтектического типа с одной промежуточной фазой $ZrCr_2$. Соединение $ZrCr_2$ плавится конгруэнтно при 1673 °С, имеет область гомогенности в интервале концентраций ~64—65 % (ат.) Cr и существует в трех модификациях. При температуре ~1622 °С высокотемпературная модификация $\gamma ZrCr_2$ переходит в среднетемпературную модификацию $\beta ZrCr_2$, причем характер этого перехода требует уточнения. Температура перехода $\beta ZrCr_2$

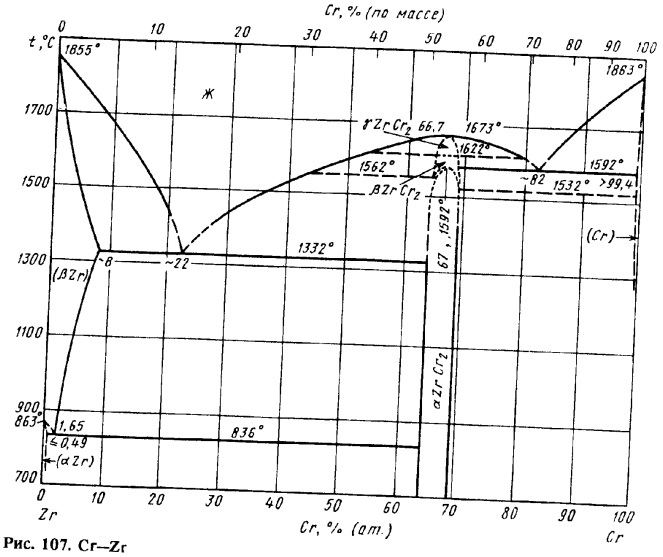


Рис. 107. Cr—Zr

$\rightleftarrows \alpha ZrCr_2$ (низкотемпературная модификация) изменяется по кривой с максимумом в зависимости от состава. Максимальная температура перехода составляет ~1592 °С при содержании 67 % (ат.) Cr [1]. В системе кристаллизуются две эвтектики, имеют место две эвтектоидные реакции и одна каталектическая реакция. Нонвариантные реакции приведены в табл. 76 [1].

Максимальная растворимость Cr в (βZr) составляет около 8 % (ат.) при температуре 1332 °С и снижается до 1,65 % (ат.) при эвтектоидной температуре. Максимальная растворимость Cr в (αZr) не превышает 0,49 % (ат.) [1]. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 77.

Закалкой могут быть получены метастбильные фазы: мартенсит α′ с гексагональной плотноупакованной структурой в сплавах с <3,3 % (ат.) Cr [1, 8] и фаза ω в сплавах с большим содержанием Cr с гексагональной структурой, a = 0,502 нм, c = 0,312 нм [8]. Также могут быть получены аморфные сплавы с содержанием Cr ~30 % (ат.).

Таблица 76. **Нонвариантные реакции в системе Cr—Zr**

Реакция	Содержание Cr в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж ⇌ (βZr) + $\alpha ZrCr_2$	~22;	~8;	~64	1332
Ж ⇌ $\alpha ZrCr_2$ + (Cr)	~82;	~69;	~0,6	1592
(βZr) ⇌ (αZr) + $\alpha ZrCr_2$	1,65;	~0,49;	~64	836
$\beta ZrCr_2$ ⇌ $\alpha ZrCr_2$ + (Cr)	~69;	~69;	~0,6	1532
$\beta ZrCr_2$ ⇌ Ж + $\alpha ZrCr_2$	~64;	~42;	~65	1562

Таблица 77. **Кристаллическая структура соединений системы Cr—Zr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	c	
					При концентрации Cr, % (ат.):
$\gamma ZrCr_2$	$MgZn_2$	$hP12$, $P6_3/mmc$	0,5079	0,8262	66,5 [X]
			0,5089	0,8269	66,4 [3]
			0,5100	0,8305	67 [4]
			0,5107	0,8290	66,47 [7]
$\beta ZrCr_2$	$MgNi_2$	$hP24$, $P6_3/mmc$	0,5100	1,612	При концентрации Cr, % (ат.), 67 [4]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	c	
$\alpha ZrCr_2$	$MgCu_2$	$cF24$, $Fd\bar{3}m$	0,7207	—	При концентрации Cr, % (ат.) [X]
			0,7218—0,7194	—	64—69 [4]
			0,7211	—	66,47 [7]

Литература

1. Arias D., Abriata J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 3. P. 237—243.
2. Будберг П.Б., Алисова С.П., Мусаев Р.С. // Изв. АН СССР. Металлы. 1988. № 3. С. 222—223.
3. Свечников В.Н., Спектор А.Ц. // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 4. С. 201.
4. Петьков В.В., Прима С.Б., Третьяченко Л.А., Кочержинский Ю.А. // Металлофизика. 1973. № 46. С. 80.
5. Rumball W.M., Elder F.G. // J. Less-Common Met. 1969. V. 19. N 4. P. 345—358.
6. Rumball W.M. // J. Less-Common Met. 1974. V. 38. N 2—3. P. 233—237.
7. Imoto H., Sasaki M., Saito T., Sasaku Y. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1980. V. 53. P. 1584—1590.
8. Keys L.H., Johnson G., Nalin A.S. // J. Nucl. Mater. 1976. V. 59. P. 137.
9. Tenhover M., Johnson W.L. // Phys. Rev. B. Condens. Mater. 1983. V. 27. P. 1610.

К.Б. Поварова

Cs—Cu. ЦЕЗИЙ—МЕДЬ

Диаграмма состояния Cs—Cu не построена. Исходя из соотношения атомных радиусов Cu и Cs следует ожидать их предельно малой растворимости в твердом состоянии и практически полной несмешиваемости в жидком состоянии. Образование соединений в системе не установлено [1].

Литература

1. Kienast G., Verma J. // Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 310. N 1. S. 143—169.

Н.Р. Бочвар

Cs—Fe. ЦЕЗИЙ—ЖЕЛЕЗО

Cs и Fe полностью не смешиваются в жидком и твердом состояниях [X].

Л.Л. Зусман

Cs—Ga. ЦЕЗИЙ—ГАЛЛИЙ

Исследования по диаграмме состояния Cs—Ga обобщены в работе [1], в которой подробно проанализированы все имеющиеся работы [2—7] и предложен вариант диаграммы, приведенный на рис. 108.

В работах [3—5] использованы методы дифференциального термического и рентгенографического анализов, а также прямой калориметрии с применением материалов Ga чистотой 99,999 % (по массе) и Cs чистотой 99,9 % (по массе). Установлено, что Cs и Ga в жидком состоянии не смешиваются в интервале концентрации ~25—98 % (ат.) Cs [5]. Температура монотектической реакции соответствует температуре 625 °C [1].

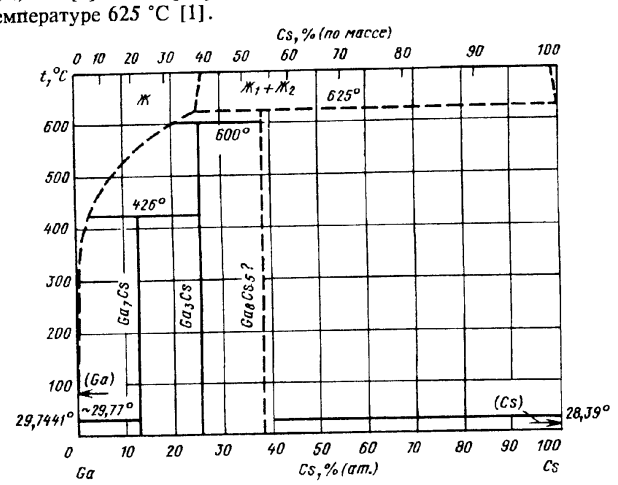


Рис. 108. Cs—Ga

В системе установлены три соединения Ga_7Cs, Ga_3Cs, Ga_8Cs_5.

Соединение Ga_7Cs, описанное впервые в работах [3, 4] как Ga_6Cs, образуется по перитектической реакции при температуре 426 °C [3, 4].

Соединение Ga_3Cs, установленное в работе [6], образуется по перитектической реакции [1]. Температура его образования, взятая равной 600±2 °C, определена в работе [5]. В работе [6] предполагается, что это соединение имеет область гомогенности 25—42 % (ат.) Cs.

Соединение Ga_8Cs_5 точно не установлено. В работе [4] указано, что соединение, образующееся при взаимодействии двух жидкостей, имеет формулу Ga_2Cs, которая впоследствии не была подтверждена [7].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 78.

Таблица 78. **Кристаллическая структура соединений системы Cs—Ga**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
Ga_7Cs	—	$hR16$, $R\bar{3}m$	0,6620	—	2,9045	[6]
						При концентрации Cs, % (ат.):
Ga_3Cs	Ga_3Rb	$tI24$, $I\bar{4}m2$	0,6400	—	1,5314	40 [6]
			0,639(1)	—	1,5287(1)	42 [6]
Ga_8Cs_5	—	—	0,564	0,984	0,590	33,3 [4]

Литература

1. Pelton A.D., Larose S. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 4 P. 340—343.
2. Thummel R., Klemm W. // Z. Anorg. All. Chem. 1970. Bd. 376. N 1. S. 44—63
3. Яценко С.П., Чунтонов К.А., Алямовский С.И., Диева Э.Н. // Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука 1973. С. 55—59.
4. Яценко С.П., Чунтонов К.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 6 С. 182—187.
5. Бушманов В.Д., Яценко С.П. // Изв. АН СССР. Металлы. 1981. № 5 С. 202—204.
6. Van Vucht J.H.N. // J. Less-Common Met. 1985. V. 108. N 1. P. 163—175.
7. Chuntonov K.A., Melekhov L.Z., Kuznetsov A.N. et al. // J. Less-Common Met 1982. V. 83. P. 143—153.

В.П. Полякова

Cs—Ge. ЦЕЗИЙ—ГЕРМАНИЙ

Сплавы системы Cs—Ge исследованы методами дифференциального термического, рентгенографического анализов в работах [1, 2], а также методами термомагнитного анализа и направленного затвердевания в работе [1].

Диаграмма состояния Cs—Ge (рис. 109) приведена на основе анализа экспериментальных работ [1, 2]. Система характеризуется образованием широкой области несмешиваемости в жидком состоянии, простирающейся от ~50 до ~100 % (ат.) Cs. Монотектическая

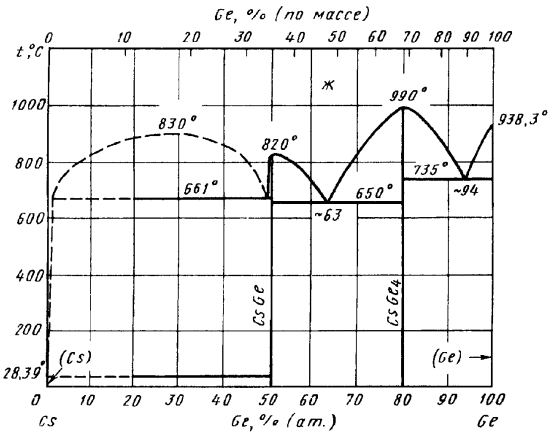


Рис. 109. Cs—Ge

температура составляет 661±3 °С, критическая температура купола расслаивания находится около 830 °С [2].

В интервале концентраций 0—50 % (ат.) Cs в системе конгруэнтно образуются две промежуточные фазы CsGe и $CsGe_4$ при температурах 820 и 990 °С соответственно [1]. В системе установлено два эвтектических равновесия [1]:

Ж ⇄ (Ge) + $CsGe_4$ при 735 °С и ~94 % (ат.) Ge;

Ж ⇄ $CsGe_4$ + CsGe при 650 °С и ~63 % (ат.) Ge.

Эквиатомное соединение GeCs относится к кубической сингонии (32 формульные единицы на элементарную ячейку, пр.гр. $P\bar{4}3n$), параметр решетки a = 1,367 нм [3]. Соединение $CsGe_4$ также относится к кубической сингонии (пр.гр. $Pm\bar{3}n$), параметр решетки a = = 0,658 нм [4].

Литература

1. Дриц М.Е., Потемкин В.Ф., Зусман Л.Л. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 7. С. 1148—1150.
2. Орлов А.Н., Чунтонов К.А., Мелехов Л.З., Семянников А.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1987. № 6. С. 172—173.
3. Busmann E. // Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 313. N 1. S. 90—106.
4. Дриц М.Е., Зусман Л.Л., Потемкин В.Ф., Сизов Р.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1987. № 4. С. 185—187.

В.П. Полякова

Cs—H. ЦЕЗИЙ—ВОДОРОД

Взаимодействие Cs с H исследовано сравнительно мало. При химическом взаимодействии H с жидким или газообразным Cs образуется твердый гидрид CsH со структурой типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр.гр. $Fm\bar{3}m$), параметр решетки a которого составляет 0,6389 нм [Э, Ш] или 0,6376 нм [1]. Соединение CsH наименее устойчиво из гидридов щелочных металлов. Упругость диссоциации CsH в интервале температур 240—440 °C приведена ниже:

Температура, °C	245,5	266	289	308	349,5	377,5	440
Давление, Па	$3{,}4\times10^{-4}$	$9{,}0\times10^{-4}$	$2{,}6\times10^{-3}$	$5{,}8\times10^{-3}$	$2{,}6\times10^{-2}$	$6{,}8\times10^{-2}$	$1{,}0\times10^{-1}$

Эмпирическое выражение упругости диссоциации имеет вид $\lg(p\times133{,}32) = -3475{,}5/T + 7{,}50$ [1], где p — давление, Па; T — температура, K. Измерена растворимость H в жидком Cs в интервале температур 230—400 °C. Зависимости концентрации насыщения раствора H в Cs и давления H над насыщенным раствором от температуры могут быть описаны уравнениями [2]:

$$\lg(x\times10^4) = 3{,}46 - 900/T;$$
$$\lg(p\times133{,}32) = 4{,}88 - 1800/T,$$

где x — концентрация H, % (по массе); p — давление, Па; T — температура, K.

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 74 с.
2. Арнольдов М.Н., Богданов Ю.Б., Ивановский М.М., Морозов В.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1976. № 4. С. 30—32.

В.П. Полякова

Cs—Hf. ЦЕЗИЙ—ГАФНИЙ

Экспериментально диаграмма состояния Cs—Hf не построена. По аналогии с известными системами Hf, Ti и Zr со щелочными металлами следует ожидать, что Cs и Hf не взаимодействуют друг с другом ни в жидком, ни в твердом состояниях. Предполагаемая диаграмма состояния Cs—Hf приведена на рис. 110 [1].

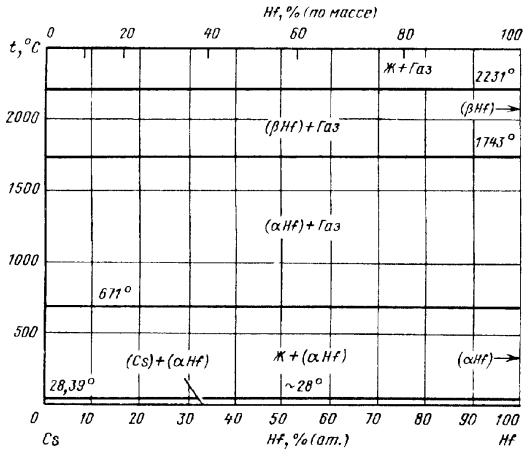


Рис. 110. Cs—Hf

Литература

1. Balt C.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 1. P. 43—44.

В.П. Полякова

Cs—Hg. ЦЕЗИЙ—РТУТЬ

Диаграмма состояния Cs—Hg изучена методами дифференциального термического анализа и измерения магнитных свойств сплавов и приведена на рис. 111 по справочнику [X].

В системе Cs—Hg предполагается существование шести химических соединений. Из них три соединения $CsHg_2$, $CsHg_4$ и $CsHg_6$ плавятся конгруэнтно при температурах соответственно 208, 164 и 158 °C, причем $CsHg_6$ имеет некоторый интервал гомогенности. Соединения CsHg, Cs_3Hg_4 и $CsHg_{12}$ образуются по перитектическим реакциям при температурах ~130, 171 и —12 °C соответственно. В системе наблюдаются четыре эвтектические реакции:

Ж ⇄ (Cs) + CsHg при 16 °C и 2 % (ат.) Hg;
Ж ⇄ $\alpha CsHg_2$ + $CsHg_4$ при 140 °C и 75,8 % (ат.) Hg;
Ж ⇄ $CsHg_4$ + $CsHg_5$ при 152 °C и 82 % (ат.) Hg;
Ж ⇄ $CsHg_{12}$ + (Hg) при —46 °C и 98 % (ат.) Hg.

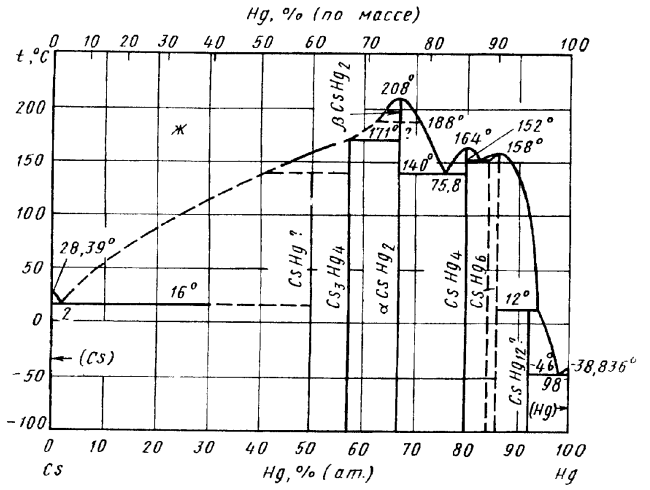


Рис. 111. Cs—Hg

Установлено, что растворимость Cs в Hg при температуре 18 °С составляет 6,48 % (ат.) [Э].

Кристаллическая структура промежуточных фаз не установлена.

Л.Л. Зусман

Cs—In. ЦЕЗИЙ—ИНДИЙ

Диаграмма состояния Cs—In изучена методами дифференциального термического, рентгеновского и магнетохимического анализов в работах [1, 2] и приведена на рис. 112 по данным работы [1]. Установлено, что в системе существует широкая область несмешиваемости в жидком состоянии протяженностью от ~10 до ~60 % (ат.) In. Монотектическая температура равна 570 °С, а максимальная температура купола расслаивания находится около 730 °С.

В системе установлено образование двух промежуточных фаз [1, 2]. Соединение $CsIn_4$, содержащее 79,9 % (ат.) In, образуется по перитектической реакции при температуре 482 °С [1, 2]. Соединение Cs_2In_3, содержащее 59,9±0,6 % (ат.) In, образуется также по перитектической реакции при температуре 570 °С [1]. В работе [2] вместо соединения Cs_2In_3 указано соединение Cs_5In_8, которое пла-

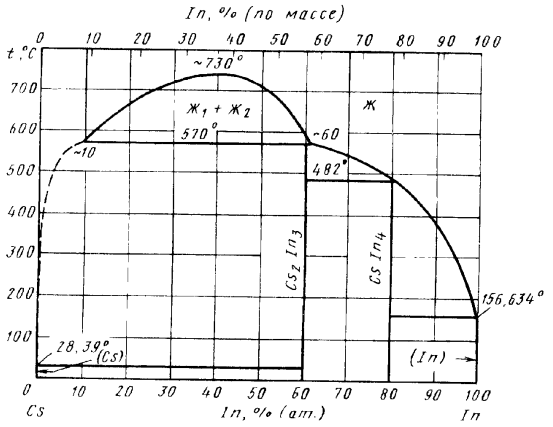


Рис. 112. Cs—In

вится конгруэнтно при 569 °С. Отмечается, что со стороны Cs и In кристаллизуются эвтектики при температурах, близких к температурам плавления чистых компонентов. Растворимость Cs и In друг в друге в твердом состоянии практически отсутствует. Кристаллическая структура соединений и параметры их решеток приведены в работе [1]. Структура $CsIn_4$ определена как тетрагональная с параметрами решетки a = 0,7089 нм; c = 0,6693 нм, структура Cs_2In_3 определена ромбической с параметрами решетки a = 0,6805 нм, b = 0,6965 нм, c = 1,640 нм. Исследования, проведенные на монокристаллах соединений, позволили авторам работы [3] уточнить формулу и кристаллическую структуру наиболее богатого In соединения как $CsIn_3$ типа $RbGa_3$ (символ Пирсона $tI24$, пр. гр. $I\bar{4}m2$) с шестью формульными единицами в элементарной ячейке и параметрами решетки a = = 0,7047 нм, c = 1,6803 нм. Авторы работы [4] считают, что структура соединения Cs_2In_3 относится к пространственной группе $I\bar{4}m2$ и имеет четыре формульных единицы в элементарной ячейке, параметры решетки: a = 0,6910 (3) нм, c = 1,6612 (7) нм.

Литература

1. Chuntonov K.A., Melekhov L.Z., Kuznetsov A.N. et al. // J. Less-Common Met. 1982. V. 83. N 2. P. 143—153.
2. Thummel R., Klemm W. // Z. Anorg. All. Chem. 1970. V. 376. N 1. S. 44—63.

3. Chuntonov K.A., Yatsenko S.P., Hryn Yu.N. et al. // J. Less-Common Met. 1984 V. 99. N 1. P. 15—21.
4. Yatsenko S.P., Chuntonov K.A., Orlov A.N. et al. // J. Less-Common Met. 1985 V. 108. N 2. P. 339—343.

В.П. Полякова

Cs—K. ЦЕЗИЙ—КАЛИЙ

Диаграмма состояния Cs—K, приведенная на рис. 113, построена в работе [1]. Исследование проведено методами дифференциального термического анализа. Сплавы выплавляли с использованием K чистотой 99,97 % (по массе) и Cs чистотой 99,9 % (по массе) в специальных стеклянных контейнерах в атмосфере Ar. Cs и K полностью смешиваются между собой в жидком и твердом состояниях. На кривых ликвидуса и солидуса при температуре —38,05 °C и концентрации 50,0 % (ат.) K наблюдается минимум. Согласно работе [2] при температуре —88 °C образуется соединение CsK_2 с гексагональной решеткой, параметры решетки a = 0,932 нм, c = 1,180 нм при —97 °C. При температуре —37 °C симметрия решетки сохраняется, но ее параметры уменьшаются до a = 0,911 нм, c = 1,086 нм. Хотя в работе [3] установлено существование соединения K_7Cs_6, однако в более поздней работе [4] эти данные не подтвердились. В работе

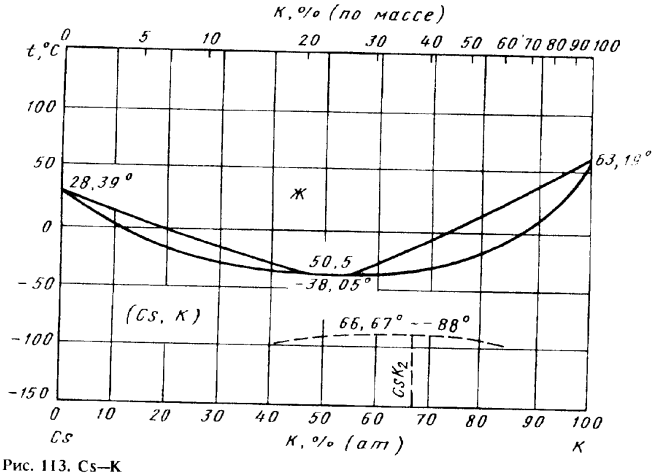


Рис. 113. Cs—K

[5] рассмотрены результаты расчета диаграммы состояния Cs—K для давления 1 ГПа. По данным расчета, Cs и K полностью смешиваются в твердом состоянии при любых температурах.

Литература

1. Goates J.R., Ott J.B., Hall H.T. // J. Chem. Eng. Data. 1971. V. 16. № 1. P. 83—85.
2. Schueli U., Steinberg V., Sverbilova T., Voronel A. // J. Phys. Chem Solid. 1981. V. 42. N 1. P. 16—22.
3. Simon A., Brumer W., Hillenkotter B., Kullmann H.J. // J. Anorg. All. Chem. 1976. Bd. 417. P. 253—257.
4. Steinberg V., Sverbilova T., Voronel A. // J. Phys. Chem. Solid. 1981. V. 42. N 1. P. 23—27.
5. Soma T., Hosaka K., Kagaya H.-M. // Phys. Status Solidi. 1986. V. 137. N 2. K111—K114.

В.П. Полякова

Cs—Li. ЦЕЗИЙ—ЛИТИЙ

Методом дифференциального термического анализа установлено, что Cs и Li не смешиваются ни в жидком, ни в твердом состояниях [1]. В работе [2] построена диаграмма состояния Cs—Li (рис. 114) и отмечается небольшая растворимость Cs в жидком Li. Расчет раство-

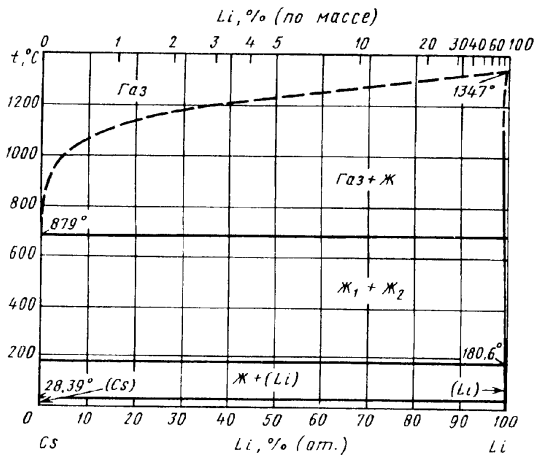


Рис. 114. Cs—Li (p = 0,1 МПа)

римости проведен по уравнению $\lg x = 4{,}43 - 6594/T$, где x — концентрация Cs, % (ат.); T — температура, K. Результаты расчета и эксперимента приведены ниже:

Температура, °C	1093	1038	82	760	181
Растворимость Cs, % (ат.):					
экспериментальная	0,336—0,704	0,159—0,2	0,174—0,179	0,007—0,018	
расчетная	0,403	0,253	0,151	0,011	10^{-1}

Литература

1. Tanigawa S., Doyama M. // Phys. Status Solidi. (b). 1973. V. 60. N 1. K35—K36
2. Bale C.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 3. P. 232—233.

В.П. Поляков

Cs—Mg. ЦЕЗИЙ—МАГНИЙ

Диаграмма состояния Cs—Mg (рис. 115) изучена методами дифференциального термического и рентгеновского анализов в работе [1]. Сплавы Cs с Mg получены в железных тиглях в среде Ar. Диаграмма состояния Cs—Mg характеризуется широкой областью несмешиваемости в жидком состоянии. Температура монотектики очень близка

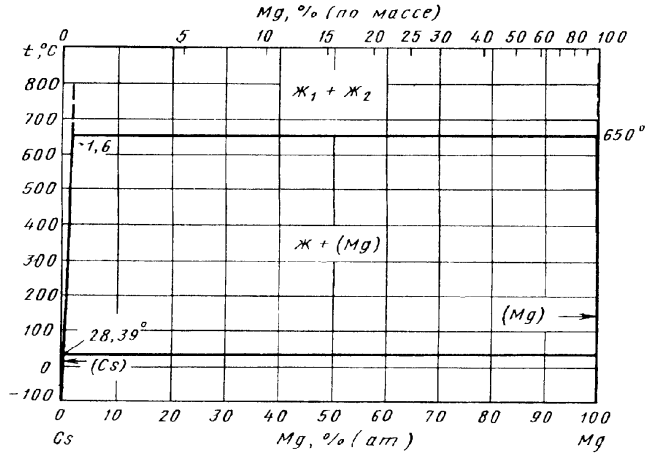


Рис. 115. Cs—Mg

к температуре плавления Mg. Растворимость Mg в жидком Cs при монотектической температуре составляет ~1,6 % (ат.) и снижается до ~0,08 % (ат.) при эвтектической температуре. Растворимость Cs в (Mg) по данным расчета, проведенного в работе [2], составляет ~0,2 % (ат.) при монотектической температуре.

Литература

1. Klemm W., Kunze D. // Systems of Alkali and Alkaline Earth Metals. Proc. Int. Symp. on Alkali Metals. London: Chem. Soc. Special Publ., 1967. N 22. P. 3—22.
2. Pelton A.D. // Bull. Alloy Phase. Diagrams. 1985. V. 6. N 1. P. 37—39.

Л.Л. Зусман

Cs—Mo. ЦЕЗИЙ—МОЛИБДЕН

На основании сопоставления экспериментальных данных и термодинамических свойств в работе [1] сделан вывод, что растворимость Cs в (Mo) при температуре <1372 °C определяется количеством дефектов в Mo. Растворимость Mo в жидком Cs связана с присутствием примесей C, N и O [1]. Рассчитано, что растворимость Mo в жидком Cs возрастает от 8×10^{-16} (ат. долей) при 680 °C до 4×10^{-9} (ат. долей) при 1372 °C [1].

Литература

1. Brewer L., Lamoreaux R.H. // Atomic Energy Review. Special Issue N 7: Molibdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloy. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1980. P. 195—356.

К.Б. Поварова

Cs—N. ЦЕЗИЙ—АЗОТ

Диаграмма состояния Cs—N не построена. Предполагается, что растворимость N в жидком Cs незначительна [1]. Установлено существование двух соединений: нитрида Cs_3N и азида CsN_3 [Э]. Соединение CsN_3 получено нагревом CsN в струе азота. Этот нитрид плавится при 326 °C и разлагается при 390 °C. Соединение CsN_3 получено действием NH_3 на C_2CO_3, его температура плавления равна 314 °C. Азид имеет тетрагональную структуру, параметры решетки a = 0,646 нм, c = 0,798 нм [Ш].

Литература

1. Barker M.G. // Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985. P. 897—899.

Л.Л. Зусман

Cs—Na. ЦЕЗИЙ—НАТРИЙ

Диаграмма состояния Cs—Na, исследованная методами термического и рентгеновского анализов в работах [1, 2], приведена на рис. 116. Сплавы выплавляли из Cs и Na в вакууме в никелевых тиглях. Чистота обоих металлов составляла 99,9 % (по массе) [1]. В системе установлено существование соединения Na_2Cs, которое образуется по перитектической реакции при температуре —7,9 °С. При температуре —31,83 °С кристаллизуется эвтектика (Cs) + Na_2Cs. Эвтектическая точка расположена при концентрации 20,9 % (ат.) Na. Взаимная растворимость Cs и Na в твердом состоянии очень мала. Так, при 23 °С в (Na) растворяется ~$1{,}5 \cdot 10^{-5}$ % (ат.) Cs [3].

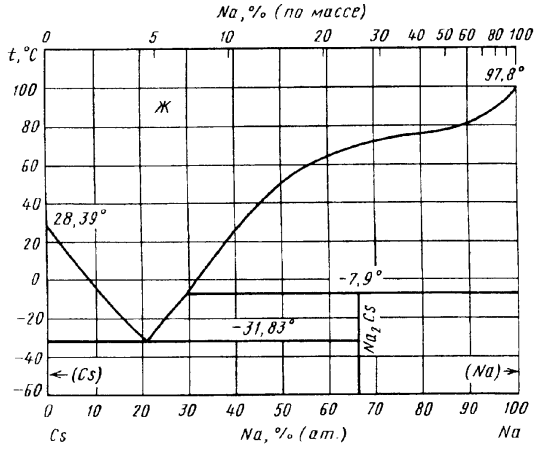


Рис. 116. Cs—Na

Литература

1. Ott J.B., Goates J.R., Oyler D.E. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. N 1. P. 31—34.
2. Simon A., Ebbinghaus G. // Z. Naturforsch. B. 1972. Bd. 29. S. 616—618.
3. Александров Б.Н., Далакова Н.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1982. № 1. С. 133—140.

Л.Л. Зуев

Cs—Nb. ЦЕЗИЙ—НИОБИЙ

В работе [1] указано, что Cs и Nb не смешиваются ни в жидком, ни в твердом состояниях. Приведенная на рис. 117 диаграмма состояния Cs—Nb построена в справочнике [М]. В работе [2] рассчитана энтальпия возможного взаимодействия жидких Cs и Nb, которая оказалась равной +364 кДж/моль.

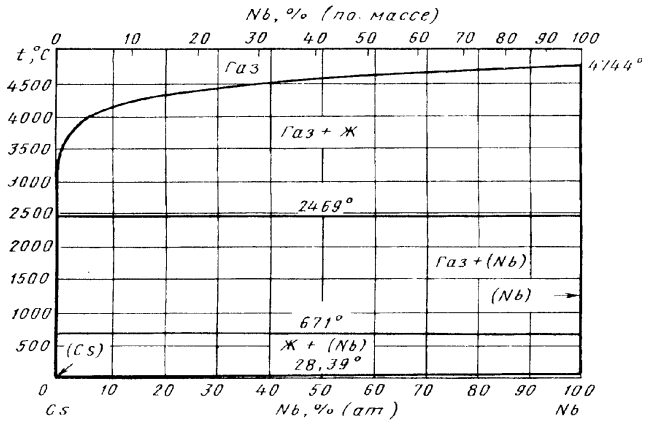


Рис. 117. Cs—Nb (p = 0,1 МПа)

Литература

1. Savitskii E.M., Efimov Yu.V. // Plansecber. Pulvermetall. 1969. V. 17. P. 103—109.
2. Niessen A.K., de Boer F.R. Boom R., et al. // Calphad. 1983. N 1. P. 51—70.

Л.Л. Зуев

Cs—O. ЦЕЗИЙ—КИСЛОРОД

Взаимодействие Cs с O происходит на воздухе при комнатной температуре с выделением значительного количества теплоты. Изучение этого процесса методами термического и рентгеновского анализов с использованием тщательно очищенного Cs и спектрально чистого O позволило построить диаграмму состояния Cs—O, приведенную на рис. 118 [Э]. В системе установлено четыре соединения: Cs_7O, Cs_4O, Cs_7O_2, Cs_3O. Соединение Cs_7O плавится конгруэнтно при 3 °С и образует эвтектики с (Cs) при температуре —2 °С и содержании

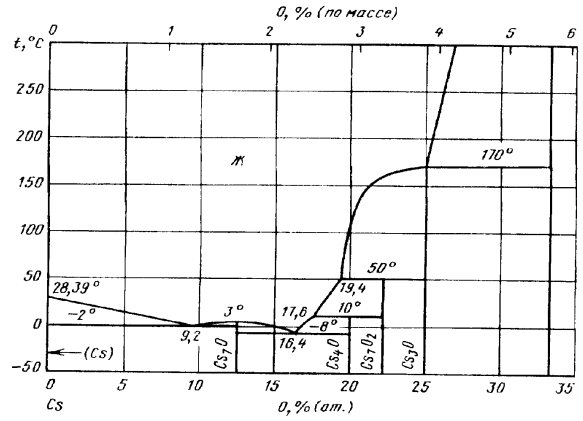


Рис. 118. Cs—O

9,2 % (ат.) O и с Cs_4O при температуре —8 °C и содержании 16,4 % (ат.) O. Три других соединения Cs_4O, Cs_7O_2 и Cs_3O образуются по перитектическим реакциям при 10, 50 и 170 °C соответственно. Кроме указанных соединений в справочнике [Ш] приведены еще три соединения, более богатые O: Cs_2O_3, CsO_2, $CsO_3{\times}Cs_2O_2$. Установлено, что два последних соединения плавятся конгруэнтно при ~432 и ~590 °C соответственно. Растворимость O в жидком Cs можно рассчитать по уравнению [1] $\lg x = 1{,}6188 - 114{,}8/T$, где x — концентрация O, % (ат.); T — температура, K. В твердом состоянии в (Cs) растворяется незначительное количество O. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 79.

Таблица 79. **Кристаллическая структура соединений системы Cs—O**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Cs_2O	Анти-$CdCl_2$	—, $R\bar{3}m$	0,4256	—	1,899	[Э]
$CsO_3 \cdot Cs_2O_2$*	—	—, $Immm$	0,4322	0,7517	0,6430	[Ш]
CsO_2	CaC_2	$tI6$, $I4/mmm$	0,445	—	0,728	[Ш]

*Ромбическая сингония.

Литература
1. Knights C.F., Phillips B.A. // J. Nucl. Mat. 1979. V. 84. P. 196—204.

Л.Л. Зусман

Cs—Pb. ЦЕЗИЙ—СВИНЕЦ

Диаграмма состояния Cs—Pb изучена методами дифференциального термического и калориметрического анализов в работах [1, 2] и приведена на рис. 119. Сплавы Cs с Pb получали в среде Ar в герметичных ампулах из тантала [1] или коррозионно-стойкой стали [2], используя Cs чистотой 99,99 % (по массе) и Pb чистотой 99,999 % (по массе). В обоих исследованиях [1, 2] установлено существование четырех соединений: CsPb, Cs_4Pb_5, $CsPb_2$, $CsPb_3$. Из них эквиатомное соединение плавится конгруэнтно при 653 °C, остальные образуются по перитектическим реакциям: Cs_4Pb_5 при температуре 592 °C, $CsPb_2$ — при 560 °C, $CsPb_3$ — при 345 °C. В системе кристаллизуются две эвтектики по реакциям:

Ж ⇄ (Pb) + $CsPb_3$ при 313 °C и 10 % (ат.) Cs,

Ж ⇄ CsPb + (Cs) при 26 °C и ~100 % (ат.) Cs.

Характер кривых ликвидуса в сплавах, богатых Cs, указывает на возможное расслоение расплавов и протекание монотектической реакции. Однако отсутствие области несмешиваемости в жидком состоянии было убедительно показано измерением электросопротивления сплавов, проведенным в работе [3].

Эквиатомное соединение CsPb имеет структуру типа NaCl (символ Пирсона $tI64$, пр.гр. $I4_1acd$), параметры решетки a = 1,226 нм, c = 1,999 нм [3].

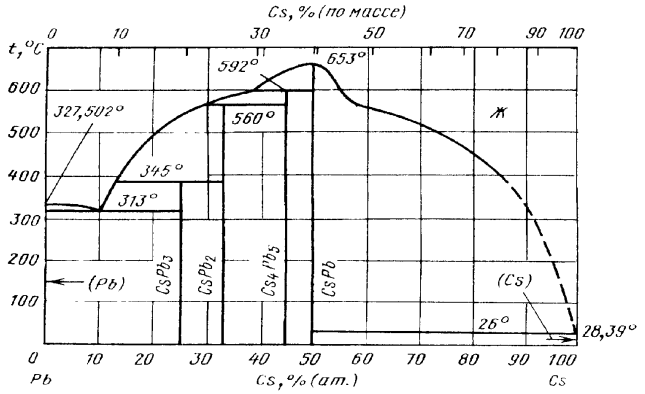


Рис. 119. Cs—Pb

Литература
1. Зусман Л.Л. // Физико-механические и теплофизические свойства металлов. Сб. статей. М.: Наука, 1976. С. 103—105.
2. Meijer J.A., Vinke G.J.B., van der Lugt W. // J. Phys. Forch.: Met. Phys. 1986. V. 16. N 7. P. 845—851.
3. Hewaidy I.F., Busmann E., Klemm W. // Z. Anorg. All. Chem 1964. Bd. 328. S. 283—293.

Л.Л. Зусман

Cs—Pr. ЦЕЗИЙ—ПРАЗЕОДИМ

Диаграмма состояния Cs—Pr не построена. Экспериментально установлено, что Cs и Pr не взаимодействуют друг с другом в жидком состоянии [1].

Литература
1. Griffin R.B., Gschneidner, Jr., K.A. // Met. Trans. 1971. V. 2. N 9. P. 2517—2524.

Л.Л. Зусман

Cs—Rb. ЦЕЗИЙ—РУБИДИЙ

Диаграмма состояния Cs—Rb изучена в работе [1] методом дифференциального термического анализа и приведена на рис. 120. Сплавы Cs с Rb получали из компонентов чистотой 99,99 % (по массе) в никелевых тиглях в среде Ar [1], либо в стеклянных ампулах в вакууме [2]. Установлено, что Cs и Rb полностью смешиваются в жидком и твердом состояниях. Кривые ликвидуса и солидуса имеют минимум при температуре 9,7 °С и содержании Rb 47 % (ат.). Согласно термодинамическим расчетам, приведенным в работе [3], при низких температурах (—230 — —250 °С) в системе существует область несмешиваемости компонентов, при этом положение бинодальной кривой в значительной степени определяется давлением.

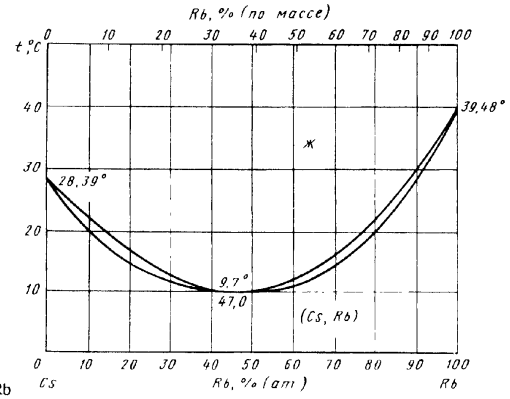


Рис. 120. Cs—Rb

Литература
1. Goates J.R., Ott J.B., Delawarde E. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. N 8. P. 1612—1616.
2. Аджемян Р.Ц., Рейхардт А.А., Кудрявцев Л.А. // Работы по термодинамике и кинетике химических процессов: Сб. статей. Л.: 1976. С. 3—5.
3. Soma T., Hosaka K., Kagaya H.-M. // Phys. Status Solidi. B. 1986. V. 137. N 2. K111—K114.

Л.Л. Зусман

Cs—S. ЦЕЗИЙ—СЕРА

Методом прямого синтеза из компонентов при нагреве получен полисульфид цезия CsS_6, который имеет триклинную структуру, пр.гр. $P\bar{1}$, параметры решетки a = 1,153 нм, b = 0,918 нм, c = 0,467 нм, α = 89,2°, β = 95,2°, γ = 95,13° [Э]. На рис. 121 представлена часть диаграммы состояния Cs—S, заимствованная из справочника [М]. Согласно этой диаграмме в интервале концентраций 50—75 % (ат.) S образуется пять сульфидов. Сульфиды Cs_2S_2, Cs_2S_5 и Cs_2S_6 плавятся конгруэнтно при ~460, 212 и 186 °С соответственно. Сульфиды Sc_2S_3 и Cs_2S_4 образуются по перитектическим реакциям при 206 и 160 °С соответственно. В исследованной части системы кристаллизуются три эвтектики при температурах 151, 186 и 173 °С.

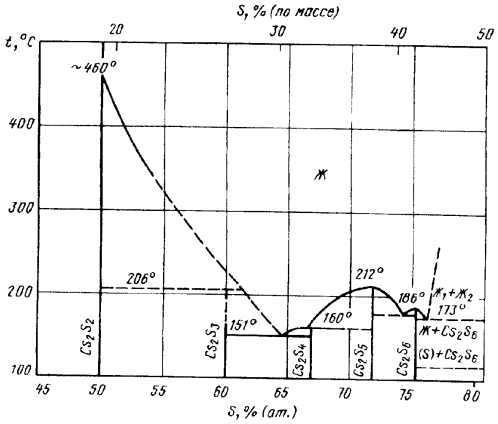


Рис. 121. Cs—S

Л.Л. Зусман

Cs—Sb. ЦЕЗИЙ—СУРЬМА

Диаграмма состояния Cs—Sb (рис. 122) построена по данным дифференциального термического и рентгеновского анализов, а также по результатам измерения термоэлектродвижущей силы и электросопротивления сплавов [1, 2]. Синтез сплавов проводили в глубоком вакууме после последовательного напыления компонентов на подогретую подложку [1, 2]. В системе обнаружено семь соединений. Четыре из них Cs_3Sb, Cs_5Sb_4, CsSb и Cs_3Sb_7 плавятся конгруэнтно при температурах 725, 560, 580 и 493 °C соответственно. Три соединения Cs_5Sb_2, Cs_2Sb и $CsSb_2$ образуются по перитектическим реакциям. Однако вследствие сложности получения и исследования сплавов фазовое строение области составов между 25 и 50 % (ат.) Sb определено недостаточно точно. Это касается, например, структуры и температуры образования соединения Cs_5Sb_2. Тепловой эффект, обнаруженный при температуре 352 °C, возможно, является результатом полиморфного превращения в этой фазе. При температуре 487 °C, очевидно, происходит перитектическая реакция образования

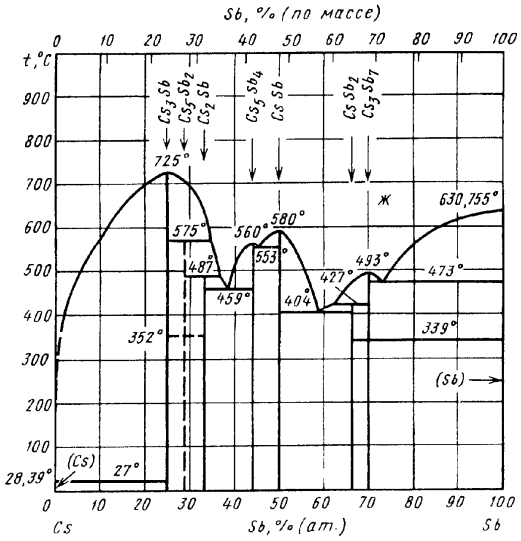


Рис. 122. Cs—Sb

соединения Cs_2Sb, а при температуре 459 °C, скорее всего, образуется эвтектическая смесь Cs_2Sb и Cs_5Sb_4, хотя в работе [2] при исследовании тонких пленок обнаружено появление соединения Cs_3Sb_2. Практически во всех исследованиях системы Cs—Sb, в основном на тонких пленках, указывается на существование соединений CsSb и Cs_3Sb, в большинстве работ были обнаружены соединения Cs_2Sb и Cs_3Sb_2.

Соединение Cs_3Sb имеет небольшую область гомогенности между 22,5 и 25,0 % (ат.) Sb [4]. Соединение Cs_3Sb_7 претерпевает полиморфное превращение при температуре 339 °C. В системе кристаллизуется пять эвтектик. Нонвариантные реакции в системе Cs—Sb приведены ниже:

Ж + Cs_3Sb ⇄ Cs_5Sb_2 при 575 °C;
Ж + Cs_5Sb_2 ⇄ Cs_2Sb при 487 °C;
Ж + Cs_3Sb_7 ⇄ $CsSb_2$ при 427 °C;
Ж ⇄ (Cs) + Cs_3Sb при 27 °C;
Ж ⇄ Cs_2Sb + Cs_5Sb_4 при 459 °C;
Ж ⇄ Cs_5Sb_4 + CsSb при 553 °C;
Ж ⇄ CsSb + $CsSb_2$ при 404 °C;
Ж ⇄ Cs_3Sb_7 + (Sb) при 473 °C.

Растворимость Cs в (Sb) и Sb в (Cs) практически отсутствует.

Соединение Cs_3Sb имеет структуру типа NaTl (символ Пирсона $cF16$, пр.гр. $Fd\bar{3}m$), параметр решетки a = 0,914...0,919 нм [Э]. Соединение CsSb имеет структуру типа NaP (символ Пирсона $oP16$, пр.гр. $P2_12_12_1$), параметры решетки a = 0,7576 нм, b = 0,7345 нм, c = = 1,3278 нм [3].

Литература

1. Kansky E. // Thin Solid Films. 1976. V. 34. N 1. P. 139—144.
2. Miyake K. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. N 1. P. 76—81.
3. Schnering H.G., Haule W., Krogull G. // Z. Naturforsch. B. 1979. Bd. 34. N 12. S. 1678—1685.

Л.Л. Зусман

Cs—Se. ЦЕЗИЙ—СЕЛЕН

Диаграмма состояния Cs—Se не построена. В этой системе установлено существование соединения Cs_2Se, которое устойчиво до температуры 660 °C. Это соединение синтезировано из компонентов: Cs чистотой 99,98 % (по массе) и Se чистотой 99,999 % (по массе) в жидком NH_3 при температуре 300 °C и давлении 0,2 ГПа. Соединение Cs_2Se имеет орторомбическую структуру (пр.гр. $Fdd2$) с восемью атомами в элементарной ячейке, параметры решетки a = 1,175 нм, b = 1,649 нм, c = 0,6775 нм [1].

Литература

1. Bottcher P. // J. Less-Common Met. 1980. V. 76. N 1—2. P. 271—277.

Л.Л. Зусман

Cs—Si. ЦЕЗИЙ—КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния Cs—Si не построена. В работе [1] указывается на возможность существования эвтектики по составу, близкой Si с температурой плавления 1360 °С. Сплавы Cs с Si получены в герметичных танталовых тиглях с внутренней вставкой из поликристаллического фианита в среде Ar. В работе [2] сообщается о соединении CsSi. Его кристаллическая структура относится к типу KCl_3 (символ Пирсона *cP*64, пр.гр. $P\bar{4}3n$) с параметром решетки a = 1,350 нм. Известно также соединение $CsSi_8$, которое образуется в результате разложения CsSi в высоком вакууме при температуре ~500 °С [3].

Литература

1. Дриц М.Е., Зусман Л.Л., Камардинкин А.Н. и др. // Доклады АН СССР. 19[illegible] 1. 266. № 3. С. 649—651.
2. Busmann E. // Naturwissenschaften. 1960. Bd. 47. S. 82.
3. Schafer R., Klemm W. // Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 312. S. 214—220.

Л.Л. Зусман

Cs—Sn. ЦЕЗИЙ—ОЛОВО

Диаграмма состояния Cs—Sn (рис. 123) построена в работах [1, 2] по данным термического, рентгеновского и нейтронографического анализов. Сплавы Cs с Sn получили в герметизированных тиглях из молибдена в среде Ar, используя Cs чистотой 99,99 % (по массе) и Sn полупроводниковой чистоты. В жидком состоянии в сплавах, содержащих от 13 до 39 % (ат.) Sn, наблюдается расслоение жидкой фазы. Температура монотектической реакции составляет 605 °С. Из установленных в системе пяти соединений (Cs_2Sn, CsSn, Cs_2Sn_3, $CsSn_2$ и $CsSn_4$) лишь Cs_2Sn_3 плавится конгруэнтно при температуре 930 °С. Три соединения $CsSn_4$, $CsSn_2$ и CsSn образуются по перитектическим реакциям при температурах 580, 875 и 630 °С соответственно. Соединение Cs_2Sn образуются по перитектоидной реакции при 565 °С. Со стороны Sn и со стороны Cs кристаллизуются эвтектики при температурах, близких температурам плавления чистых компонентов.

Соединение CsSn имеет структуру типа NaPb (символ Пирсона *tI*64, пр. гр. $14_1/acd$), параметры решетки a = 1,219 нм, c = 1,987 нм [3]. Соединение Cs_2Sn_3 имеет тетрагональную структуру (пр. гр. $P4/mcc$ или $P4cc$), параметры решетки a = 0,760 нм, c = 1,368 нм [3].

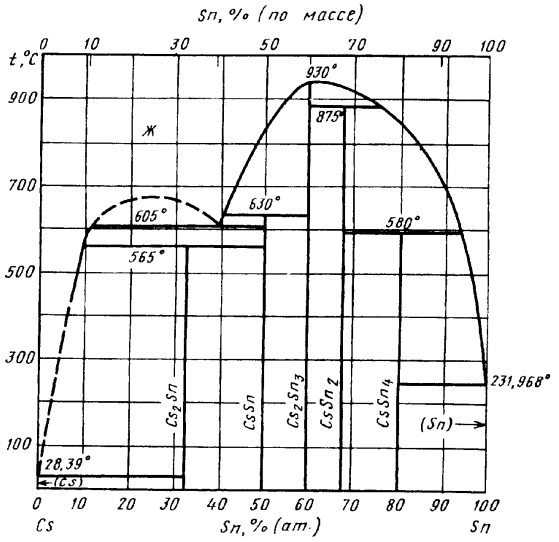


Рис. 123. Cs—Sn

Литература

1. Дриц М.Е., Фридман А.С., Зусман Л.Л., Кусиков В.А. // Фазовые равновесия в металлических сплавах: Сб. статей. М.: Наука, 1981. С. 176—178.
2. Мелехов Л.З., Яценко С.П., Чунтонов К.А., Гринь Ю.Н. // Изв. АН СССР. Металлы, 1987. № 2. С. 201—203.
3. Hewaidy I.F., Busmann E., Klemm W. // Z. Anorg. All. Chem. 1964. Bd. 181. S. 283—293.
4. Дриц М.Е., Фридман А.С., Зусман Л.Л. и др. // VI Всесоюзная конференция по химии и технологии редких и щелочных элементов: Сб. статей. М.: Наука, 1983. С. 85—86.

Л.Л. Зусман

Cs—Sr. ЦЕЗИЙ—СТРОНЦИЙ

Cs и Sr не смешиваются друг с другом в жидком и твердом состояниях [1, 2]. Энтальпия возможного взаимодействия жидких Cs и Sr по расчету, проведенному в работе [3], равна 46 кДж/моль, что характеризует несмешиваемость в жидком состоянии.

Литература

1. Klemm W., Kunze D. / Systems of Alkali and Alkaline Earth Metals. Proc. 1st Symp. on Alkali Metals. London: Chem. Soc. Special Publ., 1967. N 2. P. 3—22.
2. Pelton A.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 1. P. 39.
3. Niesson A.K., de Boer F.R., Boom R., de Chantel P.F. et. al. // Calphad. 1983. V. 7. N 1. P. 51—70.

Л.Л. Зусман

Cs—Te. ЦЕЗИЙ—ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния системы, построенная по результатам термического и рентгеновского анализов, а также измерения магнитных свойств сплавов, представлена на рис. 124 [1—3]. Сплавы Cs с Te получали из компонентов в откаченных пирексовых ампулах или тиглях из Al_2O_3, используя Cs чистотой 99,99 % (по массе) и полупроводниковый Te [1, 2].

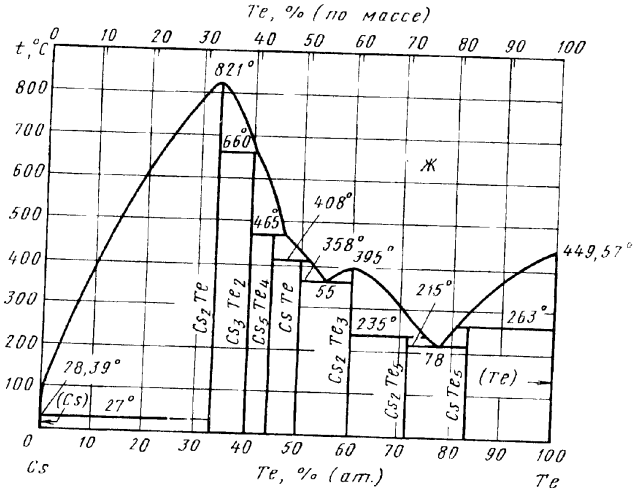


Рис. 124. Cs—Te

В системе образуются семь соединений, два из которых Cs_2Te и Cs_2Te_3 плавятся конгруэнтно при температурах 821 [1] (или 810±10 °C [2]) и 395 °C соответственно. Остальные соединения Cs_3Te_2, Cs_5Te_4, CsTe, Cs_2Te_5 и $CsTe_5$ образуются по перитектическим реакциям:

Ж + Cs_2Te ⇄ Cs_3Te_2 при 660 °C;
Ж + Cs_3Te_2 ⇄ Cs_5Te_4 при 465 °C;
Ж + Cs_5Te_4 ⇄ CsTe при 408 °C;
Ж + Cs_2Te_3 ⇄ Cs_2Te_5 при 235 °C;
Ж + (Te) ⇄ $CsTe_5$ при 263 °C.

Следует отметить, что авторы работы [4] вместо состава, отвечающего формуле $CsTe_5$, указывают на состав, отвечающий формуле $CsTe_4$.

В системе протекают три эвтектические реакции:

Ж ⇄ (Cs) + Cs_2Te при 27 °C и ~0 % (ат.) Te;
Ж ⇄ CsTe + Cs_2Te_3 при 358 °C и 55 % (ат.) Te;
Ж ⇄ Cs_2Te_5 + $CsTe_5$ при 215 °C и 78 % (ат.) Te.

Кристаллическая структура установлена лишь для двух соединений. Соединение Cs_2Te_3 имеет структуру типа K_2S_3 (символ Пирсона *oC*20, пр. гр. *Cmc*2), параметры решетки a = 0,8666 нм, b = = 1,2065 нм, c = 0,8680 нм [4]. Соединение Cs_5Te_4 обладает моноклинной структурой (пр. гр. $P2_1/c$), параметры решетки a = = 0,7857 нм, b = 0,7286 нм, c = 1,4155 нм, β = 93,83° [4].

Литература

1. Чунтонов К.А., Кузнецов А.Н., Федоров В.М., Яценко С.П. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 7. С. 1108—1112.
2. Adamson M.G., Leighty Y.E. // J. Nucl. Mater. 1983. V. 114. N 2, 3. P. 327—329.
3. Böttcher P. // J. Less-Common Met. 1980. V. 70. N 2. P. 263—271.
4. Böttcher P., Kreetschmann V. // Z. Anorg. All. Chem. 1985. Bd. 523. S. 145—152.

Л.Л. Зусман

Cs—Ti. ЦЕЗИЙ—ТИТАН

Исходя из положения элементов в Периодической системе и различия в их физико-химических характеристиках и электронной структуре атомов, можно полагать, что Cs и Ti практически не должны взаимодействовать друг с другом. В работе [1] рассчитали энтальпию возможного взаимодействия жидкого Cs с жидким Ti, которая оказалась равной 280 кДж/моль. На рис. 125 приведен вариант диаграммы состояния Cs—Ti [2]. Взаимодействие между Cs и αTi практически полностью отсутствует.

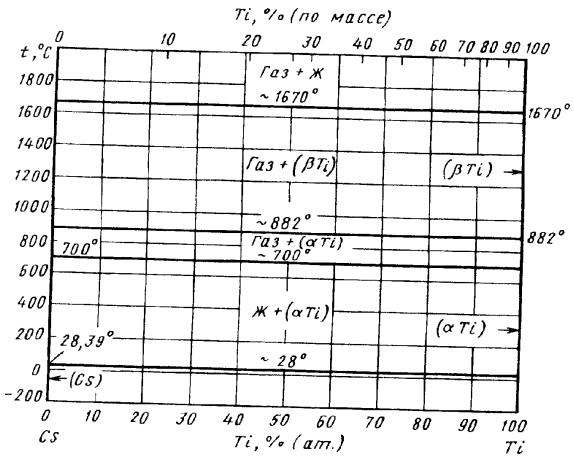


Рис. 125. Cs—Ti (p = 0,1 МПа)

Литература

1. Niesson A.K., de Boer F.R., Boom R. et al. // Calphad. 1983. V. 7. N 1. P. 51—70.
2. Bale C.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 2. P. 132—133.

Cs—Tl. ЦЕЗИЙ—ТАЛЛИЙ

П.Б. Будберг

Диаграмма состояния Cs—Tl построена в работе [1] по данным дифференциального термического и рентгеновского анализов, а также измерения плотности атомных объемов сплавов. Сплавы Cs с Tl получали из компонентов в среде инертного газа, в тиглях из тантала. Исходными материалами являлись Cs, восстановленный кальцием из хлорида и очищенный от примесей дистилляцией в высоком вакууме, и Tl чистотой 99 % (по массе). Авторы работы [1] установили существование трех соединений, из которых одно Cs_5Tl_7 плавится конгруэнтно, а два других Cs_4Tl_7 и $CsTl_3$ образуются по перитектическим реакциям. В системе кристаллизуются две эвтектики. Однако приведенная в работе [2] диаграмма состояния Cs—Tl отличается от построенной в работе [1] наличием области несмешиваемости в жидком состоянии в интервале концентрацией от ~15—20 до 50 %.

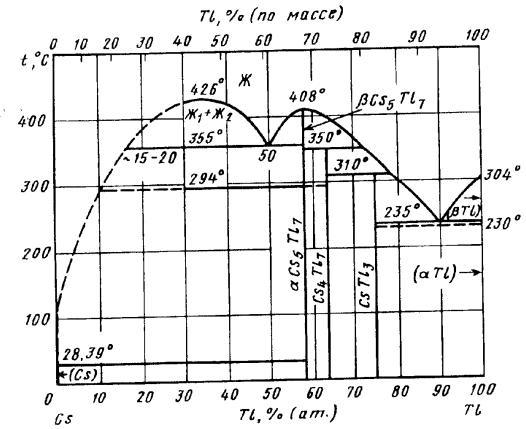


Рис. 126. Cs—Tl (p = 0,1 МПа)

(ат.) Tl (рис. 126). Установлено также, что соединение Cs_5Tl_7 плавится конгруэнтно при температуре 408 °C и имеет две модификации. Температура перехода $\beta Cs_5Tl_7 \rightleftharpoons \alpha Cs_5Tl_7$ составляет 294 °C. Нонвариантные реакции приведены в табл. 80 [2].

Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии практически отсутствует.

Таблица 80. Нонвариантные реакции в системе Cs—Tl

Реакция	Концентрация Tl в фазах, % (ат.)			Температура, °C
$Ж \rightleftharpoons Ж_1 + \beta Cs_5Tl_7$	50;	~17;	58,5	355
$Ж + \beta Cs_5Tl_7 \rightleftharpoons Cs_4Tl_7$	72;	58,5;	63,7	350
$Ж + Cs_4Tl_7 \rightleftharpoons CsTl_3$	78;	63,7;	75	310
$Ж \rightleftharpoons CsTl_3 + (\beta Tl)$	~90;	75;	~100	235
$Ж \rightleftharpoons (Cs) + \alpha Cs_5Tl_7$	—	—	58,5	28,39

Литература

1. Thümmel R., Klemm W. // Z. Anorg. All. Chem. 1970. Bd. 376. N 1. S. 44—93.
2. Moffatt W.G. Handbook of Binary Phase Diagrams. New-York: Business Growth Services. General Electric Co. Shenectady, 1976. 1977. V. 1, 2. 658 p.

Н.Р. Бочвар

Cs—V. ЦЕЗИЙ—ВАНАДИЙ

Исходя из положения элементов в Периодической системе и различия в их физико-химических характеристиках и электронной структуре атомов, можно полагать, что Cs и V практически не должны взаимодействовать друг с другом. В работе [1] рассчитали энтальпию возможного взаимодействия жидких Cs и V, которая оказалась равной 269 кДж/моль. На рис. 127 приведен вариант диаграммы состояния Cs—V, заимствованный из справочника [M]. Взаимодействие между Cs и V в твердом состоянии практически отсутствует.

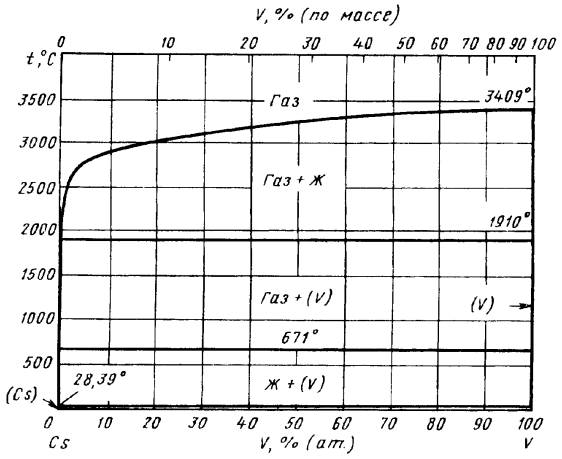


Рис. 127. Cs—V

Литература

1. Niesson A.K., de Boer F.R., Boom R. et. al. // Calphad. 1983. V. 7. N 1 P. 51—70.

П.Б. Будберг

Cs—Y. ЦЕЗИЙ—ИТТРИЙ

Данные о взаимодействии Cs и Y в литературе отсутствуют. Энтальпия возможного взаимодействия жидких Cs и Y рассчитана в работе [1] и равна 189 кДж/моль, что характеризует практически полное отсутствие смешиваемости в жидком состоянии.

Литература

1. Niesson A.K., de Boer F.R., Boom R. et al. // Calphad. 1983. V. 7. N 1. P. 51—70.

П.Б. Будберг

Cs—Zn. ЦЕЗИЙ—ЦИНК

Диаграмма состояния системы Cs—Zn не исследована. Согласно данным работы [1] жидкие сплавы этой системы склонны к расслоению. В работе [2] рассчитали возможную энтальпию смешения двух компонентов в жидком состоянии, она оказалась равной 42 кДж/моль. Положительная энтальпия смешения свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между двумя жидкими фазами.

Литература

1. Pelton A.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 5. P. 484.
2. Niesson A.K., de Boer F.R., Boom R. et al. // Calphand. 1983. V. 7. N 1. P. 51—70.

П.Б. Будберг

Cs—Zr. ЦЕЗИЙ—ЦИРКОНИЙ

На рис. 128 представлена диаграмма состояния Cs—Zr по данным работы [1], построенная в предположении, что взаимная растворимость компонентов в этой системе незначительная и температуры

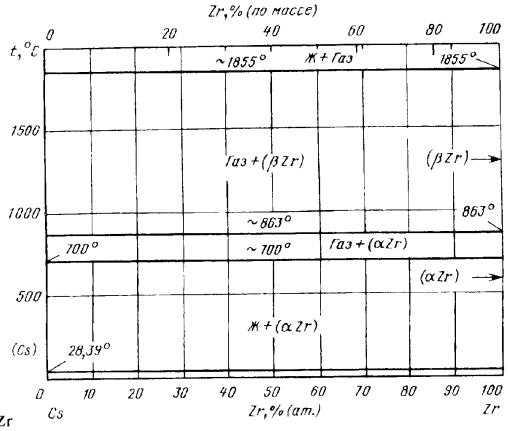


Рис. 128. Cs—Zr

нонвариантных равновесий практически совпадают с температурами аллотропических превращений в чистых компонентах. В работе [2] рассчитана энтальпия возможного взаимодействия жидких Cs и Zr, которая равна 282 кДж/моль.

Растворимость Zr в жидком Cs после выдержки в течение 100 ч при температуре 1260 °C в герметичных тиглях не превышает 0,0015 % (ат.) [1].

Литература

1. Bale C.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 1. P. 44—45.
2. Niesson A.K., de Boer F.R., Boom R. et al. // Calphad. 1983. V. 7. N 1. P. 51—70.

П.Б. Будберг

Cu—Dy. МЕДЬ—ДИСПРОЗИЙ

Диаграмма состояния Cu—Dy в интервале концентраций 0—80 % (ат.) Dy приведена на рис. 129 по данным работы [1]. Предположительное строение в области концентраций 80—100 % (ат.) Dy приведено по данным работы [2]. Исследование [1] проведено методами дифференциального термического, рентгеновского и микроструктурного анализов с использованием Cu высокой чистоты 99,999 % (по массе) и Dy чистотой 99,9 % (по массе).

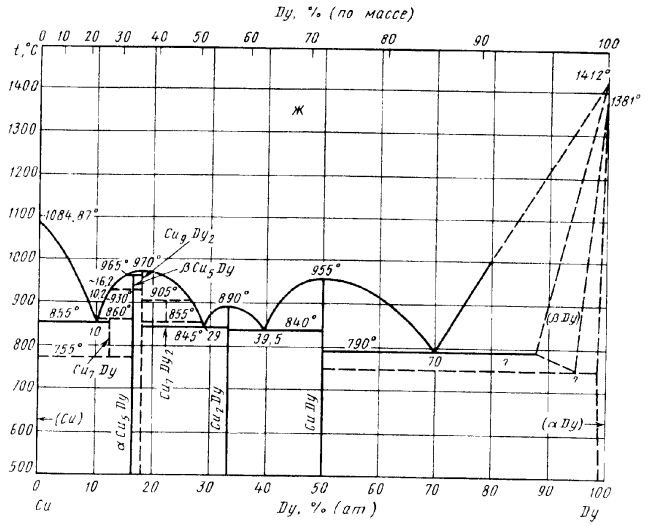


Рис. 129. Cu—Dy

В системе Cu—Dy по данным работы [1] образуются шесть соединений, три из которых Cu_9Dy_2 [18,18 % (ат.) Dy], Cu_2Dy [33,3 % (ат.) Dy], CuDy [50,0 % (ат.) Dy] плавятся конгруэнтно при температурах (970±5) °C, (890±5) °C и (955±5) °C соответственно. Соединения Cu_7Dy [12,5 % (ат.) Dy], Cu_5Dy [16,67 % (ат.) Dy] и Cu_7Dy_2 [22,22 % (ат.) Dy] образуются по перитектическим реакциям:

Ж + Cu_5Dy ⇄ Cu_7Dy при (860±5) °C,
Ж + Cu_9Dy_2 ⇄ Cu_5Dy при (965±5) °C,
Ж + Cu_9Dy_2 ⇄ Cu_7Dy_2 при (905±5) °C.

При этом соединение Cu_5Dy имеет полиморфное превращение при температуре ~930 °C, а соединения Cu_7Dy и Cu_7Dy_2 существуют только при высоких температурах. Соединение Cu_7Dy распадается по эвтектоидной реакции при температуре 755 °C: Cu_7Dy ⇄ Cu_5Dy + (Cu) [1, 3], а соединение Cu_7Dy_2 — по кататектической реакции: Cu_7Dy_2 ⇄ Ж + Cu_9Dy_2 при 855 °C и содержании в жидкой фазе ~28,7 % (ат.) Dy.

В системе кристаллизуются четыре эвтектики по реакциям:

Ж ⇄ (Cu) + Cu_7Dy при (855±5) °C и 10,0 % (ат.) Dy;
Ж ⇄ Cu_9Dy_2 + Cu_2Dy при (845±5) °C и 29,0 % (ат.) Dy;
Ж ⇄ Cu_2Dy + CuDy при (840±5) °C и 39,5 % (ат.) Dy;
Ж ⇄ CuDy + (βDy) при (790±5) °C и 70,0 % (ат.) Dy.

В отличие от результатов работы [1] в работе [4] обнаружено только четыре соединения, одно из которых Cu_5Dy плавится конгруэнтно при 970 °C, а три других Cu_7Dy, Cu_2Dy и CuDy образуются по перитектическим реакциям при температурах соответственно 890, 885 и 840 °C. Согласно данным работы [4] соединение Cu_7Dy существует в узкой температурной области и распадается по эвтектоидной реакции при 848 °C, а две эвтектики (Cu) + Cu_7Dy и CuDy + (αDy) кристаллизуются при температурах 880 и 808 °C и содержании Dy ~7,4 и ~74,1 % (ат.) соответственно. Авторы работы [2] отмечают, что по аналогии строения систем Cu с другими лантаноидами (Gd, Er и Y) предпочтение следует отдать данным работы [1].

Растворимость Dy в (Cu) практически отсутствует [1, 4] и равна 0,12—0,17 % (ат.) при эвтектической температуре [5]. Растворимость Cu в (Dy) <11,862 % (ат.) при эвтектической температуре и <0,510 % (ат.) при 25 °C [1].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 81.

Структура соединения Cu_7Dy_2 не установлена.

Таблица 81. **Кристаллическая структура соединений системы Cu—Dy**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Cu_7Dy	$TbCu_7$	*hP6, P6/mmm*	0,4932	—	0,4156	[3]
βCu_5Dy	$CaCu_5$	*hP6, P6/mmm*	—	—	—	[2]
αCu_5Dy	$AuBe_5$	*cF24, $F\bar{4}3m$*	0,7022	—	—	[1]
			0,7047	—	—	[3]
			0,7027	—	—	[6]
Cu_9Dy_2*	—	—	0,4999 (5)	—	1,394 (3)	[1]
Cu_2Dy	$CeCu_2$	*oI12, Imma*	0,4303	0,6802	0,7282	[1]
			0,4300 (5)	0,6792 (5)	0,7300 (5)	[7]
CuDy	CsCl	*cP2, $Pm\bar{3}m$*	0,3455	—	—	[1]
			0,3461	—	—	[8]

*Тетрагональная сингония.

Литература

1. Franceschi E. // J. Less-Common Met. 1982. V. 87. N 2. P. 249—256.
2. Subramanian P.R., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 3a. P. 331—337.
3. Buschow K.H.J., van der Goot A.S. // Acta Crystallogr. B. 1971. V. 27. N 6. P. 1085—1088.
4. Cheng J.X. //Acta Phys. Sin. 1982. V. 31. № 6. P. 807—809.
5. Бочвар Н.Р., Лысова Е.В. // Редкие металлы в цветных сплавах: Сб. статей. М. Наука, 1975. С. 12—18.
6. Buschow K.H.J., van der Goot A.S., Birkhan J. // J. Less-Common Met. 1969. V. 19. P. 433—436.
7. Storm A.R., Benson K.E. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 701—702.
8. Baenziger N.C., Moriarty J.L. // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. P. 948—950.

Н.Р. Бочвар

Cu—Er. МЕДЬ—ЭРБИЙ

Диаграмма состояния Cu—Er исследована в работе [1] методами дифференциального термического, металлографического и рентгеновского анализов, сплавы изготовляли в дуговой печи в атмосфере Ar с использованием Cu чистотой 99,99 % (по массе) и Er чистотой 99,9 % (по массе).

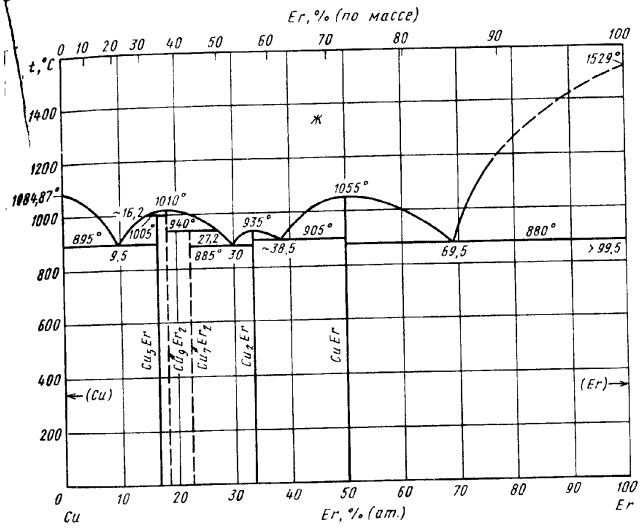


Рис. 130. Cu—Er

Система Cu—Er характеризуется наличием пяти соединений. Соединения Cu_yEr, Cu_2Er и CuEr плавятся конгруэнтно при температурах 1010, 935 и 1055 °C соответственно, а соединения Cu_5Er и Cu_xEr образуются по перитектическим реакциям при температурах 1005 и 940 °C.

По аналогии с характером образования фаз в системах Cu с Gd, Dy и Yb авторы работы [2] приписывают соединениям Cu_yEr и Cu_xEr стехиометрический состав Cu_9Er_2 и Cu_7Er_2 соответственно.

На рис. 130 диаграмма состояния Cu—Er приведена по данным работы [1] с указанием состава соединений в области около 20,0 % (ат.) Er по данным работы [2]. Нонвариантные равновесия, имеющие место в системе, указаны в табл. 82.

Растворимость Cu и (Er) мала и составляет <0,52 % (ат.) [0,2 % (по массе)] Cu [Э].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 83.

Таблица 82. **Нонвариантные реакции в системе Cu—Er**

Реакция	Содержание Er в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж + Cu_9Er_2 ⇌ Cu_5Er	~16,2	~18,2	16,67	1005	[1]
Ж + Cu_9Er_2 ⇌ Cu_7Er_2	~27,2	~18,2	~22,2	940	[1]
Ж ⇌ (Cu) + Cu_5Er	9,5	~0	16,67	895	[1]
Ж ⇌ Cu_7Er_2 + Cu_2Er	30,0	~22,2	33,33	885	[1]
Ж ⇌ Cu_2Er + CuEr	~38,5	33,33	50,0	905	[1]
Ж ⇌ CuEr + (Er)	69,5	50,0	~100,0	880	[1]
	76,5	50,0	~100,0	860	[Э]
	71,8	50,0	~100,0	845	[Э]

Таблица 83. **Кристаллическая структура соединений системы Cu—Er**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Cu_5Er	$AuBe_5$	*cF*24, $F\bar{4}3m$	0,7003	—	—	[3]
Cu_2Er	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,4275 (5)	0,6726 (5)	0,7285 (5)	[1, 4]
CuEr	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3431	—	—	[Ш, 1, 2]

Литература

1. Buschow K.H.J. // Phillips Res. Rept. 1970. V. 25. N 4. P. 227—230.
2. Subramanian P.R., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 3a P. 337—342.
3. Buschow K.H.J, van der Goot A.S., Birkhan J. // J. Less-Common Met. 1969 V. 19. P. 433—436.
4. Storm A.R., Bensom K.E. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 701—702.

Н.Р. Бочвар

Cu—Eu. МЕДЬ—ЕВРОПИЙ

Диаграмма состояния Cu—Eu приведена на рис. 131 по данным работы [1] с корректировкой температур плавления Cu и Eu согласно работе [2]. Исследование проведено методами дифференциального термического, рентгеновского и металлографического анализов. Для приготовления сплавов использовали Cu чистотой 99,999 % (по массе) и Eu чистотой 99 % (по массе).

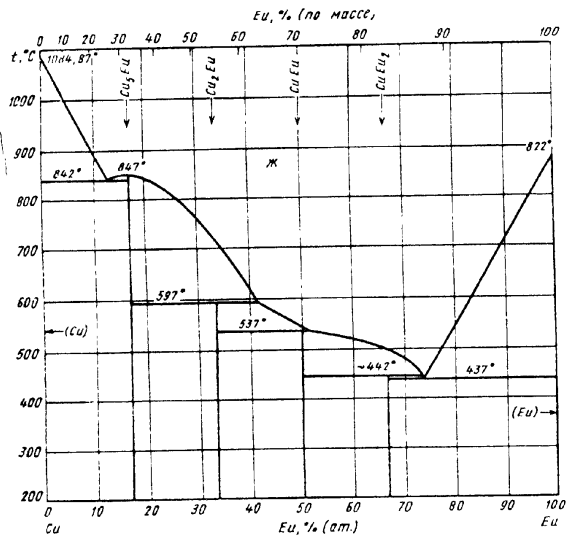


Рис. 131. Cu—Eu

В системе установлено четыре соединения, одно из которых Cu_5Eu образуется конгруэнтно при температуре 847 °C, а другие образуются по перитектическим реакциям.

Нонвариантные равновесия, имеющие место в системе, указаны в табл. 84.

Таблица 84. **Нонвариантные реакции в системе Cu—Eu [1]**

Реакция	Содержание Eu в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж + Cu_5Eu ⇌ Cu_2Eu	~41,0;	16,7;	33,3;	597±5
Ж + Cu_2Eu ⇌ CuEu	~51,0;	33,3;	50,0;	537±5
Ж + CuEu ⇌ $CuEu_2$	~73,3;	50,0;	66,7;	~442±5
Ж ⇌ (Cu) + Cu_5Eu	~13,0;	~0;	16,7;	842
Ж ⇌ $CuEu_2$ + (Eu)	74,0;	66,7;	~100,0;	437

Содержание Eu в жидкой фазе (табл. 84) получено авторами работы [2] интерполяцией экспериментальных данных работы [1].

Растворимость Cu в (Eu) незначительная и составляет менее 0,5 % (ат.) Cu. Растворимость Eu в (Cu) также очень мала.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 85.

Таблица 85. Кристаллическая структура соединений системы Cu—Eu

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Cu_5Eu	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5160 (4)	—	0,4081 (3)	[1]
Cu_2Eu	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,4434 (3) 0,445 (1)	0,7234 (6) 0,725 (1)	0,7539 (6) 0,754 (1)	[1] [3]
CuEu	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,7976 (5)	0,4407 (2)	0,6054 (3)	[1, 4]
$CuEu_2$	$CuCa_2$	*oP*12, *Pnma*	0,640 (1)	0,421 (1)	1,508 (2)	[1]

Литература

1. Costa G.A., Franceschi E.A., Tawansi A. // J. Less-Common Met. 1985. V. 10[illegible] N 1. P. 175—182.
2. Subramanian P.R., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 3. P. 342—346.
3. Storm A.R., Benson K.E. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 701—702.
4. Buschow K.H.J., Van Vucht J.H.N., Van der Hoogenhof W.W. // J. Less-Common Met. 1980. V. 75. P. 17—22.

Н.Р. Бочвар

Cu—Fe. МЕДЬ—ЖЕЛЕЗО

Диаграмма состояния Cu—Fe (рис. 132) построена в работе [1] по данным калориметрического анализа и термодинамического расчета. Для получения сплавов использовали Fe чистотой 99,96 % (по массе) и Cu чистотой 99,98 % (по массе). Приведенные результаты согласуются с данными работ [2, 3], в которых определены температуры ликвидуса и солидуса системы методом термического анализа, и с данными работы [4] по определению границ растворимости в твердом состоянии. Температуры плавления Cu и Fe, а также температуры полиморфных превращений в Fe скорректированы согласно существующему стандарту.

В системе Cu—Fe установлено наличие двух перитектических и одного эвтектоидного равновесия, которые указаны в табл. 86.

В сплавах системы Cu—Fe в результате сильного переохлаждения (степень переохлаждения 100 °C и выше) появляется область несмешиваемости в жидком состоянии [5]. Критическая температура

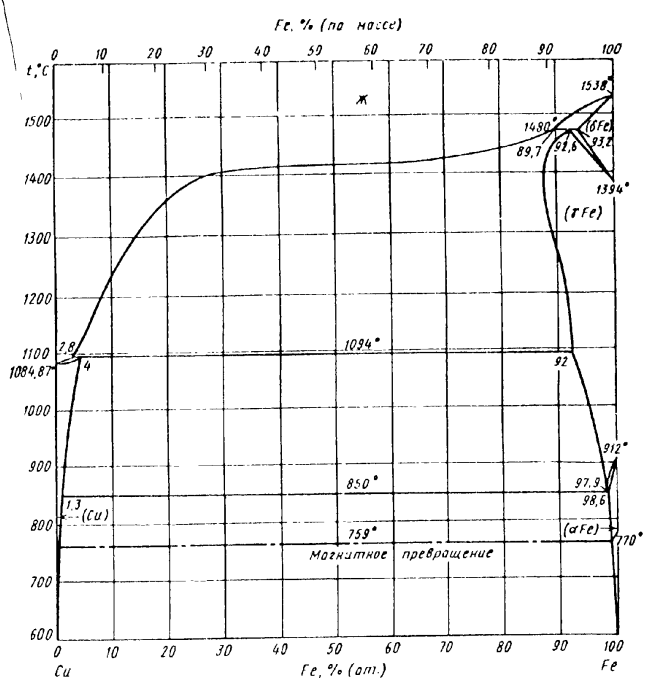


Рис. 132. Cu—Fe

смешения лежит на 20 °C ниже температуры ликвидуса при эквиатомном составе.

Определение растворимости Fe в Cu в твердом состоянии и построение границ (Cu)-твердого раствора проведено в работах [6—8] методами металлографического [6], рентгеновского [7] и микрорентгеноспектрального [8] анализов. Растворимость Fe в (Cu) при температурах 1025, 900, 800 и 700 °C по данным работы [7] составляет 2,84; 1,7; 1,02; 0,57 % (ат.) Fe соответственно, а по данным работы [8] при температурах 1050, 890, 800, 700 и 650 °C — 2,94; 1,30; 0,73; 0,37 и 0,24 % (ат.) Fe соответственно.

Таблица 8 6. **Нонвариантные реакции в системе Cu—Fe**

Реакция	Содержание Fe в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж + (δFe) ⇄ (γFe)	89,7;	93,2;	92,6	1480
Ж + (γFe) ⇄ (Cu)	2,8;	92,0;	4,0	1094
(γFe) ⇄ (αFe) + (Cu)	97,9	98,6	1,3	850

Растворимость Cu в (δFe) определена в работах [1, 2], в (γFe) — в работах [1, 4, 8] и в (αFe) — в работах [8—11] методами металлографического [4], рентгеновского [10], микрорентгеноспектрального [4, 8], химического [9] анализов, измерения термоэлектродвижущей силы [4], магнитной проницаемости и электропроводности [1]. Ход кривой солидуса со стороны Fe в системе Cu—Fe свидетельствует о наличии ретроградного солидуса [1, 4].

Растворимость Cu в (γFe) при температурах 1470, 1370, 1270, 1200 и 1100 °C составляет 10,0; 12,0; 10,0; 8,5; 8,0 % (ат.) [4] и при температурах 1050, 1010, 970, 925 °C 6,52; 5,25; 4,43 и 3,68 % (ат.) Cu соответственно [8].

Растворимость Cu в (αFe) по данным работы [8] приведена ниже:

Температура, °C	900	847	820	790	720	690
Растворимость Cu, % (ат.)	0,21	1,71	1,45	1,21	0,61	0,43

По данным работы [9] растворимость Cu в (αFe) определена равной:

Температура, °C	841	801	759	728	698
Растворимость Cu, % (ат.)	1,79	1,22	0,86	0,61	0,44

Согласно работе [10] значения растворимости Cu в (αFe) следующие:

Температура, °C	900	800	700	600
Растворимость Cu, % (ат.)	0,38	0,33	0,24	0,13

А согласно работе [1] растворимость Cu в (αFe) составляет:

Температура, °C	865	845	760	698
Растворимость Cu, % (ат.)	1,89	1,41	0,79	0,41

В работе [12] кривую ограниченной растворимости Cu в (αFe) в твердом состоянии рассчитывали с использованием модели регулярных растворов и литературных данных по термодинамическим свойствам компонентов, также рентгеновского анализа, просвечивающей электронной микроскопии и измерения микротвердости. Значения

растворимости при температурах 825, 785, 765 и 700 °C составляют 1,4; 1,0; 0,6 и 0,4 % (ат.) Cu соответственно.

Параметр решетки a для твердого раствора на основе меди (Cu) приведен в работе [7]: для сплава, содержащего 2,39 % (ат.) Fe a = = 36092 нм.

Параметр решетки (αFe) при содержании 0,38 % (ат.) Cu a = = 0,28682 нм [10].

В работах [13—20] диаграмма состояния Cu—Fe построена расчетными методами.

Литература

1. Oelsen W., Schurmann E., Florin C. // Arch. Eisenhüttenwes. 1961. Bd. 32. N 10. S. 719—728.
2. Hellawell A., Hume-Rothery W. // Phylos. Trans. Roy. Soc. London. 1957. V. 249A. N 968. P. 417—459.
3. Hume-Rothery W., Buckly R.A. // J. Iron Steel. London. 1964. V. 202. P. 531—533.
4. Бочвар А.А., Екатова А.С., Панченко Е.В. и др. // Доклады АН СССР. 1967. Т. 174. № 4. С. 863—864.
5. Nakagawa Y. // Acta Metall. 1958. V. 6. N 11. P. 764—771.
6. Hanson D., Ford G.W. // J. Inst. Met. 1924. V. 32. P. 335—361.
7. Anderson A.G.H., Kingsbury A.W. // Trans. AIME. 1993. V. 152. P. 38—47.
8. Salje G., Feller-Kniepmeier M. // Z. Metallkunde. 1978. Bd. 69. N 3. S. 167—169.
9. Wriedt H.A., Darker L.S. // Trans. AIME. 1960. V. 218. N 1. P. 30—36.
10. Abrahamson E.P., Loputa S.L. // Trans. AIME. 1966. V. 236. N 1. P. 76—78.
11. Querkshi A.H. // Z. Metallkunde. 1961. Bd. 52. S. 799—813.
12. Chen L.H., Chin T.S., Hung M.P. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. N 10. Pt. 2. P. 5962—5964.
13. Harvig H., Kirchner G., Hillert M. // Metall. Trans. 1972. V. 3. N 1. P. 329—332.
14. Kaufman L. // Calphad. 1978. V. 2. N 2. P. 117—146.
15. Smith J.H., Bailey D.M. // US Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. 1978. N 496/2. P. 1027—1046.
16. Kubaschewski O., Smith J.H., Bailey D.M. // Z. Metallkunde. 1977. Bd. 68. N 7. S. 495—499.
17. Uhrenius B. // Calphad. 1980. V. 4. N 3. P. 193—200.
18. Васильев М.В. // Журнал физической химии. 1983. Т. 57. № 10. С. 2413—2417.
19. Кузнецов Г.М., Федоров В.Н., Токарчук И.Н. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1983. № 4. С. 78—81.
20. Chuang Y.-Y., Schmid R., Chang A. // Metall. Trans. 1984. V. 15A. N 7—12. P. 1921—1930.

Н.Р. Бочвар

Cu—Ga. МЕДЬ—ГАЛЛИЙ

Диаграмма состояния системы Cu—Ga приведена на рис. 133 по совокупности данных работ [1—5]. Кривая ликвидуса твердого раствора на основе Cu принята по данным работы [1]; кривые солидуса и растворимости Ga в (Cu) приведены по данным работы [2], область концентраций 18—32 % (ат.) Ga в интервале температур 600—900 °C

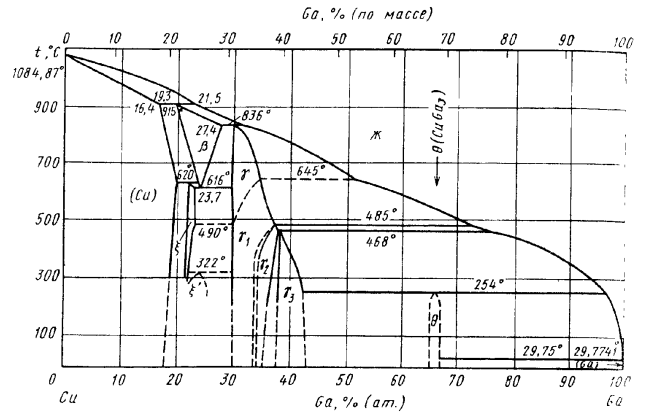


Рис. 133. Cu—Ga

показана по данным исследования [3]; в области концентраций 13—23 % (ат.) Ga при температурах ниже 600 °C границы фазовых областей проведены по данным работы [4]; в области концентраций 30—100 % (ат.) Ga — по данным работы [5]. Исследования проводили методами термического [1, 3—5], металлографического [2—4], рентгеновского [5, 6], дилатометрического [4] анализов с использованием Cu чистотой 99,99 % (по массе) и Ga чистотой 99,95 % (по массе).

В системе Cu—Ga при температурах 915, 836, 485, 468 и 254 °C протекают перитектические реакции образования промежуточных фаз β, γ, γ_2, γ_3, θ по соответствующим реакциям: Ж + (Cu) ⇄ β, Ж + β ⇄ γ, Ж + γ_1 ⇄ γ_2, Ж + γ_2 ⇄ γ_3, Ж + γ_3 ⇄ θ [3, 5]. Другие фазы ξ, ξ′, γ_1 (Cu_9Ga_4) образуются в твердом состоянии. Фаза ξ образуется по перитектоидной реакции (Cu) + β ⇄ ξ при температуре 620 °C [4]. При температуре около 322 °C и ниже в области концентраций 21—23 % (ат.) Ga стабилизируется фаза ξ′ [4]. В более ранней работе [3] указывалось на существование в этой области составов двух превращений, образования фазы ξ′ по перитектоидной реакции при температуре 480 °C [(Cu) + ξ ⇄ ξ′] и эвтектоидного распада фазы ξ при температуре 475 °C (ξ ⇄ ξ′ + γ). По данным работы [3] фаза ξ стабильна в интервале температур 616—480 °C, при температуре ниже 480 °C стабильна ξ′ фаза.

Данные работы [4] были подтверждены результатами работы [6]. На кривых температурной зависимости модуля упругости и электропроводности для сплавов с 22 и 23 % (ат.) Ga имеющиеся перегибы при температуре 340 °C указывали, по мнению авторов, на наличие процесса упорядочение — разупорядочение и отсутствие какого-либо превращения при температуре 480 °C.

Фаза γ_1 образуется в результате превращения γ ⇄ γ_1 в интервале температур 645—490 °C в зависимости от содержания Ga, когда неупорядоченная фаза γ переходит в упорядоченную фазу γ_1. Фазы γ_1, γ_2 и γ_3 являются тремя модификациями фазы γ.

В системе Cu—Ga имеют место одно эвтектическое и одно эвтектоидное равновесия. Эвтектика кристаллизуется при температуре 29,75 °C [M] по реакции Ж ⇄ θ + (Ga), причем эвтектическая точка близка по составу к чистому Ga. Эвтектоидное равновесие наблюдается при температуре 616 °C: β ⇄ ξ + γ. Эвтектоидный распад фазы β подробно описан в работе [7]. Механизм "массивного" превращения фазы β обсуждается в работах [8—10].

Значения растворимости Ga в (Cu) согласно работе [1] приведены ниже:

Температура, °C	914	900	800	700	620	600	500	400	300
Растворимость Ga, % (ат.)	16,4	16,65	18,0	19,1	19,7	19,6	19,45	19,25	18,8

Растворимость Ga в (Cu), по данным работы [2] приведена ниже:

Температура, °C	914	900	800	700	620	600	500	400	300	200
Растворимость Ga, % (ат.)	16,2	16,55	18,2	19,4	20,25	20,2	19,7	19,35	19,0	18,6

Кристаллическая структура соединений системы Cu—Ga приведена в табл. 87.

Параметр решетки (Cu) по мере легирования Ga увеличивается и при 20 % (ат.) Ga составляет a = 0,3691 нм [14].

Таблица 87. Кристаллическая структура соединений системы Cu—Ga

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
β*[1]	W	$cI2$, $Im\bar{3}m$	0,29611	—	[11, 12]
ξ	Mg	$hP2$, $P6_3/mmc$	0,29005	0,42413	[12]
			0,2599	0,4237	[13]
			0,25992-0,26013	0,42442-0,42435	[14]
			0,2597-0,2626	0,4233-0,4280	[15]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
ξ'[*2]	Mg_3Cd	—	—	—	[12]
γ[*3]	—	—	—	—	[5, 12]
γ_1[*3]	Cu_9Al_4	cP52, $P\bar{4}3m$	0,8747	—	[12]
γ_2[*3]	—	—	0,87035	—	[5, 12]
γ_3[*3]	—	—	0,8635	—	[5, 12]
θ[*4]	$CuGa_2$	—	0,2836	0,5843	[5, 12]

[*1]Электронное соединение 3/2, параметры решетки указаны при содержании ~23 % (ат.) Ga.

[*2]Упорядоченная модификация фазы β [16]. По данным работы [17] решетка фазы ξ' не упорядочивается после длительных отжигов при температурах 200 и 110 °С.

[*3]Фаза γ состава Cu_9Ga_4 [30,77 % (ат.) Ga] является электронным соединением 21/13 [5, 18]. Четыре фазы γ, γ_1, γ_2, γ_3 имеют кубическую сингонию и весьма незначительно различаются по структуре. Число атомов на ячейку изменяется от 52 (γ_1) до 47 (γ_3) [5, 12]. Параметры решетки для γ_2 указаны при содержании 36 % (ат.) Ga, для γ_3 — при 42, 64 % (ат.) Ga.

[*4]Тетрагональная сингония.

Литература

1. Hume-Rothery W., Mabbott G.W., Channel-Evans R.M. // Phil. Trans. Roy. Soc. London. 1934. V. 233A. P. 1—97.
2. Owen E.A., Rowlands V.W. // J. Inst. Met. 1940. V. 66. N 10. P. 361—378.
3. Hume-Rothery W., Raynor G.V. // J. Inst. Met. 1937. V. 61. P. 205—222.
4. Kittl J.E., Massalski T.B. // J. Inst. Met. 1965. V. 93. P. 182—188.
5. Betterson J.O., Hume-Rothery W. // J. Inst. Met. 1952. V. 80. N 8. P. 459—468.
6. Lang W. // Z. Metallkunde. 1958. Bd. 49. N 8. S. 424—425.
7. Spencer C.W., Mack D.J. // J. Inst. Met. 1956. V. 84. N 12. P. 461—466.
8. Kittl J.E., Rodriguez C. // Acta Metall. 1969. V. 17. N 5. P. 925—928.
9. Gaketti J.C., Bertorello H.R., Kittl J.E. // Acta Metall. 1982. V. 30. N 4. P. 813—819.
10. Мирзаев Д.А., Счастливцев В.М., Карзунов С.Е. и др. // Физика металлов и металловедение. 1985. Т. 59. № 3. С. 566—571.
11. Hume-Rothery W., Raynor G.V., Reynolds P.W. et. al. // J. Inst. Met. 1940. V. 66. N 7. P. 209—239.
12. Гринь Ю.Н., Гладышевский Р.Е. Галлиды. М.: Металлургия. 1989. 304 с.
13. Zintl E., Treusch O. // Z. Phys. Chem. 1936. Bd. 34. S. 225—237.
14. Massalski T.B., Cockayne B. // Acta Metall. 1959. V. 7. N 12. P. 762—768.
15. Burkhard W., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1959. Bd. 50. N 8. S. 442—452.
16. Hume-Rothery W., Reynolds P.W., Raynor G.V. // J. Inst. Met. 1940. V. 66. N 6. P. 191—207.
17. Kittl J.E., Massalski T.B. // J. Appl. Phys. 1962. V. 3. P. 242—243.
18. Hume-Rothery W., Beterson J.O., Reynolds P.W. // J. Inst. Met. 1952. V. 80. № 11. P. 609—616.

Н.Р. Бочвар

Cu—Gd. МЕДЬ—ГАДОЛИНИЙ

Диаграмма состояния Cu—Gd приведена на рис. 134 по данным работы [1]. Исследование проведено с использованием Cu чистотой 99,999 % (по массе) и Gd чистотой 99,95 % (по массе) методами дифференциального термического, рентгеновского и металлографического анализов [2].

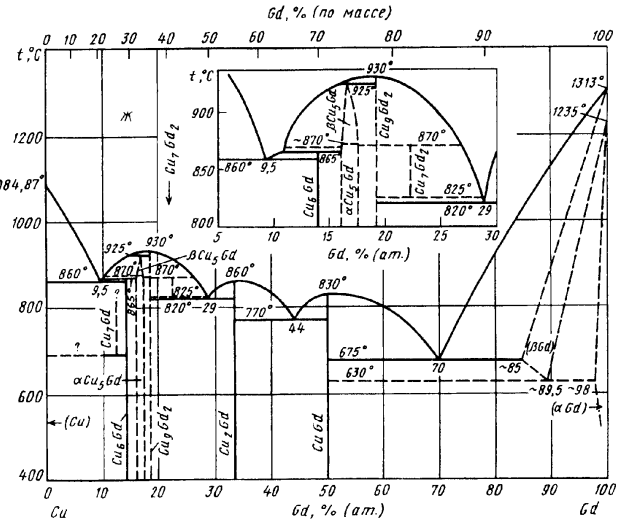


Рис. 134. Cu—Gd

В системе существуют шесть соединений, три из которых Cu_9Gd_2, Cu_2Gd, CuGd плавятся конгруэнтно при температурах 930, 860 и 830 °С, а три других Cu_6Gd, Cu_5Gd и Cu_7Gd_2 образуются по перитектическим реакциям. При этом соединение Cu_5Gd имеет большую область гомогенности и претерпевает превращение высокотемпературной модификации βCu_5Gd в низкотемпературную αCu_5Gd. Согласно данным работы [2] это превращение происходит вблизи температуры 660 °С. Однако авторы работы [1] принимают температуру полиморфного превращения около 870 °С (см. вставку на рис. 134), по аналогии с другими Cu-лантаноидными системами и на основании

работы [3], где указано, что αCu_5Gd существует при всех температурах ниже перитектической. Соединение Cu_7Gd_2 существует в узкой температурной области 870—825 °С. В работе [3] сообщается о соединении Cu_7Gd, которое существует при высоких температурах и распадается при 700 °С и ниже на (Cu) и Cu_6Gd. Авторы работы [1] также не исключают возможности образования Cu_7Gd. При рентгеновском исследовании сплавов вблизи состава Cu_7Gd ими была обнаружена фаза родственная по типу фазе Cu_5Gd. Так как существование Cu_7Gd возможно, на рис. 134 эта фаза показана штриховой линией.

Нонвариантные реакции, имеющие место в системе, указаны в табл. 88.

Максимальная растворимость Cu в (βGd) составляет около 15 % (ат.), а в (αGd) — около 2 % (ат.) [2]. Растворимость Gd в (Cu) незначительна.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 89.

В противоположность данным работы [2] в работе [6] указывается на образование четырех соединений в системе Cu—Gd, одно из которых Cu_5Gd плавится конгруэнтно при температуре 932 °С, а остальные Cu_6Gd, Cu_2Gd и CuGd — инконгруэнтно при температурах 875, 870 и 759 °С соответственно. Две эвтектики (βGd) + CuGd и Cu_6Gd + + (Cu) кристаллизуются соответственно при температурах 668 и 875 °С. Однако авторы работы [1] отдают предпочтение данным работы [2] в связи с аналогичным строением системы Cu—Gd другим Cu-лантаноидным системам.

Таблица 88. **Нонвариантные реакции в системе Cu—Gd [2]**

Реакция	Содержание Gd в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж + Cu_5Gd ⇌ Cu_6Gd	~9,8;	~16;	14,29	865
Ж + Cu_9Gd_2 ⇌ Cu_5Gd	~15,8;	18,18;	16,67	925
Ж + Cu_9Gd_2 ⇌ Cu_7Gd_2	—	18,18;	22,3	870
Cu_7Gd_2 ⇌ Ж + Cu_9Gd_2	22,3;	—	18,18	825
Ж ⇌ (Cu) + Cu_6Gd	9,5;	~0;	14,29	860
Ж ⇌ Cu_9Gd_2 + Cu_2Gd	29;	18,18;	33,33	820
Ж ⇌ Cu_2Gd + CuGd	43,5;	33,33;	50	770
Ж ⇌ CuGd + (βGd)	70;	50;	~85	675
(βGd) ⇌ (αGd) + CuGd	~89,5;	~98;	50,0	630

Таблица 89. **Кристаллическая структура соединений системы Cu—Gd**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Cu_7Gd*	—	—	0,4951	—	0,4171	[3]
Cu_6Gd	Cu_6Ce	*oP*28, *Pnma*	0,8315	0,5983	0,9949	[1, 4]
βCu_5Gd	Cu_5Ca	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5018 0,5036 (5)	— —	0,4118 0,4142	[1] [1, 2]
αCu_5Gd	$AuBe_5$	*cF*24, $F\bar{4}3m$	0,706	—	—	[3]
Cu_9Gd_2**	—	—	0,500	—	1,390	[2]
Cu_2Gd	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,4333 0,4328 0,4320	0,6888 0,6878 0,6858	0,7375 0,7343 0,7330	[1] [2] [5]
CuGd	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3501	—	—	[1, 2]

*Гексагональная сингония [3].
**Тетрагональная сингония [2].

Литература

1. Subramanian P.R., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 3a. P. 347—354.
2. Carnasciali M.M., Ciraficu S., Franceschi E. // J. Less-Common Met. 1983. V. 92. N 1. P. 143—147.
3. Buschow K.H.J., van der Goot A.S. // Acta Crystallogr. B. 1971. V. 27. N 6. P. 1085—1088.
4. Buschow K.H.J. van der Goot A.S. // J. Less-Common Met. 1970. V. 20. P. 309—313.
5. Storm A.R., Benson K.E. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 701—702.
6. Cheng J.—X., Ceng Z.—M. // Acta Phys. Sin. 1983. V. 32. N 11. P. 1443—1448.

Е.В. Лысова

Cu—Ge. МЕДЬ—ГЕРМАНИЙ

На рис. 135 приведена диаграмма состояния Cu—Ge согласно работам [1—3] в области концентраций 0—22 % (ат.) Ge и согласно работе [4] в области концентраций 22—100 % (ат.) Ge.

Диаграмма построена по результатам термического, металлографического и химического анализов с использованием Cu чистотой 99,99 % (по массе) и Ge чистотой 99,9995 % (по массе).

В системе кристаллизуются следующие фазы: (Cu), ζ(Cu_5Ge), ε_1, ε(Cu_3Ge), η и (Ge). Фаза ε_1 плавится конгруэнтно при температуре 747 °С и содержании 23,5 % (ат.) Ge [4]. Она стабильна в области

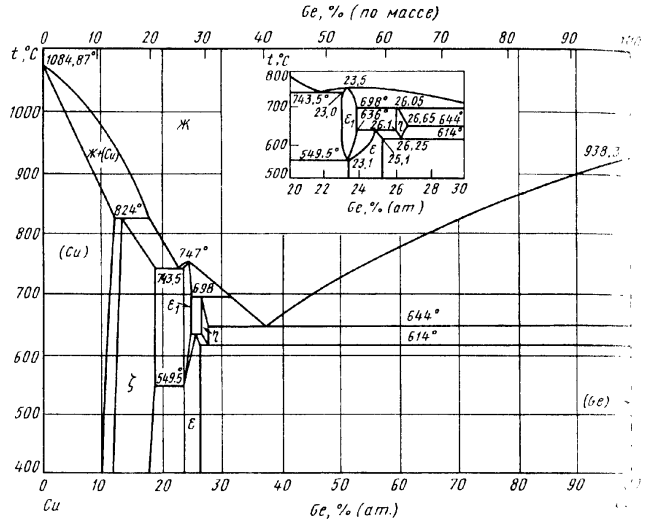


Рис. 135. Cu—Ge

концентраций 23,0—23,8 % (ат.) Ge и в интервале температур 743,5—549,5 °С. В работе [5] содержание Ge в фазе ε_1 указано равным 24,1 % (ат.). Фазы ζ и η образуются по перитектическим реакциям, а фаза ε — по перитектоидной реакции. Область существования фазы ζ довольно значительная, и ее границы в зависимости от температуры установлены в работе [2]. Значения концентрации Ge на границе области фазы ζ с областью (Cu) + ζ приведены ниже:

Температура, °С	800	750	700	600	580	400	[illegible]
Концентрация Ge, % (ат.)	12,5	12,2	12	11,8	11,6	11,5	[illegible]

Концентрация Ge на границе области фазы ζ с областью Ж + ζ составляет 14 и 17,5 % (ат.) при температурах 800 и 750 °С, на границе с областью ζ + ε_1 — 18,4; 18,2 % (ат.) при 700 и 600 °С, а на границе с областью ζ + ε — 17,9; 17,4 и 16,9 % (ат.) при 500, 400 и 300 °С соответственно.

Область фазы η расположена при концентрациях Ge 26,05; 26,1; 26,25 и 26.65 % (ат.), соответствующих температурам 698, 636, 614 и 644 °С. Фаза ε имеет область гомогенности 23,1—25,1 % (ат.) Ge.

Нонвариантные реакции, проходящие в системе, указаны в табл. 90.

Растворимость Ge в (Cu) при различных температурах по данным металлографического анализа работы [2] приведена ниже:

Температура, °С	800	700	600	500	400	300
Растворимость Ge, % (ат.)	11,6	11,0	10,6	10,2	10	9,75

Растворимость Ge в (Cu) по данным рентгеновского анализа, полученная авторами работы [3], следующая:

Температура, °С	821	800	700	600	500	400	300	200
Растворимость Ge, % (ат.)	11,4	11,3	10,9	10,4	10,1	9,6	9,2	8,7

Растворимость Cu в Ge по результатам многих работ, обобщенных в работе [6], незначительна и составляет $8{,}5\cdot 10^{-5}$ % (ат.) при температуре 900 °С.

Таблица 90. Нонвариантные реакции в системе Cu—Ge

Реакция	Содержание Cu в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж + (Cu) ⇌ ζ	17,5;	12;	12,8	824
Ж + ε_1 ⇌ η	30,3;	23,75;	26,05	698
ε_1 + η ⇌ ε	23,8;	26,1;	24,8	636
ε_1 ⇌ ε + ζ	23,1;	23,1;	18,2	549,5
η ⇌ ε + (Ge)	26,25;	25,1;	~100	614
Ж ⇌ ζ + ε_1	21,95;	18,3;	23	743,5
Ж ⇌ η + (Ge)	36,5;	26,65;	~100	644

Таблица 91. Кристаллическая структура соединений системы Cu—Ge

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
ζ*	Mg	*hP*2, $P6_3/mmc$	0,25845—0,26035	—	0,4225—0,04223	В интервале концентраций 12,3—17,62 % (ат.) Ge [6, 7]
ε_1	W	*cI*2, $Im\bar{3}m$	0,417	—	0,500	При концентрации 23,2 % (ат.) Ge [5]
ε	βCu_3Ti	*oP*8, *Pmmn*	0,529	0,455	0,420	[6]
η	W	*cI*2, *Im*3*m*	—	—	—	[5]

*Электронное соединение на основе Cu_5Ge с электронной концентрацией 3/2.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 91.

Параметр решетки (Cu) меняется от 0,36149 для чистой Cu до 0,36451 нм при содержании 9,25 % (ат.) Ge [8].

Литература

1. Hume-Rothery W., Mabbot C.W., Channel-Evans K.M. // Phil. Trans. Roy. Soc. London. 1934. V. 233A. P. 1—97.
2. Hume-Rothery W., Raynor G.V., Reynolds P.W., Packer H.K. // J. Inst. Met. 1940. V. 66. № 7. P. 209—239.
3. Owen E.A., Rowlands V.W. // J. Inst. Met. 1940. V. 66. P. 361—375.
4. Reynolds J., Hume-Rothery W. // J. Inst. Met. 1956—1957. V. 85. N 3. P. 119—127.
5. Schubert K., Brandauer G. // Z. Metallkunde. 1952. Bd. 43. N 7. S. 262—268.
6. Olesinski R.W., Abbaschian G.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 1. P. 28—35.
7. Massalski T.B., Cockayne B. // Acta Metall. 1959. V. 7. N 12. P. 762—769.
8. Pal S.K., Halder S.K., Sen Gupta S.P. // Acta Crystallogr. A. 1978. V. 34. P. 140—142.

Е.В. Лысова

Cu—H. МЕДЬ—ВОДОРОД

Диаграмма состояния Cu—H не построена. Информация о взаимодействии Cu с H приводится в справочниках [X, Э, Ш], где в основном рассматривается растворимость H в Cu. По данным работ [X, 1] установлено существование гидрида Cu (CuH), который получен при проведении специальных химических реакций. В работе [1] показано, что CuH неустойчив даже при комнатной температуре.

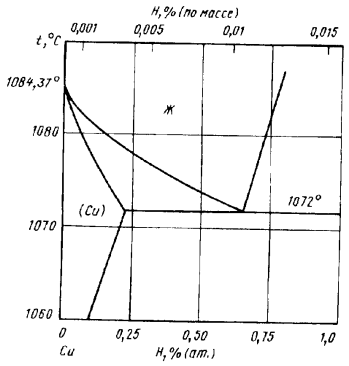


Рис. 136. Cu—H

Высокотемпературный участок диаграммы состояния Cu—H (рис. 136) при давлениях до 50 МПа был впервые построен авторами работ [2, 3]. Показано, что H понижает температуру плавления Cu, обнаружено газовое эвтектическое равновесие при температуре 1072 °C.

Растворимость H в Cu в твердом и жидком состояниях растет с повышением температуры и может быть описана соответственно следующими уравнениями:

по данным работы [4]

$$\lg x = 0{,}5 \lg p - 2{,}65 - 2560/T \ (500—1083\ °C);$$
$$\lg x = 0{,}5 \lg p - 1{,}35 - 2270/T \ (1088—1550\ °C);$$

по данным работы [5]

$$\lg x = 0{,}5 \lg p - 2{,}77 - 2426/T \ (500—1083\ °C);$$
$$\lg x = 0{,}5 \lg p - 2{,}35 - 2250/T \ (1100—1550\ °C),$$

где x — концентрация H, % (ат.); T — температура, K; p — давление, Па.

Атомы Cu в решетке CuH составляют гексагональную плотную упаковку с параметрами решетки a = 0,289 (3) нм, c = 0,463 (5) нм [X].

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1980. № 2. С. 90—93.
3. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1982. № 1. С. 69—73.
4. Фромм Е. Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
5. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—326.

В.И. Шаповалов

Cu—Hf. МЕДЬ—ГАФНИЙ

Диаграмма состояния Cu—Hf обобщена авторами работы [1] и приведена на рис. 137 на основании данных работы [2] в области концентраций 0—20 % (ат.) Hf, работы [3] в области концентраций 20—67 % (ат.) Hf и данных работы [4] в области концентраций 67—100 % (ат.) Hf. При построении ликвидуса авторами работы [1] использованы также термодинамические расчеты, а стехиометрические составы соединений в области концентраций 20—45 % (ат.) Hf приняты по уточненным данным работ [5—7]. Так, состав соединения $Cu_{51}Hf_{14}$ принят по данным работ [5, 6] (в работе [3] это соединение идентифицировано как Cu_3Hf, а в работе [2] — как Cu_4Hf). Состав соединения Cu_8Hf_3 определен в работе [7], а состав соединения $Cu_{10}Hf_7$ приведен по данным работы [5] (в работе [3] это соединение описано как Cu_3Hf_2).

Исследование проведено методами дифференциального термического, металлографического и рентгеновского анализов, а также высокотемпературной металлографии в работе [4] и электронной микроскопии в работе [2]. В работах использована высокочистая Cu, а также Hf чистотой 99,93 % (по массе) по данным работы [3] или с примесями 1,5 % (по массе) Zr и 0,02 % (по массе) O_2 в работе [4], или с 3 % (по массе) Zr по данным работы [5]. Однако отмечается, что влияние Zr несущественно.

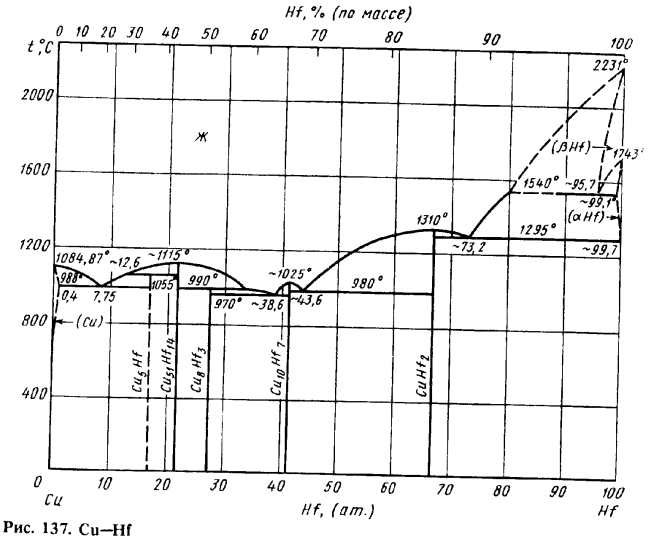


Рис. 137. Cu—Hf

В системе установлено пять соединений, три из которых $Cu_{51}Hf_{14}$, $Cu_{10}Hf_7$ и $CuHf_2$ плавятся конгруэнтно при температурах ~1115, ~1025 и 1310 °С соответственно, а два соединения Cu_5Hf и Cu_8Hf_3 образуются по перитектическим реакциям. В системе кристаллизуются четыре эвтектики. В работе [4] установлено существование кататектической реакции при температуре 1540 °С с участием (βHf) в сплавах, богатых Hf.

Нонвариантные реакции, имеющие место в системе, указаны в табл. 92.

Растворимость Hf в (Cu) определена в работах [3, 9—11]. Ниже приведены данные по растворимости Hf в (Cu) при различных температурах по работам [9, 11].

Температура, °С	1050	1000	970	965	900	800	700	600
Растворимость Hf, % (ат.) по данным работ:								
[9]	0,13	0,24	—	0,31	0,15	0,09	0,06	0,03
[11]	0,15	0,29	0,34	—	0,19	0,10	0,06	0,04

Максимальная растворимость Hf в (Cu) была принята авторами работы [1] равной 0,4 % (ат.) при температуре 988 °С путем экстраполяции данных работы [11].

Растворимость Cu в (Hf) определена в работе [4] и составляет при температурах 1295 и 1540 °С ~0,3 и 0,9 % (ат.) соответственно. Максимальная растворимость Cu в (βHf) при температуре 1540 °С равна ~4,3 % (ат.) [1].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 93.

Данные по структуре фазы Cu_5Hf отсутствуют.

Таблица 92. Нонвариантные реакции в системе Cu—Hf

Реакция	Содержание Hf в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж + $Cu_{51}Hf_{14}$ ⇌ Cu_5Hf	~12,6;	21,54;	16,66	1055
Ж + $Cu_{51}Hf_{14}$ ⇌ Cu_8Hf_3	~33,0;	21,54;	27,27	990
Ж ⇌ (Cu) + Cu_5Hf	7,75;	99,6;	16,66	988
Ж ⇌ Cu_8Hf_3 + $Cu_{10}Hf_7$	~38,6;	27,27;	41,18	970
Ж ⇌ $Cu_{10}Hf_7$ + $CuHf_2$	~43,6;	41,18;	66,67	980
Ж ⇌ $CuHf_2$ + (αHf)	~73,2;	66,67;	~99,7	1295±10
(βHf) ⇌ Ж + (αHf)	~95,7;	—	~99,1	1540

Таблица 93. Кристаллическая структура соединений системы Cu—Hf

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$Cu_{51}Hf_{14}$	$Ag_{51}Gd_{14}$	*hP*68, *P*6/*m*	1,1180 1,11794	— —	0,8235 0,82457	[6] [7]
Cu_8Hf_3	Cu_8Hf_3	*oP*44, *Pnma*	0,78113	0,99490	0,81014	[7]
$Cu_{10}Hf_7$	$Ni_{10}Zr_7$	*oC*68, *Aba*2	0,92654	0,92376	1,25872	[7]
$CuHf_2$	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,31695 0,31643	— —	1,11333 1,11530	[12] [13]

Литература

1. Subramanian P.R., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 1. P. 51—56.
2. Perry A.J. // Mater. Sci. Eng. 1974. V. 13. P. 57—62.
3. Маркив Б.Я., Петьков В.В., Стороженко Д.И. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 2. С. 209—213.
4. Pieraggi B., Dabosi F., Armand M. // J. Nucl. Mater. 1974. V. 52. N 2. P. 336—338.

5. Bsenko L. // J. Less-Common Met. 1975. V. 40. P. 365—366.
6. Gabatnuler J.P., White P., Parthe E. // Acta Crystallogr. B. 1975. V. 31. P. 608—610.
7. Bsenko L. // Acta Crystallogr. B. 1976. V. 32. P. 2220—2224.
8. Reinback R. // Z. Metallkunde. 1960. Bd. 51. S. 292—294.
9. Saarivirta M.J. // Met. Industry. 1963. V. 103. P. 685—688.
10. Watanabe R. // J. Japan Inst. Metals. 1966. V. 30. № 8. P. 754.
11. Watanabe R. // Trans. Nat. Reseach Inst. Metals. (Jap.). 1967. V. 9. N 1. P. 13—19.
12. Nevitt M.V., Downey J.M. // Trans. AIME. 1962. V. 224. P. 195—196.
13. Van Essen R.M., Buschow K.H.J. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. P. 277—284.

Н.Р. Бочвар

Cu—Hg. МЕДЬ—РТУТЬ

На рис. 138 приведена диаграмма состояния Cu—Hg по данным работы [1], авторы которой обобщили в основном данные работ [2, 3].

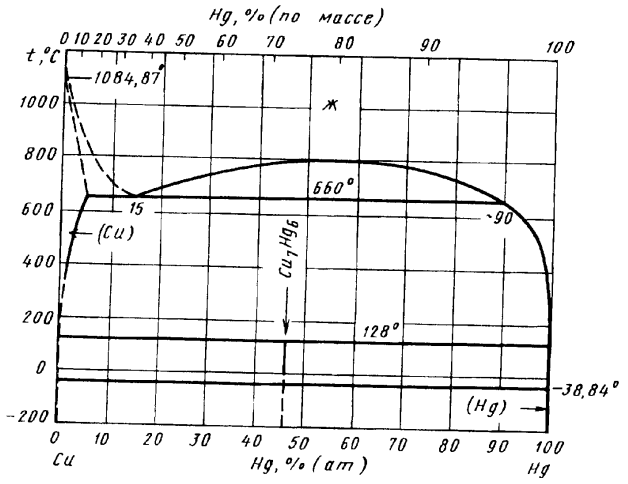


Рис. 138. Cu—Hg

Диаграмма состояния системы Cu—Hg построена в работе [2] по результатам дифференциального термического и рентгеновского анализов. В работе использовали электролитическую Cu в порошке и Hg высокой чистоты, сплавы изготовляли в кварцевых ампулах. В

системе наблюдается широкая область несмешиваемости в жидком состоянии в интервале концентраций от 15 до 90 % (ат.) Hg. Критическая точка на кривой несмешиваемости расположена около температуры 810 °C и при концентрации 50—55 % (ат.) Hg.

Монотектическая реакция Ж ⇄ $Ж_1$ + (Cu) протекает при температуре 660 °C. Температура и характер нонвариантного превращения (эвтектический или перитектический) со стороны Hg не определены.

По данным работы [2] в системе образуется только одно соединение Cu_7Hg_6 по перитектической реакции Ж + (Cu) ⇄ Cu_7Hg_6 при температуре 128±2 °C. В более ранних работах [X], данные которых противоречивы, приводятся другие формулы соединений.

Кривая растворимости Hg в (Cu) приводится в работе [2]. При монотектической температуре в (Cu) растворяется 5 % (ат.) Hg, при 600, 500, 400, 300 и 200 °C — 4; 3; 1,5; 1,0 и 0,6 % (ат.) Hg соответственно.

Растворимость Cu в жидкой Hg в интервале температур 550—20 °C изменяется от 3,60 до 0,006 % (ат.) согласно работе [3]. Растворимость Cu в (Hg) при температуре 25 °C составляет 0,01 % (ат.) по данным работы [4].

Соединение Cu_7Hg_6 имеет ромбоэдрическую сингонию (пр.гр. $R\bar{3}m$) с параметром решетки a = 0,94024 нм, α = 90,425° согласно работе [2].

Литература

1. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 6. P. 522—527.
2. Lugscheider E., Jangg G. // Z. Metallkunde. 1971. Bd. 62. N 7. S. 548—551.
3. Jangg G., Palmann H. // Z. Metallkunde. 1963. Bd. 54. S. 364—369.
4. Spengler H. // Metall. 1958. Bd. 12. S. 105—113.

Е.В. Лысова

Cu—Ho. МЕДЬ—ГОЛЬМИЙ

При экспериментальных исследованиях системы Cu—Ho установлена температура эвтектической реакции в богатой Cu области, которая равна 864 °C согласно работе [1]. В работе [2] изучена растворимость Ho в Cu в интервале температур 500—1000 °C и установлено, что максимальная растворимость Ho в Cu при эвтектической температуре составляет ~0,02 % (ат.) или 0,06 % (по массе) и практически не меняется при уменьшении температуры.

Имеются также данные о кристаллических структурах трех соединений Cu_5Ho, Cu_2Ho и CuHo, причем соединение Cu_2Ho может иметь как гексагональную структуру по данным работы [3], так и кубическую структуру согласно работе [4]. На основании приведен-

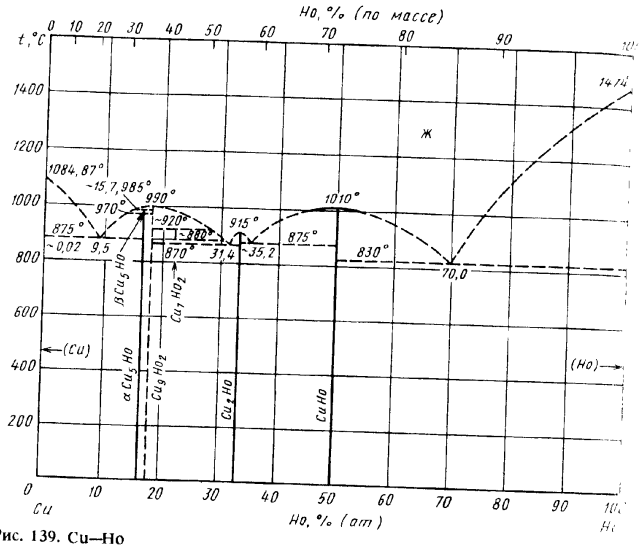


Рис. 139. Cu—Ho

ных выше данных и по аналогии с другими Cu-лантаноидными системами авторы работы [5] заключили, что Cu_5Ho имеет две модификации: высокотемпературную βCu_5Ho и низкотемпетарурную αCu_5Ho. Температура перехода $\alpha Cu_5Ho \rightleftharpoons \beta Cu_5Ho$ составляет около 970 °С. Кроме того, авторами работы [5] предположено существование еще двух соединений Cu_7Ho_2 и Cu_9Ho_2 по подобию с экспериментально построенными системами Cu—Gd, Cu—Dy и Cu—Er.

Предполагаемая диаграмма состояния Cu—Ho приведена на рис. 139 по данным работы [5]. Следует отметить, что температуры плавления соединений, температуры нонвариантных реакций и составы эвтектики в богатых Cu и Ho участках приняты по аналогии с другими Cu-лантаноидными системами. Границы фазовых областей в работе [5] рассчитаны на основании определенных термодинамических параметров.

Кристаллическая структура соединений системы представлена в табл. 94.

Таблица 94. Кристаллическая структура соединений системы Cu—Ho

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
βCu_5Ho	$CaCu_5$	$hP6$, $P6/mmm$	0,4960	—	0,4016	[3]
αCu_5Ho	$AuBe_5$	$cF24$, $F\bar{4}3m$	0,7016	—	—	[4]
Cu_2Ho	$CeCu_2$	$oI12$, $Imma$	0,6759	0,7280	0,4280	[6]
CuHo	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,3446	—	—	[7, 8]

Литература

1. Wunderlin W.J., Beaudry B.J., Daane A.H. // Trans. AIME. 1965. V. 223. P. 436.
2. Wunderlin W.J., Beaudry B.J., Daane A.H. // Trans. AIME. 1963. V. 227. N 6. P. 1302—1305.
3. Dwight A.E. // Trans. ASM. 1961. V. 53. P. 479—500.
4. Buschow K.H.J., van der Goot A.S., Birkhan J. // J. Less-Common Met. 1969. V. 19. P. 433—436.
5. Subramanian P.R., Laughlin D.E.// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 3a. P. 355—358.
6. Storm A.R., Benson R.E. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 701—702.
7. Chao C.C., Luo H.L., Duwez P. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 257—258.
8. Iandelli A., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1965. V. 9. P. 1—6.

Н.Р. Бочвар

Cu—In. МЕДЬ—ИНДИЙ

Диаграмма состояния Cu—In [1] приведена на рис. 140. В работе [1] ликвидус системы построен по данным работы [2], однако в области концентраций 25,5—34,4 % (ат.) In учитывались также данные работы [3]. Солидус твердого раствора (Cu) построен по данным работы [4], линия сольвуса (Cu) приведена по данным работы [5]. Область существования фазы β приведена согласно работе [6]. Превращения в твердом состоянии в области концентраций 25—35 % (ат.) In приведены по данным работ [3, 7], а строение сплавов при содержании 33—39 % (ат.) In — по данным работы [7] (см. вставку).

В системе установлено существование семи фаз: (Cu), (In), β, η, γ, δ, $Cu_{11}In_9$.

Согласно работе [1] фаза γ плавится конгруэнтно при температуре 684 °С и содержании ~29,35 % (ат.) In. Эти обобщенные значения температуры плавления и концентрации In основаны на данных, полученных в работе [2] [685 °С и 29,1 % (ат.) In] и в работе [3] [682,3 °С и 29,56 % (ат.) In]. Фаза γ имеет широкую область гомогенности в интервале концентраций 27,7—31,3 % (ат.) In [3].

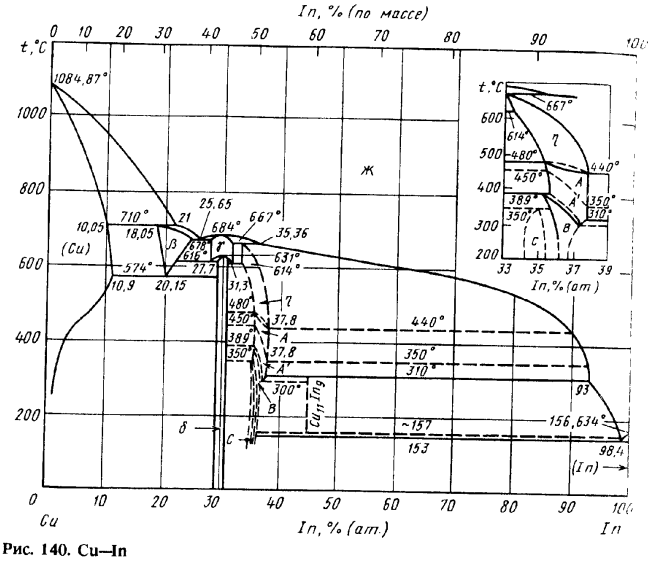


Рис. 140. Cu—In

Фаза δ образуется в твердом состоянии при переходе γ ⇄ δ при содержании 29,5 % (ат.) In и температуре 631 °C [2] или 30,15 % (ат.) In и 630 °C [3]. Область гомогенности фазы δ находится в интервале концентраций 28,9—30,6 % (ат.) In.

Фазы β, η и $Cu_{11}In_9$ образуются по перитектическим реакциям. Фаза β существует только при высоких температурах и имеет область гомогенности в интервале концентраций 18,05—24,5 % (ат.) In.

Фаза η имеет область гомогенности в интервале концентраций ~33—38 % (ат.) In. В этой области согласно работе [7] обнаружено несколько модификаций фазы η. Высокотемпературная модификация фазы η ($Cu_{2-x}In$), устойчивая до температуры 440 °C, при охлаждении последовательно превращается в фазу A, устойчивую в интервале температур 480—350 °C и гомогенную в области концентраций 35,5—37,8 % (ат.) In, затем в фазу A′, устойчивую в интервале температур 450—300 °C и гомогенную в области концентраций 35,4—37,8 % (ат.) In, и затем в фазу B при температуре ниже 389 °C и области концентраций 35,6—37,2 % (ат.) In. В этой же области

концентраций ~33—38 % (ат.) In существует фаза C, образующаяся по перитектоидной реакции при температуре 350 °C, гомогенная в области концентраций 34,1—35,2 % (ат.) In при температуре 200 °C.

Согласно работе [1] при температуре 310 °C образуется фаза $Cu_{11}In_9$. В более ранней работе [2] при этой же температуре предполагали образование фазы φ, устойчивой до комнатной температуры. Однако в работе [8] не подтверждено существование фазы φ. По данным работ [8, 9], фаза $Cu_{11}In_9$ существует при температурах выше 157 °C.

Проходящие в системе нонвариантные превращения указаны в табл. 95.

По данным работы [4], солидус (Cu) при температурах 1054, 989, 973, 906, 852, 789 и 719 °C проходит соответственно через концентрации In — 0,34; 1,06; 2,72; 3,93; 6,30; 7,91 и 9,18 % (ат.). При перитектической температуре растворимость In в (Cu) составляет 9,35 % (ат.). Согласно работе [1] растворимость In в (Cu) при перитектической температуре 710 °C равна 10,06 % (ат.), а при эвтектоидной температуре 574 °C — 10,9 % (ат.).

Таблица 95. Нонвариантные реакции в системе Cu—In [1]

Реакция	Содержание In в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж + (Cu) ⇄ β	~21,0;	10,05;	18,05	710
Ж + γ ⇄ η	~35,4;	31,3;	~33	667
Ж + A′ ⇄ $Cu_{11}In_9$	93;	37,8;	45	310
Ж ⇄ β + γ	25,65;	24,5;	27,7	678
Ж ⇄ B + (In)	98,4;	~36,7;	~100	153
β ⇄ (Cu) + δ	20,15;	10,9;	29,05	574
γ ⇄ β + δ	27,7;	21,85;	28,9	616
γ ⇄ δ + η	31,3;	30,6;	33,4	614
δ + B ⇄ C	30,6;	35,51;	34,9	350
$Cu_{11}In_9$ ⇄ B + (Ж)	45;	36,7;	~98,3	~157

Растворимость In в (Cu), определенная в работе [10], составляет 10,85 % (ат.) при температуре эвтектоидного распада и 1,15 % (ат.) при температуре 262 °C.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 96. Наряду с данными, имеющимися в табл. 96, для фазы γ в работе [1] предположительно приводится прототип $InMn_3$ (символ Пирсона $cP52$, пр. гр. $P\bar{4}3m$). Фаза δ по данным работы [3] имеет тетрагональную искаженную решетку γ латуни с параметрами a = 0,899 нм,

$c = 0{,}916$ нм; по данным работы [16] фаза δ является сверхструктурой типа NiAl. В работе [17] на рентгенограммах фазы δ были одновременно обнаружены линии сверхструктуры типа NiAl и линии тетрагональной структуры. Для фазы η в работе [1] указан также прототип Ni_2In (символ Пирсона *hP*6, пр. гр. $P6_3/mmc$). Данные о параметре решетки (Cu) приведены в работах [2, 5, 10]. При содержании 10,5 % (ат.) In $a = 0{,}37120$ нм [5].

Таблица 96. **Кристаллическая структура соединений системы Cu—In**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
β*	W	*cI*12, $Im\bar{3}m$	0,3014	—	—	При концентрации 20,5 % (ат.) In. Закалка от 650 °С [1, 2]
γ**	Cu_5Zn_8	*cI*52, $I\bar{4}3m$	0,92503	—	—	При концентрации 29,6 % (ат.) In. Закалка от 650 °С [3]
δ	Cu_7In_3	*aP*40, *p*1	1,0071	0,9131	0,6724	При концентрации 30 % (ат.) In. α = 90,22°, β = 82,84°, γ = 106,81° [11, 12]
η	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,4289	—	0,5263	При концентрации 36 % (ат.) In. Закалка от 500 °С [7, 13]
A***	—	—	2,1375	0,7405	0,5218	При концентрации 37 % (ат.) In и температуре 440 °С [7]
A′	—	—	3,4194	0,7395	0,5262	При температуре 350 °С [7]
$Cu_{11}In_9$	AuCu	*mC*20, *C*2/*m*	1,2814	0,4354	0,7363	При температуре 280 °С, β = 54,49° [9]

*Электронное соединение на основе Cu_3In с электронной концентрацией 3/2 [14].

**Электронное соединение на основе Cu_9In_4 с электронной концентрацией 21/13 [15].

***Ромбическая сингония с 55 атомами в элементарной ячейке.

Литература

1. Subramanian P.R., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. № 5. P. 554—568.
2. Weibke F., Eggers H. // Z. Anorg. All. Chem. 1934. Bd. 220. S. 273—292.
3. Reynolds J., Wiseman W.A., Hume-Rothery W.B. // J. Inst. Met. 1951—1952. V. 80. N 12. P. 637—640.
4. Mischik T., Hehenkamp T. // Z. Metallkunde. 1987. Bd. 78. N 5. S. 358—361.
5. Jones R.O., Owen E.A. // J. Inst. Met. 1954. V. 82. N 9. P. 445—448.
6. Hume-Rothery W.B., Raynor G.V., Reynolds P.W., Packer H.K. // J. Inst. Met. 1940. V. 66. N 7. P. 209—239.
7. Jain K.C., Ellner M., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1972. Bd. 63. N 8. S. 456—461.
8. Wallbrecht P.C., Blachnik R., Mills K.C. // Thermochim. Acta. 1981. V. 48. P. 69—82.
9. Rajasekharan T.P., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1981. Bd. 72. S. 275—278.
10. Owen E.A., O'Donnel R.A.E. // J. Inst. Met. 1953. V. 81. N 1. P. 479—480.
11. Vrolijk J.W.G.A., Wolff L.R. // J. Cryst. Crowth. 1980. V. 48. P. 85—92.
12. Köster A.S., Wolff L.R., Visser G.J. // Acta Crystallogr. B. 1980. V. 36. P. 3094—3096.
13. Макаров Е.С. // Изв. АН СССР. Отдел химических наук. 1943. № 4. С. 264.
14. Hume-Rothery W.B., Reynolds P.W., Raynor G.V. // J. Inst. Met. 1940. V. 66. N 6. P. 191—202.
15. Hume-Rothery W.B., Betterson J.O., Reynolds J. // J. Inst. Met. 1952. V. 80. N 12. P. 609—616.
16. Hellner E., Laves F. // Z. Naturforsch. 1947. N 2a. S. 177—183.
17. Corderoy D.J.H., Heneycomb R.W.K. // J. Inst. Met. 1964. V. 92. N 1. P. 65—69.

Н.Р. Бочвар

Cu—Ir. МЕДЬ—ИРИДИЙ

Диаграмма состояния Cu—Ir (рис. 141) построена по данным работы [1] при температурах выше 1138 °С на основании термодинамического расчета, а ниже 1200 °С — по данным экспериментальной работы [2].

В работе [2] применены методы дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов и использованы электролитическая Cu и Ir высокой частоты.

Диаграмма состояния системы является простой диаграммой перитектического типа без промежуточных фаз. Единственное нонвариантное перитектическое равновесие Ж + (Ir) ⇄ (Cu) наблюдается при температуре 1138±5 °С. При этом концентрация Ir в жидкой фазе, (Cu) и (Ir) составляет ~4, ~8 и ~97 % (ат.) соответственно [2].

Растворимость Ir в (Cu) по результатам рентгеновского анализа приведена ниже [2]:

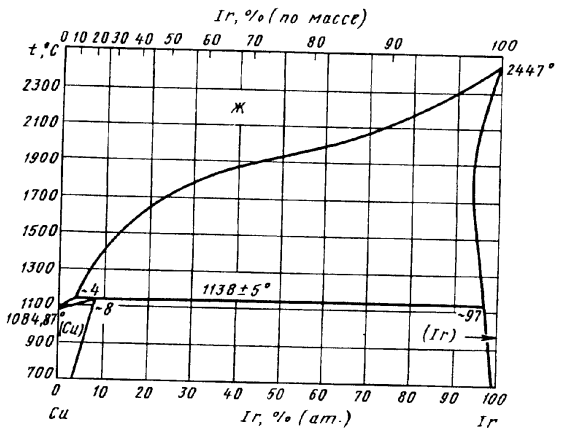


Рис. 141. Cu—Ir

Температура, °C	1138	1020	860	700
Растворимость Ir, % (ат.)	~8	6,5	5,5	3,1

Растворимость Cu в (Ir) следующая [2]:

Температура, °C	1600	1400	1200	1090	800
Растворимость Cu, % (ат.)	7,3	5,1	3,2	3,0	1,4

Литература

1. Raub E., Röschel E. // Z. Metallkunde. 1969. Bd. 60. N 2. S. 142—144.
2. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 2. P. 132—136; 195—196.

В.П. Полякова

Cu—K. МЕДЬ—КАЛИЙ

Диаграмма состояния системы Cu—K не построена. Образования интерметаллических соединений в системе не установлено [1, 2]. Исходя из соотношения атомных радиусов Cu и K, а также данных о растворимости Cu в (Na), которая составляет при температуре плавления менее 1 % (ат.), в системе Cu—K следует ожидать предельно малую взаимную растворимость Cu и K в твердом состоянии и практически полную несмешиваемость в жидком состоянии [2].

Литература

1. Kienast G., Verma J. // Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 310. S. 143—169.
2. Pelton A.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V 7. N 3. P. 231.

Л.Л. Зусман

Cu—La. МЕДЬ—ЛАНТАН

Диаграмма состояния Cu—La исследована авторами работы [1] во всей области концентраций и авторами работы [2] в области содержания La до 33,3 % (ат.). В работе [2] использованы методы дифференциального термического, микрорентгеноспектрального, рентгеновского анализов и растровой электронной микроскопии. В качестве исходных материалов использовали Cu чистотой 99,99 % (по массе) и La чистотой 99,5 % (по массе). Сплавы выплавлены в тиглях из борида азота. В работе [1] использованы методы дифференциального термического, рентгеновского и металлографического анализов. Сплавы выплавляли из Cu чистотой 99,999 % (по массе) и La чистотой 99,9 % (по массе) в тиглях из Mo. На рис. 142 приведена диаграмма состояния Cu—La согласно работе [3], в которой суммированы в основном данные работ [1, 2, 4].

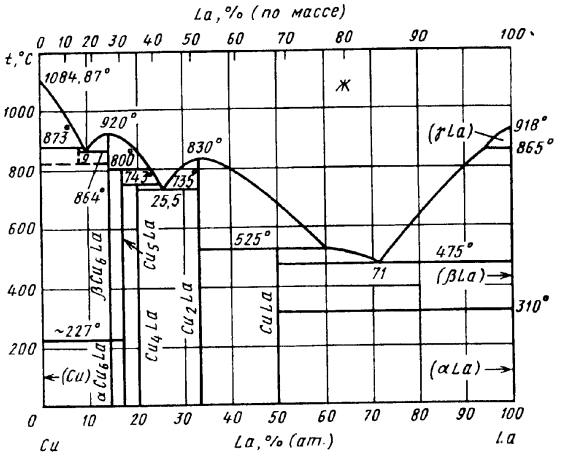


Рис. 142. Cu—La

В работе [1] в системе Cu—La найдены соединения Cu_6La, Cu_5La, Cu_2La и CuLa, а в работе [2] найдено два соединения — X [7,5 % (ат.) La] и Cu_4La. Из указанных выше в системе Cu—La шести соединений два соединения Cu_6La и Cu_2La плавятся конгруэнтно при температурах 920 °C [2] (или 905 °C [1]) и 830 °C соответственно. Соединение Cu_6La имеет полиморфное превращение при температуре ~227 °C [3]. Соединения Cu_5La, Cu_4La, CuLa и X образуются по перитектическим реакциям. Соединение X существует в узкой температурной области и распадается по эвтектоидной реакции X ⇄ (Cu) + Cu_6La, температура которой точно не установлена (между 850 и 800 °C) [2, 3]. Авторы работы [2] предположительно считают, что соединение X может соответствовать соединению $Cu_{13}La$. Однако в работе [5] соединение $Cu_{13}La$ было обнаружено только в сплавах, полученных со сверхбыстрой скоростью охлаждения, поэтому соединение X отнесено авторами работ [2, 6] к метастабильным соединениям.

Нонвариантные равновесия, проходящие в системе, указаны в табл. 97.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 98.

Таблица 97. **Нонвариантные реакции в системе Cu—La**

Реакция	Содержание La в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж + βCu_6La ⇄ Cu_5La	~22;	~14,5	16,7	800 805	[2, 3] [1, 4]
Ж + Cu_5La ⇄ Cu_4La	—	16,4;	20	743	[2]
Ж + Cu_2La ⇄ CuLa	~60;	33,3;	50	525	[1, 4]
Ж + (Cu) ⇄ X	—	~0;	7,5	873	[2]
Ж ⇄ (Cu) + βCu_6La	~9;	~0;	14,3	864 865	[2, 5] [1, 4]
Ж ⇄ Cu_4La + Cu_2La	25,5;	20;	33,3	735	[2]
Ж ⇄ CuLa + βLa	~71;	50;	~100	475	[1, 4]

Таблица 98. **Кристаллическая структура соединений системы Cu—La**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
βCu_6La	$CeCu_6$	*oP*28, *Pnma*	0,8164 0,8165	0,5187 0,5148	0,0231 1,023	[2] [1, 7]
αCu_6La*	—	—	—	—	—	[3]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Cu_5La	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5189 0,5186	— —	0,4107 0,4110	[1] [8]
Cu_4La	—	*tI*90, $I\bar{4}m2$	0,8904	—	1,9210	[2]
Cu_2La	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,4342 0,4345	— —	0,3817 0,3819	[2] [1]
CuLa	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,7543	0,4616	0,5724	[1]

*Моноклинная сингония, появляющаяся при температуре ниже ~227 °C.

Литература

1. Cirafici S., Palensona A. // J. Less-Common Met. 1977. V. 53. N 2. P. 199—203.
2. Meyer-Liautaud F., Allibert C.H., Moreau J.M. // J. Less-Common Met. 1985. V. 110. P. 81—90.
3. Okamoto H. // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. № 4. P. 504—505.
4. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1981. V. 2. N 3. P. 302—305.
5. Bloch J.M., Shaltiel D., Davidov D. // J. Less-Common Met. 1981. V. 79. P. 323—327.
6. Subramanian P.R., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 3a. P. 316—321.
7. Vogel R., Neumann T. // Z. Metallkunde. 1943. Bd. 35. S. 29—42.
8. Pasturel A., Liautaud F., Colinet C., Allibert C.H. // J. Less-Common Met. 1984. V. 96. P. 93—97.

Е.В. Лысова

Cu—Li. МЕДЬ—ЛИТИЙ

Диаграмма состояния Cu—Li (рис. 143) построена в работе [1] на основании данных работ [2, 3]. При этом кривая ликвидуса взята из работы [2], а кривая солидуса из работы [3] по данным термического [3], рентгеновского [3] и металлографического [2, 3] анализов. В системе наблюдается эвтектическое равновесие Ж ⇄ (Cu) + (βLi) при температуре, близкой к температуре плавления Li, и отсутствие промежуточных фаз. Как сообщается в работе [1], пологий ход кривой ликвидуса может указывать на наличие области несмешиваемости в жидком состоянии. На основании использования термодинамических данных в работе [1] рассчитана метастабильная кривая начала расслаивания в жидком состоянии (на диаграмме эта кривая показана штриховой линией).

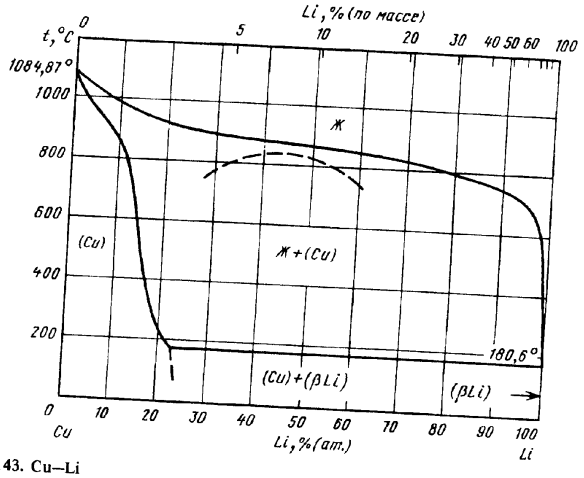


Рис. 143. Cu—Li

Растворимость Li в (Cu) по данным работы [3] составляет при эвтектической температуре ~20 % (ат.).

Растворимость Cu в жидком Li, рассчитанная в работе [1], составляет 0,3; 0,04 и 0,01 % (ат.) при температурах 400, 250 и 180,6 °C соответственно. Параметр решетки (Cu) a = 0,3645 нм при 20 % (ат.) Li [3].

Литература

1. Pelton A.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 2. P. 142—144.
2. Pastorello S. // Gazz. Chim. ital. 1930. V. 60. P. 988—992.
3. Klemm W., Valavsek B. // Z. Anorg. All. Chem. 1958. Bd. 286. S. 184—187.

Е.В. Лысова

Cu—Lu. МЕДЬ—ЛЮТЕЦИЙ

Диаграмма состояния системы Cu—Lu экспериментально не построена. Имеются сведения о существовании трех соединений — Cu_5Lu [1], Cu_2Lu [2] и CuLu [Э]. Однако в работе [3] представлена схематичная равновесная диаграмма состояния Cu—Lu (рис. 144). Температуры плавления указанных выше известных и предполагаемых соединений Cu_9Lu_2? и Cu_7Lu_2? и температуры эвтектик установлены экстраполяцией соответствующих данных Cu-лантаноидных систем, для которых экспериментальные фазовые диаграммы известны. Границы фазовых областей построены с использованием рассчитанных термодинамических параметров. Температуры плавления конгруэнтно плавящихся соединений Cu_9Lu_2?, Cu_2Lu, CuLu согласно работе [3] получены равными 1040, 1000 и 1200 °C соответственно. Предполагаемые нонвариантные равновесия в системе Cu—Lu указаны в табл. 99.

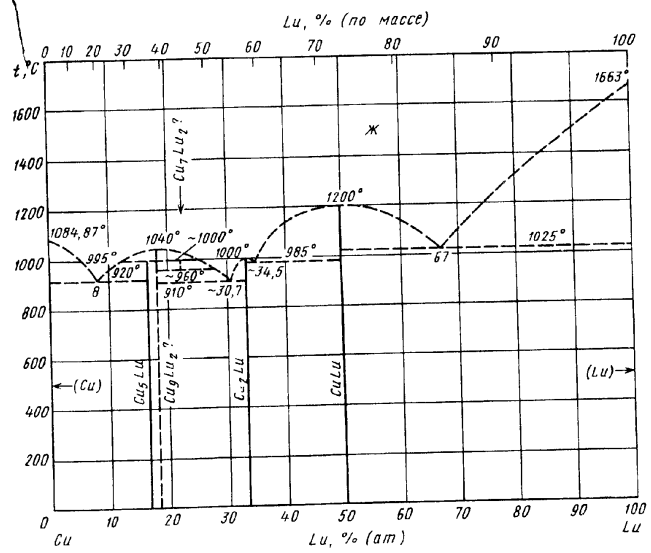


Рис. 144. Cu—Lu

Кристаллическая структура соединений указана в табл. 100.

Таблица 99. Нонвариантные реакции в системе Cu—Lu

Реакция	Содержание Lu в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж + Cu_9Lu_2? ⇄ Cu_5Lu	~11,8;	18,18;	16,67	995
Ж + Cu_9Lu_2? ⇄ Cu_7Lu_2?	—	18,18;	22,2	~1000
Cu_7Lu_2? ⇄ Ж + Cu_9Lu_2?	22,2;	—	18,18	~960

Реакция	Содержание Lu в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж ⇌ (Cu) + Cu_5Lu	8;	~0;	16,67	920
Ж ⇌ Cu_6Lu_2? + Cu_2Lu	~30,7;	18,18;	33,33	910
Ж ⇌ Cu_2Lu + CuLu	~34,5;	33,33;	50	985
Ж ⇌ CuLu + (Lu)	67;	60;	~100	1025

Таблица 100. **Кристаллическая структура соединений системы Cu—Lu**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Cu_5Lu	$AuBe_5$	*cF*24, $F\bar{4}3m$	0,6970	—	—	[1]
Cu_2Lu	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,4245	0,6627	0,7220	[2]
CuLu	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3390	—	—	[Э]
$Cu_{23}Lu_6$*	Th_6Mn_{23}	*cF*116, $Fm\bar{3}m$	1,20	—	—	

*Соединение получено при давлении 7,7 ГПа и на диаграмме (рис. 144) не указано.

Литература

1. Iandelli A., Palenzona A. // J. Less-Common. 1971. V. 25. P. 333—335.
2. Storm A.R., Benson K.E. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 701—702.
3. Subramanian P.R., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 3. P. 358—361.
4. Tsvyashchenko A.V. // J. Less-Common Met. 1984. V. 99. P. L9—L11.

Cu—Mg. МЕДЬ—МАГНИЙ

Н.Р. Бочва

Диаграмма состояния Cu—Mg (рис. 145) построена в работе [1] на основе обобщения данных работ [2, 3]. Для исследования использованы Cu чистотой 99,99 % (по массе) [2, 3] и Mg, чистотой 99,99 % (по массе) [2] или 99,98 % (по массе) [3]; применены методы металлографического, дифференциального термического, рентгеновского [2, 3] и микрорентгеноспектрального анализов [3].

В системе Cu—Mg существуют два соединения Mg_2Cu и $MgCu_2$, которые плавятся конгруэнтно: Mg_2Cu при температуре 568 °C [2, 3], а $MgCu_2$ при температурах 797 °C [1], либо 819 °C [2], либо 793 °C [3]. Соединение $MgCu_2$ имеет область гомогенности, максимальная протяженность которой составляет 64,7—69 % (ат.) Cu.

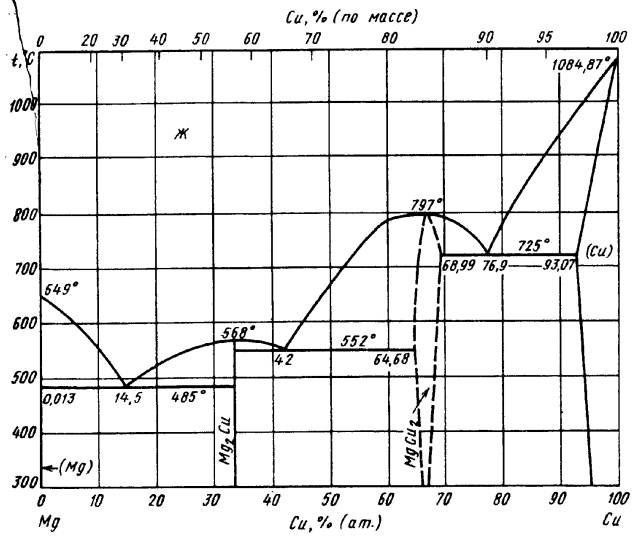


Рис. 145. Cu—Mg

В системе кристаллизуются три эвтектики (табл. 101). Растворимость Cu в (Mg) приведена ниже:

Температура, °C	600	500	485	480	480	470—460	400	300	25
Растворимость Cu, % (ат.)	0,1	0,22	0,23	0,211	0,012	0,011	0,115	0,077	0,007
Источник	[4]	[4]	[4]	[5]	[2]	[2]	[5]	[5]	[2]

Таблица 101. **Нонвариантные реакции в системе Cu—Mg**

Реакция	Содержание Cu в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (Mg) + Mg_2Cu	14,5;	0,013;	33,3	485	[2]
Ж ⇌ Mg_2Cu + $MgCu_2$	42;	33,3;	64,68	552±2	[1—3]
Ж ⇌ $MgCu_2$ + (Cu)	76,9	68,99;	93,07	725±3	[2, 3]

Таблица 102. **Кристаллическая структура соединений системы Cu—Mg**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
Mg_2Cu	$CuMg_2$	*oF*48, *Fddd*	0,5284	0,907	1,825	[7]
$MgCu_2$	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7064	—	—	[8]
			0,7030—0,7044	—	—	При температуре 300 °С для области гомогенности [3]
			0,7025—0,7082	—	—	При температуре 544 °С для области гомогенности [3]

Однако авторы работы [1] считают данные работ [2, 4] по растворимости Cu в (Mg) завышенными.

Растворимость Mg в (Cu) следующая:

Температура, °С	725	722	700	700	600	600	500	500	400	300
Растворимость Mg, % (ат.)	6,93	6,69	7,48	6,55	5,79	5,53	5,53	4,45	3,33	2,[illegible]
Источник	[3]	[2]	[6]	[2]	[6]	[2]	[2]	[6]	[6]	[6]

Кристаллическая структура соединений указана в табл. 102.

Рассчитанная в работе [9] диаграмма состояния Cu—Mg хорошо совпадает с диаграммой, полученной экспериментально [1].

Литература

1. Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 1. P. 36—43.
2. Jones W.S.D. // J. Inst. Met. 1931. V. 46. P. 395—419.
3. Bagnoud P., Feschotte P. // Z. Metallkunde. 1978. Bd. 69. N 2. S. 114—120.
4. Yue A.S. // Phys. Chem. Proc. Metallurg. Metallurg. Soc. Conf. New-York: AIME. 1961. P. 613—614.
5. Степанов Н.И., Корнилов И.И. // Изв. ин-та физико-химического анализа. 1935. Т. 7. С. 89—98.
6. Рогельберг И.Л. // Труды ин-та Гипроцветметобработка. М.: ГИПРОЦМО. 1957. Вып. 16. С. 82—89.
7. Schubert K., Anderko K. // Z. Metallkunde. 1951. Bd. 42. S. 321—325.
8. Chatterjee G.P., Mukherjee J.R., Som K.C.J. // J. Mines. Metals. Fuels (India). 1963. V. 11. N 1. P. 12—14.
9. Coughanowr C.A., Ansara J., Luoma R. et al. // Z. Metallkunde. 1991. Bd. 82. N 7. S. 574—581.

Е.В. Лысова

Cu—Mn. МЕДЬ—МАРГАНЕЦ

Диаграмма состояния Cu—Mn (рис. 146) построена по данным работ [1, 2] в интервале концентраций 0—30 % (ат.) Mn и по данным работ [3, 4] в области сплавов, богатых Mn. В работе [1] использованы электролитические Cu и Mn, в работе [2] — катодная Cu чистотой 99,99 % (по массе) и электролитический Mn чистотой 99,98 % (по массе). Исследование проведено методами термического, металлографического и рентгеновского анализов [1, 3, 4], измерения твердости и электрических свойств [1], микрорентгеноспектрального анализа и методом закалок из твердо-жидкого состояния [2]. В работе [2] построены только кривые ликвидуса и солидуса. В работе [5] кривые ликвидуса и солидуса приведены на основании результатов измерения ЭДС. Температуры ликвидуса и солидуса сплавов с содержанием Mn до ~30 % (ат.), полученные по данным работ [1,

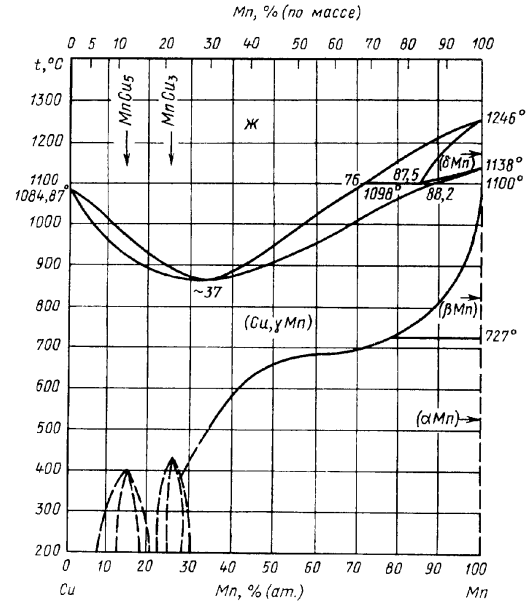


Рис. 146. Cu—Mn

2, 5], хорошо согласуются между собой. Ликвидус системы Cu—Mn имеет минимум. Согласно обзору [X] точка минимума находится при содержании 38,4 % (ат.) Mn или около этого состава и температуре 870±5 °С, согласно работам [3, 4] — при содержании ~37 % (ат.) Mn и той же температуре. При температуре 1098 °С имеет место катетектическое равновесие (δMn)[87,5 % (ат.) Mn] ⇄ Ж[76 % (ат.) Mn] + (γMn)[88,2 % (ат.) Mn] [3].

Превращения в твердом состоянии связаны с процессами упорядочения в сплавах до 30 % (ат.) Mn и с аллотропическими модификациями Mn. В системе в твердом состоянии имеет место непрерывный переход от гранецентрированной кубической решетки твердого раствора на основе меди (Cu) к гранецентрированной кубической решетке (γMn) [6]. Твердый раствор, обозначенный (Cu, γMn), упорядочивается при температуре 400 °С и содержании ~16 % (ат.) Mn ($MnCu_5$) и при температуре 450 °С и содержании ~25 % (ат.) Mn ($MnCu_3$) [1].

Границы существования твердого раствора (Cu, γMn), определенные в работе [4], соответствуют 93,5; 85; 67; 37; 30 % (ат.) Mn при температурах 900, 800, 700, 600, 500 °С соответственно. При температуре 727 °С в твердом состоянии протекает либо эвтектоидная, либо перитектоидная реакция, связанная с превращением βMn ⇄ αMn. Концентрация Mn, соответствующая положению границ существования твердого раствора при различных температурах, приведена ниже согласно данным работы [4]:

Температура, °С	900	800	700	600	500
Концентрация Mn:					
% (ат.)	94,93	86,76	70,14	40,45	33,14
% (по массе)	93,5	85	67	37	30

Растворимость Cu в (αMn) и (βMn) если имеется, то очень незначительная. Как отмечается в ряде работ [6—8], в системе Cu—Mn в твердом состоянии может образовываться метастабильная фаза, представляющая собой твердый раствор на основе γMn с тетрагональной решеткой. В работе [9] проведен расчет диаграммы состояния Cu—Mn на основании использования имеющихся в литературе экспериментальных диаграмм и термодинамических данных в сочетании с параметрами стабильности для исходных компонентов. Показано, что положение точки минимума на кривой ликвидуса сдвинуто в сторону большей концентрации Mn ~ на 10 % (ат.).

Литература

1. Соколовская Е.М., Григорьев А.Т., Смирнова Е.М. // Журнал неорганической химии. № 7. С. 2636—2638.
2. Schürmann E., Schulz H. // Z. Metallkunde. 1971. Bd. 62. N 10. S. 758—762.

3. Hellawell A., Hume-Rothery W. // Philos. Trans. Roy. Soc. London. 1957. V. 249A. N 968. P. 417—459.
4. Dean R.S., Long J.R., Gaham T.E. et al. // Trans. ASM. 1945. V. 34. P. 443—463.
5. Hajra J.P. // Scr. Met. 1979. V. 13. N 13. P. 173—175.
6. Basinski Z.S., Christian W. // J. Inst. Met. 1951—1952. V. 80. N 12. P. 659—666.
7. Винтайкин Е.З., Удовенко В.А., Дмитриев В.Т. и др. // Проблемы металловедения и физики металлов: Сб. статей. М.: Металлургия, 1976. С. 48—54.
8. Vitek J.M., Warlimont H. // Metal. Sci. 1976. V. 10. N 1. P. 7—13.
9. Kaufman L. // Calphad. 1978. V. 2. N 2. P. 117—146.

Е.В. Лысова

Cu—Mo. МЕДЬ—МОЛИБДЕН

Диаграмма состояния Cu—Mo экспериментально не построена. Согласно обзорам [X, Э] Cu и Mo не смешиваются в жидком и твердом состоянии, а взаимная растворимость компонентов при температуре 900 °С чрезвычайно мала [1]. В работе [2] диаграмма состояния Cu—Mo (рис. 147) построена в основном с учетом данных работы [3], которые получены исключительно расчетным методом с использованием термодинамических параметров. В системе согласно работам [2, 3] имеют место монотектическое и эвтектическое равновесия (табл. 103).

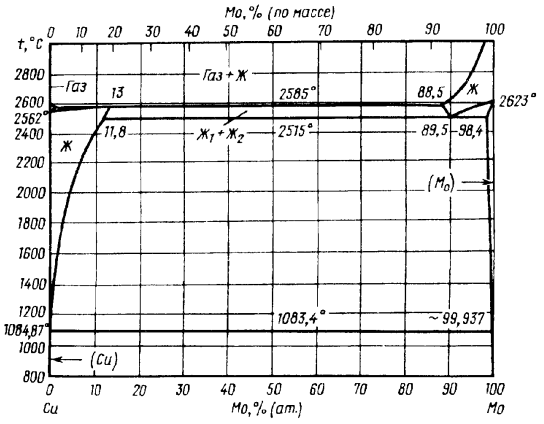


Рис. 147. Cu—Mo

При температуре 2585 °С наблюдается также равновесие газ + + Ж ⇌ $Ж_1$.

Растворимость Mo в (Cu), полученная методом электромагнитной индукции в работе [4], составляет 1,91 и 2,50 % (ат.) при температурах 1900 и 2100 °С соответственно.

Растворимость Cu в (Mo), определенная в работе [5] методами металлографического, рентгеновского анализов и измерения электросопротивления, равна ~2,3 % (ат.) при температуре 950 °С.

Однако авторы работы [2] отдают предпочтение расчетным данным работы [3] по растворимости Mo в (Cu) и Cu в (Mo).

Таблица 103. **Нонвариантные реакции в системе Cu—Mo**

Реакция	Содержание Mo в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж ⇌ (Mo) + $Ж_1$	89,5;	98,4;	11,8	2515±100
Ж ⇌ (Cu) + (Mo)	0,067;	0,061;	99,937	1083±0,1

Литература

1. **Linde J.O.** // Ann. Phys. Leipzig. 1932. V. 15. P. 219—247.
2. **Subramanian P.R., Laughlin D.E.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 2. P. 169—172.
3. **Brewer L., Lamoreaux R.H.** // Atomic Energy Review. Special Issul № 7. Molybdenum: Physico-chemical Properties of its compounds and alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1980. P. 195—356.
4. **Driole J., Allibert C., Bonnier E.** // Metall. 1979. Bd. 33. N 5. S. 471—474.
5. **Башкин М.Л., Савин А.В., Туманов Б.И.** и др. // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. Металлургия и топливо. 1961. № 4. С. 111—114.

К.Б. Поварова, Е.В. Лысова

Cu—N. МЕДЬ—АЗОТ

Диаграмма состояния Cu—N не построена. N не растворяется в твердой и жидкой Cu до температуры 1400 °С [1]. Нитриды меди Cu_3N [6,85 % (по массе) N] и CuN_3 [39,81 % (по массе) N] получены взаимодействием аммиака с оксидами Cu [2].

Нитрид меди CuN_3 имеет кубическую решетку типа ReO_3 (символ Пирсона *cP*4, пр. гр. $Pm\bar{3}m$) с параметром решетки a = = 0,3814 нм [3].

Литература

1. **Röntgen P., Möller F.** // Metallwirtschaft. 1934. Bd. 13. S. 31—83, 97—100.
2. **Вол А.Е.** Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1959. Т. 1. 756 с.
3. **Juza R.** // Z. Anorg. All. Chem. 1941. Bd. 248. S. 118—120.

Н.Р. Бочвар

Cu—Na. МЕДЬ—НАТРИЙ

Диаграмма состояния Cu—Na не построена. В обзоре [X] имеется указание об отсутствии соединений Cu с Na. На рис. 148 приведена предположительная диаграмма состояния Cu—Na согласно работе [1].

Авторы предполагают, что в системе Cu—Na возможно существование области несмешиваемости в жидком состоянии с температурой монотектического равновесия ~1084 °С, близкой к температуре плавления Cu.

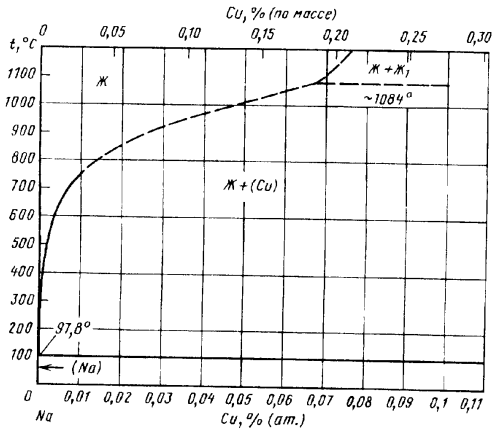


Рис. 148. Cu—Na

В работе [1] обобщены литературные данные по растворимости Cu в жидком Na в интервале температур 225—725 °С. Согласно им растворимость Cu в жидком Na составляет $5{,}9 \cdot 10^{-6}$ % (ат.) при температуре 225 °С и $9{,}8 \cdot 10^{-3}$ % (ат.) при температуре 725 °С. При экстраполяции кривой растворимости к точке плавления Na (97,8 °С) и Cu (1084,87 °С) значения растворимости Cu в Na составляют $3{,}7 \cdot 10^{-8}$ и 0,07 % (ат.) соответственно.

Растворимость Na в (Cu) не определялась; однако она должна быть незначительной вследствие большой разницы в атомных радиусах.

Литература

1. **Pelton A.D.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 1. P. 25—27.

Е.В. Лысова

Cu—Nb. МЕДЬ—НИОБИЙ

Сведения о типе диаграммы состояния Cu-Nb противоречивы. Одни исследователи находят в системе равновесие перитектического типа и расслоение в жидком состоянии [1, 2]. Другие авторы считают, что в системе имеют место равновесие эвтектического типа и пологая кривая ликвидуса [3, 4], а появление несмешиваемости в жидком состоянии объясняют сильным влиянием загрязнения Nb примесями, особенно O [4]. В работах [5, 6] приведены данные о наличии в системе равновесия перитектического типа и пологой кривой ликвидуса.

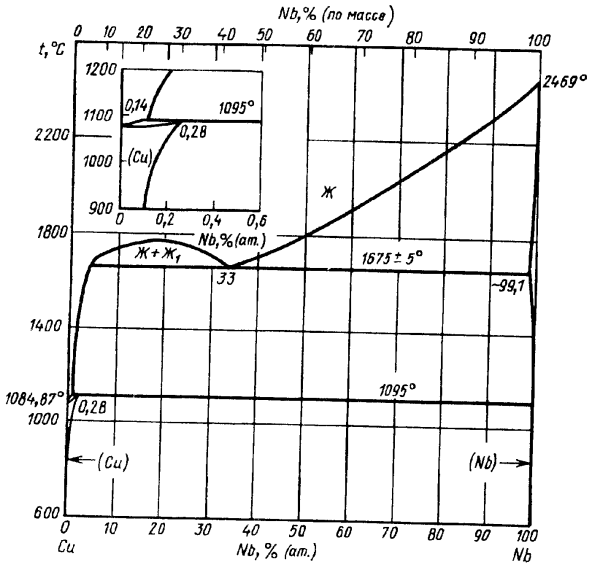


Рис. 149. Cu—Nb

Диаграмма состояния Cu—Nb (рис. 149) построена в работе [1] по результатам дифференциального термического, рентгеновского анализов, измерения микротвердости. В работе использованы Cu чистотой 99,996 % (по массе) и Nb электронно-лучевого переплава чистотой 99,8 % (по массе).

В системе в твердом состоянии установлено наличие двух твердых растворов на основе компонентов — (Cu) и (Nb). Соединения в системе отсутствуют.

При температуре 1095 °C протекает перитектическая реакция $Ж_1$ + (Nb) ⇌ (Cu), при этом содержание Nb в жидкой фазе составляет ~0,14 % (ат.). Монотектическая реакция $Ж_1$ ⇌ $Ж_2$ + (Nb) протекает при температуре 1675±5 °C [1] или 1550 °C [2]. Монотектическая точка соответствует содержанию ~33 % (ат.) Nb. Растворимость Nb в (Cu) приведена ниже:

Температура, °C	1100	1080	1095	1000	1000	800	20
Растворимость Nb:							
% (ат.)	1,66	0,1	~0,4	0,45	0,2	0,15	0,14
% (по массе)	~1,14	0,07	~0,28	0,31	~0,14	0,10	0,096
Источник	[2]	[3]	[1]	[2]	[1]	[1]	[2]

Растворимость Cu в (Nb) в интервале температур 800—1000 °C составляет 0,58—0,73 % (ат.), а при температуре 1675 °C — 0,9 % (ат.) [1]. По данным работы [5] при температуре перитектики она равна ~2 % (ат.), по данным работы [3] при температуре 1080 °C — ~1,2 % (ат.).

Литература

1. Терехов Г.И., Александрова Л.Н. // Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 4. С. 210—213.
2. Попов И.А., Ширяева Н.В. // Журнал неорганической химии. 1961. Т. 6. Вып. 10. С. 2334—2340.
3. Петренко В.Т., Тихоновский М.А., Бердник А.П. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Общая ядерная физика. 1979. № 9. С. 20—24.
4. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 2. N 4. P. 455—460.
5. Allibert C., Driole J., Bonnier E. // Compt. Rend. Acad. Sci. 1969. V. 268 C. N 18. P. 1579—1581.
6. Kaufman L. // Calphad. 1978. V. 2. N 2. P. 117—146.

Н.Р. Бочвар

Cu—Nd. МЕДЬ—НЕОДИМ

Диаграмма состояния Cu—Nd приведена на рис. 150 согласно работе [1] с корректировкой температур плавления исходных компонентов и температуры полиморфного превращения Nd согласно работе [2]. Исследование проведено методами дифференциального термического, металлографического и рентгеновского анализов. В качестве исходных материалов использовали Cu чистотой 99,999 % (по массе) и Nd чистотой 99,9 % (по массе). В работе [2] обобщены экспериментальные данные работ [1, 3, 4], но предпочтение в основном отдано данным работы [1]. Авторами работы [5] по результатам

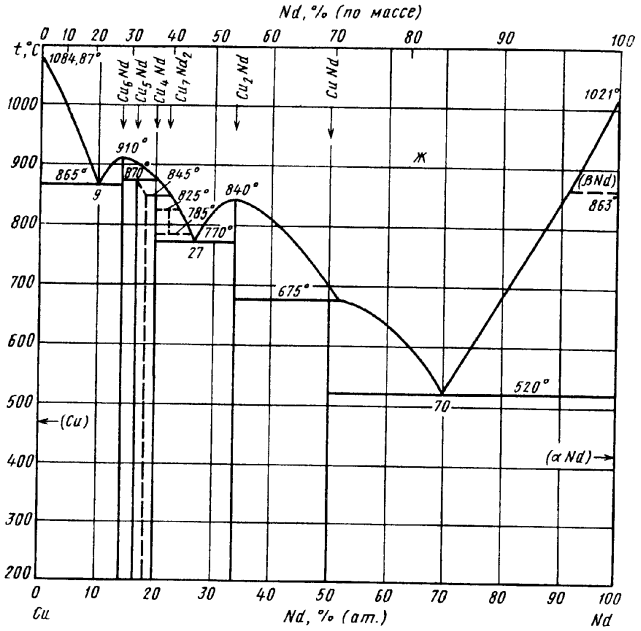


Рис. 150. Cu—Nd

дифференциального термического и рентгеновского анализов построена часть диаграммы состояния Cu—Nd в интервале концентраций 0—33,3 % (ат.) Nd. В изученной области составов найдены те же соединения, что и в работе [1].

В системе образуется шесть соединений, два из которых Cu_6Nd и Cu_2Nd плавятся конгруэнтно при температурах 910 и 840 °C соответственно [1, 2]. Температуры плавления соединений Cu_6Nd и Cu_2Nd по данным работ [3—5] отличаются от приведенных выше и составляют 917, 830 °C [3], 962, 843 °C [4] и 930, 830 °C [5] соответственно. Остальные соединения Cu_5Nd, Cu_4Nd, Cu_7Nd_2 и CuNd образуются по перитектическим реакциям [1, 2]. Соединение Cu_5Nd имеет область гомогенности. Соединение Cu_7Nd_2 согласно работам [1, 2] существует только в узкой температурной области 825—785 °C.

Оно не было получено при температуре 20—25 °C ни после закалки с высокой температуры, ни после отжига. Соединение Cu_7Nd_2 распадается при температуре 785±5 °C [1]. Существование соединения Cu_7Nd_2 не подтверждено в работах [3, 4], хотя авторы работы [4] указывают на присутствие термических эффектов при температурах 830 и 785 °C. Однако в работе [5] сообщается, что в системе Cu—Nd при температуре 790 °C образуется эвтектика Cu_7Nd_2 + Cu_2Nd, что предполагает существование соединения Cu_7Nd_2 вплоть до комнатной температуры. Такая разноречивость данных требует дальнейших уточнений в этой части диаграммы.

Нонвариантные равновесия, проходящие в системе, указаны в табл. 104.

Растворимость Nd в (Cu) и Cu в (Nd) незначительна.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 105.

Таблица 104. Нонвариантные реакции в системе Cu—Nd

Реакция	Содержание Nd в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж + Cu_6Nd ⇌ Cu_5Nd	19,8	14,3	16,7	870	[2]
	20,5	14,3	16,7	870±5	[1]
	19	14,3	16,7	916	[3]
	20,9	14,3	16,7	847	[4]
	—	14,3	16,7	882	[5]
Ж + Cu_5Nd ⇌ Cu_4Nd	21,9	16,7	20	845	[2]
	23,0	16,7	20	845±5	[1]
	23,0	16,7	20	853	[3]
	25,3	16,7	20	829	[4]
	—	16,7	20	870	[5]
Ж + Cu_4Nd ⇌ Cu_7Nd_2	—	20	22,2	825±5	[1, 2]
	—	20	22,2	840	[5]
Ж + Cu_2Nd ⇌ CuNd	51,5	33,3	50	675±5	[1, 2]
	60	33,3	50	602	[3]
	—	33,3	50	691	[4]
Ж ⇌ (Cu) + Cu_6Nd	9	0	14,3	865	[2]
	10	0	14,3	865±5	[1]
	9	0	14,3	874	[3]

Реакция	Содержание Nd в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
	8	0	14,3	868	[4]
	—	0	14,3	680	[5]
Ж ⇌ Cu_4Nd + Cu_2Nd	27	20	33,3	770±5	[1, 2]
	26	20	33,3	760	[3]
	28	20	33,3	785	[4]
Ж ⇌ CuNd + (αNd)	70	50	100	520±5	[1, 2]
	67	50	100	478	[3]
(βNd) ⇌ Ж + (αNd)	100	90	100	830	[1]
	~100	<91,5	~100	<863	[2]
	100	81,6	100	780	[3]

Таблица 105. **Кристаллическая структура соединений системы Cu—Nd**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Cu_6Nd	$CeCu_6$	*oP*28, *Pnma*	0,8092	0,5062	1,0105	[6]
			0,8064	0,5058	1,0113	[1]
			0,7952	0,5044	1,0203	[4]
Cu_5Nd	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5101	—	0,4108	[1]
			0,5097	—	0,4112	[4]
			0,5110	—	0,4104	[7]
Cu_4Nd*	$CeCu_4$	*oP*20, *Pnnm*	0,450	0,806	0,915	[2]
Cu_2Nd	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,4387	0,7059	0,7420	[8]
			0,4387	0,7001	0,7418	[1]
			0,4384	0,7096	0,7417	[4]
CuNd	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,7279	0,4514	0,5634	[1]
			0,7302	0,4569	0,5578	[4]

*Согласно работе [1] соединение Cu_4Nd имеет кубическую сингонию с параметром решетки a = 0,527 нм.

Структура соединения Cu_7Nd_2 не установлена.

Литература

1. Carnasciali M.M., Costa G.A., Franceschi E. // J. Less-Common Met. 1983. V. 92. N 1. P. 97—103.
2. Subramanian P.R., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 3a. P. 362—369.
3. Cheng C.S., Nong L.—Q. // Acta Phys. Sinica. 1983. V. 32. N 11. P. 1449—1454.
4. Laks C., Pelleg J., Zevin L. // J. Less-Common Met. 1984. V. 102. N 1. P. 23—28.
5. Gu Han-Shen, Song Jia-ging // Proc. 5th Nat. Symp. Phase Diagr. Wuhan. Nov. 18—21. 1988. Dig. Wuhan, 1988. P. 17—20.
6. Buschow K.H.J., van der Goot A.S. // J. Less-Common Met. 1970. V. 20. N 4. P. 309—310.
7. Buschow K.H.J., van der Goot A.S. // Acta Crystallogr. 1971. V. 27. N 6. P. 1085—1088.
8. Storm A.R., Benson K.E. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. N 7. P. 701—702.

Н.Р. Бочвар

Cu—Ni. МЕДЬ—НИКЕЛЬ

Диаграмма состояния Cu—Ni приведена на рис. 151 с учетом данных работ [1—3], полученных в разных температурных интервалах. Исследование [1] проведено в интервале температур 1000—1500 °C с использованием катодной Cu чистотой 99,99 % (по массе) и электролитического Ni чистотой 99,95 % (по массе) методом микрорентгеноспектрального анализа образцов, закаленных из твердо-жидкого состояния. Результаты работы хорошо совпадают с данными работ [4—6], полученными методами термического [4, 6], металлографического [5] и микрорентгеноспектрального [6] анализов в области концентраций 0—100 % (ат.) Ni [4]; 0—21 % (ат.) Ni [5] и 72—100 % (ат.) Ni [6]. Согласно данным работ [1, 4—6] диаграмма состояния Cu—Ni характеризуется образованием в процессе кристаллизации непрерывного ряда твердых растворов (Cu, Ni) с гранецентрированной кубической структурой. В работе [2] по данным спектрального анализа установлено равновесие Ж ⇌ Газ с азеотропным минимумом при температуре 2500 °C и концентрации ~50—60 % (ат.) Ni; указывается на наличие области расслоения на две фазы (газообразный и жидкий растворы разного состава) при концентрации 60—100 % (ат.) Ni. В интервале концентраций 0—60 % (ат.) Ni область расслоения настолько узка, что практически вырождается в прямую линию.

В работе [3] на основании расчета, проведенного по термодинамическим константам, приведена граница расслаивания твердого раствора и критическая точка несмешиваемости, соответствующая концентрации 69,7 % (ат.) и температуре 342 °C [3].

В работах [7, 8] рассчитаны положения кривых ликвидуса и солидуса системы Cu—Ni.

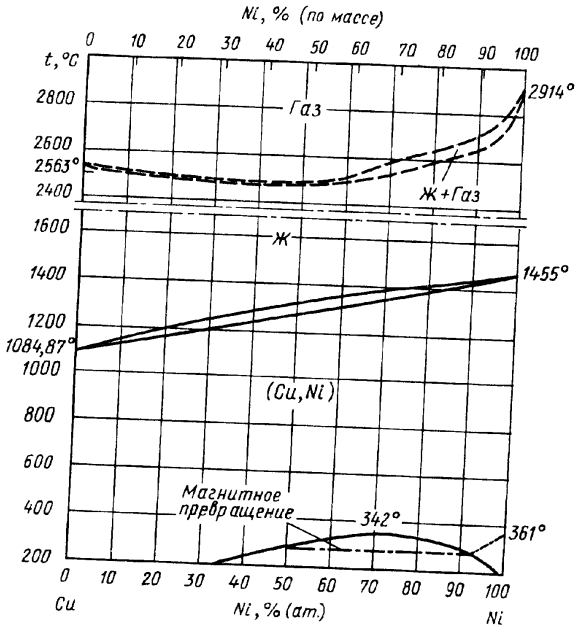


Рис. 151. Cu—Ni

Литература

1. Schürmann E., Schulz E. // Z. Metallkunde. 1971. Bd. 62. N 10. S. 758—762.
2. Палатник Л.С., Левченко А.А., Богданова А.Ф., Терлецкий В.Е. // Физика металлов и металловедение. 1958. Т. 6. № 3. С. 540—544.
3. Kaufman L. // Calphad. 1978. V. 2. N 2. P. 117—146.
4. Feest E.A., Doherty R.D. // J. Inst. Met. 1971. V. 99. N 3. P. 102—103.
5. Bastow B.D., Kirkwood D.H. // J. Inst. Met. 1971. V. 99. N 9. P. 277—283.
6. Schürmann E., Prinz B. // Z. Metallkunde. 1974. Bd. 65. N 8. S. 535—539.
7. Pascoe G., Mackowiak J. // J. Inst. Met. 1970. V. 98. N 8. P. 253—256.
8. Tarby S.K., Bowker J.C., Stockdale W.L. // J. Inst. Met. 1972. V. 100. N 12 P. 374—375.

Е.В. Лысова

Cu—O. МЕДЬ—КИСЛОРОД

Диаграмма состояния Cu—O приведена на рис. 152 по обобщенным данным работы [1], в которой использованы экспериментальные результаты работ [2—5]. На рис. 152 указаны также изобары, соответствующие давлению O_2 в 10, 10^4 и 10^5 Па. В системе существуют три фазы: (Cu), Cu_2O и CuO, что подтверждается данными по измерению магнитной восприимчивости и рентгеновским анализом [4], при этом соединения Cu_2O и CuO не имеют областей гомогенности. Соединение Cu_2O плавится конгруэнтно при температуре 1225±5 °C [2—5] или 1229 °C [1]. Согласно работе [2] соединение CuO плавится инконгруэнтно при температуре 1122≤5 °C, когда давление O составляет 0,1 МПа. В работе [1] указывается, что соединение CuO плавится конгруэнтно при температуре 1230 °C при давлении O_2, равном 2,45 МПа. В системе имеется область несмешиваемости. Критическая точка монотектического купола соответствует температуре 1345 °C и содержанию 21,5 % (ат.) O.

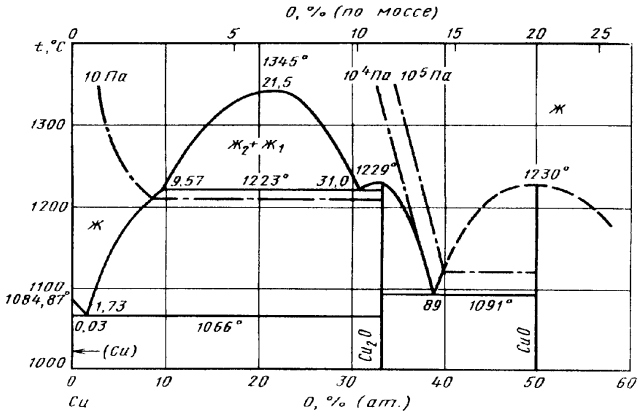


Рис. 152. Cu—O

Нонвариантные реакции, проходящие в системе при различном давлении O_2, указаны в табл. 106.

Растворимость O в жидкой Cu_2O возрастает с увеличением давления O, как показано ниже [5]:

Давление O, КПа	3,55	20,3	43,56
Растворимость O, % (ат.)	36,2	37,86	38,67

Таблица 106. Нонвариантные реакции в системе Cu—O

Реакция	Содержание O в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Примечание
Ж ⇌ $Ж_1$ + Cu_2O	31;	9,57;	33,3	1223	При давлении O_2, МПа: $11{,}75\cdot10^{-5}$ [1]
	—	—	—	1216±5	0,1 [2]
Ж ⇌ (Cu) + Cu_2O	1,73;	0,03;	33,3	1066	$27\cdot10^{-7}$ [1, 3]
Ж ⇌ Cu_2O + CuO	39;	33,3;	50	1091	$6\cdot10^{-2}$ [1]

Расчетным путем на основании измерения электросопротивления в работе [6] установлена растворимость O в (Cu) при различных температурах:

Температура, °C	900	800	735	678
Растворимость O, % (ат.)	0,013	0,012	0,009	0,008

Кристаллическая структура соединений указана в табл. 107.

Таблица 107. Кристаллическая структура соединений системы Cu—O

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	b	c	
Cu_2O (куприт)	Cu_2O	cP6, $Pn\bar{3}m$	0,4250 (5)	—	—	[1, 7]
CuO (тенорит)	-CrS	mC8, C2/c	0,4684	0,3425	0,5129	При температуре 26 °C, β = 99,48° [X, 1]

Литература

1. Neumann J.P., Zhong T., Chang Y.A. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5 N 2. P. 136—140.
2. Gerlach J., Osterwald J., Stichel W. // Z. Metallkunde. 1968. Bd. 59. N 7 S. 576—579.
3. Kuxmann U., Kurre K. // Erzmetall. 1968. Bd. 21. S. 199—209.
4. Osterwald J. // Z. Metallkunde. 1968. Bd. 59. N 7. S. 573—576.
5. Osterwald J., Sadat-Darbandi // Metall. 1976. Bd. 30. S. 1057—1058.
6. Bigelow L.K., Cherg J.H. // Metall. Trans. 1976. V. 7. B. N 4. P. 661—669.
7. Пинскер З.Г., Иванов Р.М. // Кристаллография. 1964. № 9. С. 413—415.

Н.Р. Бочвар

Cu—Os. МЕДЬ—ОСМИЙ

Диаграмма состояния Cu—Os не построена. В работе [1] на основании измерения электросопротивления богатых Cu сплавов указано, что растворимость Os в (Cu) чрезвычайно мала.

Литература

1. Linde J.O. // Ann. Phys. Leinzig. 1932. Bd. 15. S. 231.

Е.В. Лысова

Cu—P. МЕДЬ—ФОСФОР

На рис. 153 приведена диаграмма состояния Cu—P, построенная по данным работы [1] в интервале концентраций 0—25 % (ат.) P и по данным работы [2] в интервале концентраций 25—100 % (ат.) P. Исследование проведено методами дифференциального термического, металлографического и рентгеновского анализов. В системе установлено существование двух соединений Cu_3P и CuP_2, плавящихся конгруэнтно при температурах 1022 и 891 °C соответственно. Соединение Cu_3P имеет область гомогенности, которая распространяется от 25 до 31 % (ат.) P при температуре 833 °C и до 27,5 % (ат.) P при температуре 700 °C. В области частной диаграммы CuP_2—P

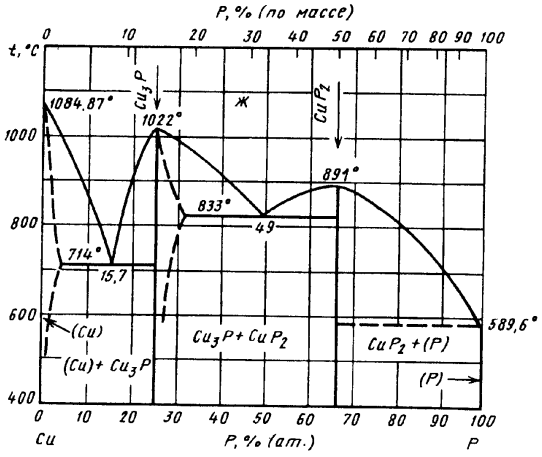


Рис. 153. Cu—P

авторы работы [2] построили кривую ликвидуса на основе уравнения $T - 891 = -202{,}34\ [2{,}61\ (x - 0{,}67)^2] - 274{,}1\ [2{,}61\ (x - 0{,}67)^4]$, где x — концентрация P, % (ат.); T — температура, K, и предположили существование вырожденной эвтектики со стороны P. Эвтектические реакции, протекающие в системе Cu—P, указаны в табл. 108.

Таблица 108. **Нонвариантные реакции в системе Cu—P**

Реакция	Содержание P в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж ⇌ (Cu) + Cu_3P	15,7;	3,4;	25	714
Ж ⇌ Cu_3P + CuP_2	49;	25;	66,7	833
Ж ⇌ CuP_2 + (P)	—	66,7;	~100	~590

Растворимость P в (Cu) по данным измерения параметров решетки в работе [3] приведена ниже:

Температура, °C	700	600	500	400	300
Растворимость P, % (ат.)	3,4	2,8	2,2	1,7	1,[illegible]

Более низкие значения растворимости P в (Cu) приведены в работе [4] по данным металлографического анализа:

Температура, °C	714	600	400	280
Растворимость P, % (ат.)	2,3	1,6	1,2	<1,0

Соединение Cu_3P имеет гексагональную структуру типа $AsCu_3$ (символ Пирсона $hP24$, пр. гр. $P\bar{3}c1$) и параметры решетки a = 0,695 нм, c = 0,712 нм [3, 5].

Литература

1. Lindlief W.E. // Metals and Alloys. 1933. V. 4. P. 85—87.
2. Угай Я.А., Пшестанчик В.Р., Гуков О.Я., Анохин В.З. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1972. Т. 8. № 6. С. 1015—1018.
3. Mertz J.C., Matnewson C.H. // Trans. AIME. 1937. V. 124. P. 59—77.
4. Hanson D., Archbutt S.L., Ford G.W. // J. Inst. Met. 1930. V. 43. P. 54—55
5. Haraldsen H. // Z. Anorg. All. Chem. 1939. Bd. 240. S. 337—354.

Е.В. Лысенко

Cu—Pb. МЕДЬ—СВИНЕЦ

Обобщенная диаграмма состояния Cu—Pb по данным различных исследователей приведена в справочнике [X]. Диаграмма состояния построена (рис. 154) по результатам дифференциального термического анализа [1], которые хорошо согласуются с результатами микроскопического анализа [2] и химического анализа проб, взятых из

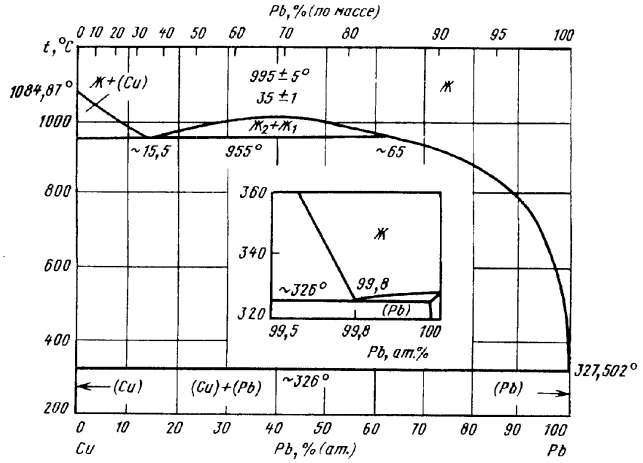


Рис. 154. Cu—Pb

расплавов [3]. Система Cu—Pb характеризуется наличием монотектического и эвтектического равновесий и двух твердых растворов (Cu) и (Pb). Область несмешиваемости при монотектической температуре (954—955 °C [1], 955±5 °C [2]), простирается от 15,3 до 65,3 % (ат.) Pb [1] или 15,7—63,8 % (ат.) Pb [2]. Критическая точка на кривой расслаивания лежит при температуре 990 °C и содержании 34,3 % (ат.) Pb [1] или 1002 °C и 35,5 % (ат.) Pb [3]. Эвтектическая точка расположена при содержании ~99,82 % (ат.) Pb и температуре 326 °C [4].

Растворимость Cu в жидком Pb определена в работе [4] в интервале температур от эвтектической до монотектической и подтверждена в работе [3]. Полученная кривая растворимости пересекает монотектическую горизонталь около 67 % (ат.) Pb.

Растворимость Pb в (Cu) при температуре 600 °C, определенная на основании микроскопического и рентгеновского анализов, не превышает 0,09 % (ат.) [5].

Растворимость Cu в (Pb) не превышает 0,023 % (ат.) [X]. В работе [6] приведены обобщенная диаграмма Cu—Pb и кривые ликвидуса, рассчитанные с использованием термодинамических данных.

Литература

1. Seith W., Johren H., Wagner J. // Z. Metallkunde. 1955. Bd. 46. S. 773—[illegible]
2. Pelzel E. // Metall. 1956. Bd. 10. N 21—22. S. 1023—1028.
3. Schürmann E., Kaune A. // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. S. 453—461.
4. Kleppa O.Y., Weil J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 4848—4850
5. Raub E., Engel A. // Z. Metallkunde. 1946. Bd. 37. S. 76—81.
6. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 5. P. 503—510.

Н.Р. Бочвар

Cu—Pd. МЕДЬ—ПАЛЛАДИЙ

Диаграмма состояния Cu—Pd, построенная по результатам термического и рентгеновского анализов [1] с использованием высокочистой бескислородной Cu и Pd, дегазированного в вакууме, подтверждается данными работы [2], в которой авторы использовали метод дифракционной электронной микроскопии. Диаграмма состояния Cu—Pd характеризуется образованием при кристаллизации непрерывного ряда твердых растворов (Cu, Pd), в твердом состоянии имеет место образование упорядоченных структур. Имеется много работ, в которых исследовано упорядочение, существующее в области стехио-

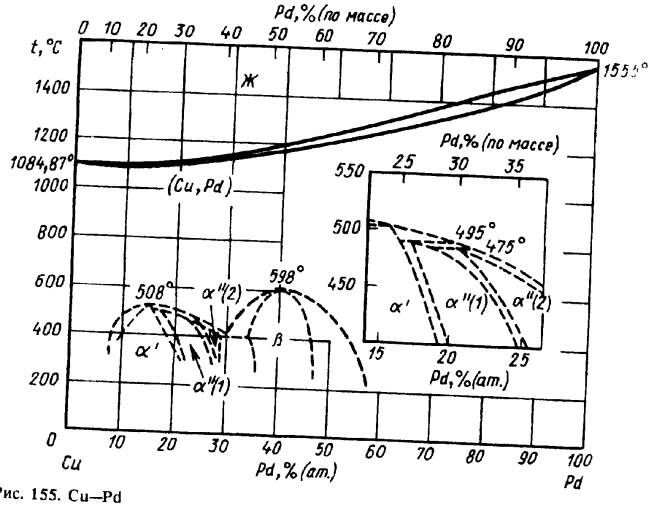


Рис. 155. Cu—Pd

метрических составов соединения Cu_3Pd при температуре 508 °C с образованием фаз α′, α″ (1), α″ (2) и соединение CuPd при температуре около 598 °C с образованием фазы β [1—7].

В подробных обзорах системы [5, 6] принят вариант диаграммы состояния (рис. 155), основанный на признании наблюдающегося в системе эвтектоидного равновесия, указанного в работе [3] между фазами α″ (2) и β при температуре ~400 °C. Кроме того, учтены данные работ [4, 5] о имеющих место двух перитектоидных равновесиях (см. вставку на рис. 155) (Cu, Pd) + α′ ⇄ α″ (1) при температуре 495 °C и (Cu, Pd) + α″ (1) ⇄ α″ (2) при температуре 475 °C с образованием одномерных длиннопериодных сверхструктурных фаз в областях фаз α″ (1) и α″ (2) [4, 5, 7]. Область фазы α′ существует в пределах концентрации Pd ~7,6—~22 % (ат.), область фазы α″ (1) — в пределах ~18—~27 % (ат.), а область фазы α″ (2) — в пределах ~27—~30 % (ат.). Фаза β имеет протяженность от ~36 до ~47 % (ат.) Pd.

Кристаллическая структура фаз приведена в табл. 109.

Таблица 109. Кристаллическая структура фаз системы Cu—Pd

Фаза	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*c*	
					При содержании Pd, % (ат.) [1, 6]:
α′	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,3646	—	10
			0,3672	—	18
α″ (1)	Cu_3Pd	*tP*28, *P*4*mm*	0,3703	0,3655	При содержании 25 % (ат.) Pd, отжиг при температуре 300 °C [6, 8, 9]
α″ (2)	—	—	0,3710	0,3682	При содержании 28,5 % (ат.) Pd [6, 10]
β	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,2965	—	При содержании 40 % (ат.) Pd [1, 6]
(Cu, Pd)	Cu	*cF*4, $Fm\bar{3}m$	0,3626	—	При содержании Pd % (ат.): 3 [6]
			0,3781	—	55 [1, 6]
			0,3862	—	88 [6]

Литература

1. Jones F.W., Sykes C. // J. Inst. Met. 1939. V. 65. P. 419—433.
2. Stocks G.M., Winter H. // Electron. Struct. Complex Syst.: Proc. NATO Adv. Study Inst. Ghent. 12—23 July. 1982. New-York. London, 1984. P. 463—579.
3. Jaumot F.E., Sawatzky A. // Acta Metall. 1956. V. 4. N 2. P. 118—144.
4. Soutter A., Colson A., Hertz J. // Mem. Sci. Metall. 1971. V. 68. N 9. P. 575—593.
5. Huang P., Menon S., de Fontaine D. // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 1. P. 3—5.
6. Subramanian P.R., Laughlin D.E. // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 2. P. 231—243.
7. Cedel G., de Fontaine D., Dreysse H. et al // Acta Met. Mater. 1990. V. 38. N 11. P. 2299—2308.
8. Watanabe D., Hirabayashi M., Ogawa S. // Acta Crystallogr. 1955. V. 8. P. 510—512.
9. Schubert K., Kiefer B., Wilkens M., Haufler R. // Z. Metallkunde. 1955. Bd. 46. S. 692—715.
10. Hirabayashi M., Ogawa S. // J. Phys. Soc. Japan. 1956. V. 12. N 3. P. 259—271.

Е.В. Лысова

Cu—Pm. МЕДЬ—ПРОМЕТИЙ

Равновесная диаграмма состояния системы Cu—Pm экспериментально не построена, и нет данных о соединениях в этой системе. Однако авторы работы [1] предложили рассчитанный вариант диаграммы состояния Cu—Pm (рис. 156). Существование соединений Cu_6Pm, Cu_5Pm, Cu_4Pm, Cu_7Pm_2, Cu_2Pm и CuPm, температуры плавления этих соединений и температуры эвтектических реакций были предположены по аналогии с соединениями в экспериментально установленных системах Cu—Ce, Cu—Nd, Cu—Pr и Cu—Sm. Полученные результаты в комбинации с термодинамическим моделированием позволили авторам работы [1] построить схематичную Cu—Pm фазовую диаграмму. Кристаллические структуры и параметры решеток были рассчитаны на основе систематического изменения кристаллографических данных (табл. 110).

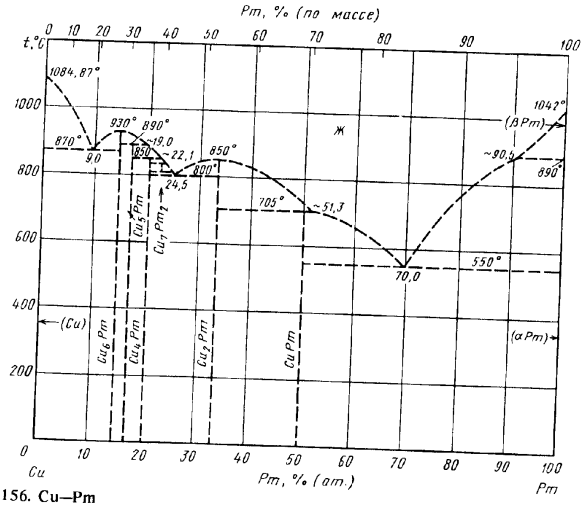


Рис. 156. Cu—Pm

Таблица 110. Кристаллическая структура соединений системы Cu—Pm [1]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Cu_6Pm	$CeCu_6$	*oP*28, *Pnma*	0,807	0,506	1,008
Cu_5Pm	$CeCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,509	—	0,410
Cu_4Pm	$CeCu_4$	*oP*20, *Pnnm*	0,446	0,803	0,910
Cu_2Pm	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,437	0,696	0,740
CuPm	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,722	0,454	0,553

Литература

1. Subramanian P.R., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 3a. P. 369—371.

Н.Р. Бочвар

Cu—Po. МЕДЬ—ПОЛОНИЙ

В системе Cu—Po предположительно имеется по крайней мере одно соединение, однако подтверждение этому рентгеноструктурным анализом получено не было [Э].

Н.Р. Бочвар

Cu—Pr. МЕДЬ—ПРАЗЕОДИМ

Авторы работы [1] предложили вариант диаграммы состояния Cu—Pr (рис. 157) в основном на базе диаграммы из работы [2] с некоторыми уточнениями температур плавления и состава богатых Cu эвтектик, а также предположения о существовании соединения Cu_5Pr в соответствии с другими Cu-лантаноидными системами.

В системе установлено пять соединений, два из которых Cu_6Pr и Cu_2Pr плавятся конгруэнтно при температурах 962 и 841 °C соответ-

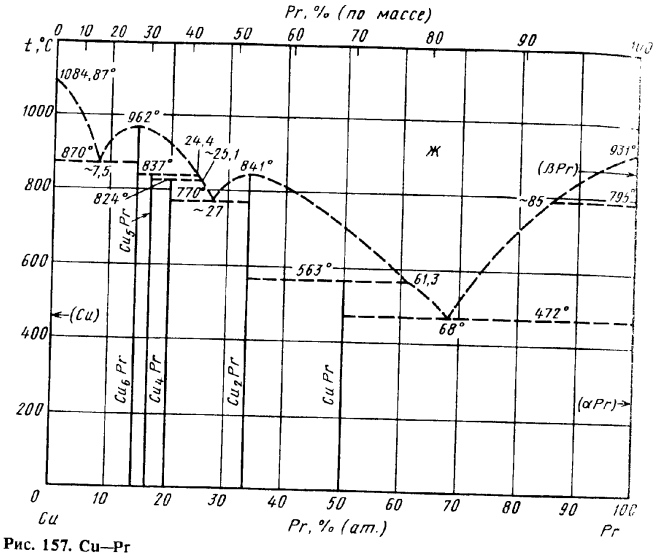


Рис. 157. Cu—Pr

ственно [2]. Другие соединения образуются по перитектическим реакциям (табл. 111).

Растворимость Cu в (Pr) и Pr в (Cu) очень незначительна, что следует из фазовой диаграммы, приведенной в обзоре [X].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 112.

Таблица 111. Нонвариантные реакции в системе Cu—Pr

Реакция	Содержание Pr в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж + Cu_6Pr ⇌ Cu_5Pr	~24,4;	14,3;	16,7	837	[1]
Ж + Cu_5Pr ⇌ Cu_4Pr	~25,1;	16,7;	20	824	[1, 2]
Ж + Cu_2Pr ⇌ CuPr	~61,3;	33,3;	50	563	[2]
Ж ⇌ (Cu) + Cu_6Pr	~7,5;	~0;	~14,3	870	[1, 2]
Ж ⇌ Cu_4Pr + Cu_2Pr	~27;	20;	33,3	770	[1, 2]
Ж ⇌ CuPr + (αPr)	68;	50;	~100	472	[2]
(βPr) ⇌ Ж + (αPr)	~100;	~85;	~100	795	[1]

Таблица 112. Кристаллическая структура соединений системы Cu—Pr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Cu_6Pr*	$CeCu_6$	*oP*28, *Pnma*	0,8101	0,5081	1,0140	[3]
Cu_5Pr	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5122	—	0,4109	[4]
Cu_4Pr	$CeCu_4$	*oP*20, *Pnnm*	0,454	0,808	0,922	[5]
Cu_2Pr	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,4400	0,7024	0,7435	[6]
CuPr	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,7343	0,4584	0,5604	[1]

*В работе [7] подтверждена структура типа $CeCu_6$ при проведении рентгеновского анализа на порошках литых сплавов, однако не исключается возможность структуры типа Th_2Ni_{17} (символ Пирсона *hP*38, пр. гр. $P6_3/mmc$).

Литература

1. Subramanian P.R., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 3a. P. 372—377.
2. Canneri C. // Metallurgia italiana. 1934. V. 26. P. 869—871.
3. Buschow K.H.J., van der Goot A.S. // J. Less-Common Met. 1970. V. 20. P. 309—313.
4. Dwight A.E. // Trans. ASM. 1961. V. 53. P. 479—500.
5. Pop J., Rus E., Coldea M., Pop O. // Phys. Status Solidi. 1979. V. 54A. P. 365—368.
6. Storm A.R., Benson K.E. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 701—702.
7. Лейтус Г.М., Боева О.А., Жаворонкова К.Н. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 4. С. 721—724.

Н.Р. Бочвар

Cu—Pt. МЕДЬ—ПЛАТИНА

Исследования сплавов Cu—Pt проанализированы и суммированы в справочнике [X] (рис. 158). Ликвидус системы исследован при концентрации до 43 % (ат.) Pt [1], а превращения в твердом состоянии — во всей области концентраций методами термического анализа [2], измерения электросопротивления [2, 3] и электродвижущих сил [4].

Сплавы Cu—Pt при кристаллизации образуют непрерывный ряд твердых растворов. В твердом состоянии образуются упорядоченные структуры в широком интервале концентраций при температурах ниже ~645 и 812 °C. Согласно работе [3] наивысшая степень упорядочения достигается при 22,5; 50; 72,5 и 86 % (ат.) Pt, что соответствует упорядоченным структурам соединений Cu_3Pt, CuPt, $CuPt_3$ и $CuPt_7$. В сплавах области упорядоченного раствора соединения CuPt обнаружено существование двухфазных областей, включающих совместное присутствие упорядоченной и неупорядоченной структур.

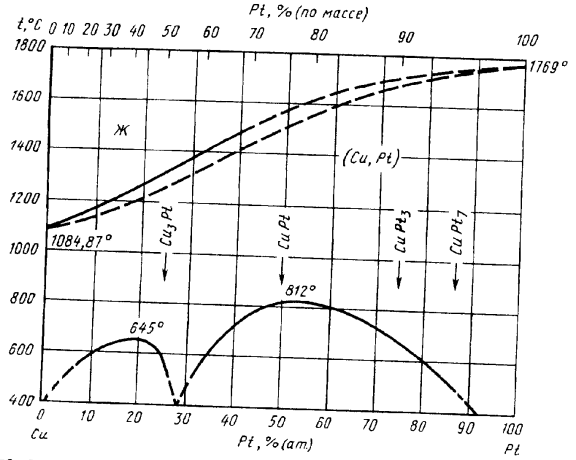


Рис. 158. Cu—Pt

В работе [Ш] указывается, что двухфазные области имеют место при концентрациях 42,5—47,5 и 49,8—50 % (ат.) Pt.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 113.

Существование упорядоченной структуры соединения $CuPt_7$ не было точно доказано рентгенографическим исследованием [3]. Сведения о параметре решеток разупорядоченных твердых растворов приведены в работе [Ш].

Таблица 113. **Кристаллическая структура соединений системы Cu—Pt**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	Примечание
Cu_3Pt	$AuCu_3$	$cP4$, $Pm\bar{3}m$	—	[X]
CuPt*	—	—	0,788	β = 91° [П]
$CuPt_3$	Cu	$cF4$, $Fm\bar{3}m$	0,3849	При содержании 72,5 % (ат.) Pt [П]

*Тригональная сингония.

Литература

1. Darinckel F. // Z. Anorg. All. Chem. 1907. Bd. 54. S. 335—338.
2. Курнаков Н.С., Немилов В.А. // Журнал неорганической химии. 1933. Т. 210. С. 1—12.
3. Schneider A., Esch V. // Z. Elektrochem. 1944. Bd. 50. S. 290—301.
4. Weibke H., Matthes H. // Z. Elektrochem. 1941. Bd. 47. S. 421—432.

Е.В. Лысова

Cu—Pu. МЕДЬ—ПЛУТОНИЙ

Диаграмма состояния системы Cu—Pu построена в работе [1]. Позднее авторами работы [2] были уточнены температуры фазовых превращений, однако общий характер строения системы сохранился. На рис. 159 диаграмма состояния Cu—Pu приведена по данным работы [2], но температуры полиморфных превращений Pu скорректированы в соответствии с установленными стандартами.

Система характеризуется наличием четырех соединений, два из которых плавятся конгруэнтно: $Cu_{17}Pu_4$ при температуре 1000 °C либо при 954 °C [1], а соединение Cu_2Pu при температуре ~900 °C [2] или 865 °C [1]. Два других соединения Cu_6Pu и Cu_4Pu образуются по перитектическим реакциям. Однако авторы работы [1] в отличие от авторов работы [2] указывают, что ближайшие к Cu соединение, плавящееся инконгруэнтно при температуре 926 °C, имеет формулу $Cu_{11}Pu_6$ вместо Cu_6Pu.

Имеющиеся в системе перитектические и эвтектические равновесия указаны в табл. 114.

Таблица 114. **Нонвариантные реакции в системе Cu—Pu**

Реакция	Содержание Pu в фазах, % (ат.)	Температура, °C	Источник
Ж + $Cu_{17}Pu_4$ ⇄ Cu_6Pu	— 19,04; 14,38	~950	[1, 2]
Ж + $Cu_{17}Pu_4$ ⇄ Cu_4Pu	— 19,04; 20	~960	[2]
Ж ⇄ (Cu) + Cu_6Pu	9,5; ~0; 14,38	885	[2]
	9,0; ~0; 14,38	881	[1]
Ж ⇄ Cu_4Pu + Cu_2Pu	30; 20; 33,3	870	[2]
	29,5; 20; 33,3	849	[1]
Ж ⇄ Cu_2Pu + (εPu)	93,5 33,3; ~97	625	[2]
	94; 33,3; 94	625	[1]

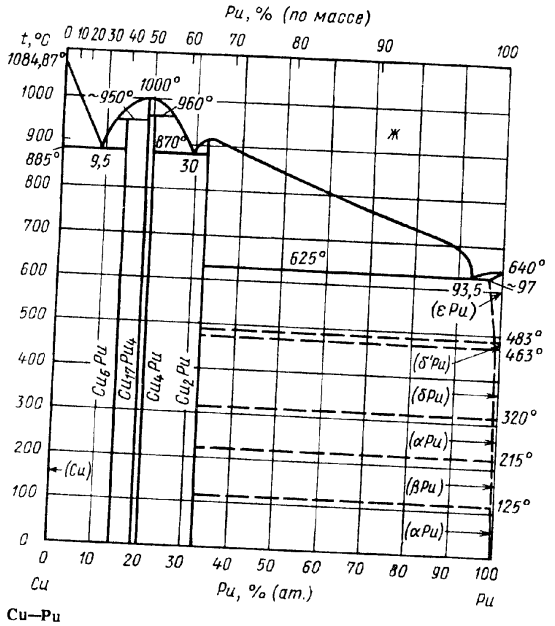


Рис. 159. Cu—Pu

Таблица 115. Кристаллическая структура соединений системы Cu—Pu

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Cu_6Pu	$CeCu_6$	*oP*28, *Pnma*	0,8050 (3)	0,5025 (3)	1,0059 (6)	[2]
Cu_2Pu	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	—	—	—	[III]

В твердом состоянии имеют место пять нонвариантных равновесий, связанных с полиморфизмом Pu. Характер этих равновесий (эвтектоидный или перитектоидный) не установлен.

Растворимость Pu в (Cu) не определялась. Максимальная растворимость Cu в (εPu) составляет около 3 % (ат.) [1, 2].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 115.

Литература

1. Rhinehammer T.B., Elter D.E, Jones // Plutonium. 1960. London: Cleaver-Hume Press Ltd., 1961. P. 289—300.
2. Кутайцев В.И., Чеботарев Н.Т., Андрианов М.А. и др. // Атомная энергия. 1967. Т. 23. Вып. 6. С. 511—519.

Е.В. Лысова

Cu—Rb. МЕДЬ—РУБИДИЙ

Диаграмма состояния Cu—Rb не построена, и образование интерметаллических соединений в системе не установлено [1]. Исходя из соотношения атомных радиусов Cu и Rb, следует ожидать их взаимную растворимость в твердом состоянии предельно малой. Исходя из данных по растворимости Cu в жидком Na, составляющей при температуре плавления Cu менее 1 % (ат.), и учитывая, что растворимость при переходе от Li к Cs уменьшается, следует ожидать практически полную несмешиваемость Cu и Rb в жидком состоянии.

Литература

1. Kieast G., Verta J. // Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 310. S. 143—169.

Л.Л. Зусман

Cu—Re. МЕДЬ—РЕНИЙ

Диаграмма состояния Cu—Re не построена. В работе [1] установлена несмешиваемость Cu с Re в жидком и твердом состояниях во всем интервале концентраций. В работе [2] показано, что растворимость Re в (Cu) не превышает $(1—2)10^{-4}$ % (по массе).

Литература

1. Holland-Nell V., Sauerwald F. // Z. Anorg. All. Chem. 1954. Bd. 276. N 3—4. S. 155—158.
2. Knook B., Star W.M., van der Rongen H.S.M., van der Berg G.J. // Physica. 1964. V. 30. N 6. P. 1124—1130.

М.А. Тылкина

Cu—Rh. МЕДЬ—РОДИЙ

Авторы работы [1] построили диаграмму состояния системы Cu—Rh (рис. 160) с использованием в основном данных работы [2]. В работе [2] для исследования применены методы металлографического и рентгеновского анализов и использованы электролитическая Cu и Rh чистотой 99,9 % (по массе). Между Cu и Rh образуется при

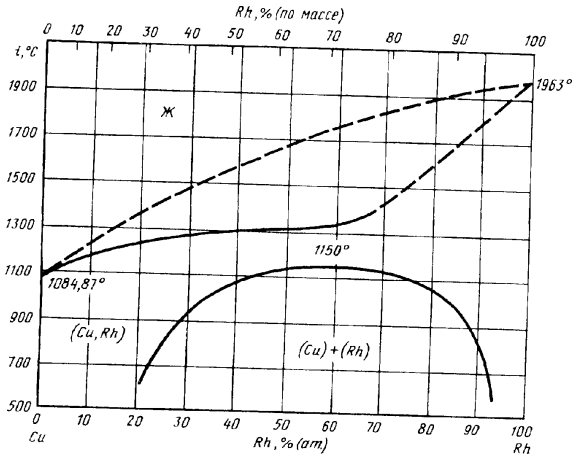


Рис. 160. Cu—Rh

кристаллизации непрерывный ряд твердых растворов, который при понижении температуры до 1150 °C при содержании 60 % (ат.) Rh расслаивается на два твердых раствора (Cu) и (Rh). При температуре 1000 °C область расслоения существует в интервале концентраций 35—75 % (ат.) Rh, при 800 °C — в интервале 25—90 % (ат.) Rh и при 600 °C — в интервале 23—93 % (ат.) Rh. Рентгеновские данные работы [3] по измерению параметров решеток показали, что границы твердых растворов (Cu, Rh) при температурах 600—800 °C лежат при концентрациях 9,2 и 81,5 % (ат.) Rh.

В более ранней работе [4] указывается, что система Cu—Rh является диаграммой перитектического типа с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии и наличием упорядоченных фаз при 50, 75 и возможно 25 % (ат.) Rh. Однако в работе [2] эти данные не подтвердились. В работе [3] методом быстрой закалки получен непрерывный ряд метастабильных твердых растворов, что говорит в пользу диаграммы, предложенной авторами работы [2].

Литература

1. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 2. N 4 P. 460—462.

2. Raub C.J., Röschel E., Menzel D., Gadhof M. // Metall. 1971. Bd. 25. N 7. S. 761—762.

3. Luo H.J., Duwer P. // J. Less-Common Met. 1964. V. 6. P. 248—249.

4. Звягинцев О.Б., Бруновский Б.К. // Известия сектора платины института по изучению платины и других благородных металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1935. Т. 12. С. 37—66.

Н.Р. Бочвар

Cu—Ru. МЕДЬ—РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния Cu—Ru исследована в работе [1] на основании расчета эмпирических критериев, описывающих взаимодействие металла в жидком состоянии, и экспериментальных исследований сплавов методами металлографического, термического анализов и измерения микротвердости. Cu и Ru не смешиваются в жидком состоянии; взаимная их растворимость в твердом состоянии отсутствует.

Литература

1. Янсон И.Э. // Материалы конференции молодых ученых химического факультета Моск. гос. ун-та. Москва 25—28 мая. 1985. Ч. 1. М., 1985. С. 129—132. Деп. в ВИНИТИ 5.12.85. № 8373-В.

Н.Р. Бочвар

Cu—S. МЕДЬ—СЕРА

Несмотря на многочисленные исследования системы Cu—S, она до настоящего времени еще полностью не изучена, так как данные рентгеновских исследований о числе фаз и об их кристаллической структуре не всегда согласуются с имеющимися вариантами диаграммы состояния. Диаграммы состояния, приведенные в справочниках [X, Э], в дальнейшем неоднократно изменялись и уточнялись. Диаграмма состояния Cu—S (рис. 161, *а*) построена по совокупности работ [1—3], низкотемпературная часть диаграммы [содержание 33—37 % (ат.) S] приведена на рис. 161, *б* по данным работы [4]. Данные о диаграмме состояния системы Cu—S [до 40 % (ат.) S] согласно работе [5] хорошо согласуются с данными, приведенными на рис. 161 [1—3]. В системе Cu—S кроме соединений Cu_2S и CuS существуют соединения $Cu_{1,96}S$, Cu_7S_4 и Cu_9S_5. Из них соединения Cu_2S, $Cu_{1,96}S$ и Cu_9S_5 обладают несколькими полиморфными модификациями: соединения Cu_2S и $Cu_{1,96}S$ триморфны, а соединение Cu_9S_5 — диморфно [6].

Соединение Cu_2S плавится конгруэнтно при температуре 1130 °C [X] и имеет область гомогенности. Существование широкой однофазной области при высоких температурах установлено, исходя из предположения авторов работы [6], что обычно наблюдаемая фаза $Cu_{2-x}S$ находится между фазами Cu_2S, $Cu_{1,96}S$ и Cu_9S_5. Область

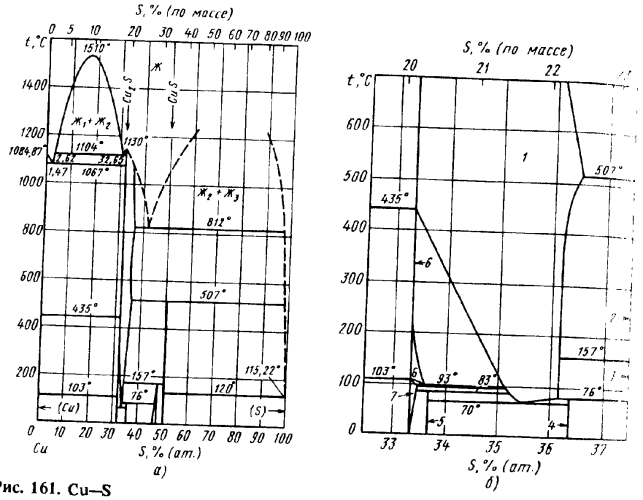


Рис. 161. Cu—S

гомогенности соединения Cu_2S уменьшается с температурой, и при 70 °C и содержании 35,65 % (ат.) S соединение Cu_9S_5 (дигенит), обозначенное на рис. 161, *б* как фаза *1*, эвтектоидно распадается с образованием фаз *5* ($Cu_{1,96}S$) и *4* (Cu_7S_4). Фазы (см. рис. 161, *б*) *2* (ковеллин) и *3* ("остающийся голубым" ковеллин) являются модификациями соединения CuS, фаза *5* (джарлеит), фаза *6* (гексагональный халькозин) и фаза *7* (халькозин) — модификациями соединения Cu_2S.

В табл. 116 приведены нонвариантные реакции, имеющие место между названными фазами *1—7*, как по данным работы [4] (рис. 161, *б*), так и для сравнения по данным работ [7, 8]. В работах [7, 8] имеется отличие в характере и температурах фазовых превращений, например, в образовании фазы *5*.

Соединение CuS образуется по перитектической реакции при температуре 507 °C: Ж + Cu_2S ⇄ CuS.

В системе имеют место две монотектические реакции при температурах 1104 и 812 °C. Со стороны Cu максимум области несмешиваемости в жидком состоянии имеет место при температуре 1510 °C и концентрации ~16 % (ат.) S [3]. Указанные на диаграмме концентрации жидких фаз, участвующих в монотектическом равновесии со стороны Cu (2,62 и 32,69 % (ат.) S согласно работе [3]), а также концентрация эвтектической точки со стороны Cu (1,47 % (ат.) S и температура эвтектики 1067 °C по данным работы [3]) находятся в хорошем соответствии с данными, приводимыми ранее в справочнике [X].

Таблица 116. Нонвариантные реакции в системе Cu—S при концентрации S от ~33 до 37,5 % (ат.)

Реакция	Содержание S в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
1 ⇄ 5 + 4	—;	—;	—	70	[4]
	35,65±0,03;	34,08±0,02;	36,36±0,04	72±3	[7, 8]
(Cu) + 1 ⇄ 6	~0;	33,344;	33,340	435	[1, 4, 8]
(Cu) + 6 ⇄ 7	—	—	—	103	[4]
	~0;	33,3±0,02;	~33,33±0,02	103,5±5	[7, 8]
1 + 7 ⇄ 5	—;	—;	—;	83	[4]
1 + 6 ⇄ 5	35,29±0,03;	33,47±0,05;	33,99±0,02	93	[1, 7, 8]
6 ⇄ 7 + 1	—;	—;	—;	93	[4]
1 + 3 ⇄ 4	—;	—;	—;	76±3	[4]
	36,17±0,02;	50±2;	36,36±0,04	75±3	[7, 8]
1 + 2 ⇄ 3	—;	—;	—;	157	[4]

Растворимость S в Cu незначительна. Она указана в табл. 117 согласно работам [Э].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 118. Кроме сульфидов, указанных в табл. 118, известны также сульфиды Cu с гексагональной сингонией: $Cu_{39}S_{28}$ (минерал снионковит) с параметрами a = 2,2962 нм, c = 4,1429 нм и Cu_9S_8 (минерал яровит) с параметрами a = 0,3800 нм, c = 6,726 нм [17].

Таблица 117. Растворимость S в Cu

Температура, °C	Растворимость S в очень чистой Cu (99,999 %)		Растворимость S в бескислородной Cu	
	% (ат.)	% (по массе)	% (ат.)	% (по массе)
1000	0,0140	0,0070	0,0170	0,0085
900	0,0052	0,0026	0,0092	0,0046
800	0,0018	0,0009	0,0046	0,0023
700	0,0006	0,0003	0,0022	0,0011
600	0,0002	0,0001	0,0008	0,0004

Таблица 118. **Кристаллическая структура соединений системы Cu—S**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
Cu_2S (гексагональный халькозин)	Cu_2S	*hP*6, $P6_3/mmc$	0,3981	—	0,8761	При температуре 470—103 °C [Э]
Cu_2S (халькозин)	Cu_2S	*mP*144, $P2_1/c$	1,5246	1,1884	1,3494	При температуре ниже 103 °C, β = 116,35 [9]
Cu_2S*1	—	—	0,5735 (10)	—	—	При температуре выше 470 °C [6]
$Cu_{1,96}S$*2 (джарлеит)	—	—	0,5707	—	—	При температуре выше 100 °C [Э]
$Cu_{1,96}S$*3 (джарлеит)	—	—, *Pmnm*	2,692	1,571	1,356	При температуре ниже 83 °C [10]
$Cu_{1,96}S$*4 (джарлеит)	—	—, $P2_1/n$	2,6897	1,5745	1,3465	При температуре ниже 83 °C, состав $Cu_{31}S_{16}$, β = 90,13° [10]
Cu_9S*5 (дигенит)	—	—	0,5570 (3)	—	—	При температуре ниже 78 °C, состав $Cu_{4,82}S$, состав $Cu_{1,76}S$ [6, Э]
			0,5551 (3)	—	—	
Cu_9S*2 (дигенит)	—	—	0,5610 (6)	—	—	При температуре 300 °C [6, Э]
$Cu_{9-x}S_5$ (дигенит)	$Cu_{9-x}S$	—, $Fm\bar{3}m$	0,5567	—	—	При температуре выше 73 °C [Ш]
Cu_7S_4 (ВТ) (анилит)	Cu_9Sb_5	*cF*44, $Fm\bar{3}m$	0,5556	—	—	При температуре выше 37 °C, состав $Cu_{1,75}S$ [11]
Cu_7S_4 (НТ) (анилит)	Hf_3Cu_8	*oP*44, *Pnma*	0,7887	0,7826	1,108	При температуре 37 °C [11]
			0,789	0,784	1,101	[12]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
CuS*6 (ковеллин)	CuS	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,375	—	1,623	[X]
			0,3794	—	1,6332	[Э]
			0,3796	—	1,6382	Давление 0,1 МПа [13]

*1 Гексагональная сингония.
*2 Гранецентрированная кубическая сингония.
*3 Ромбическая сингония.
*4 Моноклинная сингония.
*5 Гранецентрированная кубическая сингония со сверхструктурой.
*6 Согласно работе [16] для соединения CuS известна модификация со структурой типа ZnS (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $F\bar{4}m$) и параметром решетки *a* = 0,5387 нм.

Сведения о метастабильных фазах Cu_2S, $Cu_{1,96}S$, Cu_9S_5 приведены в табл. 119.

Таблица 119. **Кристаллическая структура метастабильных соединений системы Cu—S**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*c*	
Cu_2S	Cu_2S	*tP*12, $P4_32_12$	0,3996	1,1287	При давлении 80 МПа [Ш]
Cu_2S*1		—	0,8016	2,2536	[V = C]
Cu_2S*2	—	—, $Fm\bar{3}m$	0,5387	—	[16]
$Cu_{1,96}S$*1	—	—, $P4_32_12$	0,4008	1,1268	При температуре 100—470 °C [Э]
$Cu_{9-x}S_5$ (промежуточный дигенит)	—	—, *R*3*m*	0,383	4,688	[14]
CuS_2*3	FeS_2 (пирит)	—, *Pa*3 (?)	0,57891	—	При температуре 250—750 °C и давлении 2—6,5 ГПа [14, 15]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	c	
CuS (ковеллин)	CuS	$hP12$, $P6_3/mmc$	0,3729	1,6111	При давлении 3,3 ГПа [13]

*1 Тетрагональная сингония.
*2 Кубическая сингония.
*3 Согласно работе [14] CuS_2 может иметь ромбическую сингонию.

Литература

1. Roseboom E.H. // Econ. Geolog. 1966. V. 61. N 4. P. 641—672.
2. Rau H. // J. Phys. Chem. Solids. 1974. V. 35. N 10. P. 1415—1424.
3. Moulki M., Osterwald J. // Z. Metallkunde. 1979. Bd. 70. N 12. S. 808—810.
4. Burton P.B. // Econ. Geolog. 1973. V. 68. N 3. P. 455—463.
5. Бурылев Б.П., Федорова Н.Н., Цемехман Л.Ш. // Журнал неорганической химии. 1974. Т. 19. Вып. 8. С. 2283—2285.
6. Djurle S. // Acta Chem. Scand. 1958. V. 12. P. 1415—1426.
7. Potter R.W., II. // Econ. Geolog. 1977. V. 72. N 8. P. 1524—1542.
8. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 2. N 3. P. 254—271.
9. Evans H.T. // Z. Kristallogr. 1979. Bd. 150. N 1—2. S. 299—320.
10. Takeda H., Donnay I.D.H., Roseboom E.H. et al. // Z. Kristallogr. 1967. Bd. 12 N 3—4. S. 404—413.
11. Gronvold F., Westrum E.F. // Amer. Mineral. 1980. V. 65. N 5—6. P. 574—57[illegible]
12. Koto K., Marimoto N. // Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26. N 5. P. 915—924.
13. Takeuchi Y., Kudoh Y., Sato G. // Z. Kristallogr. 1985. Bd. 173. N 1—[illegible] S. 119—128.
14. Воган Д., Кренг Дж. Химия сульфидных металлов. М.: Мир, 1981. 575 с.
15. King H.E., Prewitt C.T. // Am Mineral. 1979. V. 64. N 7. P. 1265—1271.
16. Казинец М.М. // Кристаллография. 1969. Т. 14. Вып. 4. С. 704—706.
17. Goble R.J. // Canad. Mineral. 1980. V. 18. N 4. P. 511—518.

Ю.Б. Кузьма, Е.В. Лысова

Cu—Sb. МЕДЬ—СУРЬМА

Изучению взаимодействия Cu и Sb посвящено более 50 публикаций. Достаточно полный обзор их дан в справочнике [X]. В дальнейшем были проведены дополнительные исследования диаграммы состояния Cu—Sb [Э, Ш, 1—3], но в общем ее основное строение осталось такое же, какое указано в справочнике [X].

Представленная на рис. 162 диаграмма состояния Cu—Sb приведена по данным работы [X] с некоторыми дополнениями в области образования фазы ε′ согласно работе [2].

В системе образуются шесть промежуточных фаз: β, которой приписывается формула Cu_3Sb, а также Cu_2Sb, ε, ε′, η, κ. Фазе β

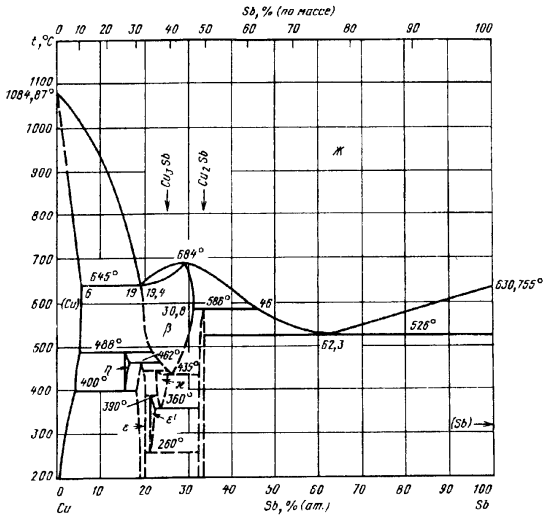


Рис. 162. Cu—Sb

соответствует максимум на диаграмме состояния при температуре 684 °C и содержании ~30 % (ат.) Sb (28,6 % (ат.) Sb [4, Э]). Фаза β имеет широкую область гомогенности: от 19,4 до 30,8 % (ат.) Sb. При температуре 435 °C фаза β эвтектоидно распадается на фазу κ и Cu_2Sb. Фаза Cu_2Sb образуется по перитектической реакции из жидкости, содержащей 46 % (ат.) Sb, и фазы β при температуре 586 °C и устойчива до комнатной температуры. Она имеет узкую область гомогенности, не более 0,6 % (ат.) [Э, 5]. Фаза η образуется по перитектоидной реакции при взаимодействии твердого раствора на основе Cu и фазы β при температуре 488 °C и эвтектоидно распадается при температуре ~400 °C на (Cu) и фазу ε. Фаза ε образуется по перитектоидной реакции при температуре 462 °C из η и β и устойчива до комнатной температуры. Фаза κ образуется перитектоидно при температуре ~450 °C из фаз ε и β и распадается эвтектоидно при температуре 360 °C на фазу ε′ и Cu_2Sb [2]. Фаза ε′ образуется перитектоидно из фаз ε и κ и распадается эвтектоидно на фазы ε и Cu_2Sb. Температурный диапазон существования фазы ε приблизительно 260—390 °C.

В системе имеют место два эвтектических превращения Ж ⇄ (Cu) + β при температуре 645 °С и содержании 19,0 % (ат.) Sb и Ж ⇄ Cu_2Sb + (Sb) при температуре 526 °С и содержании 62,3 % (ат.) Sb.

Растворимость Sb в (Cu) представлена в справочнике [X] как наиболее достоверная при обобщении ряда исследований. Последующие исследования, результаты которых опубликованы в справочнике [Э], подтверждают данные, приведенные на диаграмме состояния Cu—Sb (рис. 162) по работе [X]. Растворимость Sb в (Cu) при отдельных температурах согласно справочнику [Э] указана ниже:

Температура, °С	600	550	500	450	400	360	340	250
Растворимость Sb, % (ат.)	5,79	5,74	5,69	5,44	4,61	3,43	3,02	1,35

Растворимость Cu в (Sb) незначительна. По различным оценкам она составляет 0,5 % (ат.) при температуре 400 °С, 0,2 % (ат.) — при температуре 526 °С и 0,1 % (ат.) — при комнатной температуре [X]. Измерения параметров кристаллической решетки и электрических свойств показало практически отсутствие растворимости Cu в (Sb), а измерение магнитных свойств — растворимость 1,4 % (ат.) [X].

Сведения о кристаллической структуре фаз, образующихся в системе, представлены в табл. 120.

Таблица 120. **Кристаллическая структура фаз системы Cu—Sb**

Фаза	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
β	BiF_3	*cF*16, $Fm\bar{3}m$	0,601	—	—	При содержании 25 % (ат.) Sb и температуре 475 °С [X]
η	Mg	*hP*2, $P6_3/mmc$	0,271 (0)	—	0,436 (6)	При содержании 5,4 % (ат.) Sb и температуре 480 °С [X, 3]
ε*	—	—	0,272 (0)	—	0,431	При содержании 19 % (ат.) Sb [3]
ε'*	—	—, $P\bar{3}$	0,992 (0)	—	0,432 (0)	При содержании 21,5 % (ат.) Sb [2]

Фаза	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
κ	Cu_3Ti	*oP*8, *Pmmn*	0,550 (5)	0,476 (0)	0,435 (3)	При содержании 24 % (ат.) Sb [2]
Cu_2Sb	Cu_2Sb	*tP*6, *P*4/*nmm*	0,4000 (6)	—	0,6103 (9)	В области гомогенности
			0,4001 (2)	—	0,6104 (3)	[III, 5]

*Гексагональная сингония.

Литература

1. Hehenkamp T., Kossak R. // Z. Metallkunde. 1983. Bd. 74. N 4. S. 195—198.
2. Günzel E., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1958. Bd. 49. N 3. S. 124—133.
3. Schubert K., Ilschner M. // Z. Metallkunde. 1954. Bd. 45. N 6. S. 366—370.
4. Вегер А.А., Герасимова Я.И. // Научные доклады высшей школы. Химия и химическая технология. 1959. № 1. С. 16—18.
5. Pearson W.B. // Canad. J. Phys. 1964. V. 42. P. 519—525.

Л.Л. Рохлин

Cu—Sc. МЕДЬ—СКАНДИЙ

Обобщенная диаграмма состояния системы Cu—Sc (рис. 163) приведена в работе [1] на основании экспериментальных данных работ [2, 3] и собственных термодинамических расчетов. В системе образуются три соединения: Cu_4Sc, Cu_2Sc и CuSc. Соединение Cu_4Sc плавится конгруэнтно при температуре 925 °С по данным работы [2] или при температуре 975 °С по данным работы [3], причем в работе [3] указано также на существование области гомогенности соединения Cu_4Sc от 19 до 23 % (ат.) Sc. Соединение Cu_2Sc по данным работы [2] образуется по перитектической реакции Ж + CuSc ⇄ Cu_2Sc при температуре 890 °С, в то время как данные работы [3] указывают на конгруэнтное плавление соединения Cu_2Sc при температуре 990 °С. Данные работы [3] признаны в работе [1] более вероятными по аналогии с подобными соединениями Cu_2Nd, Cu_2Dy, Cu_2Gd. Соединение CuSc плавится конгруэнтно при температуре 1125 °С [2, 3].

Эвтектические превращения, имеющие место в системе Cu—Sc, указаны в табл. 121.

Из-за отсутствия экспериментальных данных для кривых ликвидуса, ограничивающих области Ж + Cu_2Sc и Ж + (Sc), эти фазовые границы были рассчитаны из термодинамических параметров [1].

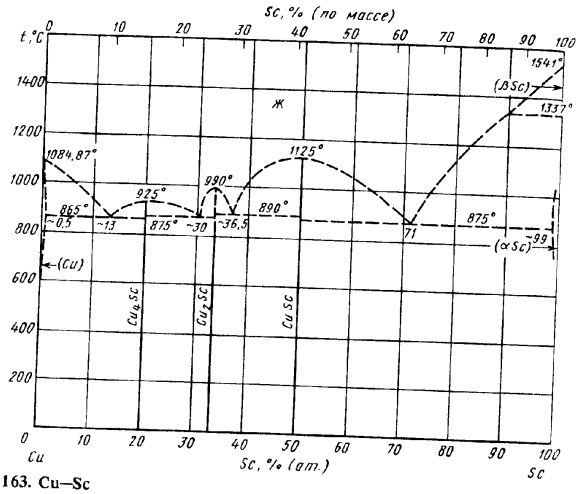


Рис. 163. Cu—Sc

Максимальная растворимость компонентов составляет около 0,5 % (ат.) Sc в (Cu) и <1,0 % (ат.) Cu в (αSc) [2]. По данным работы [3] растворимость Cu в (Sc) при температуре 800 °C равна ~1,5 % (ат.). При температуре 1337 °C имеет место полиморфное превращение (αSc) ⇄ (βSc).

Таблица 121. **Нонвариантные реакции в системе Cu—Sc**

Реакция	Содержание Sc в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇄ (Cu) + Cu_4Sc	~13;	~0,5;	20	865	[2]
	~11;	—	20	860	[3]
Ж ⇄ Cu_4Sc + Cu_2Sc	~30;	20;	33,5	875	[2]
	~32;	20;	33,5	870	[3]
Ж ⇄ Cu_2Sc + CuSc	~36,5;	33,3;	50	890	[1]
	~39;	33,3;	50	890	[3]
Ж ⇄ CuSc + (αSc)	~71;	50;	~99	875	[2]
	~70;	50;	~99	900	[3]

Кристаллическая структура соединений приведена в табл 122. Кристаллическая структура и параметры решетки соединения Cu_4Sc не установлены.

Таблица 122. **Кристаллическая структура соединений системы Cu—Sc**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*c*	
Cu_2Sc	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,3290	0,8388	[4]
CuSc	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3256	—	При использовании Sc чистотой 99,95 % (по массе) [5]
			0,3240	—	При использовании Sc чистотой 98,2 % (по массе) [6]

Литература

1. Subramanian P.R., Laughlin D.E. // Bull. Alloy. Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 3. P. 378—382.
2. Наумкин О.П., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. // Редкоземельные металлы и сплавы: Сб. статей. М.: Наука, 1971. С. 28—34.
3. Маркив В.Я., Гавриленко И.С., Петьков В.В., Белявина В.Н. // Металлофизика. 1978. № 73. С. 39—45.
4. Dwight A.E., Downey J.W., Conner R.A. // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. P. 745—747.
5. Alfred A.T. // Trans. AIME. 1962. V. 224. P. 1082—1083.
6. Крипякевич П.И., Протасов В.С., Кузьма Ю.Б. // Доклады АН УРСР. 1964. № 2. С. 212—215.

Е.В. Лысова

Cu—Se. МЕДЬ—СЕЛЕН

Представленная в справочнике [X] диаграмма состояния Cu—Se ограничена содержанием Se от 0 до 40 % (ат.), на ней показана монотектическая реакция при температуре 1107 °C, эвтектическое превращение Ж ⇄ (Cu) + Cu_2Se при температуре 1063 °C и содержание Se в эвтектической точке ~1,8 % (ат.), а также конгруэнтное образование при 1120 °C соединения Cu_2Se. В дальнейшем тот же участок диаграммы исследован в работе [1], и полученные результаты хорошо согласуются с данными справочника [X]. В полном концентрационном интервале диаграмма состояния Cu—Se была построена в работе [2] по результатам дифференциального термического, рентгеновского и микроструктурного анализов, измерения микротвер-

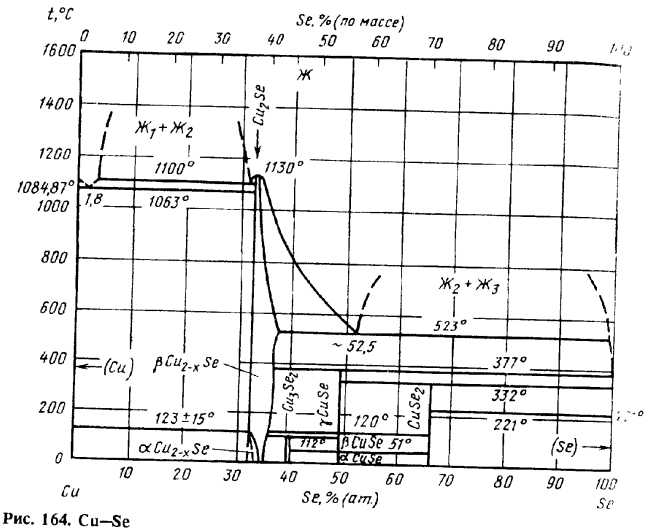


Рис. 164. Cu—Se

дости. Исходные компоненты в работе [2] были особо чистыми. В работах [3, 4] в области, богатой Se, эта диаграмма состояния была дополнена сведениями об образовании соединения $CuSe_2$ в отличие от работы [2], где это соединение не было обнаружено. В основном строение диаграммы в разных работах совпадает, однако наблюдается различие в температурах нонвариантных и полиморфных превращений, а также в числе модификаций некоторых соединений. На рис. 164 диаграмма состояния Cu—Se приведена согласно работе [3], в которой обобщены экспериментальные данные работ [X, 2, 5, 6].

В системе существуют четыре соединения: Cu_2Se, Cu_3Se_2, CuSe и $CuSe_2$. Соединение Cu_2Se плавится конгруэнтно при температуре 1130 °C [2, 3], 1120 °C [X], 1144 °C [4]. Полиморфное превращение этого соединения имеет место при температуре 123±15 °C согласно данным работы [3], либо оно начинается при 162 °C согласно данным работы [2, 4]. Область гомогенности соединения Cu_2Se расположена в интервале концентраций 33,3—36,6 % (ат.) Se [2], а по данным работы [3] области гомогенности на основе соединений $\alpha Cu_{2-x}Se$ и $\beta Cu_{2-x}Se$ находятся в пределах ~33,3—33,8 и 33,3—36,4 % (ат.) Se соответственно. При увеличении содержания Se соединение $\beta Cu_{2-x}Se$

становится устойчивым при комнатной температуре. Методами измерения термоэлектродвижущей силы [7], дилатометрическим [8] и высокотемпературной рентгенографии [9] уточнены границы фазовых областей соединения $Cu_{2-x}Se$.

Двухфазная область α + β соединения $Cu_{2-x}Se$ ($2{,}01 \geq 2-x > 1{,}82$) при нагреве расположена в интервале температур 130—141 °C [10], либо ~135 —~142 °C для $Cu_{2-x}Se$ ($2{,}00 \geq 2-x \geq 1{,}72$) [7].

Соединения Cu_3Se_2, CuSe и $CuSe_2$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 112 °C [3] (или 175 [2], или 135 [4]), 377 [3] (или 400 [2], или 382 [4]), 332 [3] (или 342 °C [4]) соответственно. Соединение CuSe имеет две модификации: αCuSe при температуре ниже 80 °C и βCuSe при температуре выше 80 °C согласно данным работ [2, 4]. Однако в работе [3] указаны три модификации соединения CuSe, существующие при температурах: ниже 51 °C (αCuSe), в интервале 51—120 °C (βCuSe) и выше 120 °C (γCuSe).

В табл. 123 приведены нонвариантные реакции в системе Cu—Se по данным различных исследований.

Таблица 123. Нонвариантные реакции в системе Cu—Se

Реакция	Содержание Se в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇌ $Ж_1$ + $\beta Cu_{2-x}Se$	—;	—;	~33,3	1100	[2, 3]
	—;	—;	~33,3	1107	[4]
Ж ⇌ (Cu) + $\beta Cu_{2-x}Se$	~1,8;	~0;	~33,3	1063	[3]
	—;	—;	~33,3	1060	[4]
Ж ⇌ $\beta Cu_{2-x}Se$ + $Ж_3$	~52,5;	~36,5;	—	523	[3]
	—	~35,6;	—	523	[4]
	—;	~35,6;	—	540	[2]
Ж ⇌ $CuSe_2$ + (Se) или	—;	66,7;	~100	218	[3, 4]
Ж + $CuSe_2$ ⇌ (Se)	—;	66,7	~100	221	[3, 4]
$\beta Cu_{2-x}Se$ + (Cu) ⇌ $\alpha Cu_{2-x}Se$	~33,3;	~0;	~33,3;	123±15	[3]
	~33,3;	~0;	~33,3	162	[2, 4]
$\beta Cu_{2-x}Se$ + βCuSe ⇌ Cu_3Se_2	~36,5;	50;	40	112	[3]
	~35,6;	50;	40	135	[4]
	~35,6;	50;	40	175	[2]
Ж + $\beta Cu_{2-x}Se$ ⇌ γCuSe	—;	~36,5;	50	377	[3]

Реакция	Содержание Se в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж + γCuSe = $CuSe_2$	—;	~35,6;	50	382	[4]
	—;	~35,6;	50	400	[2]
	—;	50;	66,7	332	[3]
	—;	50;	66,7	342	[4]

Растворимость Se в Cu при температуре 675 °C составляет 0,002 (ат.) и увеличивается до 0,0092 % (ат.) при температуре 900 °C [1].

Кристаллическая структура соединений системы Cu—Se приведена в табл. 124.

Для $\alpha Cu_{2-x}Se$ приведены также сведения о существовании тетрагональной сингонии с параметрами решетки a = 0,6808 нм, c = 0,0103 нм [17], либо a = 1,1712 нм, c = 1,1864 нм [18], а также о ромбической сингонии с параметрами решетки a = 0, 4118 нм, b = 0,7032 нм, c = 2,0381 нм [V — C].

Таблица 124. **Кристаллическая структура соединений системы Cu—Se**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	b	c	
$\beta Cu_{2-x}Se$ (берцелианит)	CaF_2	$cF12$, $Fm\bar{3}m$	0,585	—	—	При составе Cu_2Se [12]
			0,5765	—	—	$Cu_{1,8}Se$ [12]
			0,5768	—	—	$Cu_{1,75}Se$ [10]
$\alpha Cu_{2-x}Se$*1	—	—	1,4087	2,0381	0,4145	β = 90,35° При температуре ниже 123 °C
Cu_3Se_2 (умангит)	Cu_3Se_2	$tP10$, $P\bar{4}2_1m$	0,64024	—	0,42786	[12]
			0,6406	—	0,4270	[13]
$\alpha CuSe$ (клокманит)	CuSe	$hP26$, $P6_3/mmc$	0,394	—	1,725	При температуре ниже 44 °C [X] или ниже 51 °C [3]
			0,3939	—	1,725	То же [14]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	b	c	
$\beta CuSe$*2	—	—	0,3948	0,6958	1,7239	В интервале температур 50—120 °C [V — C]
$\gamma CuSe$*3	—	—, $P6_3/mmc$	—	—	—	В интервале температур 120—377 °C [3]
$CuSe_2$	FeS_2	$oP6$, $Pnnm$	0,5106	0,6292	0,3812	[15]
			0,30226	0,61957	0,37468	Данные получены методом нейтронографии [16]

*1 Моноклинная сингония.
*2 Ромбическая сингония.
*3 Гексагональная сингония.

Методом электронографии установлено также соединение $Cu_6Se_{4,5}$, которое обладает структурой собственного типа (пр. гр. $R\bar{3}m$) с параметрами решетки a = 0,414 нм, c = 1,015 нм [19]. Соединение этого состава между соединениями Cu_3Se_2 и CuSe при построении диаграммы, однако, не установлено.

Соединение $CuSe_2$ согласно данным работы [12] имеет структуру типа FeS_2 (пирит) (пр. гр. $Pa3$) с параметром решетки a = 0,6116 нм.

Литература

1. Бурылев Б.П., Федорова Н.Н., Цемехман Л.Ш. // Журнал неорганической химии. 1974. Т. 19. Вып. 8. С. 2283—2285.
2. Бабицына А.А., Емельянов Т.А., Черницына М.А. и др. // Журнал неорганической химии. 1975. Т. 20. Вып. 11. С. 3093—3096.
3. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1981. V. 2. N 3. P. 305—315.
4. Зломанов В.П., Новоселова А.В. p-T-x диаграммы состояния систем металл—халькоген. М.: Наука, 1987. 208 с.
5. Heyding R.D. // Canad. J. Chem. 1966. V. 44. N 10. P. 1233—1236.
6. Murray R.M., Heyding R.D. // Canad. J. Chem. 1975. V. 53. N 6. P. 873—887.
7. Конев В.Н., Циглизян П.Н., Фоменков С.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16. № 10. С. 1750—1752.
8. Vucic Z., Horvatic V., Milaf O. // Solid State Ionics. 1984. V. 13. N 2. P. 127—133.
9. Бигвава А.Д., Кунчулин Э.Д., Коробков Б.К. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1985. Т. 21. № 10. С. 1793—1795.
10. Tonejc A. // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. N 12. P.3080—3094.
11. Taylor P.L., van Wagoner D.L., Pitt C.H. // Metall. Trans. 1976. V. 7B. N 1. P. 103—106.

12. Heyding R.P., Murray R.M. // Canad. J. Chem. 1976. V. 54. N 5. P. 841—[illegible]
13. Morimoto M., Kato K. // Science. 1966. V. 152. № 3. P. 345—347.
14. Effenberger H., Pertlik F. // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1981. [illegible] S. 197—205.
15. Gattow G. // Z. Anorg. All. Chem. 1965. Bd. 340. N 5—6. S. 312—318.
16. Kjekshus A., Rakke T., Andersen A.F. // Acta Chem. Scand. 1974. V. 28A [illegible] P. 996—1000.
17. Асадов Ю.Г., Джабриалова Г.А., Насеров В.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1972. Т. 8. № 6. С. 1144—1146.
18. Миколайчук А.Г., Когут А.И. // Кристаллография. 1974. Т. 19. Вып. [illegible] С. 342—345.
19. Гасимов В.А., Агаев К.А. // Азербайджанский химический журнал. 19[illegible], № 2. С. 107—109.

Ю.Б. Кузьма, Е.В. Лысова

Cu—Si. МЕДЬ—КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния Cu—Si (рис. 165) построена авторами работы [1] на основании данных работ [X, 1—7]. Область диаграммы, включающая составы сплавов, содержащих от 0 до 14,552 % (ат.) Si, приведена по данным работ [2, 5]. Область диаграммы от 14,552 до 36,128 % (ат.) Si построена согласно работе [3], однако строение сплавов при содержании 20,089—21,853 % (ат.) Si взято по данным работы [4], а при содержании 21,853—28,534 % (ат.) Si — по данным работы [6]. Часть диаграммы состояния в области концентраций 36,128—100 % (ат.) Si построена по данным справочника [X] при использовании Cu чистотой 99,91 % (по массе) и Si чистотой 98,12 % (по массе). Диаграмма Cu—Si была исследована методами термического, металлографического [2—5], рентгеновского [6, 7] и дилатометрического [4] анализов, измерением электросопротивления [4] и методом авторадиографии [8].

В системе Cu—Si только фаза η плавится конгруэнтно при температуре 859 °С и содержании 24,083 % (ат.) Si. Остальные фазы образуются либо по перитектическим реакциям — β, δ, либо по перитектоидным реакциям — K, γ и ε. Все эти фазы обладают различными областями гомогенности.

Область существования фазы β находится в узком температурном интервале между 852 и 785 °С [5].

Область существования фазы δ охватывает интервал температур 824—710 °С, а при температуре 710 °С она претерпевает эвтектоидный распад на фазы γ и ε [3, 4].

Фаза η имеет две низкотемпературные полиморфные модификации η′ и η″ [4, 5].

При температурах 620 и 570 °С протекают перитектоидные превращения с образованием фаз η′ и η″, а при температурах 558 и 467 °С протекают эвтектоидные превращения фаз η и η′.

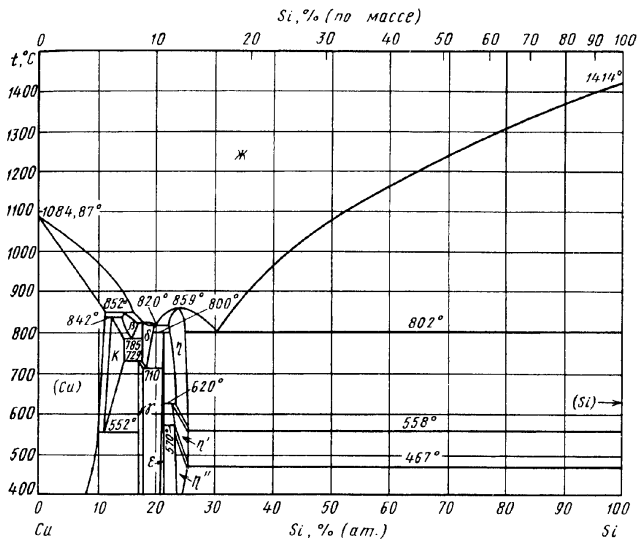


Рис. 165. Cu—Si

Область гомогенности фазы K находится в интервале температур 842—552 °С. При температуре 552 °С [5] или 557 °С [7, 8] фаза K распадается на (Cu) и γ по эвтектоидной реакции.

Фаза γ стабильна от температуры образования 729 °С [5] вплоть до комнатной температуры.

Фаза ε существует в очень узкой концентрационной области 21,2—21,3 % (ат.) Si и стабильна от температуры 800 °С вплоть до комнатной [4].

Нонвариантные превращения, проходящие в системе Cu—Si, указаны в табл. 125.

Границы существования (Cu)-твердого раствора построены по результатам металлографического [2, 5] и рентгеновского [7] анализов, причем данные этих двух методов отличаются незначительно — на 0,1 %. Растворимость Si в (Cu) максимальна при температуре перитектоидного превращения 842 °С и составляет 11,25 % (ат.) [5]. Растворимость Cu в (Si) ничтожно мала, она приведена ниже по данным работы [8]:

Температура, °С	1300	1200	1000	800	500
Растворимость Cu, % (ат.)	$2{,}8\cdot10^{-3}$	$2{,}0\cdot10^{-3}$	$5{,}5\cdot10^{-4}$	$8{,}5\cdot10^{-5}$	$5{,}3\cdot10^{-6}$

Кристаллическая структура фаз представлена в табл. 126.

В работе [13] указывается, что фаза δ имеет кубическую сингонию с параметром решетки a = 0,8506 нм. В работе [9] предполагается, что фаза δ имеет искаженную решетку γ-латуни.

Таблица 125. **Нонвариантные реакции в системе Cu—Si**

Реакция	Содержание Si в фазах, % (ат.)			Температура, °С	Источник
Ж + (Cu) ⇌ β	16;	11,15;	14,2	852	[5]
β ⇌ K + δ	16;	14,3;	17,6	785	[5]
Ж + β ⇌ δ	18,1;	17,2;	17,6	824	[3]
δ ⇌ γ + ε	18,2;	17,6;	21,2	710	[3, 4]
Ж ⇌ δ + η	19,9;	19,6;	22,2	820	[3]
Ж ⇌ η + (Si)	30,1;	24,9;	100	802	[3]
ε + η ⇌ η′	21,3;	23,4;	23,2	620	[4, 6]
ε + η′ ⇌ η″	21,3;	23,4;	23,3	570	[4, 6]
η ⇌ η′ + (Si)	25,3;	25,2;	100	558	[6]
η′ ⇌ η″ + (Si)	24,9;	24,9;	100	467	[6]
(Cu) + β ⇌ K	11,25;	14,4;	12,45	842	[5]
K ⇌ (Cu) + γ	11,05;	9,95;	17,15	552	[5]
K + δ ⇌ γ	14,5;	17,65;	17,1	729	[5]
δ + η ⇌ ε	19,4;	23,5;	21,2	800	[4]

Таблица 126. **Кристаллическая структура фаз системы Cu—Si**

Фаза	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	b	c	
K	Mg	$hP2$, $P6_3/mmc$	0,25543	—	0,41762	При содержании 11,8 % (ат.) Si [1, 5, 9]
			0,25563	—	0,41741	При содержании 14,6 % (ат.) Si [3]
β*1	W	$cI2$, $Im\bar{3}m$	0,2854	—	—	При содержании 14,9 % (ат.) Si [10]
γ	βMn	$cP20$, $P4_132$	0,6198	—	—	[1, 10]

Фаза	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	b	c	
δ*2	—	—	0,8815	—	0,7903	[11]
ε*3	—	—	0,9694	—	—	[9]
			0,95	—	—	[11]
η*4	—	—, $R\bar{3}m$	0,247	—	—	α = 109,74° [1, 12]
η′*4	—	—, $R\bar{3}$	0,472	—	—	α = 95,72° [1, 12]
η″*5	—	—	0,7676	0,700	0,2194	[1, 12]

*1 Электронное соединение с электронной концентрацией 3/2.
*2 Тетрагональная сингония [1]. Электронное соединение с электронной концентрацией 21/13 [13].
*3 Кубическая сингония.
*4 Ромбоэдрическая сингония.
*5 Ромбическая сингония.

Параметр решетки (Cu) возрастает с увеличением содержания Si от a = 0,3607 нм (для чистой Cu) до a = 0,3615 нм при содержании 10 % (ат.) Si [5, 9].

Рассчитанная диаграмма состояния Cu—Si приведена в работе [14], а сведения о метастабильной диаграмме — в работе [1].

Литература

1. Olesinski R.W., Abbaschian G.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 2. P. 170—178.
2. Smith C.S. // J. Inst. Met. 1928. V. 40. № 2. P. 359—370.
3. Smith C.S. // Trans. AIME. 1929. V. 83. P. 413—439.
4. Lokibe K. // Kinzoku no Kenkyu. 1931. V. 8. N 8. P. 433—456. J. Inst. Metals. 1931. V. 47. № 3. P. 651.
5. Smith C.S. // Trans. AIME. 1940. V. 137. P. 313—329.
6. Mima G., Hasegawa M. // Tech. Rept. Osaka. Univ. 1960. V. 10. P. 157—169.
7. Andersen A.G.H. // Trans. AIME. 1940. V. 137. P. 334—350.
8. Struthers J.D.J. // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. P. 1560.
9. Arrhenius S., Westgren A. // Z. Phys. Chem. 1931. Bd. 14 B. S. 66—79.
10. Isawa T. // J. Japan. Inst. Metals. 1938. V. 2. P. 400—409.
11. Mukherjee K.P., Bandyopadhyaya J., Gupta K.P. // Trans. AIME. 1969. V. 245. P. 2335—2338.
12. Solberg J.K. // Acta Crystallogr. A. 1978. V. 34. P. 684—698.
13. Hume-Rothery W., Betterson J.O., Reynolds J. // J. Inst. Met. 1951—1952. V. 80. P. 609—616.
14. Züdecke D. // Calphad. 1987. V. 11. N 2. P. 135—142.

Е.В. Лысова

Cu—Sm. МЕДЬ—САМАРИЙ

Диаграмма состояния Cu—Sm исследована неоднократно, однако полученные данные противоречивы.

В работе [1] указывается на образование пяти соединений, два из которых Cu_6Sm и Cu_2Sm плавятся конгруэнтно при температурах 900 и 860 °C соответственно. Три других соединения Cu_5Sm, Cu_4Sm и CuSm образуются по перитектическим реакциям при температурах 927, 880 и 735 °C соответственно. В системе кристаллизуются три эвтектики:

Ж ⇄ (Cu) + Cu_6Sm при 882 °C и 9 % (ат.) Sm;

Ж ⇄ Cu_4Sm + Cu_2Sm при 818 °C и 28 % (ат.) Sm;

Ж ⇄ CuSm + (αSm) при 597 °C и 71 % (ат.) Sm.

По данным работ [3, 4], в системе Cu—Sm в отличие от работы [1] существуют четыре соединения Cu_6Sm, Cu_2Sm, CuSm и Cu_5Sm [3] или Cu_4Sm [4]. Причем в работе [2] отмечается, что соединение CuSm плавится конгруэнтно при температуре 790 °C. Температуры образования Cu_6Sm и Cu_2Sm составляют 975 и 865 °C по данным

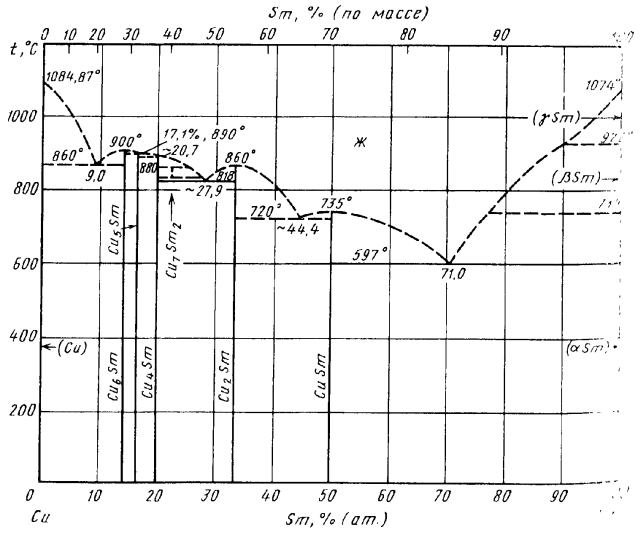


Рис. 166. Cu—Sm

работы [2] или 970 и 860 °C — по данным работы [3]. Температуры эвтектических реакций кристаллизации (Cu) + Cu_6Sm; Cu_5Sm (или Cu_4Sm) + Cu_2Sm и CuSm + (αSm) соответственно равны 890, 810 и 575 °C по данным работы [2] или 900, 820 и 570 °C — по данным работы [3]. В работе [2] установлена также эвтектика Cu_2Sm + + CuSm при температуре 720 °C.

В работе [4] помимо указанных соединений найдено еще два соединения Cu_3Sm и Cu_2Sm, первое из которых образуется по перитектической реакции, а второе кристаллизуется из расплава. В других работах существование таких соединений не подтверждается.

Авторы работы [5] обобщили имеющиеся различные экспериментальные данные и привели их в соответствие с данными по другим Cu-лантаноидным системам. Предлагаемая диаграмма состояния Cu—Sm приведена на рис. 166 по данным работы [5]. По сравнению с диаграммой, построенной в работе [1], в представленную диаграмму внесены следующие поправки.

В области концентраций 10—25 % (ат.) Sm ликвидус сдвинут к более низким температурам, и температуры плавления соединений Cu_6Sm (900 °C), Cu_5Sm (830 °C) и эвтектики (Cu) + Cu_6Sm (860 °C) имеют более низкие значения в соответствии с систематическим уменьшением температур плавления в ряду от La к Sm. Кроме того, предполагается существование эвтектики Cu_2Sm + CuSm при температуре 720 °C и содержании 44,4 % (ат.) Sm и конгруэнтное плавление соединения CuSm (735 °C), в соответствии с данными работы [2], но при более низкой температуре. Предполагается также по аналогии с другими Cu-лантаноидными системами существование соединения Cu_7Sm_2, образующегося по перитектической реакции и стабильного в узкой температурной области. В богатых Sm сплавах предполагаются превращения вследствие наличия трех модификаций Sm: (αSm) ⇄ (βSm) при температуре 734 °C при нагреве (и 727 °C при охлаждении), (βSm) ⇄ (γSm) при температуре 922 °C.

В твердом состоянии Sm и Cu практически не растворяются друг в друге [2]. Однако в работе [3] растворимость Sm в (Cu) оценивается как 0,47 % (ат.), а в работе [4] растворимость Sm в (Cu) при комнатной температуре принята равной 2 % (ат.).

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 127.

Авторами работы [12] подтверждена структура типа $CeCu_6$ и $CeCu_5$ для соединений Cu_6Sm и Cu_5Sm соответственно. Однако для соединения Cu_6Sm в работе [12] не исключается возможность отнесения его структуры к типу Th_2Ni_{17} (символ Пирсона *hP*38, пр. гр. $P6_3/mmm$). Согласно работе [4] соединение Cu_4Sm имеет гексагональную сингонию с параметрами решетки a = 0,519 нм, c = = 0,415 нм. По данным работы [4] соединение Cu_2Sm имеет гексаго-

нальную сингонию (пр. гр. $P6/mmm$) с параметрами решетки a = 0,438 нм; c = 0,382 нм. Однако согласно работе [5] данные работы [10] (см. табл. 127) предпочтительнее, так как сингония типа $CeCu_2$ существует почти во всех Cu-лантаноидных системах. Авторы работы [13] указывают, что соединение CuSm имеет ромбическую структуру типа FeB (символ Пирсона $oP8$, пр. гр. $Pnma$) с параметрами решетки a = 0,724 нм; b = 0,421 нм; c = 0,617 нм.

Таблица 127. **Кристаллическая структура соединений системы Cu—Sm**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Cu_6Sm	$CeCu_6$	$oP28$, $Pnma$	0,8080	0,5092	1,0210	[2]
			0,8120	0,5100	1,0130	[6]
			0,8060	0,5034	1,0049	[7]
Cu_5Sm	$CdCu_5$	$hP6$, $P6/mmm$	0,5074	—	0,4099	[8]
			0,5071	—	0,4151	[2]
			0,5074	—	0,4098	[9]
			0,507	—	0,412	[6]
Cu_4Sm	$CeCu_4$	$oP20$, $Pnnm$	0,442	0,801	0,901	[9]
Cu_2Sm	$CeCu_2$	$oI12$, $Imma$	0,4360 (5)	0,6925 (5)	0,7375 (5)	[10]
CuSm	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,354	—	—	[4]
			0,3528	—	—	[11]

Литература

1. **Kuhn K., Perry A.J.** // Met. Sci. 1975. V. 9. N 7. P. 339—341.
2. **Торчинова Р.С., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М.** // Редкоземельные металлы, сплавы и соединения: Сб. статей. М.: Наука, 1973. С. 166—168.
3. **Голубков Л.А., Шибанова Н.М., Саксонов Ю.Г.** и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1977. № 6. С. 180—184.
4. **Алиев О.М.** // Исследования в области неорганической и физической химии. Сб. статей. Баку: Элм, 1977. С. 200—205.
5. **Subramanian P.R., Laughlin D.E.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N. P. 382—389.
6. **Рустамов П.Г., Алиев О.М., Гуссейнов Г.Г., Алиджанов М.А.** // Тезисы докладов Всесоюзной конференции по кристаллохимии интерметаллических соединений. Львов: ЛГУ, 1984. С. 112.
7. **Buschow K.H.J., van der Goot A.S.** // J. Less-Common Met. 1970. V. 22. P. 309—313.
8. **Haszko S.E.** // Trans. AIME. 1960. V. 218. P. 763.

9. **Rus E., Coldea M., Pop J.** // Philos. Mag. 1981. V. 44B. N 3. P. 405—411.
10. **Storm A.R., Benson K.E.** // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 701—702.
11. **Chao C.C., Luo H.L., Duwez P.** // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 257—258.
12. **Лейтус Г.М., Боева О.А., Жаворонкова К.Н.** и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 4. С. 721—724.
13. **Walline R.E., Wallance W.E.** // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. N 2. P. 604—607.

Н.Р. Бочвар

Cu—Sn. МЕДЬ—ОЛОВО

Результаты исследования сплавов системы Cu—Sn суммированы в работах [X, 1] и приведены на рис. 167. Более поздние исследования касались определения границы растворимости твердого раствора на основе Cu [2], положения ликвидуса и солидуса в области (Cu) [3], исследования кристаллической структуры отдельных фаз [4—7].

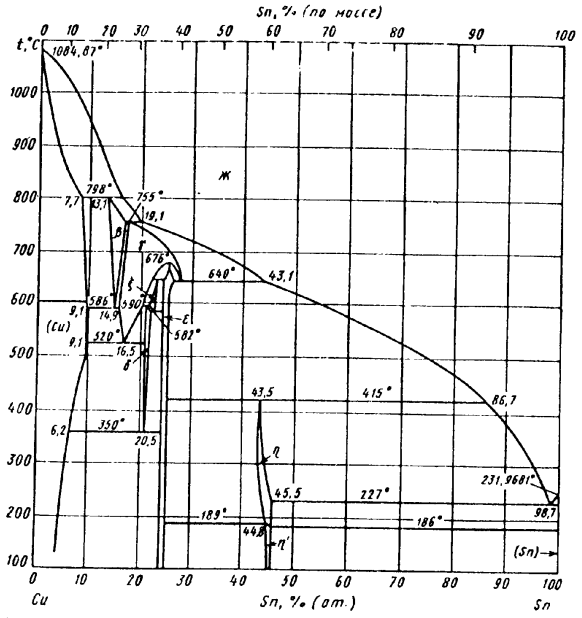


Рис. 167. Cu—Sn

В системе Cu—Sn существуют восемь фаз (Cu), β, γ, δ($Cu_{31}Sn_8$), ξ, ε(Cu_3Sn), η, (Sn). Три фазы β, γ и η образуются по перитектическим реакциям при температурах 798, 755 и 415 °C соответственно. Остальные три фазы ε, ξ и δ образуются в результате превращений в твердом состоянии. При этом фаза ε образуется при температуре 676 °C из фазы γ по реакции γ ⇌ ε, а фазы ξ и δ образуются по перитектоидным реакциям при температурах 640 и 590 °C соответственно.

Фаза (Cu) кристаллизуется из жидкости в интервале температур 1084,87—798 °C при содержании до 15 % (ат.) Sn по линии ликвидуса. По данным работы [3] ликвидус в интервале между температурой плавления Cu и температурой перитектического превращения при 798 °C несколько сдвинут в область более высоких температур.

Фаза (Sn) кристаллизуется из жидкости в узком интервале температур 232—227 °C и концентрационной области 1,3 % (ат.) Cu.

Фаза β существует при высоких температурах в интервале 798—586 °C в узкой концентрационной области (наибольшая протяженность ее составляет ~3 % (ат.) при температуре 755 °C). При температуре 586 °C фаза β претерпевает эвтектоидный распад на фазы (Cu) и γ.

Фаза γ имеет довольно значительную область гомогенности и существует в интервале температур 755—520 °C. При температуре 640 °C фаза γ претерпевает превращение по кататектической реакции на фазу ε и Ж. При температуре 520 °C фаза γ распадается по эвтектоидной реакции.

Фаза ε существует в интервале температур от 676 °C до комнатной и имеет небольшую область гомогенности, наибольшая ширина которой составляет 1,5 % (ат.) при температуре 640 °C.

Фаза ξ существует в узкой концентрационной области в интервале температур 640—582 °C и при температуре 582 °C претерпевает эвтектоидный распад на фазы ε и δ.

Фаза δ имеет также узкую область гомогенности в интервале температур 590—350 °C и при температуре 350 °C распадается по эвтектоидной реакции на фазы (Cu) и ε.

Фаза η существует в узкой области составов и в интервале температур 189—186 °C происходит ее упорядочение с образованием фазы η′ при 186 °C со стороны Sn и при 189 °C со стороны Cu.

Происходящие в системе нонвариантные равновесия указаны в табл. 128.

Кривая растворимости Sn в (Cu) имеет ретроградный характер. Данные по растворимости Sn в (Cu) приведены ниже согласно работе [2]:

Температура, °C	700	550	400	320	250
Растворимость Sn:					
% (ат.)	8,7	9,1	7,7	7,3	5,7
% (по массе)	15,10	15,80	13,50	12,80	10,10

Растворимость Cu в (Sn) очень мала и составляет при эвтектической температуре 227 °C 0,01 % (ат.) или 0,006 % (по массе) [8].

Таблица 128. Нонвариантные реакции в системе Cu—Sn

Реакция	Содержание Sn в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж + (Cu) ⇌ β	15,5;	7,7	13,1	798
Ж + β ⇌ γ	19,1;	~16,5;	~17	755
Ж + ε ⇌ η	86,7;	24,9;	43,5	415
Ж ⇌ η + (Sn)	98,7;	45,5;	>99,9	227
β ⇌ (Cu) + γ	14,9;	9,1;	15,4	586
γ ⇌ ε + Ж	27,9;	25,9;	43,1	640
γ ⇌ (Cu) + δ	16,5;	9,1;	20,4	520
γ + ε ⇌ ξ	21,8;	24,5;	22,5	640
ξ ⇌ ε + δ	21,7;	20,8;	24,5	582
δ ⇌ (Cu) + ε	20,5;	6,2;	24,5	350

Кристаллическая структура фаз приведена в табл. 129.

Параметр решетки (Cu) определен в работе [2] для сплава с 6,6 % (ат.) Sn. Он увеличивается от 0,3672 нм при температуре 150—250 °C до 0,3707 нм при 550—700 °C.

Обзор по метастабильным фазам проведен в работе [1].

Таблица 129. Кристаллическая структура фаз системы Cu—Sn

Фаза	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
β	W	*cI*2, $Im\bar{3}m$	0,2981—0,2991	—	—	В интервале концентраций 15,2—17,2 % (ат.) Sn [9]

Фаза	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	b	c	
γ	BiF_3	cF16, $Fm\bar{3}m$	0,6116 (6)	—	—	При температуре 700 °С и содержании 25 % (ат.) Sn [X, 10]
			0,60605—0,61176	—	—	При температуре 710 °С в интервале концентраций 16,6—25,0 % (ат.) Sn [1]
δ*1	$Cu_{41}Sn_{11}$	cF416, $F\bar{4}3m$	1,7980	—	—	[1]
ξ*2	$Cu_{10}Sn_3$	hP26, $P6_3/m$	0,7330	—	0,78640	[6]
ε	Cu_3Sn	oC8, Cmcm	0,5529	4,7750	0,4323	[7]
η*3	NiAs	hP4, $P6_3/mmc$	0,4192 (2)	—	0,5037 (2)	[5]
η'*4	—	—	—	—	—	[1]

*1 Электронное соединение с электронной концентрацией 21/13. Согласно данным работы [4] структура фазы δ кубическая и относится к структурному типу γ-латуни (Cu_5Zn_8) (символ Пирсона cI52, пр. гр. $I\bar{4}3m$) с параметром решетки a = 1,79505 (3) нм.

*2 Фаза ξ является сверхструктурой, основанной на ξAgZn [6].

*3 Для фазы η в работе [5] определена также гексагональная структура типа NiAl с параметрами решетки a = 2,0870 (2) нм, c = 2,5081 (2) нм.

*4 Гексагональная сингония. Фаза η' является сверхструктурой, основанной на структуре типа NiAs.

Литература

1. Saunders N., Miodownik A.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 3. P. 273—287.
2. Токсентова Р.К., Биимбетов Н., Черноусова К.Т., Пресняков А.А. // Свойства цветных металлов и сплавов: Труды ин-та ядерной физики АН КазССР. Алма-Ата: АН КазССР, 1970. Т. 2. С. 103—106.
3. Bastow B.D., Kirkwood D.H. // J. Inst. Met. 1971. V. 99. N 9. P. 277—283.
4. Knödler H. // Metall. 1964. Bd. 18. S. 1172—1177.
5. Gangulee A., Das G.C., Bever M.B. // Metall. Trans. 1973. V. 4. P. 2063—2066.
6. Brandon J.K., Pearson W.B., Tozer D.J.N. // Acta Crystallogr. B. 1975. V. 31. P. 774—779.
7. Watanabe Y., Fujinaga Y., Iwasaki H. // Acta Crystallogr. B. 1983. V. 39. P. 306—311.
8. Homer C.H., Plummer H. // J. Inst. Met. 1939. V. 64. P. 169—200.
9. Исаичев И. // Журнал теоретической физики. 1939. Т. 9. С. 1286—1292.
10. Knöder H. // Acta Crystallogr. 1957. V. 10. P. 86—87.

Н.Р. Бочвар

Cu—Sr. МЕДЬ—СТРОНЦИЙ

Диаграмма состояния Cu—Sr приведена на рис. 168 из работы [1], авторы которой использовали в основном данные работы [2]. Система Cu—Sr исследовалась методами термического и рентгеновского анализов при использовании Sr чистотой 99,8 % (по массе) и Cu чистотой 99,999 % (по массе) [1]. Сплавы плавили в атмосфере Ar, используя железные тигли для составов, содержащих свыше 52 % (ат.) Sr и молибденовые тигли для составов, богатых Cu.

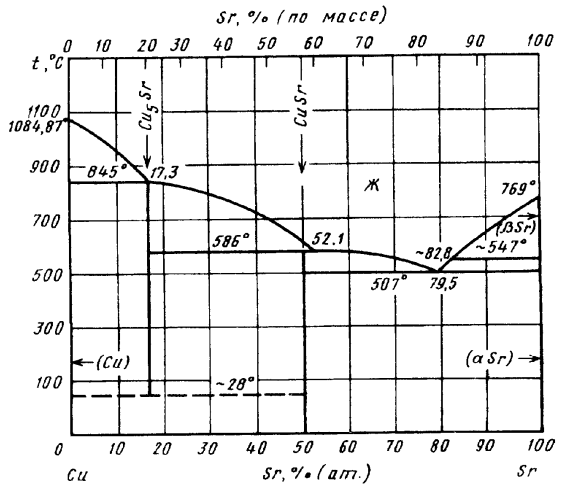


Рис. 168. Cu—Sr

В системе Cu—Sr существует два соединения Cu_5Sr и CuSr, которые образуются по перитектическим реакциям при температурах 845 и 586 °С соответственно.

Нонвариантные превращения, проходящие в системе Cu—Sr, указаны в табл. 130.

В работе [1] указывается также на возможность протекания перитектического Ж + (βSr) ⇄ (αSr), либо кататектического (βSr) ⇄ ⇄ Ж + (αSr) равновесия с участием βSr и αSr при температуре ~555 °С.

Таблица 130. Нонвариантные реакции в системе Cu—Sr

Реакция	Содержание Sr в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж + (Cu) ⇌ Cu_5Sr	17,3;	~0;	16,7	845
Ж + Cu_5Sr ⇌ CuSr	52,1;	16,7;	50	586
Ж ⇌ CuSr + αSr	79,5;	50;	~100	507
Cu_5Sr ⇌ (Cu) + CuSr	16,7;	~0;	50	~28

Взаимная растворимость Cu и Sr в твердом состоянии отсутствует. Кристаллическая структура соединений указана в табл. 131.

В работе [1] приведены рассчитанные кривые ликвидуса, которые оказались в хорошем соответствии с экспериментальными кривыми, полученными в работе [2].

Таблица 131. Кристаллическая структура соединений системы Cu—Sr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
Cu_5Sr	$CaCu_5$	*hP6*, *P6/mmc*	0,5261 (2)	0,4058 (2)	[1, 2]
CuSr	BaCu	*hP8* (?), *P6₃/mmc*	0,4341	1,538	[1, 3]
			0,4346	1,3566	[2]

Литература

1. Chakrabarty D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 4. P. 391—396.
2. Bruzzone G. // J. Less-Common Met. 1971. V. 25. N 4. P. 361—366.
3. Fornasini M.L., Merlo F. // Acta Crystallogr. B. 1980. V. 36. P. 1288—1291.

Е.В. Лысова

Cu—Ta. МЕДЬ—ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Cu—Ta не построена. В работе [1] пытались получить сплавы Cu с Ta путем плавки в дуговой печи или спеканием смеси порошков Cu и Ta при температуре 1000 °C в течение 3 сут.

Рентгенограммы полученных материалов содержали линии, соответствующие объемно центрированной решетке Ta и гранецентрированной решетке Cu. Новых соединений в системе не обнаружено [1].

В работе {2} сообщается об очень ограниченной взаимной растворимости элементов. В работе {3} указывается, что в жидкой Cu при температуре 1200 °C растворяется около 0,009 % (ат.) Ta.

Литература

1. Elliott R.P. // Armour Research Foundation. Chicago. Techn. Report 1. OSR. Techn. Note OSR-TN-247. 1954. № 8. P. 23.
2. Kieffer R., Nowotny H. // Metall. 1963. Bd. 17. S. 669—677.
3. Smith C.J. // Trans. AIME. 1959. V. 215. P. 905—909.

Е.В. Лысова

Cu—Tb. МЕДЬ—ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Cu—Tb экспериментально не построена. Имеются сведения об образовании четырех соединений: Cu_7Tb, Cu_5Tb, Cu_2Tb и CuTb [Э, Ш, 2].

Авторы работы [1] установили температуры плавления известных соединений путем интерполяции соответствующих данных для других Cu-лантаноидных систем, для которых имелись экспериментальные

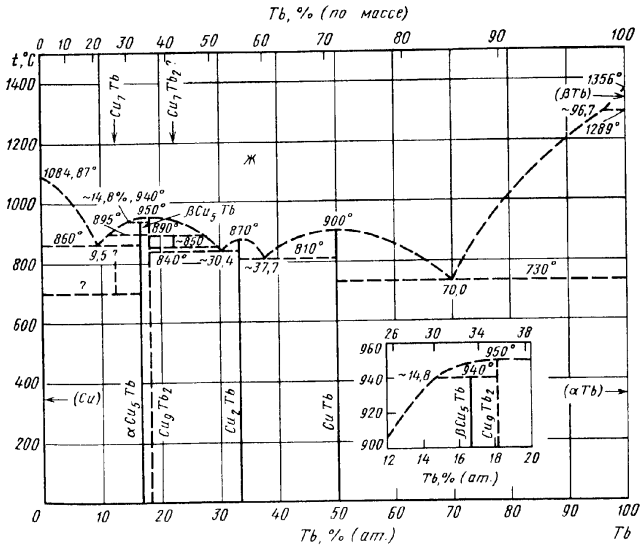


Рис. 169. Cu—Tb

фазовые диаграммы. Сочетая полученные данные с термодинамическими параметрами, авторы работы [1] предложили схематическую диаграмму, приведенную на рис. 169.

Помимо указанных соединений предполагается существование соединений Cu_9Tb_2 и Cu_7Tb_2 по аналогии с системами Cu—Gd, Cu—Dy и Cu—Er. Три соединения Cu_9Tb_2, Cu_2Tb и CuTb плавятся конгруэнтно при температурах 950, 870 и 900 °C соответственно. Соединение Cu_5Tb образуется по перитектической реакции: Ж + Cu_9Tb_2 ⇄ βCu_5Tb при температуре 940 °C и концентрации Tb в жидкой фазе ~14,8 % (ат.). Соединение Cu_5Tb имеет полиморфное превращение αCu_5Tb ⇄ βCu_5Tb при температуре 895 °C. Соединение Cu_7Tb предположительно может образоваться в интервале температур 800— 700 °C; оно разлагается на (Cu) и αCu_5Tb. Соединение Cu_7Tb_2 предположительно существует в высокотемпературной области в узком интервале температур ~890—~850 °C и разлагается на Ж и Cu_9Tb_2.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 132.

Таблица 132. **Кристаллическая структура соединений системы Cu—Tb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
βCu_5Tb	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmc*	0,503	—	0,409	[2]
αCu_5Tb	$AuBe_5$	*cF*24, $F\bar{4}3m$	0,7041	—	—	[3]
Cu_7Tb_2*	—	—	0,4942	—	0,4164	[2]
Cu_2Tb	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,4310	0,6825	0,7320	[4]
CuTb	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,348	—	—	[5]

*Гексагональная сингония.

Литература

1. Subramanian P.R., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 3. P. 390—394.
2. Buschow K.H.J., van der Goot A.S. // Acta Crystallogr. B. 1971. V. 27. N 6. P. 1085—1088.
3. Buschow K.H.J., van der Goot A.S., Birkhan J. // J. Less-Common. Met. 1969. V. 19. P. 433—436.
4. Storm A.R., Benson K.E. // Acta Crystallogr. V. 16. P. 701—702.
5. Chao C.C., Luo H.J., Duwez P. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 257—258.

Н.Р. Бочвар

Cu—Tc. МЕДЬ—ТЕХНЕЦИЙ

Диаграмма состояния Cu—Tc не построена. Исследование сплавов системы Cu—Tc, полученных различными способами и прошедших соответствующую термическую обработку, методами металлографии, атомно-эмиссионной спектрометрии и радиометрического анализа, показало, что Tc, подобно Re, не взаимодействует с Cu ни в твердом, ни в жидком состояниях [1].

Литература

1. Буков К.Г., Титова Т.К., Федотов Л.П. // Изв. АН СССР. Металлы. 1990. № 5. С. 203—205.

Е.В. Лысова

Cu—Te. МЕДЬ—ТЕЛЛУР

Сведения об исследовании диаграммы состояния Cu—Te в полном или узком интервале концентраций и температур собраны в справочниках [X, Э, Ш]. Диаграмма состояния во всем интервале концентраций приведена в справочнике [X] и показана на рис. 170.

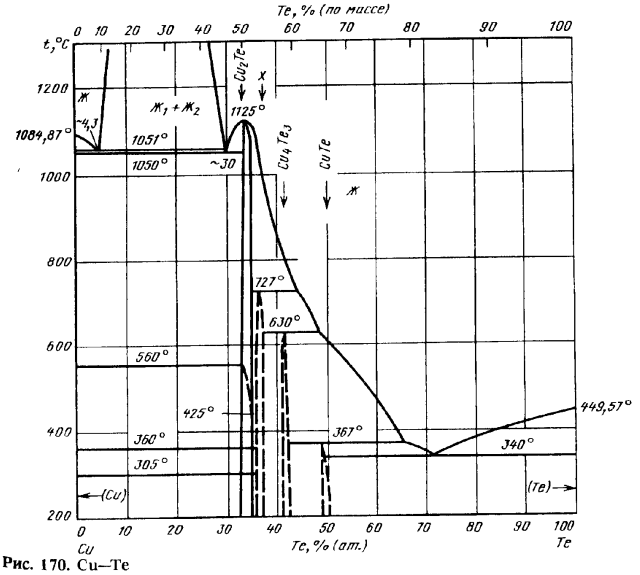


Рис. 170. Cu—Te

Она характеризуется наличием соединений Cu_2Te, Cu_4Te_3 и CuTe.

Соединение Cu_2Te плавится конгруэнтно при температуре 1125 °C [X]. Соединения Cu_4Te_3 и CuTe образуются по перитектическим реакциям Ж + Cu_2Te ⇄ Cu_4Te_3 при температуре 630 °C и Ж + + Cu_4Te_3 ⇄ CuTe при температуре 365—367 °C, т.е. при той температуре, которая ранее считалась температурой полиморфного превращения Cu_4Te_3.

Наряду с указанными фазами, образование которых считается достаточно надежно установленным, предполагается образование еще одной фазы *X* [X]. Фаза *X* предположительно образуется по перитектической реакции при температуре 727 °C. Состав этой фазы лежит вблизи концентрации 36—37,5 % (ат.) Te. В работе [2] для этого соединения указана формула Cu_5Te_3.

Фаза Cu_2Te имеет область гомогенности, которая при температуре 400 °C расположена при содержании 33,3—34,2 % (ат.) Te [3].

Авторами работы [1] установлено, что соединение $Cu_{2-x}Te$ претерпевает четыре фазовых превращения: при температурах 172, 328 (или 305 °C при $x = 0,10$), 360 °C и в интервале температур от 560 ($x = 0,02$) до 425 °C ($x = 0,16$). При температурах ~275 °C и 260 °C превращение наблюдается только в интервале составов $0 < x < 0,08$ и $0,12 < x < 0,20$ соответственно. Результаты этой работы в общем подтверждают диаграмму, представленную в справочнике [X].

Авторами работы [4] изучена часть диаграммы состояния в области сплавов, близких к составу соединения Cu_2Te. Они пришли к выводу, что ее строение в этой части значительно сложнее, чем указано на диаграмме, приведенной в справочнике [X].

Соединение Cu_4Te_3 также имеет область гомогенности ~1 % (ат.), а именно от 41,65 % (ат.) Te (состав Cu_7Te_5) до ~42,78 % (ат.) Te (состав Cu_4Te_3). Соединение $Cu_{4-x}Te_3$ согласно данным работы [5] испытывает превращение при температуре, близкой к 367 °C.

Диаграмма состояния Cu—Te характеризуется также тем, что в жидком состоянии имеется область несмешиваемости при концентрации от ~4,3 до ~30 % (ат.) Te и монотектической температуре 1051 °C. При температуре лишь на один градус ниже монотектической имеет место эвтектическое превращение Ж ⇄ (Cu) + Cu_2Te при концентрации Te в эвтектической точке 30,1 % (ат.) [X].

В работе [6] приведена уточненная (с привлечением термодинамических расчетов) часть диаграммы состояния Cu—Te в области концентраций 0—40 % (ат.) Te и в интервале температур 1000—1400 °C. Согласно этой работе протяженность области несмешиваемости в жидком состоянии при монотектической температуре: от ~2,5 до ~28 % (ат.) Te и содержание Te в эвтектике соответствует

28 % (ат.) Te. При температуре 340 °C и концентрации 71 % (ат.) Te наблюдается еще одно эвтектическое равновесие Ж ⇄ ⇄ CuTe + (Te).

На основании измерений электропроводности определены следующие значения растворимости Te в (Cu): при температуре 800 °C — ~0,0037 % (ат.), 700 °C—0,0007 % (ат.) и ~600 °C—0,00015 % (ат.) [6, X].

Сведения о кристаллических структурах соединений, обнаруженных и расшифрованных различными исследователями, противоречивы.

В табл. 133 приведены сведения о кристаллической структуре соединений, указанных на приведенной диаграмме состояния.

Таблица 133. **Кристаллическая структура соединений системы Cu—Te**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
Cu_2Te (BT)*1	—	—	0,611	—	—	При температуре выше 560 °C [5]
Cu_2Te (CT)	—	*hP*6, *P*6/*mmn*	0,4246	—	0,7289	Предположительно для промежуточного интервала температур 360—305 °C [7, V-C]
Cu_2Te (HT)*2	—	—	1,245—1,254	—	2,156—2,171	При комнатной температуре и содержании 33,3 % (ат.) Te [2]
Cu_4Te_3*3 или Cu_7Te_5 (риккардит)	—	—	0,3978	—	0,6122	[2]
CuTe	CuTe	*oP*4, *Pmmn*	0,3156	0,4078	0,6834	[2]
			0,310	0,402	7,686	[6, V-C]

*1 Кубическая сингония.
*2 Гексагональная сингония. Предполагается наличие сверхструктуры с утроенными осями *a* и *c* [2].
*3 Тетрагональная сингония.

Сведения об остальных соединениях, полученных при различных условиях в системе Cu—Te, собраны в табл. 134 по данным работы [V-C]. Приведенные в табл. 134 формулы соединений в ряде случаев отличаются от представленных на диаграмме. Соединение $CuTe_2$ согласно представленной диаграмме не образуется. Соединение с формулой Cu_3Te_2, по-видимому, соответствует соединению Cu_4Te_3 на диаграмме, а соединение с формулой $Cu_{13}Te_7$ — соединению Cu_2Te на диаграмме, Cu_7Te_4 — фазе X на диаграмме.

Таблица 134. Кристаллическая структура соединений системы Cu—Te [V-C]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
$CuTe_2$	FeS_2	—, $Pa\bar{3}$	0,06600	—	—
Cu_3Te_2 (BT)	Cu_3Te_2	$cF28$, $F\bar{4}3m$	0,6032	—	—
Cu_3Te_2 (HT)	Cu_3Te_2	$oP6$, $Pmmn$	0,3991	0,3965	1,2216
Cu_3Te_2*1	—	—	2,023	—	4,191
Cu_3Te_2*2	—	—	0,40032	—	1,2220
$Cu_{13}Te_7$*2	—	—	1,0186	1,0308	0,4234
$Cu_{13}Te_7$*2	—	—	0,7319	2,2236	3,6458
$Cu_{13}Te_7$*1	—	—	0,8378	—	1,0877
$Cu_{13}Te_7$*3	—	—	0,873	1,460	0,7199
Cu_7Te_5	Cu_7Te_5	$hP72$, $P3m1$	0,837	—	2,16
Cu_7Te_4	Cu_7Te_4	$hP22$, $P3m1$	0,828	—	0,722
$Cu_{1-x}Te_x$ (x = 0,33)	Cu_2Te	$hP6$, $P6/mmm$	0,4180	—	0,7236

*1 Гексагональная сингония.
*2 Ромбическая сингония.
*3 Моноклинная сингония β = 90,33°.

Литература

1. Guastavino F., Luquest H., Bougnot J. // Mater. Res. Bull. 1973. V. 8. N 8. P. 935—942.
2. Patzak J. // Z. Metallkunde. 1956. Bd. 47. N 6. S. 418—420.
3. Lovenz G., Wagner C. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 1607—1608.
4. Mijatami S., Mori S., Yanagihara M. // J. Phys. Soc. Japan. 1979. V. 47. N 4. P. 1152—1158.
5. Anderko K., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1954. Bd. 45. S. 371—378.

6. Бурылев Б.П., Федорова Н.Н., Цемехман Л.Ш. // Журнал неорганической химии. 1974. Т. 10. № 8. С. 2283—2285.
7. Smart J.S., Smith A.A. // Trans. AIME. 1943. V. 152. P. 103—117.
8. Nowotny P. // Z. Metallkunde. 1946. Bd. 37. S. 40—42.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Cu—Th. МЕДЬ—ТОРИЙ

По диаграмме состояния Cu—Th получены различающиеся между собой экспериментальные данные [X, Э, 1]. Представленная на рис. 171 диаграмма состояния построена по данным работы [2], в которой наиболее тщательно проведены исследования в интервале концентраций 0—70 % (ат.) Th и, по данным обзора [1], в интервале концентраций 70—100 % (ат.) Th. Авторы работы [2] использовали Cu чистотой 99,999 % (по массе) и Th чистотой 99,97 % (по массе). Сплавы выплавляли в дуговой печи в атмосфере Ar на медном водоохлаждаемом поддоне. Исследование проводили методами дифференциального термического, металлографического и рентгеновского анализов. Авторы работы [1] использовали литературные данные по фазовым равновесиям и термодинамические свойства компонентов и промежуточных фаз и рассчитали кривую ликвидуса. В этой работе обобщены результаты всех предыдущих исследований по системе Cu—Th. Система характеризуется наличием четырех соединений

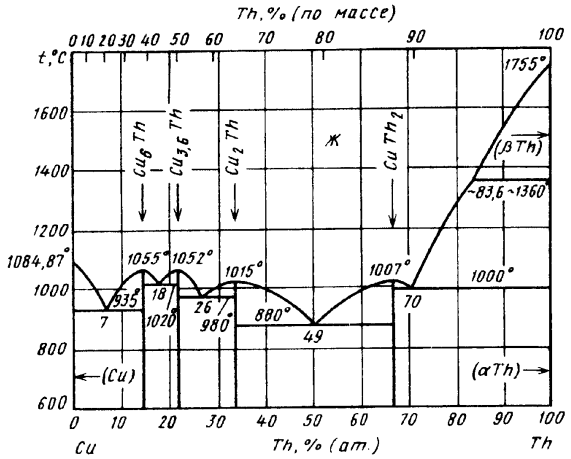


Рис. 171. Cu—Th

Cu_6Th, $Cu_{3,6}Th$, Cu_2Th и $CuTh_2$, которые плавятся конгруэнтно при температурах 1055, 1015 и 1007 °С соответственно. В системе отмечается пять эвтектических равновесий, указанных в табл. 135.

Таблица 135. Эвтектические реакции в системе

Реакция	Содержание Th в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж ⇄ (Cu) + Cu_6Th	7±1	~100	14,29	935
Ж ⇄ Cu_6Th + $Cu_{3,6}Th$	18±0,5	14,29	21,74	1020
Ж ⇄ $Cu_{3,6}Th$ + Cu_2Th	26±0,5	21,74	33,3	980
Ж ⇄ Cu_2Th + $CuTh_2$	49±0,5	33,3	66,7	880
Ж ⇄ $CuTh_2$ + (αTh)	70±0,5	66,7	~100	1000

При температуре ~1360 °С имеет место кататектическое (βTh) ⇄ Ж + (αTh) (или перитектическое Ж + (βTh) ⇄ (αTh) равновесие с участием фаз (αTh) и (βTh).

Растворимость Th в (Cu) незначительная и составляет при температуре 946 °С менее 0,1 % (ат.) [3].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 136

Таблица 136. Кристаллическая структура соединений системы Cu—Th

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Cu_6Th	$CeCu_6$	oP28, Pnma	0,81103	0,50817	1,01046	[2]
$Cu_{3,6}Th$	$GaAg_{3,6}$	—, P6/m	1,1812	—	0,8844	[4]
Cu_2Th	AlB_2	hP3, P6/mmm	0,4383	—	0,3496	[2]
$CuTh_2$	$CuAl_2$	tI12, I4/mcm	0,730	—	0,580	[2]

Литература

1. Chakrabarty D.J., Laughlin D.E., Peterson D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 1. P. 36—43.
2. Schitz R.J., Stevens E.R., Carlson O.N. // J. Less-Common Met. 1971. V. 25. N 2. P. 175—185.
3. Raub E., Engel M. // Z. Elektrochem. 1943. Bd. 49. S. 487—493.
4. Bailey D.M. // J. Less-Common Met. 1973. V. 30. P. 164—166.

Е.В. Лысо

Cu—Ti. МЕДЬ—ТИТАН

Диаграмма состояния Cu—Ti исследовалась многократно, однако до настоящего времени нет единого мнения относительно состава и характера образования промежуточных фаз. Подробно о существующих противоречиях изложено в обзоре [Ш].

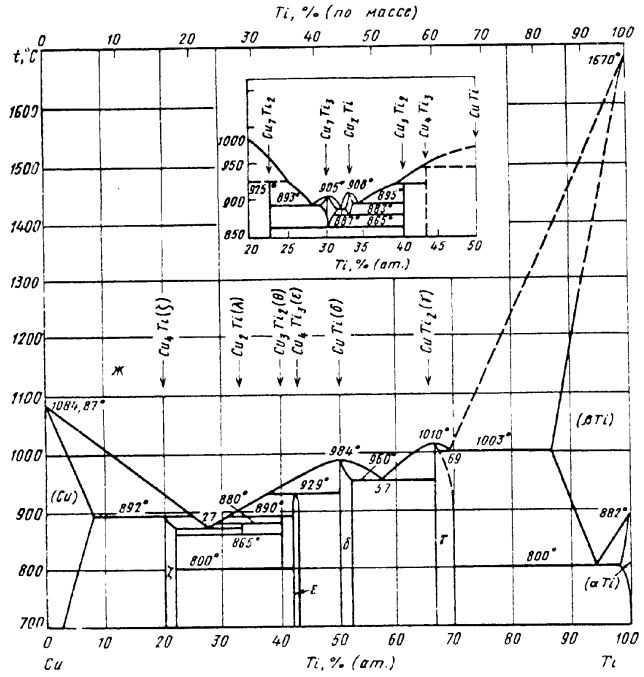


Рис. 172. Cu—Ti

На рис. 172 приведена диаграмма Cu—Ti, построенная согласно работам [1, 2] (на вставке рисунка — по данным работы [3]) по результатам термического, металлографического, рентгеновского анализов и измерения микротвердости. Система характеризуется образованием шести соединений, два из которых плавятся конгруэнтно: $CuTi_2$ (γ) при температуре 1010±5 °С и CuTi (δ) при

984±5 °С. Четыре других соединения — Cu_4Ti (ζ), Cu_2Ti (λ), Cu_3Ti (θ) и Cu_4Ti_3 (ε) — образуются по перитектическим реакциям.

Соединения λ и θ существуют в узком температурном интервале 880—865 °С — фаза λ и 890—800 °С — фаза θ и распадаются по эвтектоидным реакциям. Соединения ζ, ε, δ и γ имеют незначительные области гомогенности в интервале концентраций Ti 20—22; 42—44; 50—52 и 67,7—70 % (ат.) соответственно.

Проходящие в системе нонвариантные превращения с участием названных выше соединений приведены в табл. 137.

Таблица 137. **Нонвариантные реакции в системе Cu—Ti [1, 2]**

Реакция	Содержание Ti в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж + (Cu) ⇌ Cu_4Ti (ζ)	—;	8;	20;	892±3
Ж + Cu_3Ti_2 (θ) ⇌ Cu_2Ti (λ)	—;	40;	33,3	880
Ж + Cu_4Ti_3 (ε) ⇌ Cu_3Ti_2 (θ)	—;	~42;	40	890±4
Ж + CuTi (ζ) ⇌ Cu_4Ti_3 (ε)	—;	50;	42,85	929±4
Ж ⇌ Cu_4Ti (ζ) + Cu_2Ti (λ)	27;	~22;	33,3	875
Ж ⇌ CuTi (δ) + $CuTi_2$ (γ)	57;	~52;	66,7	960
Ж ⇌ $CuTi_2$ (γ) + βTi	69;	~67,7;	~87	1003
Cu_2Ti (λ) ⇌ Cu_4Ti (ζ) + + Cu_3Ti_2 (θ)	33,3;	~22;	40	865
Cu_3Ti_2 (θ) ⇌ Cu_4Ti (ζ) + + Cu_4Ti_3 (ε)	40;	~22;	~42	800
(βTi)* ⇌ $CuTi_2$ (γ) + (αTi)	~94,25;	~70;	98,87	800

*Согласно работам [4, 5] температура эвтектоидного превращения (βTi) равна 776 и 798 °С, а содержание Ti в эвтектоидной точке 93 и 94,5 % (ат.) соответственно.

В отличие от данных работ [1, 2], авторы работы [3] обнаружили существование еще одного соединения Cu_7Ti_3, которое плавится конгруэнтно при температуре 905 °С, а при температуре 865 °С распадается по эвтектоидной реакции на Cu_7Ti_2 и Cu_3Ti_2 (см. вставку на рис. 173). По данным работы [3] соединение Cu_2Ti также плавится конгруэнтно при температуре 908 °С, в то время как в работах [5, 6] указывается на перитектический характер его образования.

В литературе имеются расхождения в отношении состава и температуры образования соединения, богатого Cu. В работах [3, 6, 7—9] указывается на существование соединения Cu_7Ti_2, состав которого

лежит между 21,9 и 22,4 % (ат.) Ti при температуре 800 °С [9]. В работах [1, 2, 10, 11] говорится о соединении Cu_4Ti, причем в исследовании [1] предполагается, что стехиометрический состав данного соединения соответствует данной формуле при температуре 600 °С и формуле $Cu_{15}Ti_4$ при более высоких температурах, область гомогенности его при температуре 800 °С простирается от 20,7 до 21,5 % (ат.) Ti. Температура перитектической реакции образования Cu_4Ti соответствует 870 °С [11]. По данным работ [12—15], ближайшее к Cu соединение имеет формулу Cu_3Ti.

Растворимость Ti в (Cu) по различным данным приведена в табл. 138.

Таблица 138. **Растворимость Ti в (Cu)**

Температура, °С	Растворимость Ti, % (ат.)					
	[13]	[16]	[17]	[6]	[18]	[11]
1000	—	3,0	—	—	—	—
950	4,5	7,0	—	—	—	—
900	6,7	—	—	—	—	—
870	9,6	—	—	7,3	7,3	—
850	7,9	6,8	6,5	5,2	—	7,3
800	5,6	4,7	5,5	3,9	3,9	4,3
700	3,3	2,4	3,2	2,0	2,0	2,5
600	2,5	1,1	1,25	1,1	1,0	0,8±0,1
500	2,0	—	0,53	0,6	0,7	—
400	1,6	—	~0,20	0,26	0,27	0,3±0,1
300	1,5	—	~0,13	0,2	—	—

Растворимость Cu в (Ti) определена в работах [4, 5, 19, 20]. Растворимость Cu в (Ti) по данным работ [19, 20] приведена ниже:

Температура, °С	800	775	600	475	400
Растворимость Cu, % (ат.)	1,13	1,3	0,95	0,03	0,83
Источник	[19]	[20]	[19]	[20]	[19]

Кристаллическая структура соединений указана в табл. 139.

Таблица 139. **Кристаллическая структура соединений системы Cu—Ti**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Cu_4Ti (BT)	$ZrAu_4$	—, *Pnma*	0,453	0,435	1,27	[11]
Cu_4Ti (HT)	$MoNi_4$	—, *I4/m*	0,60	—	0,365	[11]
Cu_2Ti	VAu_2	*oC*12, *Amm*2	0,4397	0,7988	0,4456	[2]
Cu_3Ti*	—	—	0,432	0,797	0,449	[21]
			0,3133	—	1,405	[2]
			0,313	—	1,395	[21]
Cu_4Ti_3	Cu_4Ti_3	*tI*14, *I4/mmm*	0,3130	—	1,994	[2, 21]
CuTi	CuTi	*tP*4, *P4nmm*	0,3125	—	0,5915	[2]
$CuTi_2$	$MoSi_2$	—	0,2941	—	1,079	[2]

*Тетрагональная сингония.

Литература

1. Еременко В.Н., Буянов Ю.И., Прима С.Б. // Порошковая металлургия, 196[illegible] № 6. С. 77—87.
2. Еременко В.Н., Буянов Ю.И., Панченко Н.М. // Порошковая металлургия 1970. № 5. С. 73—78.
3. Zwicker U., Kalsch E., Nishimura T. u.a. // Metall. 1966. Bd. 20. N 12 S. 1252—1255.
4. MacQuillan A.D. // J. Inst. Met. 1951. V. 79. P. 73.
5. Joukainen A., Grant N.J., Floe C.F. // Trans. AIME. 1952. V. 194. P. 766.
6. Zwicker U. // Z. Metallkunde. 1962. Bd. 53. N 11. S. 709—714.
7. Nevit M.V. // U.S. Atomic Energy Comm. ANL 6330. 1960. P. 164.
8. Ence E., Margolin H. // Trans. AIME. 1961. V. 221. P. 320.
9. Van Loo P.J.J., Bastin G.F., Leenen A.J. // J. Less-Common Met. 1978. V. 57 P. 111.
10. Raub E., Walter P., Engel M. // Z. Metallkunde. 1952. Bd. 43. S. 112—118
11. Brun J.Y., Hamar-Thibault S.J., Allibert C.H. // Z. Metallkunde. 1983. Bd. 74 N 8. S. 525—529.
12. Karlsson N. // J. Inst. Met. 1951. V. 79. P. 391—405.
13. Вигдорович В.Н., Крестовников А.Н., Мальцев М.В. // Изв. АН СССР. Отд. технических наук. 1958. № 2. С. 145—148.
14. Giessen B.C., Szymanski D.S. // J. Appl. Cryst. 1971. V. 4. P. 257.
15. Tahir A., Asia T., Ideed K.M. // Fizika (SFRY). 1987. V. 19. N 2. P. 185—190
16. Saarivirta M.J., Cannon H.S. // Metal. Progr. 1959. V. 76. N 2. P. 81—84.
17. Калинин К.П., Спиридонова М.З. // Труды ин-та Гипроцветметобработка М ГипроЦМО, 1960. № 18. С. 46—57.
18. Nagata K., Nishikava S. // Report Inst. Ind. Soc. Un. Tokyo. 1981. V. 29. N 4 P. 189.

19. Борискина Н.Г., Мясникова К.П. // Титан и его сплавы: Сб. Статей. М.: Наука, 1962. № 7. С. 61—67.
20. Vigier G., Pelletier J.M., Merlin J. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 2. P. 175—183.
21. Schubert K. // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 3. S. 197—199.

Н.Р. Бочвар

Cu—Tl. МЕДЬ—ТАЛЛИЙ

На рис. 173 приведена диаграмма состояния Cu—Tl, построенная авторами работы [1] по данным работ [2, 3] в температурном интервале 1300—800 °C и по данным работ [4, 5] при температурах ниже 800 °C на основании результатов дифференциального термического, микроскопического и калориметрического анализов при использовании Cu чистотой 99,995 % (по массе) и Tl чистотой 99,999 % (по массе) [3]. Система характеризуется наличием области несмешиваемости в жидком состоянии, которая охватывает интервал концентраций 14,5—83 % (ат.) Tl при монотектической температуре [2, 3]. Критическая точка кривой расслаивания расположена при температу-

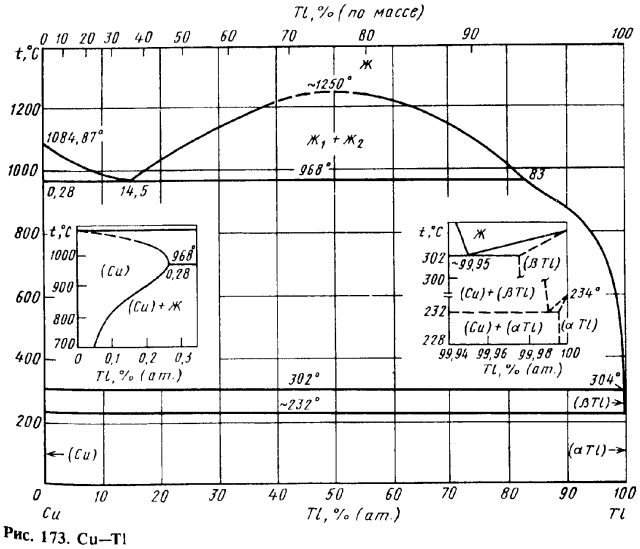


Рис. 173. Cu—Tl

ре ~1250 °С и содержании ~50 % (ат.) Tl [3]. Монотектическая реакция протекает при температуре 968 °С: Ж [14,5 % (ат.) Tl] = = $Ж_2$ [83 % (ат.) Tl] + (Cu) [3]. Температура эвтектической реакции Ж = (Cu) + (Tl) определена в работе [4] как 300—303 °С и в работе [2] — 293 °С. Согласно термодинамическим расчетам, проведенным в работе [1], температура эвтектики принята равной 302 °С. Состав жидкости в эвтектической точке установлен при концентрации 99,95 % (ат.) Tl путем экстраполяции кривой ликвидуса к эвтектической горизонтали [5].

Растворимость Tl в (Cu), определенная в работе [3] по данным металлографического и рентгеновского (в скобках) анализов, приведена ниже:

Температура, °С	1050	1000	950
Растворимость Tl, % (ат.)	0,16 (0,13)	0,27 (0,28)	0,27 (0,23)

Температура, °С	900	800	700	600
Растворимость Tl, % (ат.)	0,24 (0,17)	0,09 (0,10)	0,05	<0,03 (0,[illegible])

Литература

1. Chakrabarty D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 2. P. 156—160.
2. Seith W., Jones H., Wagner J. // Z. Metallkunde. 1955. Bd. 46. N 1. S. 773—779.
3. Predel B., Sandig H. // Mater. Sci. Eng. 1969. V. 4. N 1. P. 49—57.
4. Doerinckel F. // Z. Anorg. All. Chem. 1906. Bd. 48. S. 185—188.
5. Kleppa O.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 6047—6051.

Е.В. Лы[illegible]

Cu—Tm. МЕДЬ—ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Cu—Tm экспериментально не построена. Растворимость Tm в (Cu) исследована в работе [1] методами металлографического анализа и измерения электросопротивления и твердости. В качестве исходных материалов при этом использованы Cu чистотой 99,99 % (по массе) и Tm чистотой 99,98 % (по массе). Растворимость Tm в (Cu) составляет 0,05—0,07 % (ат.) при эвтектической температуре.

Кроме того, имеются сведения о существовании трех соединений: Cu_5Tm [2], Cu_2Tm [3] и CuTm [4]. Авторы работы [5] представили схематичную диаграмму состояния Cu—Tm (рис. 174). Температуры плавления 1000 °С для Cu_5Tm, 960 °С для Cu_2Tm и 1100 °С для CuTm были установлены экстраполяцией соответствующих данных для других Cu-лантаноидных систем, для которых фазовые диаграм-

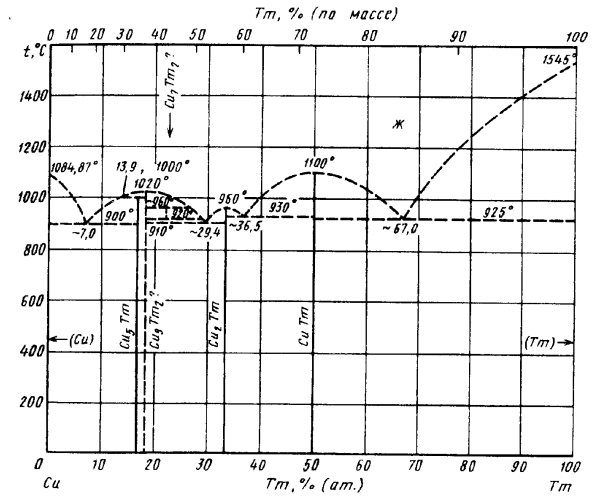


Рис. 174. Cu—Tm

мы были уже известны. Границы фазовых областей построены с учетом экстраполированных температур нонвариантных равновесий и термодинамических параметров. Кроме экспериментально установленных соединений предполагается образование соединений Cu_9Tm_2 и Cu_7Tm_2 с температурами плавления ~1020 и ~960 °С соответственно по аналогии с подобными Cu-лантаноидными системами.

Кристаллическая структура соединений указана в табл. 140.

Таблица 140. Кристаллическая структура соединений системы Cu—Tm

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Cu_5Tm	$AuBe_5$	*cF*24, $F\bar{4}3m$	0,6991	—	—	[2]
Cu_2Tm	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,4266	0,6697	0,7247	[3]
CuTm	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,34145	—	—	[4]

Литература

1. Бочвар Н.Р., Лысова Е.В. // Редкие металлы в цветных сплавах: Сб. статей. М.: Наука, 1975. С. 12—16.
2. Buschow K.H.J., van der Goot A.S., Birkhan J. // J. Less-Common Met. 1969. V. 19. P. 433—436.
3. Storm A.R., Benson K.E. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 701—702.
4. Chao C.C., Luo H.L., Duwez P. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 257—258.
5. Subramanian. P.R., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N. 4. P. 395—398.

Е.В. Лысова

Cu—V. МЕДЬ—УРАН

Диаграмма состояния Cu—U приведена на рис. 175 по данным термического, металлографического и рентгеновского анализов [1]. Сплавы для исследования готовили из электролитической Cu и U путем плавления в тиглях из окиси Zr и Be. Система Cu—U характеризуется наличием области несмешиваемости в жидком состоянии. Монотектическая реакция протекает при температуре 1080 °С:

$$Ж[\sim 95\ \%\ (ат.)\ U] = Ж_1[\sim 22{,}5\ \%\ (ат.)\ U] + (\gamma U).$$

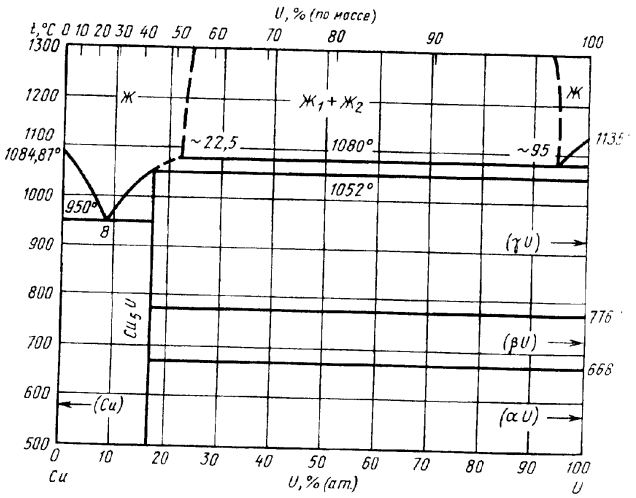


Рис. 175. Cu—U

В системе Cu—U обнаружено соединение Cu_5U, которое образуется по перитектической реакции Ж + (γU) ⇄ Cu_5U при температуре 1052 °С. Существование соединений Cu_5U подтверждено в работе [2]. Со стороны Cu в системе проходит эвтектическое равновесие Ж ⇄ ⇄ (Cu) + Cu_5U при температуре 950 °С и концентрации U в эвтектической точке 8 % (ат.).

В твердом состоянии имеют место два нонвариантных превращения, связанных с полиморфизмом U, температуры которых оказались близкими к температурам соответствующих полиморфных превращений U.

Растворимость элементов друг в друге в твердом состоянии не изучена. Соединение Cu_5U имеет структуру типа $AuBe_5$ (символ Пирсона *cF*24, пр. гр. $F\bar{4}3m$) [П], близкую к типу $MgCu_2$ [X] (символ Пирсона *cF*24, пр. гр. $Fd\bar{3}m$) с параметром a = 0,7033÷0,7038 нм [2] или a = 0,7021 нм [П]. По данным работы [3], состав и параметр решетки соединения Cu_5U, образующегося в опытах с диффузионными парами, отклоняются от равновесных.

Литература

1. Wilhelm H.A., Carlson O.N. // Trans. ASM. 1950. V. 42. P. 1311—1325.
2. Baenziger N.S., Rundle R.E., Snow A.J. et. al. // Acta Crystallogr. 1950. V. 3. P. 34—40.
3. Adda Y. // C. R. Acad. Sci. Paris. 1960. V. 250. P. 115—117.

Е.В. Лысова

Cu—V. МЕДЬ—ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Cu—V во всей области концентраций исследовалась в работах [1—4] методами металлографического, термического, рентгеновского анализов. В работе [4] использовался также метод электромагнитной сепарации и микрорентгеноспектральный анализ. Чистота исходных материалов составляла 99,99 % (по массе) Cu и 99,8 % (по массе) V. На рис. 176 приведена диаграмма состояния Cu—V, построенная по экспериментальным данным работ [1—3]. Система характеризуется отсутствием соединений и широкой областью несмешиваемости в жидком состоянии, которая простирается от 4 до 86,4 % (ат.) V при температуре монотектического равновесия 1530±15 °С. Используя экспериментально полученные термодинамические данные, авторы работы [4] построили диаграмму состояния Cu—V путем теоретического расчета. Полученная ими температура монотектического равновесия 1778 °С значительно выше, чем указанная на диаграмме см. рис. 177 по данным работ [1—3]. Протяженность области несмешиваемости при температуре монотектического

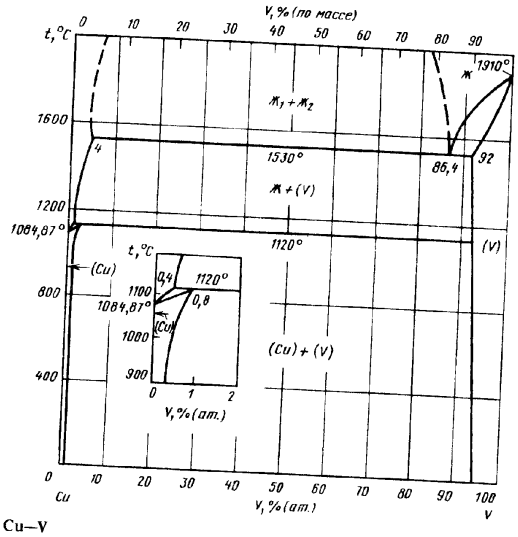


Рис. 176. Cu—V

равновесия, рассчитанная в работе [4], составляет ~18—80 % (ат.) V, что существенно меньше интервала протяженности, экспериментально установленного авторами работ [2, 3]. Кривая расслоения, как показали результаты расчета [3], имеет максимум при приблизительно эквиатомном составе и температуре около 2580 °С. Согласно расчету в работе [4] максимум кривой расслоения расположен при температуре около 1955 °С при той же концентрации.

Помимо монотектической реакции Ж ⇄ $Ж_1$ + (V) в системе при температуре 1120±5 °С происходит перитектическая реакция Ж + (V) ⇄ (Cu) при концентрации V в жидкой фазе 0,4 % (ат.).

Максимальная растворимость V в (Cu) при температуре 1120 °С составляет 0,8 % (ат.) и снижается до 0,1 % (ат.) при температуре 20 °С. Авторы работы [5], используя метод электросопротивления, получили значительно меньшие величины, указанные ниже:

Температура, °С	1000	900	800	700	600	500
Растворимость V, % (ат.)	0,114	0,075	0,04	0,017	0,008	0,00[illegible]

Максимальная растворимость Cu в (V) при температуре 1530 °С — 8 % (ат.). Результаты по определению содержания Cu и V в твердой и жидкой фазах при различных температурах, полученные методом электромагнитной сепарации в работе [4], приведены в табл. 141.

Таблица 141. Содержание Cu и V в твердой и жидкой фазах [4]

Температура, °С	Cu, % (ат.)		V, % (ат.)	
	Твердая фаза	Жидкая фаза	Твердая фаза	Жидкая фаза
1175	3	99,34	97	0,66
1260	3,5	98,7	96,5	1,29
1400	4,3	97,33	95,7	2,67
1440	4,4	—	95,6	—
1500	4,8	95,37	95,2	4,63
1530	4,9	94,58	95,1	5,42
1600	5,9	93,5	94,1	6,5

В работе [6] приведена диаграмма состояния Cu—V при использовании данных работ [1—4]. Для эвтектического и монотектического равновесий в работе [6] приведены температуры 1085 и 1778 °С соответственно.

Литература

1. Савицкий Е.М., Дуйсемалиев У.К. // Вестник АН Каз. ССР. 1962. № 5. С. 55—60.
2. Савицкий Е.М., Барон В.В., Дуйсемалиев У.К., Ефимов Ю.В. // Вестник АН Каз. ССР. 1964. № 7. С. 38—74.
3. Ефимов Ю.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1967. № 6. С. 163—167.
4. Allibert C., Driole J. // J. Less-Common Met. 1977. V. 51. P. 25—33.
5. Eicke H., Hahlbohm H.D. // Z. Metallkunde. 1964. Bd. 55. S. 524—528.
6. Smith J.F., Carlson O.N. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1981. V. 2. N 3. P. 348—351.

Н.Р. Бочвар

Cu—W. МЕДЬ—ВОЛЬФРАМ

Cu и W не взаимодействуют ни в твердом, ни в жидком состояниях [X. 1].

Литература

1. Schröter K. // Z. Metallkunde. 1931. Bd. 31. S. 197.

К.Б. Поварова

Cu—Y. МЕДЬ—ИТТРИЙ

Диаграмма состояния системы Cu—Y исследовалась в работах [1—3]. В работе [1] диаграмма состояния Cu—Y построена по данным металлографического и рентгеновского анализов и определения температур начала плавления сплавов. При этом использована Cu чистотой 99,99 % (по массе) и Y чистотой 99 % (по массе). Согласно работе [1] в системе образуются четыре соединения, три из которых Cu_4Y, Cu_2Y, CuY плавятся конгруэнтно при температурах 985±15, 935±15 и 935±15° соответственно. Одно соединение Cu_6Y образуется по перитектической реакции при температуре 930 °С. В работе [1] также установлено наличие в системе Cu—Y четырех указанных соединений, но в противоположность данным работы [1] соединение Cu_4Y образуется инконгруэнтно по синтектической реакции $Ж_1$ + $Ж_2$ = Cu_4Y при температуре 912 °С. Температура плавления других соединений Cu_6Y, Cu_2Y и CuY соответственно равны 892, 895 и 952 °С.

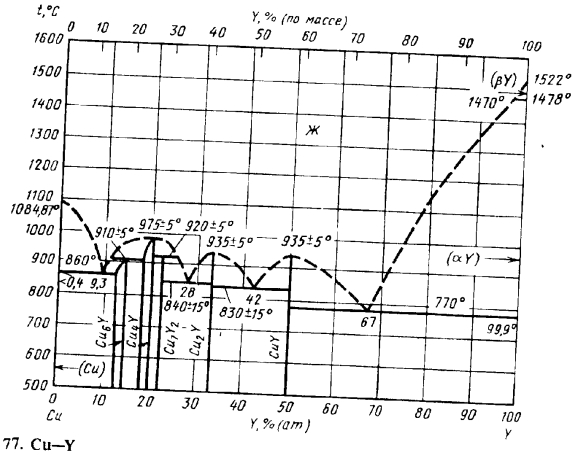


Рис. 177. Cu—Y

В работе [4] указывается, что в системе Cu—Y в области концентраций, богатой Cu, существует соединение Cu_7Y, которое после низкотемпературного отжига разлагается на Cu_5Y и (Cu). Это соединение не принималось во внимание при построении диаграммы состояния в работах [1—3].

Диаграмма состояния Cu—Y, приведенная на рис. 177, построена авторами обзорной работы [3], где учтены данные работ [1, 2] о существовании четырех соединений Cu_6Y, Cu_4Y, Cu_2Y и CuY. В работе [3] на диаграмме также приводится соединение Cu_7Y_2, стабильное от температуры образования до комнатной температуры, в отличие от аналогичных соединений в системах Cu—Dy, Cu—Tb и Cu—Gd, существующих в узком температурном интервале.

Согласно работе [3] три соединения Cu_4Y, Cu_2Y и CuY плавятся конгруэнтно при температурах 975±5, 935±15, 935±15° соответственно. Два других соединения Cu_6Y и Cu_7Y_2 образуются по перитектическим реакциям при температурах 910±5 и 920±5 °С. Соединение Cu_6Y имеет область гомогенности в интервале концентрации ~12,5—14,3 % (ат.) [3]. В работе [1] область гомогенности соединение Cu_6Y не обнаружена. Соединение Cu_4Y обладает областью гомогенности в интервале концентраций 18,2—20 % (ат.) Y [1, 3].

Нонвариантные превращения, проходящие в системе Cu—Y, указаны в табл. 142.

Таблица 142. Нонвариантные реакции в системе Cu—Y

Реакция	Содержание в фазах, % (ат.)			Температура, °С	Источник
Ж + Cu_4Y ⇌ Cu_6Y	—	18;	14,3	910±5	[3]
	12,5;	20;	14,3	930	[1]
Ж + Cu_4Y ⇌ Cu_7Y_2	—	~20;	22,2	920±5	[3]
Ж ⇌ (Cu) + Cu_6Y	9,3;	≤0,04;	≤14,3	860	[3]
	9,3;	<1;	14,3	890±10	[1]
Ж ⇌ Cu_7Y_2 + Cu_2Y	28;	22,2;	33,3	840±15	[3]
Ж ⇌ Cu_2Y + CuY	42;	33,3;	50	830±15	[1, 3]
Ж ⇌ CuY + (αY)	67;	50;	≥99,9	770	[3]
	67;	50;	>99,9	760	[1]
(βY) ⇌ Ж + (αY)	≥99,9	~97,5;	≥99,9	1470	[3]

Растворимость Y в (Cu) и Cu в (Y) составляет менее 1 % (ат.) [2]. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 143.

Соединение Cu_5Y согласно работе [4] имеет гексагональную решетку типа $CaCu_5$ (символ Пирсона $hP6$, пр. гр. $P_6/(mmm)$), параметры решетки для быстроохлажденного сплава: a = 0,5005 нм, c = 0,4097 нм. В этой работе не подтверждено существование соединения Cu_4Y. Соединение Cu_7Y имеет также гексагональную решетку с параметрами a = 0,4940 нм и c = 0,4157 нм [4].

Таблица 143. Кристаллическая структура соединений системы Cu—Y

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
CuY	CsCl	cP2, $Pm\bar{3}m$	0,3479	—	—	[5]
Cu_2Y	$CeCu_2$	oI12, Imma	0,4305 (5)	0,6800 (5)	0,7315 (5)	[6]
			0,4308 (3)	0,6891 (8)	0,7303 (7)	[7]
Cu_4Y	$CaCu_5$?	hP6, P6/mmm?	0,4994	—	0,4113	[7]
Cu_6Y*	—	—	0,683	—	0,407	[8]

*Гексагональная сингония.

Литература

1. Domagala R.F., Raysch J.J., Levinson D.W. // Trans. ASM. 1961. V. 53. P. 137—155.
2. Спеддинг Ф., Даан А. // Редкоземельные металлы. М.: Металлургия. 1965. С. 282—284.
3. Chakrabarty D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1981. V. 2. N 3. P. 315—319.
4. Buschow K.H.J., van der Goot A.S. // Acta Crystallogr. B. 1971. V. 27. N 6. P. 1085—1088.
5. Bruzzone G., Ruggiero A.F. // Atti Accad. Naz. Linc. Rend. C. Sci. Fiz. Mat. Nat. 1962. V. 33. P. 312—314.
6. Storm A.R., Benson K.E. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. N 7. P. 701—702.
7. Kejriwal P.K., Ryda E. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. N 8. P. 853.
8. Гшнейднер К.А. Сплавы редкоземельных металлов: Пер. с англ. / Под. ред. Е.М. Савицкого. М.: Мир, 1965. 427 с.

Е.В. Лысова

Cu—Yb. МЕДЬ—ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Cu—Yb приведена на рис. 178 по данным работы [1] с корректировкой температур плавления исходных металлов и температуры полиморфного превращения (γYb) ⇄ (βYb) — 795 °С по работе [2]. Исследование было проведено с использованием электронно-рафинированной Cu чистотой 99,999 % (по массе) и Yb чистотой 99,9 % (по массе) методами дифференциального термического, рентгеновского и магнитного анализов. Сплавы выплавляли в дуговой печи в атмосфере Ar.

В системе Cu—Yb обнаружено существование пяти соединений, одно из которых Cu_9Yb_2 плавится конгруэнтно при температуре 937 °С, а другие Cu_5Yb, Cu_7Yb_2, Cu_2Yb и CuYb образуются по перитектическим реакциям.

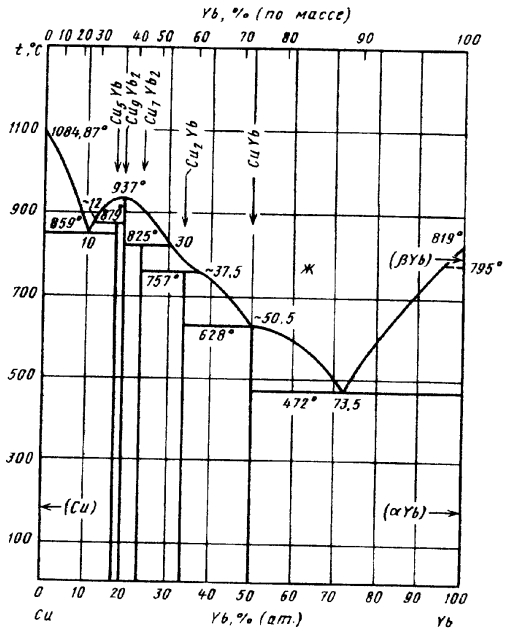


Рис. 178. Cu—Yb

Нонвариантные превращения, проходящие в системе Cu—Yb, указаны в табл. 144.

Растворимость Yb в (Cu) исследована в работе [3] методами металлографического анализа и измерения электросопротивления. При эвтектической температуре растворимость составляет 0,018—0,026 % (ат.) Yb.

Кристаллическая структура соединений указана в табл. 145. Структура соединений Cu_9Yb_2 и Cu_7Yb_2 не установлена. Однако в работе [1] сообщается, что основой структуры Cu_9Yb_2 является тетрагональная ячейка с ориентировочными параметрами решетки a = 0,496; c = 1,384 нм.

Авторы работы [5] сообщают о соединении $Cu_{23}Yb_6$ с кубической структурой (a = 1,203 нм), образованной только при высоком давлении (7,7 ГПа).

Таблица 144. Нонвариантные реакции в системе Cu—Yb

Реакция	Содержание Yb в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж + Cu_9Yb_2 ⇌ Cu_5Yb	~12;	18,2;	16,7	879
Ж + Cu_9Yb_2 ⇌ Cu_7Yb_2	30;	18,2;	22,2	825
Ж + Cu_7Yb_2 ⇌ Cu_2Yb	~37,5;	22,2;	33,3	757
Ж + Cu_2Yb ⇌ CuYb	~50,5	33,3;	50	628
Ж ⇌ Cu_5Yb + (Cu)	10;	16,7;	~0	859
Ж ⇌ CuYb + (αYb)	73,5;	50;	~100	472

Таблица 145. Кристаллическая структура соединений системы Cu—Yb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Cu_5Yb	$CaCu_5$	$hP6$, $P6/mmm$	0,4994	—	0,4126	[1]
Cu_2Yb	$CeCu_2$	$oI12$, $Imma$	0,4291	0,6899	0,7386	[1]
			0,428 (1)	0,676 (1)	0,740 (1)	[4]
CuYb	FeB	$oP8$, $Pnma$	0,7568	0,4260	0,5771	[1]

Литература

1. Iandelli A., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1971. V. 25. N 3. P. 333—3[illegible]
2. Subramanian P.R., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 5. P. 398—403.
3. Бочвар Н.Р., Лысова Е.В. // Редкие металлы в цветных сплавах: Сб. статей. М.: Наука, 1975. С. 12—16.
4. Storm A.R., Benson K.E. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. N 7. P. 701—702
5. Tsvyashchenko A.V. // J. Less-Common Met. 1984. V. 99. P. L9—L11.

Е.В. Лысова

Cu—Zn. МЕДЬ—ЦИНК

Диаграмма состояния Cu—Zn исследовалась подробно во всем концентрационном интервале, и результаты работ обобщены в справочнике [X]. На рис. 179 приведена диаграмма состояния Cu—Zn в основном по данным работ [1—3] с учетом данных работ [4—7] в области твердого раствора (Cu), фаз γ и β′. Исследования проведены методами термического, металлографического и рентгеновского анализов.

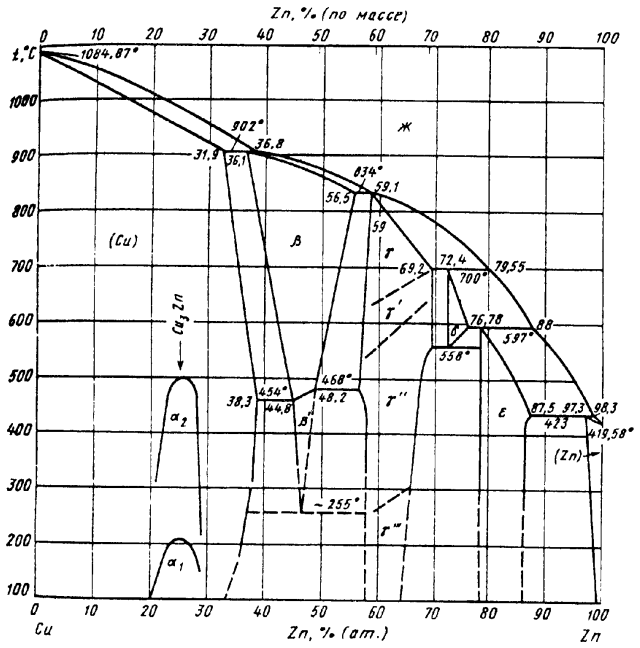


Рис. 179. Cu—Zn

В системе Cu—Zn существуют шесть фаз. Фаза (Cu) кристаллизуется из жидкости в интервале температур от температуры затвердевания Cu до 902 °C и при концентрациях до 36,8 % (ат.) Zn. В твердом состоянии в области (Cu) установлены превращения, указывающие на образование соединения с формулой Cu_3Zn, существующее в двух модификациях: α_1 и α_2 [4].

Фазы β, γ, δ, ε, (Zn) образуются по перитектическим реакциям. Область фазы β ограничена областью концентраций 36,1 % (ат.) Zn при температуре 902 °C, 56,5 % (ат.) Zn при 834 °C; 48,2 % (ат.) Zn при 468 °C и 44,8 % (ат.) Zn при 454 °C. В интервале температур 454—468 °C происходит упорядочение фазы β: β ⇌ β′. В работе [5] показано, что фаза β′ распадается по эвтектоидной реакции β′ ⇌

⇄ (Cu) + γ‴ (HT) при температуре ~255 °C. По данным работы [8], эвтектоидный распад фазы β′ происходит при температуре выше 100 °C.

Фаза γ имеет широкую область гомогенности, и максимальная протяженность ее при температуре 558 °C составляет 13 % (ат.). По данным работы [6], фаза γ существует в четырех модификациях: до температур 250—280 °C стабильна фаза γ‴, выше 280 °C устойчива фаза γ″, которая при температурах 550—650 °C переходит в фазу γ′. Выше 700 °C существует высокотемпературная модификация γ.

Фаза δ существует в узком температурном 700—558 °C и концентрационном интервалах и при температуре 558 °C претерпевает распад δ ⇄ γ″ + ε.

Область ε фазы находится в пределах концентраций 78 % (ат.) Zn при температуре 597 °C и 87,5 % (ат.) Zn при температуре 423 °C. Фаза ε стабильна до комнатной температуры.

Перитектические реакции образования фаз β, γ, δ, ε и (Zn) приведены в табл. 146.

Таблица 146. **Перитектические реакции в системе Cu–Zn**

Реакция	Содержание Zn в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж + (Cu) ⇄ β	36,8;	31,9;	36,1	902
Ж + β ⇄ γ	59,1;	56,5;	59	834
Ж + γ ⇄ δ	79,55;	69,2;	72,4	700
Ж + δ ⇄ ε	88;	76;	78	597
Ж + ε ⇄ (Zn)	98,3;	87,5;	97,3	423

Растворимость Zn в (Cu) сначала увеличивается от 31,9 % (ат.) при температуре 920 °C до 38,3 % (ат.) при температуре 454 °C [9], а затем понижается и составляет 34,5 % (ат.) при температуре 150 °C и 29 % (ат.) при 0 °C [7]. Данные металлографических [9—11], рентгеновских [7, 8, 11] и электронно-микроскопических [11] исследований хорошо совпадают.

Растворимость Cu в (Zn) приведена ниже [13]:

Температура, °C	400	350	300	250	200	150	95
Растворимость Cu, % (ат.)	2,61	2,14	1,62	1,23	0,95	0,60	0,40

Кристаллическая структура фаз указана в табл. 147.

Параметр решетки (Cu) при содержании 5 % (ат.) Zn составляет 0,3620 нм [16], а при увеличении содержания Zn от 11,41 до 33,56 % (ат.) изменяется в пределах 0,36327—0,36898 нм соответственно [7].

Таблица 147. **Кристаллическая структура фаз системы Cu–Zn**

Фаза	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
β	W	*cI*2, $Im\bar{3}m$	—	—	—	[7]
β′	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,29558—0,29582	—	—	При концентрации 48,23 — 49,3 % (ат.) Zn [7]
γ (BT)*1	γ-латунь (Cu_5Zn_8)	*cI*52, $I\bar{4}3m$	0,886	—	—	При содержании 38,3 % (ат.) Zn [X, П, 14]
γ′*2	—	—	—	—	—	[6]
γ″*3	—	—	0,8888	—	—	[6]
γ‴ (HT)*4	—	—	0,512	0,366	0,529	[6]
δ*5	—	—	0,300	—	—	При температуре 600 °C и концентрации 74,5 % (ат.) Zn [14]
ε*5	Mg	*hP*2 $P6_3/mmc$	0,2731 (4)	—	0,4284 (3)	При концентрации 81,5 % (ат.) Zn [15]

*1 Фаза γ построена на основе стехиометрического состава Cu_5Zn_8 с соотношением числа валентных электронов к числу атомов 21:13 [X, П, 14].
*2 Кубическая сингония.
*3 Кубическая сингония с элементарной ячейкой, содержащей 52 атома.
*4 Ромбическая сингония.
*5 Кубическая сингония.

Литература

1. **Jitsuka D.** // Z. Metallkunde. 1927. Bd. 19. S. 396—403.
2. **Ruer R., Kremers K.** // Z. Anorg. All. Chem. 1929. Bd. 184. S. 193—231.
3. **Schramm J.** // Metallwirtschaft. 1935. Bd. 14. S. 995—1001.
4. **Григорьев А.Т., Соколовская Е.М., Пятницкий В.Н.** // Журнал неорганической химии. 1957. Т. 2. № 7. С. 1546—1551.
5. **Shinoda G., Amano Y.** // Trans. Japan Inst. Metals. 1960. V. 1. P. 54—57.
6. **Мелихов В.Д., Косымбекова К.К., Полякова Т.П. и др.** // Физика металлов и металловедение. 1963. Т. 16. Вып. 5. С. 700—702.
7. **Rao S.S., Anantharaman T.R.** // Z. Metallkunde. 1969. Bd. 60. N 4. S. 312—315.
8. **Massalski T.B., Kittl J.E.** // J. Inst. Austral. Inst. Metals. 1963. V. 8. P. 91—97.
9. **Genders R., Bailey G.L.** // J. Inst. Met. 1925. V. 33. P. 213—221.

10. Hume-Rothery W., Mubbot G.W., Channel-Evans K.M. // Philos. Trans. R. Soc. London. 1934. V. 233. A. P. 74.
11. Erez G. // J. Inst. Met. 1962. V. 90. N 10. P. 403.
12. Hofmann W., Fahrenhorst G. // Z. Metallkunde. 1950. Bd. 41. N 2. S. 460—[illegible]
13. Hume-Rothery W., Betterton J.O., Reynolds J. // J. Inst. Met. 1951—1952. V. [illegible] N 11. P. 609—616.
14. Schubert K., Wall E. // Z. Metallkunde. 1949. Bd. 40. N 10. S. 383—385.
15. Moeller K. // Z. Metallkunde. 1943. Bd. 35. N 1. S. 27—28.
16. Гуляев А.П., Трусова А.Ф. // Журнал технической физики. 1950. Т. [illegible] Вып. 1. С. 66—78.

Н.Р. Бочвар

Cu—Zr. МЕДЬ—ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Cu—Zr, приведенная в справочнике [X], в основном по данным работы [1], в дальнейшем претерпела значительные изменения. Были уточнены составы и температуры образования ранее установленных фаз и найдены новые соединения. Однако до настоящего времени окончательный вариант диаграммы не отработан. Основные различия связаны с идентифицированием первых трех соединений со стороны Cu. Авторы работы [2, 3] методами дифференциального термического анализа, электронной микроскопии [2] и микрорентгеновского анализа [3] установили, что одно из них плавится конгруэнтно, а два других образуются по перитектическим реакциям. Согласно работам [2, 4], соединение, плавящееся конгруэнтно, имеет формулу Cu_4Zr (или Cu_3Zr [1]), тогда как в работе [3] приведена формула Cu_7Zr_2, а в работе [5] — $Cu_{3,6}Zr$. Однако авторы работы [6] для этого соединения устанавливают формулу $Cu_{51}Zr_{14}$, которая была подтверждена в работах [7, 8]. Богатое Cu соединение, образующееся по перитектической реакции, на основании данных электронной микроскопии определено как Cu_4Zr [9], Cu_9Zr_2 [3, 5, 8] или Cu_5Zr [2, 4]. В работе [10] на основании рентгеновского анализа богатому Cu соединению приписана формула Cu_5Zr, а в работе [11] также рентгеновским анализом установлена формула Cu_9Zr_2, которая принята в работе [8].

Следующему инконгруэнтно плавящемуся соединению авторы работ [2, 3] приписывают формулу Cu_5Zr_2, однако авторы работ [17, 12] для этого соединения устанавливают формулу Cu_8Zr_3, которая также приведена в обобщенной работе [8]. Уточнены формулы и других соединений. В работе [13] установлено соединение $Cu_{10}Zr_7$ (вместо Cu_3Zr_2 [1]), также показано, что соединение CuZr стабильно только при температуре выше 712±5 °C, а при температурах ниже 712±5 °C разлагается по эвтектоидной реакции на $Cu_{10}Zr_7$ и $CuZr_2$. Фаза $CuZr_2$ имеет две модификации. Переход $CuZr_2$ (BT) ⇄ $CuZr_2$ (HT) осуществляется при температуре ~927 °C [7].

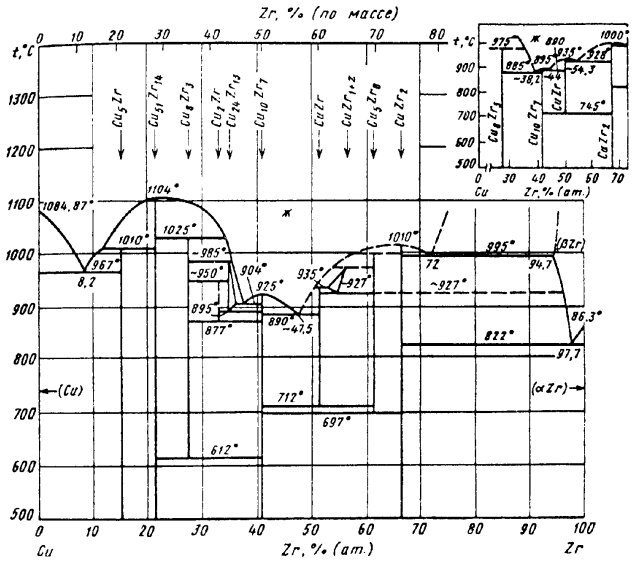


Рис. 180. Cu—Zr

В работе [7] исследованы сплавы в интервале концентраций 25—70 % (ат.) Zr методами дифференциального термического, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов. В качестве исходных компонентов использованы Cu чистотой 99,99 % (по массе) и Zr чистотой 99,95 % (по массе). Сплавы готовили дуговым переплавом в атмосфере Ar, отжигали в эвакуированных кварцевых ампулах при температурах 977—527 °C в течение 100 ч. Авторы сообщают о четырех новых фазах: $Cu_{24}Zr_{13}$, $CuZr_{1+z}$, Cu_5Zr_8 и Cu_2Zr. Фаза Cu_2Zr содержит 33 % (ат.) Zr и существует в интервале температур ~950—877 °C. Фаза $Cu_{24}Zr_{13}$ содержит 35 % (ат.) Zr и существует в интервале температур ~985—895 °C. При этом фазы Cu_2Zr, $Cu_{24}Zr_{13}$ и $CuZr_{1+z}$ могут быть зафиксированы в образцах только после закалки из жидкого состояния, но не сохраняются после закалки из твердого состояния. Фаза Cu_5Zr_8 может быть зафиксирована после закалки с любой температуры внутри ее стабильной области.

Представленная на рис. 180 диаграмма состояния Cu—Zr приведена по данным работы [7] в интервале концентраций 25—70 % (ат. Zr, по данным работы [3], в интервале концентраций 0—25 % (ат. Zr, при этом формулы соединений приняты согласно работе [7]. А в интервале концентраций 70—100 % (ат.) Zr диаграмма построена по данным работы [1]. Авторы работы [8] ставят под сомнение данные работы [7], считая, что при проведении эксперимента в работе [7] не было достигнуто равновесие и сплавы были загрязнены примесями Si и O. На вставке рис. 182 показано строение части системы Cu—Zr в интервале концентраций 25—70 % (ат.) Zr согласно работе [8].

Реакции образования соединений по данным различных работ приведены в табл. 148, а эвтектические и эвтектоидные превращения указаны в табл. 149.

Таблица 148. **Реакции образования соединений в системе Cu—Zr**

Реакция	Содержание Zr в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж + $Cu_{51}Zr_{14}$ ⇌ Cu_5Zr	10,7;	22,22;	18,18	1010	[3]
Ж ⇌ $Cu_{51}Zr_{14}$	—;	21,54;	16,6	1014	[11]
	—;	25;	—	1110	[1]
	—;	20;	—	1113	[2]
	—;	22,2;	—	1104	[3]
	—;	21,54;	—	1115	[11]
Ж + $Cu_{51}Zr_{14}$ ⇌ Cu_8Zr_3	30,81;	25;	28,4	1070	[1]
	~36;	22,2;	28,4	975	[3]
	~32,5;	21,54;	27,27	~1025	[7]
Cu_8Zr_3 + $Cu_{24}Zr_{13}$ ⇌ Cu_2Zr	27,27;	35,1;	33,33	~950	[7]
Ж + Cu_8Zr_3 ⇌ $Cu_{24}Zr_{13}$	~35,2;	28,4;	35,1	~985	[7]
Ж ⇌ $Cu_{10}Zr_7$	—;	40;	—	895	[1]
	—;	41,18;	—	~925	[7]
Ж ⇌ CuZr или	—;	50;	—	935	[1]
Ж + $CuZr_{1+z}$ ⇌ CuZr	—;	51,5;	—	~935	[7]
Ж + Cu_5Zr_8 ⇌ $CuZr_{1+z}$	—;	60,8;	~56,5	—	[7]
Ж + $CuZr_2$ ⇌ Cu_5Zr_8	—;	66,7;	60,8	—	[7]
Ж ⇌ $CuZr_2$	—;	50,0;	—	1000	[1]
	—;	51,1;	—	~1010	[7]

Таблица 149. **Эвтектические и эвтектоидные реакции в системе Cu—Zr**

Реакция	Содержание Zr в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (Cu) + Cu_5Zr	8,2;	—;	—	967	[3]
	8,25;	—;	—	971	[2]
	9,0;	—;	—	965	[1]
Ж ⇌ $Cu_{24}Zr_{13}$ + $Cu_{10}Zr_7$	35,5;	~35,1;	41,18	904	[7]
Ж ⇌ $Cu_{10}Zr_7$ + CuZr	~47,5;	41,18;	51,5	890	[7]
Ж ⇌ $CuZr_2$ (BT) + (βZr)	72;	66,67;	94,7	995	[1]
Cu_8Zr_3 ⇌ $Cu_{51}Zr_{14}$ + $Cu_{10}Zr_7$	27,27;	21,54;	41,18	612	[7]
Cu_2Zr ⇌ Cu_8Zr_3 + $Cu_{10}Zr_7$	33,3;	27,27;	41,18	~877	[7]
$Cu_{24}Zr_{13}$ ⇌ Cu_2Zr + $Cu_{10}Zr_7$	35,1;	33,3;	41,18	~895	[7]
CuZr ⇌ $Cu_{10}Zr_7$ + Cu_5Zr_8	51,5;	41,18;	61,52;	712	[7]
Cu_5Zr_8 ⇌ $Cu_{10}Zr_7$ + $CuZr_2$	61,52;	41,18;	66,7	~697	[7]
$CuZr_{1+z}$ ⇌ CuZr + Cu_5Zr_8 ($z = 0,3$)	~56,51;	51,5;	61,52	~927	[7]
βZr ⇌ $CuZr_2$ (HT) + (αZr)	97,7;	66,7;	~99,7	822±10	[1]

Растворимость Zr в (Cu) приведена в табл. 150, по данным работ [9, 14—17].

Растворимость Cu в (Zr) приведена ниже:

Температура, °C	995	960	925	890	850
Растворимость Cu, % (ат.)	5,3	5,25	4,67	3,94	2,79
Источник	[1]	[18]	[18]	[18]	[18]

Данные по кристаллической структуре соединений указаны в табл. 151.

Таблица 150. **Растворимость Zr в (Cu)**

Температура, °C	Zr, % (ат.)				
	[9]	[14]	[15]	[16]	[17]
Эвтектическая	0,118	0,167	0,105	0,077	—
950	—	0,125	0,084	—	—
900	—	0,077	0,064	0,059	—
850	—	0,049	0,051	—	0,100
800	—	—	0,032	0,042	0,042
700	—	—	0,014	—	—
600	—	—	0,007	0,021	0,031

Таблица 151. **Кристаллическая структура соединений системы Cu—Zr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Cu_5Zr	$AuBe_5$	*cF*24, $F\bar{4}3m$	0,687	—	—	[7]
Cu_9Zr_2*	—	—	0,6856	—	0,6882	[11]
$Cu_{51}Zr_{14}$	$Gd_{14}Ag_{51}$	*hP*65, *P*6/*m*	1,125	—	0,8275	[6]
Cu_8Zr_3	Cu_8Hf_3	*oP*44, *Pnma*	0,78693	0,81547	0,99848	[12]
$Cu_{24}Zr_{13}$*	—	—	1,118 (9)	0,7911 (7)	0,6459 (9)	[7]
$Cu_{10}Zr_7$	$Ni_{10}Zr_7$	*oC*68, *c*2*ca*	1,26729	0,93163	0,93466	[19]
CuZr	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3260	—	—	[13]
$CuZr_{1+z}$, где $z = 0,3$	Cu	*cF*4, $Fm\bar{3}m$	0,412	—	—	[7]
Cu_5Zr_8**	—	—	0,5672 (5)	0,7874 (2)	1,123 (8)	[7]
$CuZr_2$ (HT)***	—	—	1,592 (4)	—	1,132 (8)	[7]
$CuZr_2$ (BT)	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,32204 (4)	—	1,11832 (6)	[20]
			0,3242 (6)	—	1,127 (2)	[7]

*Тетрагональная сверхструктура, производная от структуры типа $AuBe_5$.
**Ромбическая сингония.
***Тетрагональная сингония.

Литература

1. Lundin C.E., McPherson D.J., Hansen M. // Trans. AIME. 1953. V. 197. P. 273—279.
2. Perry A.J., Hugi W. // J. Inst. Met. 1972. V. 100. N 12. P. 378—380.
3. Кузнецов Г.М., Федоров В.Н., Роднянская А.Л. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1978. № 6. 91—94.
4. Hillmann G., Hofmann W. // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 5. S. 279—286.
5. Vitek J.M. // Z. Metallkunde. 1976. Bd. 67. N 8. S. 559—564.
6. Gabathuler J.P., White P., Parthe E. // Acta Crystallogr. B. 1975. V. 31. N 2. P. 608—610.
7. Kneller E., Khan V., Gorres U. // Z. Metallkunde. 1986. Bd. 77. N 1. P. 43—48.
8. Arias D., Abriata J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 5. P. 452—459.
9. Donachic M.J. // J. Inst. Met. 1964. V. 92. N 6. P. 180.
10. Lou M.Y.—W., Grant N.J. // Met. Trans. 1984. V. 15A. N 7. P. 1491—1493.

11. Glimois J.L., Forey P., Feron J.L. // J. Less-Common Met. 1985. V. 113. N 2. P. 213—224.
12. Bsenko L. // Acta Crystallogr. B. 1976. V. 32. P. 2220—2224.
13. Carvalho E.M., Harris J.R. // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. P. 1224.
14. Showak W. // Trans. AIME. 1962. V. 224. N 6. P. 1297—1298.
15. Saarivirta M.J. // Trans. AIME. 1960. V. 218. P. 431—437.
16. Zwicker U. // Metall.1962. Bd. 16. N 5. S. 409—412.
17. Корольков А.М., Лысова Е.В. // Структуры и свойства легких сплавов: Сб. статей. М.: Наука, 1971. С. 17—20.
18. Douglass D.L., Morgann R.E. // Trans. AIME. 1955. V. 215. N 6. P. 869—870.
19. Bsenko L. // J. Less-Common Met. 1975. V. 40. P. 365—366.
20. Nevitt M. // Trans. AIME. 1962. V. 224. P. 195—196.

Н.Р. Бочвар

D—Fe. ДЕЙТЕРИЙ—ЖЕЛЕЗО

Растворимость D в Fe в зависимости от температуры исследовали в работах [1, 2]. В работе [3] на основе теоретических предпосылок проведен расчет растворимости D в γFe. Расчетные значения несколько занижены по сравнению с экспериментальными, однако они были также использованы при построении кривой растворимости в работе [4]. На рис. 181 приведена часть диаграммы состояния системы Fe—D [4, M] при давлении 0,1 МПа. Зависимость растворимости D в αFe от давления подчиняется закону Сивертса: $x = Kp^{1/2}$, где

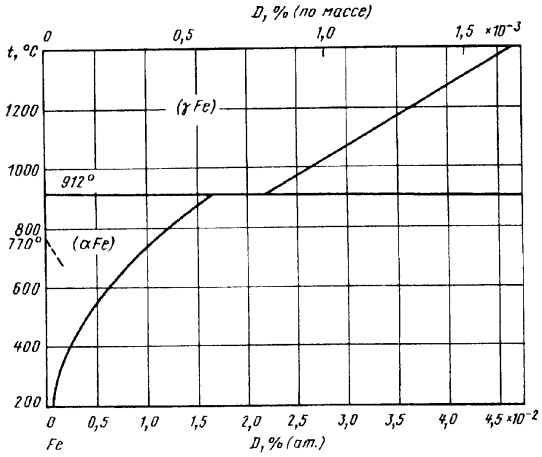


Рис. 181. D—Fe

K — константа; p — давление D, МПа. При температуре полиморфного перехода αFe ⇌ γFe (912 °C) растворимость D резко возрастает. В области αFe она может быть представлена уравнением $\lg x = -1376/T - 0{,}633$, где x — концентрация D, % (ат.), T — температура, K. Растворимость D в γFe выражается уравнением $\lg x = -1377/T - 0{,}51$ [4]. Для определения растворимости D в δFe также с большой достоверностью может быть использовано уравнение для растворимости D в αFe [4].

Литература

1. Sieverts A., Zapf G., Moritz H. // Z. Phys. Chem. 1938. V. 183. S. 19.
2. Heumann Th., Primas D. // Z. Naturforsch. A. 1966. Bd. 21. S. 260—269.
3. Демин В.Б., Выходец В.Б., Гельд П.В. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 197? № 2. С. 201—203.
4. Кубашевски О. Диаграммы состояния систем на основе железа: Пер. с англ. Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия. 1985. 184 с.

Л.Л. Рохлин

D—Nb. ДЕЙТЕРИЙ—НИОБИЙ

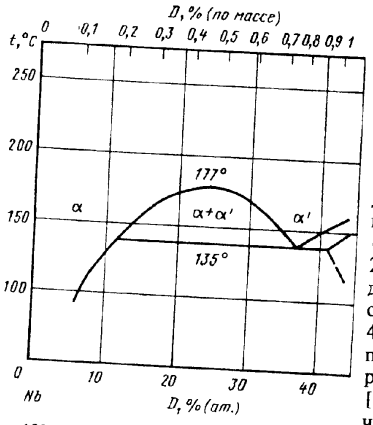


Рис. 182. D—Nb

Исследование системы D—Nb выполнено в работах [1—3]. При исследовании использован Nb в виде проволоки чистотой 99,983 % (по массе), обезуглероженный в атмосфере O_2 при температуре 1800 °C при давлении $1{,}33 \cdot 10^{-9}$ МПа и отожженный в вакууме ($p > 1{,}33 \cdot 10^{-14}$ МПа) при 2100 °C. Насыщение Nb дейтерием в сплавах с содержанием D, равным 4,8—49,3 % (ат.) проведено при температуре 600 °C и равновесном давлении газа [2]. На рис. 182 приведена часть диаграммы состояния системы D—Nb, по данным работы [3], как результат резистометрических исследований сплавов в интервале концентраций 0,1—40 % (ат.) D. Согласно работе [2] критическая точка бинодали, при которой твердый раствор на основе Nb распадается на два твердых раствора α и α', расположена при ~25 % (ат.) D и температуре 177 °C.

Литература

1. Westlake D.G., Ocker S.T. // A. Met. Trans. 1975. A. 6. N 2. P. 399—402.
2. Bauer H.C., Tretkowski J., Völke J. u.a. // Z. Phys. 1977. Bd. 28. S. 255—258.
3. Kinichirou D.F., Yen C.H., Masayoshi T. // J. Jap. Inst. Met. 1979. V. 43. N 7. P. 611—617.

Е.Н. Шефтель

D—Ta. ДЕЙТЕРИЙ—ТАНТАЛ

В работе [1] приведен вариант диаграммы состояния D—Ta (рис. 183) в интервале температур —40—100 °C. Исследование выполнено методом термического анализа. В системе существуют два соединения: фаза ε, образующаяся конгруэнтно при температуре 65 °C и при температуре ~15 °C распадающаяся по эвтектоидной реакции ε ⇌ (D) + TaD(β), и соединение TaD(β), кристаллизующееся по перитектоидной реакции при температуре 60 °C. Указано также, что при температурах 70 и 65 °C конгруэнтно образуются еще два соединения: фазы ζ и γ; состав этих фаз не установлен.

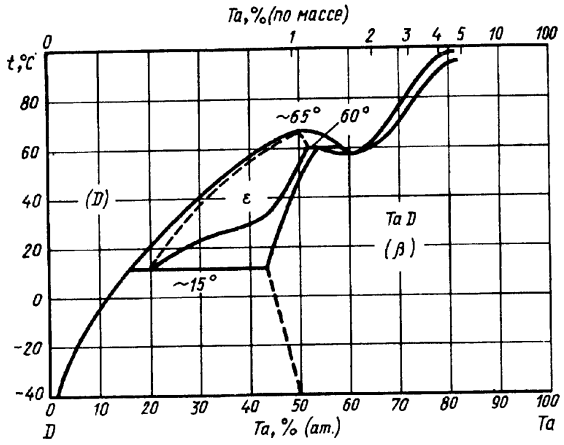


Рис. 183. D—Ta

Литература

1. Condon J.B., Schober T., Lässer R. // J. Nucl. Mater. 1990. V. 170. P. 24—30.

С.П. Алисова

D—V. ДЕЙТЕРИЙ—ВАНАДИЙ

В работе [1] фольгу V чистотой 99,8 % (по массе) и толщиной 0,2 мм дегазировали в вакууме при температуре 900 и затем при температуре 600 °С рафинировали водородом. Насыщение металла D проводили при 600 °С. D получали разложением TiD_2. Таким образом, удалось синтезировать сплавы с максимальным содержанием D до $VD_{0,77}$. Исследование проводили методами термического, рентгеновского и нейтронографического анализов, измерением теплоемкости в интервале температур —140—200 °С. Кроме неупорядоченного твердого раствора D в V в сплавах системы V—D образуются четыре фазы с упорядоченным расположением атомов: фаза β — сверхструктура VD при температуре ниже 133,5 °С; фаза γ — сверхструктура V_4D_3 при температуре ниже —122 °С, фаза δ — сверхструктура VD_1 при температуре ниже —32 °С, а также ζ фаза.

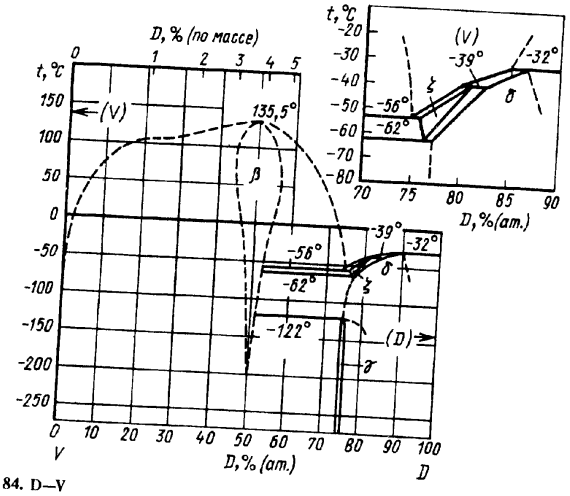


Рис. 184. D—V

В работе [2] с учетом данных работ [1, 3, 4] построена диаграмма состояния системы V—D, приведенная на рис. 184. При температуре —39 °С образуется фаза ζ по реакции (V) + δ ⇌ ζ, при температуре —62 °С эта фаза распадается по эвтектоидной реакции на смесь β + δ. При температуре —56 °С и содержании ~75 % (ат.) D осуществляется эвтектоидное превращение (V) ⇌ β + ζ.

Фаза β имеет тетрагональную структуру (пр. гр. *Cm* или $I4_1amd$, параметры сверхструктуры $A = 2a_0$, $C = c_0$. Фаза γ обладает ОЦК решеткой (пр. гр. *Pn*2, параметры сверхструктуры $A = C = \sqrt{2a_0}$, $B = 2a_0$). Фаза δ имеет ОЦК структуру (пр. гр. *Pnnn*, параметры сверхструктуры $A = B = \sqrt{3a_0}$, $C = a_0$).

В работе [5] исследовали влияние давления на растворимость D в V при температурах от 20 до 80 °С. В области низких концентраций значения растворимости D в V подчиняются закону Сивертса. Сведения, подтверждающие данные предыдущих исследований диаграммы состояния V—D, полученные методом измерения парциальных давлений и электросопротивления, содержатся в работе [6]. Авторы работы [3] пос роили зависимость $\lg x - 1/T$, где x — предельная растворимость D в V, % (ат.), T — температура, K [7].

Литература

1. Asano H., Hirabayashi M. // Phys. Status Solidi (a). 1973. V. 15. N 1. P. 267—279.
2. Pesch W., Schober T., Wenzl H. // Scr. Metall. 1982. V. 16. N 3. P. 307—312.
3. Schober T. // Scr. Metall. 1978. V. 12. N 6. P. 549—554.
4. Papathanassopoulos K., Wenzl H. // J. Phys. F. Met. Phys., 1982. V. 1. N 7. P. 1389—1381.
5. Papathanassopoulos K., Wenzl H. // J. Phys. F. Met. Phys. 1982. V. 12. N 7. P. 1369—1381.
6. Kinichirou D.F., Huang Yen C.H. Masayoshi T. // J.Jap. Inst. Met. 1979. V. 43. N 7. P. 611—617.
7. Flanagan T.B., Schober T., Wenzl H. // Acta Metall. 1985. V. 33. N 4. P. 685—691.

П.Б. Будберг

D—Zr. ДЕЙТЕРИЙ—ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния D—Zr полностью не построена, часть диаграммы состояния D—Zr со стороны Zr приведена на рис. 185 [1]. В системе D—Zr существуют твердые растворы на основе αZr и βZr, фазы δ и ε на основе ZrD_2 [1, 2]. В системе найдена также фаза γ на основе ZrD, однако авторы работы [2] полагают, что этот дейтерид является метастабильной фазой (согласно работе [3] фаза γ считается равновесной). Дейтериды получены насыщением химически чистого металлического Zr газообразным D при 900 °С в течение 4 ч с последующим медленным охлаждением до 700 °С или методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [4]). D понижает температуру β ⇌ α превращения Zr до температуры 550 °С [1].

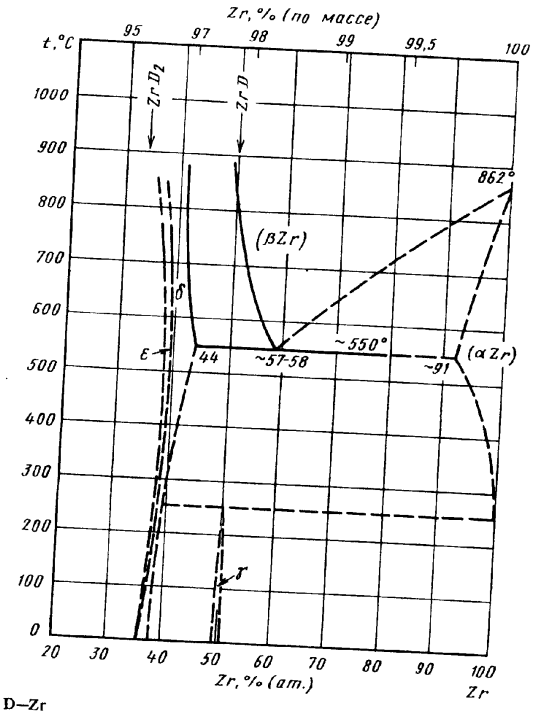


Рис. 185. D—Zr

Границы области βZr + δ определены экспериментально по изотерм давления в интервале температур 600—800 °С. Экстраполяцией границ между βZr и βZr + δ областями и между βZr + δ и δ областями до температуры эвтектоидной реакции βZr ⇌ αZr + δ определен состав эвтектоида ~42—43 % (ат.) D и граница эвтектоидной горизонтали (по D) ~56 % (ат.) D.

Растворимость D в αZr подчиняется закону Сивертса [5, 6] в интервале температур 500—800 °С и давлений $1{,}33(10^{-8} - 10^{-6})$ МПа и выражается уравнением $\lg x = 0{,}5\lg p - 0{,}17 + 3300/T$, а в интервале давлений $1{,}33(10^{-11} - 10^{-7})$ МПа и температур 450—750 °С зависимостью $\lg x = 0{,}5\lg p + 0{,}219 + 2690/T$ [5], где x — концентрация D, % (ат.), p — давление, МПа, T — температура, К. В результате обобщения литературных данных предложено уравнение растворимости D в αZr $\lg x = 0{,}5\lg p - 3{,}26 + 3010/T$ (уравнение применимо до $x < 8{,}9$ % (ат.) D при 447—797 °С [7]). Давление диссоциации дейтеридов Zr измерено для соотношений D:Zr = 0,02÷1,80 в интервале давлений $(5{,}32—133)10^{-4}$ МПа и температур 352—560 °С [8].

Фаза δ (ZrD_2) относится к кубической сингонии (пр. гр. O_h^5 — $Fm3m$, $a = 0{,}476$ нм для $ZrD_{1,79}$ при 20 °С [2]). Фаза ε(ZrD_2) имеет гранецентрированную тетрагональную структуру, пр. гр. $I4/mmm$ параметры решетки для состава $ZrD_{1,82}$ составляют: $a = 0{,}488$, $c = 0{,}455$ нм при 20 °С, для состава $ZrD_{1,96}$ $a = 0{,}4939$ нм, $c = 0{,}4473$ нм при 20 °С [2].

С повышением температуры степень тетрагональности решетки ZrD_2 уменьшается от $c/a = 0{,}934$ при 597 °С до $c/a = 0{,}948$ при 650 °С [2]. С увеличением давления отношение c/a уменьшается линейно от 0,904 при атмосферном давлении до 0,884 при $p = 10$ ГПа (для $ZrD_{1,90}$) [9]. Дейтерид γ(ZrD) имеет гранецентрированную тетрагональную структуру, пр. гр. $P4_2/n$. Для ZrD — метастабильной фазы, присутствующей в образце состава $ZrD_{1,82}$ совместно с фазами ε и δ [2], параметр решетки $a = 0{,}4586$ нм, $c = 0{,}4848$ нм.

Литература

1. Singh K.P., Parr J.G. // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. N 10. P. 2256—2259.
2. Петрунин В.Ф., Глазков В.П., Савин В.И. и др. // Физика металлов и металловедение. 1978. Т. 46. № 1. С. 206—209.
3. Солодинин А.М., Бойко Е.Б., Андриевский Р.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 1. С. 198—203.
4. Петрунин В.Ф., Долуханян С.К., Землянов М.Г. и др. // Физика твердого тела. 1981. Т. 23. № 7. С. 1926—1930.
5. Nagasaka M., Yamashima T. // J. Less-Common Met. 1976. V. 45. N 1. P. 53—62.
6. Ricca F. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. N 11. P. 3632—3637.
7. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—325.
8. Morton J.R., Stark D.S. // Trans. Faraday Soc. 1960. V. 56. N 3. P. 351—356.
9. Glazkov V.P., Irodova A.V., Somenkov V.A. // J. Less-Common Met. 1987. V. 129. N 1—2. P. 165—170.

Л.А. Третьяченко

Dy—Er. ДИСПРОЗИЙ—ЭРБИЙ

На рис. 186 изображена диаграмма состояния Dy—Er.

Сплавы синтезировали в дуговой печи в атмосфере Ar из компонентов высокой чистоты, суммарное содержание примесей в которых не превышало 0,01 % (по массе). Слитки прокатывали в холодном состоянии на листы, полировали поверхность и отжигали в вакууме при 550 °С в течение 20 ч завернутыми в фольгу из Ta. Исследо-

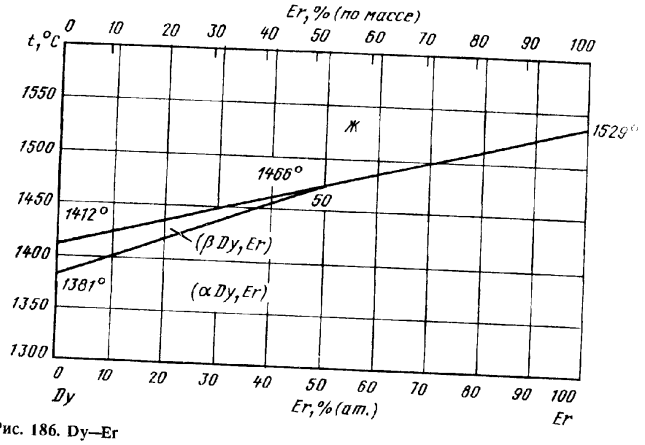


Рис. 186. Dy—Er

вание выполняли методами термического, рентгеновского и микроструктурного анализов [1]. Температура начала плавления сплавов линейно возрастает с увеличением содержания Er. Одновременно повышается температура полиморфного превращения Dy от 1381 до 1466 °C при содержании 50 % (ат.) Er. В твердом состоянии Dy и Er при температурах менее 1381 °C неограниченно растворимы друг в друге.

Список литературы

1. Spedding F.H., Sanden B., Beaudry B.J. // J. Less-Common Met. 1973, V. 31. N 1. P. 1—13.

А.П. Будберг

Dy—Fe. ДИСПРОЗИЙ—ЖЕЛЕЗО

Диаграмма состояния Dy—Fe по данным работы [1] приведена на рис. 187. Сплавы изготовляли из Dy чистотой 99,9 % (по массе) и Fe чистотой 99,999 % (по массе). В системе образуются четыре соединения: $Fe_{17}Dy_2$, Fe_3Dy, $Fe_{23}Dy_6$ и Fe_2Dy. Соединения $Fe_{17}Dy_2$ и Fe_3Dy плавятся с открытым максимумом при 1375 и 1305 °C соответственно, соединения $Fe_{23}Dy_6$ и Fe_2Dy образуются по перитектическим реакциям при 1290 и 1270 °C соответственно. В сплавах системы кристаллизуются три эвтектики: γFe + $Fe_{17}Dy_2$, $Fe_{23}Dy_6$ + Fe_3Dy и Fe_2Dy + αDy при 1360, 1285 и 890 °C соответственно. Заметной

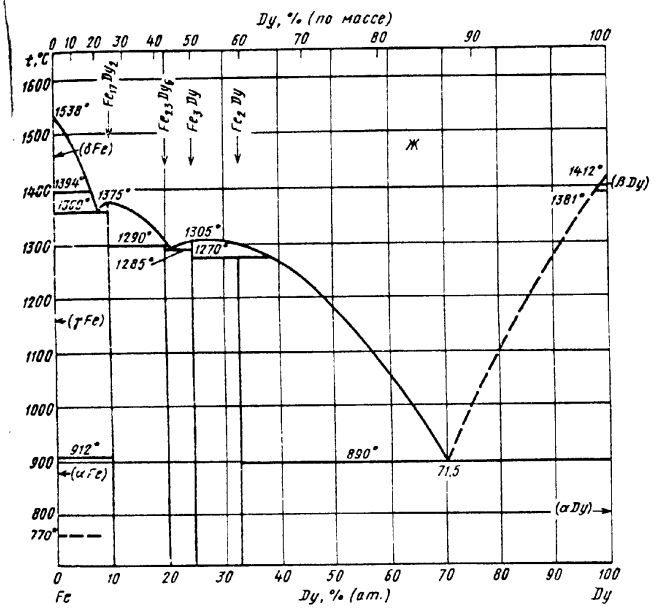


Рис. 187. Dy—Fe

растворимости компонентов системы в соединениях не обнаружено.

Соединение $Fe_{23}Dy_6$ имеет кристаллическую структуру изоморфную Th_6Mn_{23} (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), a = 1,206 нм [2]. Соединение Fe_2Dy обладает решеткой типа $MgCu_2$ (символ Пирсона $cF24$, пр. гр. $Fd\bar{3}m$, a = 0,732 нм). Решетка Fe_3Dy изоморфна $PuNi_3$ (пр. гр. $R\bar{3}m$, a = = 0,5116 нм, c = 2,4555 нм). Гексагональную решетку типа Th_2Ni_{17} (пр. гр. $P6_3/mmc$) имеет соединение $Fe_{17}Dy_2$, a = 0,8453 нм, c = = 0,8287 нм.

Литература

1. Goot A.S., Buschow K.H.-J. // J. Less-Common Met. 1971. V. 21. N 2. P. 151—157.
2. Крипякевич П.И., Франкевич Д.П. // Кристаллография. 1965. Т. 10. № 4. С. 560.

А.П. Будберг

Dy—Ga. ДИСПРОЗИЙ—ГАЛЛИЙ

Диаграмма состояния системы Dy—Ga представлена на рис. 188. Сплавы синтезировали плавкой в герметически закрытых тиглях из Ta. Исходными компонентами служили Dy чистотой 99,9 % (по массе) и Ga чистотой 99,999 % (по массе) [1]. Сплавы отжигали в герметических условиях в течение 400 ч при температурах, близких к температурам перитектических реакций. Исследование проводили методами термического, микроструктурного анализов, измерением микротвердости. В системе образуются четыре соединения: Dy_5Ga_3, DyGa, $DyGa_2$ и $DyGa_3$, из которых $DyGa_2$ плавится конгруэнтно при 1330 °C, остальные кристаллизуются по перитектическим реакциям

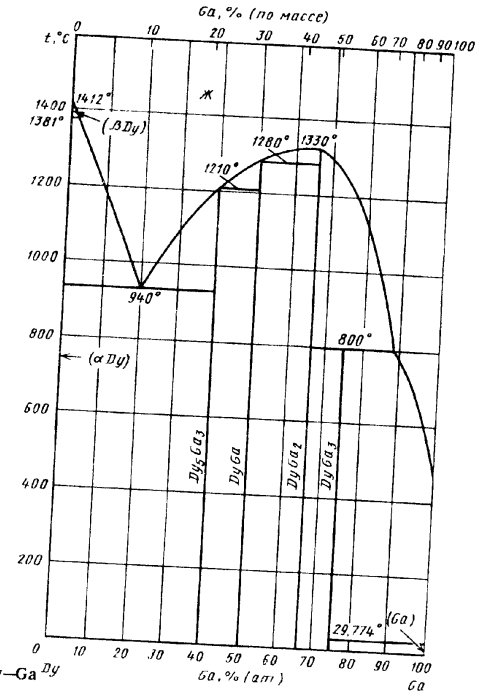


Рис. 188. Dy—Ga

при 1210, 1280 и 800 °C соответственно. В сплавах системы при 940 °C образуется эвтектика Dy + Dy_5Ga_3, в которой содержится 20 % (ат.) Ga. Взаимная растворимость компонентов друг в друге не установлена.

Соединение Dy_5Ga_3 имеет кристаллическую решетку типа Cr_5B_3 (символ Пирсона $tI32$, пр. гр. $I4/(mcm)$, a = 0,7629 нм, c = 1,402 нм). Соединение DyGa обладает решеткой типа CrB (символ Пирсона $oC8$, пр. гр. $Cmcm$, a = 0,4307 нм, b = 1,0894 нм, c = 0,4059 нм). Соединение $DyGa_2$ имеет кристаллическую решетку типа AlB_2 (символ Пирсона $hP3$, пр. гр. $P6/mmm$, a = 0,4206, c = 0,411 нм).

Литература

1. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G., Chuntonov K.A. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 2. P. 185—194.

А.П. Будберг

Dy—H. ДИСПРОЗИЙ—ВОДОРОД

Диаграмма состояния Dy—H не построена. В системе установлено существование двух гидридов: DyH_2 и DyH_3. Соединение DyH_2 имеет кубическую структуру с параметром решетки a = 0,3201 нм, а соединение DyH_3 — гексагональную структуру типа Ni_3As (пр. гр. $P3cI$,

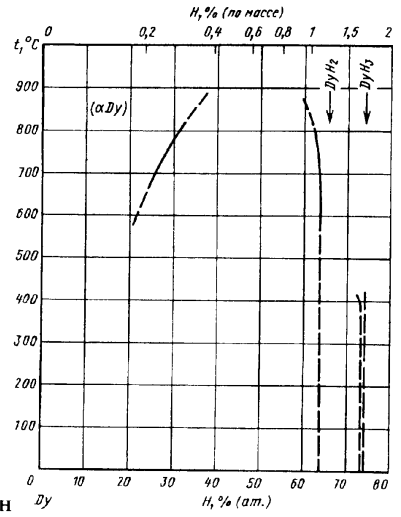


Рис. 189. Dy—H

a = 0,367 нм, c = 0,660 нм, [Э] или a = 0,6369 нм, c = 0,661 нм [Ш]). Температурная зависимость давления диссоциации DyH_2 может быть представлена зависимостями $\lg p = 13{,}28 - 12120/T$ [1] или $\lg p = 12{,}38 - 10980/T$ [2]. Соединение DyH_2 гомогенно в интервале концентраций 65,8—67,4 % (ат.). Граница области гомогенности DyH_3 со стороны Dy при температурах 200—300 °С соответствует 72,6 % (ат.) H. Температурная зависимость растворимости H в Dy может быть представлена уравнением $\lg x = -3{,}25 + 4100/T$, где x — концентрация H, % (ат.), T — температура, K, для интервала температур 560—980 °С (рис. 189).

Литература

1. Фромм Е., Гебхардт Е. // Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
2. Mcguillan A.D. // J. Less-Common Met. 1976. V. 49. P. 431—438.

В.И. Шаповалов

Dy—Hg. ДИСПРОЗИЙ—РТУТЬ

На рис. 190 изображена диаграмма состояния Dy—Hg.

Сплавы синтезировали в тиглях из Ta в атмосфере инертного газа. Исследование проводили методами термического и рентгеновского

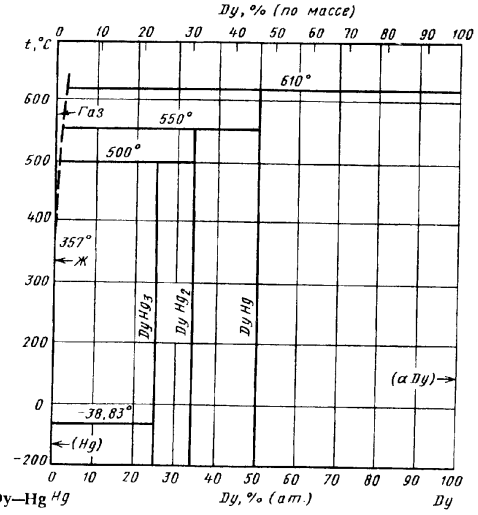


Рис. 190. Dy—Hg

анализов [1]. В системе образуются три соединения: $DyHg_3$, $DyHg_2$ и DyHg, которые диссоциируют при температурах 500, 550 и 610 °С соответственно. В сплавах ряда других редкоземельных металлов (РЗМ) с Hg существует еще одно соединение типа (РЗМ)Hg_4, в сплавах с Hg это соединение не было установлено.

Литература

1. Kirchmayr H.R., Lugscheider W. // Z. Metallkunde. 1966. Bd. 57. N 10. S. 725—728.

А.П. Будберг

Dy—Ho. ДИСПРОЗИЙ—ГОЛЬМИЙ

Особенности взаимодействия Dy и Ho исследовали в работах [1, 2]. По данным работы [1], в системе Dy—Ho наблюдаются непрерывные ряды твердых растворов как на основе низкотемпературной модификации с гексагональной плотноупакованной структурой, так и на основе высокотемпературной модификации со структурой объемно центрированного куба. В работе [2] установлено образование непрерывного ряда твердых растворов с объемно центрированной кубической структурой и показано, что температура начала плавле-

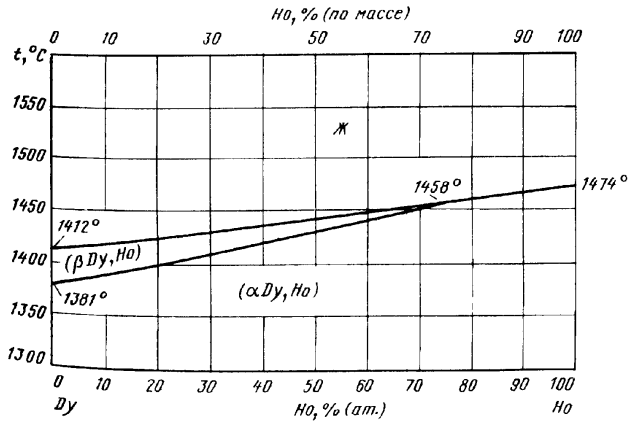


Рис. 191. Dy—Ho

ния Dy при добавлении к нему Ho непрерывно возрастает. Также возрастает и температура полиморфного превращения Dy от 1381 до 1458 °C при 75 % содержании (ат.) Ho. В работе [2] исходили из соображений, что Ho мономорфный металл. Диаграмма плавкости системы Dy—H (рис. 191 [2]) позволяет предположить перитектическую кристаллизацию с точкой превращения вблизи 75 % (ат.) Ho, отвечающей составу, в котором пересекаются кривые начала и конца кристаллизации сплавов системы. Характер превращений в системе согласно работе [2] подтверждают данные расчета, проведенного в работе [3].

Литература

1. Маркова И.А., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. // Изв. АН СССР. Металлы. 1970. № 6. С. 170—175.
2. Spedding F.H., Sanden B., Beaudry B.J. // J. Less-Common Met. 1973. V. 31. N 1. P. 1—13.
3. Shiflet G.J., Lee L.K., Aaronson H.I. // Calphad. 1979. V. 3. P. 129.

А.П. Будберг

Dy—In. ДИСПРОЗИЙ—ИНДИЙ

Диаграмма состояния системы Dy—In приведена на рис. 192.

Сплавы изготовляли из Dy чистотой 99,9 % (по массе) и In чистотой 99,999 % (по массе). Сплавы гомогенизировали при 800 °C в течение 450 ч и закаливали в воде [1, 2]. Исследование выполнено методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. В системе образуются пять соединений. Фазы Dy_2In, DyIn, Dy_3In_5 и $DyIn_3$ плавятся конгруэнтно при 1260, 1300, 1140 и 1150 °C соответственно. Соединение Dy_5In_3 образуется по перитектической реакции при температуре ~1220 °C. В сплавах системы кристаллизуются две эвтектики βDy + Dy_2In, Dy_3In_5 + $DyIn_3$ при одинаковой температуре 1100 °C. При температуре 1000 °C βDy, содержащий ~16 % (ат.) In, претерпевает эвтектоидное превращение βDy ⇄ αDy + Dy_2In. При температуре 1000 °C в αDy растворяется 8 % (ат.) In. Очевидно, в сплавах, богатых In, при 160 °C протекает вырожденное перитектическое превращение.

Фаза Dy_2In имеет кристаллическую структуру типа Ni_2In (символ Пирсона *hP*6 пр. гр. $P6_3/mmc$, a = 0,5343 нм, c = 0,6677 нм). Фаза Dy_5In_3 имеет структуру типа W_5Si_3 (символ Пирсона *tI*32, пр. гр. $I4/mcm$, a = 1,212 нм, c = 0,596 нм). Фаза DyIn обладает структурой типа CsCl (символ Пирсона *cP*2, пр. гр. $Pm\bar{3}m$, a = 0,3791 нм). Фаза $DyIn_3$ имеет структуру типа $AuCu_3$ (символ Пирсона *cP*4 пр. гр $Pm\bar{3}m$, a = 0,4573 нм).

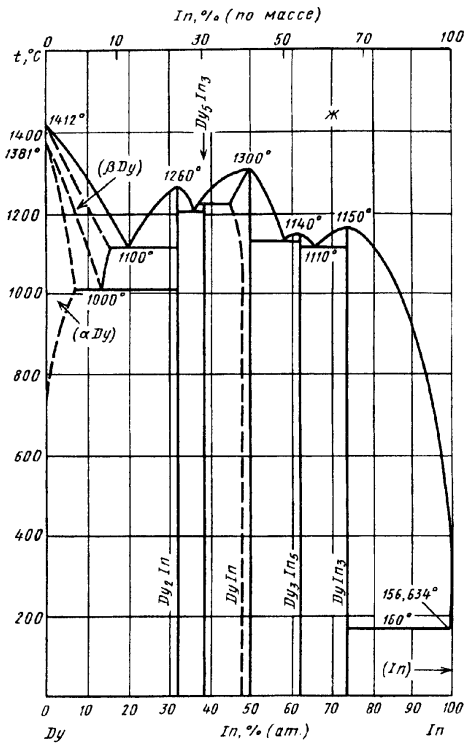


Рис. 192. Dy—In

Литература

1. Кувандыков О.К., Шакаров Х.О., Яценко С.П. и др. // Доклады АН УЗССР. 1981. № 2. С. 28—30.
2. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Shakarov H.J., Fedorova E.G. // J. Less-Common Met. 1983. V. 90. № 1. P. 95—108.

А.П. Будберг

Dy—Ir. ДИСПРОЗИЙ—ИРИДИЙ

Диаграмма состояния Dy—Ir не построена. Согласно работам [Э, Ш] в системе существует соединение $DyIr_2$ со структурой типа $MgCu_2$ (символ Пирсона $cF24$, пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $a = 0{,}7517$ нм).

А.П. Будберг

Dy—La. ДИСПРОЗИЙ—ЛАНТАН

Фазовая диаграмма состояния La—Dy экспериментально не построена [1, М]. На рис. 193 представлен гипотетический вариант диаграммы состояния системы La—Dy, предполагающий образование непрерывных рядов твердых растворов между высокотемпературными

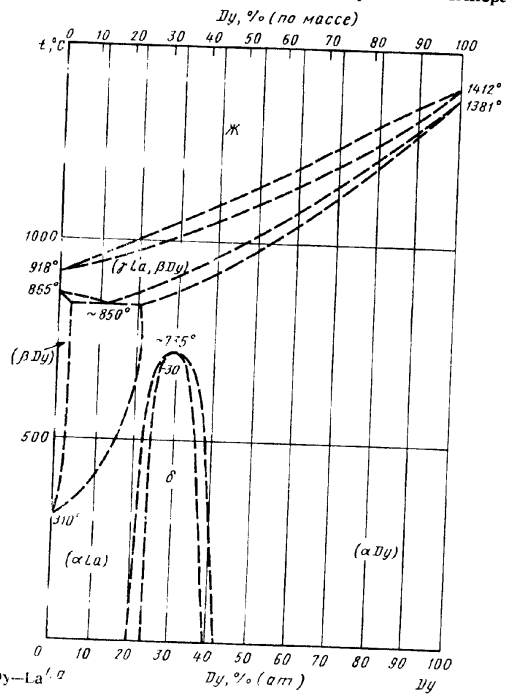


Рис. 193. Dy—La

модификациями компонентов и эвтектоидную реакцию при температуре ~850 °C (γLa, βDy) ⇄ βDy + α(Dy, La). При температуре ~735 °C и содержании ~30 % (ат.) Dy образуется промежуточная фаза (δ) со структурой типа αSm (символ Пирсона $hR3$, пр. гр. $R3m$). В работе [2] исследована кристаллическая структура и измерены параметры решетки семи сплавов системы La—Dy при температуре 20 °C. Сплавы предварительно были отожжены при температуре 200 °C в течение 14 дней. Установлено, что область фазы αLa расположена в интервале концентраций 0—21 % (ат.) Dy; в интервале 21—38 % (ат.) Dy существует фаза со структурой αSm. Зависимость параметров решетки сплавов от состава имеет отрицательное отклонение от закона Вегарда в области фазы αDy и положительное отклонение в области фазы αLa, что свидетельствует об отклонении растворов от идеальных.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam New-York. Oxford. Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.
2. Krizek H., Taylor K.N.R. // J. Less-Common Met. 1974. V. 38. P. 263—265.

В.К. Григорович

Dy—Lu. ДИСПРОЗИЙ—ЛЮТЕЦИЙ

Диаграмма состояния Dy—Lu экспериментально не построена [1, М]. Dy и Lu в металлическом состоянии имеют идентичное электронное строение $5d^16s^2$, одинаковую кристаллическую структуру типа Mg (символ Пирсона $hP2$, пр. гр. $P6_3/mmc$) с близкими параметрами решетки и атомными радиусами, отличающимися всего на 2,25 %.

В табл. 152 приведена кристаллическая структура Dy и Lu.

Таблица 152. Кристаллическая структура и полиморфные превращения элементов системы Dy—Lu

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура превращений, °C	Реакция	Источник
			a	c			
66, Dy	αDy	Mg, ГПУ	0,35915	0,5650	1381	αDy ⇄ βDy	[1]
	βDy	W, ОЦК	0,398	—	1412	βDy ⇄ Ж	[1]
71, Lu	—	Mg, ГПУ	0,35052	0,55494	1663	Lu ⇄ $Ж_{ГПУ}$	[2]
					1790	$Ж_{ГПУ}$ ⇄ $Ж_{ОЦК}$	[2]

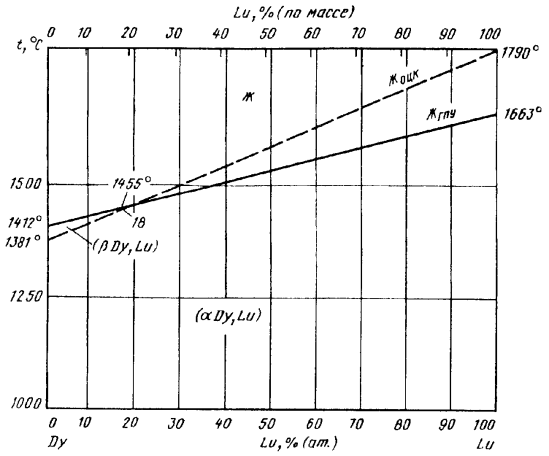


Рис. 194. Dy—Lu

Можно предположить, что Dy и Lu образуют непрерывный ряд почти идеальных твердых растворов с малым отклонением от закона Вегарда кривой зависимости параметров решетки от состава сплавов. Lu в твердом состоянии при высоких температурах вблизи температуры плавления не испытывает полиморфного превращения, но имеет соответствующее изменение ближнего порядка в жидком состоянии при температуре 1790 °C [2]. Учитывая близость растворов к идеальным, построено схематическое изображение диаграммы состояния Dy—Lu (рис. 194). Характерным является слияние ликвидуса и солидуса практически в одну общую прямую с узким интервалом двухфазной области между ними. В другую прямую сливаются линии сольвуса и ликвуса. Перитектическая точка расположена при температуре 1455 °C и содержании 18 % (ат.) Lu.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.

2. Григорович В.К., Григорович К.В. // Строение и свойства металлических шлаковых расплавов: Тезисы докладов на VII Всероссийской конференции. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250—252.

В.К. Григорович

Dy—Mg. ДИСПРОЗИЙ—МАГНИЙ

В системе Dy—Mg (рис. 195) методом рентгеновского анализа установлены четыре соединения: MgDy, Mg_2Dy, Mg_3Dy и $Mg_{24}Dy_5$ [1—4]. В работе [5] существование соединения Mg_3Dy не было подтверждено. В работе [1] фазовые превращения в сплавах системы были изучены лишь со стороны Dy, в работах [6, 7] — со стороны Mg. В системе осуществляется перитектическое превращение при температуре 857 °C и эвтектоидное превращение при температуре 706 °C.

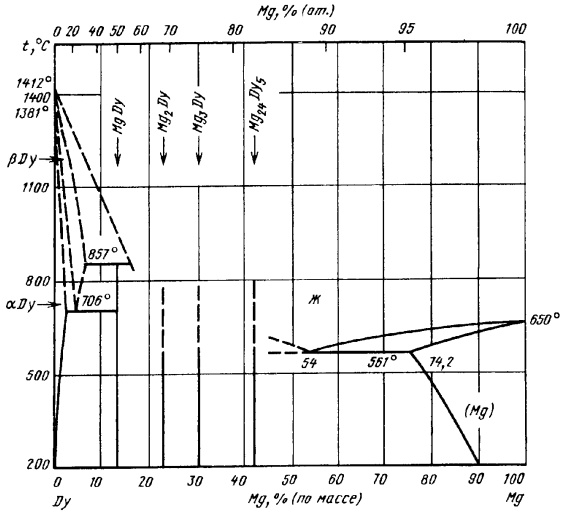


Рис. 195. Dy—Mg

Растворимость Mg в αDy при эвтектоидной температуре составляет 13,5 (ат.) %. С понижением температуры растворимость Mg в αDy снижается и при 350 °C составляет около 2,7 % (ат.) [8]. Со стороны Mg в системе имеет место эвтектическое превращение при температуре 561 °C. Растворимость Dy в твердом Mg при отдельных температурах составляет 4,83 % (ат.) при 561 °C, 4,65 % (ат.) при 540 °C, 4,18 % (ат.) при 500 °C, 3,13 % (ат.) при 400 °C, 2,37 % (ат.) при 300 °C и 1,67 % (ат.) при 200 °C.

Соединение MgDy имеет кубическую структуру типа CsCl (символ Пирсона *cP*2, пр. гр. $Pm\bar{3}m$, a = 0,3786 нм, [1], a = 0,3784 нм [9], a = 0,3767 нм [3], а соединение Mg_2Dy — гексагональную структуру типа $MgZn_2$ (символ Пирсона *hP*12, пр. гр. $P6_3/mmc$, a = 0,602 нм, c = 0,976 нм [3]). Фаза Mg_3Dy обладает кубической структурой типа Fe_3Al (или BiF_3), a = 0,7267 нм [3]. Соединение $Mg_{24}Dy_5$ имеет кубическую структуру типа Ti_5Re_{24} (упорядоченная решетка типа αMn, символ Пирсона *cI*58, пр. гр. *I*43*m*, a = 1,124 нм [4]).

Литература

1. Miller A.E., Daane A.H. // Trans. AIME. 1964. V. 230. N 4. P. 568—572.
2. Крипякевич П.И., Евдокименко В.И., Гладышевский Е.И. // Кристаллография. 1964. Т. 9. № 3. С. 410—411.
3. Kripiakewysch P.I., Evdokimenko V.I. // Z. Anorg. All. Chem. 1967. Bd. 35. N 1/2. S. 104—112.
4. Крипякевич П.І, Евдокименко В.І. // Доповіді АН УРСР. 1962. № 1 С. 1610—1011.
5. Buschow K.H.J. // J. Less-Common Met. 1976. V. 44. N 1. P. 301—306.
6. Рохлин Л.Л., Деева Л.П. // Технология легких сплавов. 1976. № 12. С. 83—8
7. Рохлин Л.Л. Магниевые сплавы, содержащие редкоземельные металлы. М Наука, 1980. 192 с.
8. Joseph R.R., Gschneidner K.A. // Trans. AIME. 1965. V. 233. N 1 P. 2063—2069.
9. Iandelli A., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N1. P. 1—6.

Л.Л. Рохлин

Dy—Mn. ДИСПРОЗИЙ—МАРГАНЕЦ

Диаграмма состояния Dy—Mn изображена на рис. 196 по данным работы [1]. Сплавы исследовали методами рентгеновского и термического анализов. В сплавах системы Dy—Mn по перитектическим реакциям образуются соединения $DyMn_2$, Dy_6Mn_{23} и $DyMn_{12}$ при температурах 930, 1035 и 1075 °C соответственно. При температуре 855 °C кристаллизуется эвтектика Dy + $DyMn_2$, эвтектическая точка расположена при содержании 12 % (по массе) Mn. Растворимость Dy в Mn не превышает 1 % (по массе) при температуре 100 °C. Dy понижает температуру полиморфного превращения δMn до 1120 °C.

Соединение $DyMn_2$ обладает кубической решеткой типа MgCu (символ Пирсона *cF*24, пр. гр. *Fd*3*m*), соединение Dy_6Mn_{23} имеет решетку типа Th_6Mn_{23}, а соединение $DyMn_{12}$ — тетрагональную структуру типа $ThMn_{12}$.

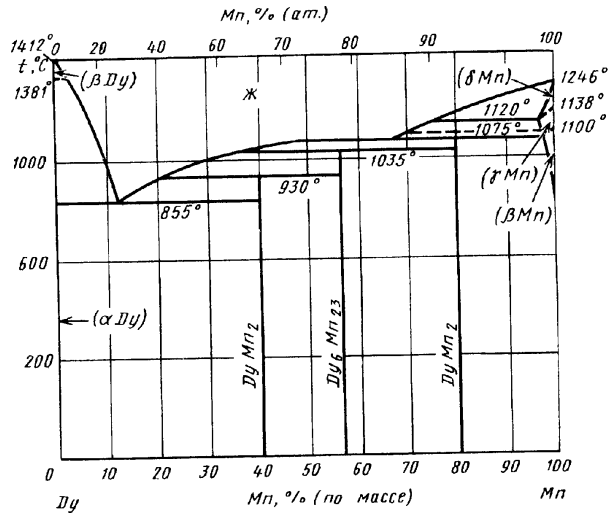


Рис. 196. Dy—Mn

Литература

1. Kirchmayr H.R., Lugscheider W. // Z. Metallkunde. 1967. Bd. 58. N 3. S. 185—188.

П.Б. Будберг

Dy—Mo. ДИСПРОЗИЙ—МОЛИБДЕН

По данным работы [Э], в системе Dy—Mo соединений не образуется. Термодинамические расчеты, проведенные в работе [1], позволили предположить существование эвтектики при температуре 1377 °C и содержании 2±0,5 % (ат.) Mo и взаимную растворимость компонентов в интервале температур 827—1117 °C.

Литература

1. Brewer L., Lamoreaux R.H. // Atomic Energy Review. Special Issue № 7 Molibdenum: Physico-Chemical Properties its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy. 1980. P. 195—356.

К.Б. Поварова

Dy—Nb. ДИСПРОЗИЙ—НИОБИЙ

Диаграмма состояния Dy—Nb не построена. Промежуточных фа в системе не установлено. По данным работы [1], можно предполо жить присутствие области несмешиваемости для всех систем Nb – РЗМ (правило Хильденбрандта).

Литература

1. Спеддинг Ф., Даан А. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1965. 427 с.

Е.Н. Шефтел

Dy—Nd. ДИСПРОЗИЙ—НЕОДИМ

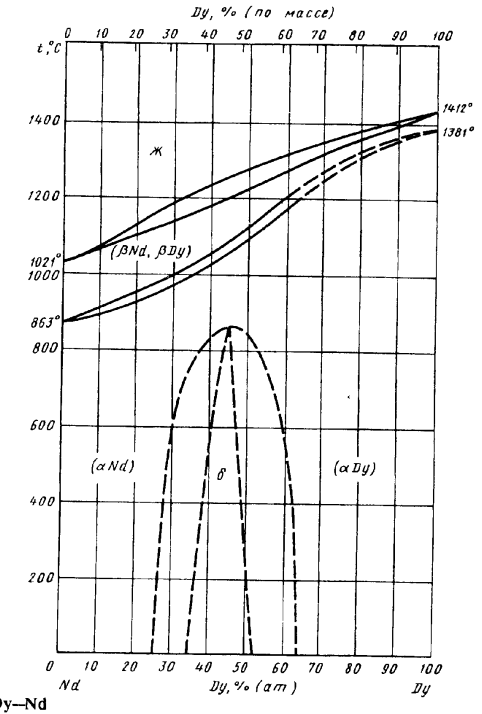


Рис. 197. Dy—Nd

Диаграмма состояния Dy—Nd построена в работах [1, 2]. Сплавы изготовляли из Nd чистотой 99,34 % (по массе) и Dy чистотой 99,76 % (по массе) плавкой в дуговой печи в атмосфере Ar. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгеновского, термического анализов. В работе [1] установлено образование непрерывного ряда твердых растворов между изоморфными модификациями компонентов системы и образование фазы Nd_3Dy_2 (δ) по перитектоидной реакции.

Однако в работе [2] указывается, что сплавы легких (La, Ce, Pr, Nd) и тяжелых (от Gd до Tm, Lu) лантаноидов образуют фазу типа αSm (δ фаза). Эта фаза разлагается конгруэнтно на два твердых раствора ДГПУ (αNd) и ГПУ (αDy). На рис. 197 диаграмма состояния Dy—Nd приведена согласно работе [2].

Литература

1. Кобзенко Г.Ф., Свечников В.Н., Мартинчук Е.Л. // Докл. АН СССР. 1972. Сер. А., № 6. С. 563—565.
2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. Amsterdam, New-York, Oxford, Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.

А.П. Будберг

Dy—Ni. ДИСПРОЗИЙ—НИКЕЛЬ

Диаграмма состояния Dy—Ni представлена на рис. 198 по данным работы [1].

Сплавы изготовляли плавкой в тиглях из Al_2O_3, гомогенизировали при температуре 500—700 °С в зависимости от состава и охлаждали со скоростью 10 °С до комнатной температуры. Исследование выполняли методами термического и рентгеновского анализов. В системе образуются десять соединений. Соединения DyNi и $DyNi_5$ плавятся с открытым максимумом при температурах ~1260 и ~1450 °С соответственно; соединения Dy_3Ni, Dy_3Ni_2, $DyNi_2$, $DyNi_3$, Dy_2Ni_7, $DyNi_4$, Dy_4Ni_{17} и Dy_2Ni_{17} образуются по перитектическим реакциям при температурах 762, 928, 1258, 1283, 1307, 1336, 1352 и 1321 °С. В сплавах системы кристаллизуются три эвтектики: Dy_3Ni + Dy_3Ni_2, DyNi + $DyNi_2$, Dy_2Ni_{17} + Ni при температурах 693, 1173 и 1279 °С и содержании 31; 56 и 93 % (ат.) Ni соответственно. Взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии не установлено.

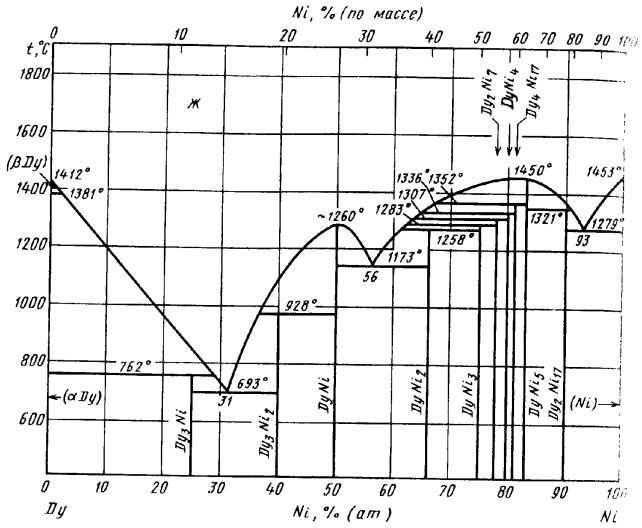


Рис. 198. Dy—Ni

Литература

1. Zheng J.X., Wang C.Z. // Acta Phys. Sin. (Chin. J. Phys). 1982. N 5 P. 668—673.

А.П. Будбер

Dy—Pb. ДИСПРОЗИЙ—СВИНЕЦ

Диаграмма состояния Dy—Pb приведена на рис. 199. Сплавы изготовляли в тиглях из Ta, герметически заваренных в атмосфере Ar и затем помещенных в вакуумную печь. Расплав гомогенизировали в течение 1 ч. Исходными компонентами служили Pb чистотой 99,999 % (по массе), Dy с содержанием, % (по массе): 0,04Co; 0,02Ho; 0,02Gd; 0,0065O; 0,01Tb; 0,004Al и 0,005Mg. Исследования выполняли методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов [1].

В системе установлено образование пяти соединений. Соединение Dy_5Pb_3 плавится с открытым максимумом при 1695 °C; соединения

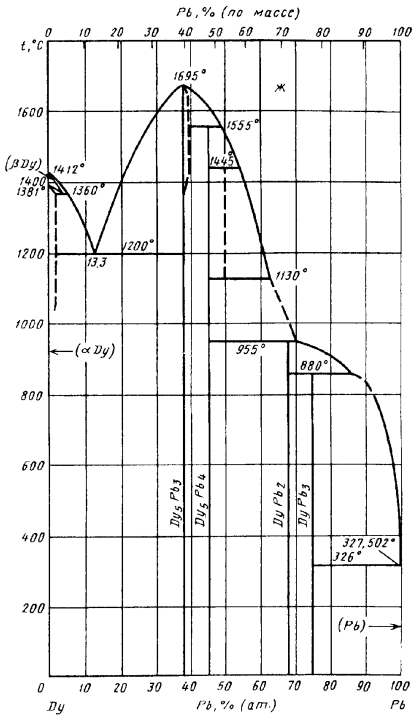


Рис. 199. Dy—Pb

Dy_5Pb_4, DyPb, $DyPb_2$ и $DyPb_3$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 1555, 1445, 955 и 880 °C соответственно. Соединение DyPb, очевидно, при температуре 1130 °C распадается по кататектической реакции DyPb ' Dy_5Pb_4 + Ж. В системе Dy—Pb кристаллизуются две эвтектики: Dy + Dy_5Pb_3 при температуре 1200 °C и содержании 13,3 % (ат.) Pb и $DyPb_3$ + Pb при температуре 326 °C. Pb снижает температуру полиморфного превращения Dy от 1381 до 1360 °C, при этой температуре протекает реакция βDy ⇄ αDy + Ж.

13 Зак. 2144

Соединение Dy_5Pb_3 кристаллизуется в гексагональной структуре типа Mn_5Si_3 (символ Пирсона *hP16*, пр. гр. $P6_3/mcm$, a = 0,8962 нм, c = 0,6567 нм). Соединение Dy_5Pb_4 обладает, очевидно, тетрагональной решеткой с параметрами $a = c$ = 0,8127 нм, b = 1:538 нм. Соединение DyPb кристаллизуется с образованием кубической структуры типа $AyCu_3$ (символ Пирсона *cP4*, пр. гр. $Pm3m$, a = 0,4806 нм).

Литература

1. McMaster O.D., O'Keefe T.Y., Gschneidner, Jr., K.A. // Trans. AIME. 1968 V. 242. N 5. P. 936—939.

А.П. Будберг

Dy—Pd. ДИСПРОЗИЙ—ПАЛЛАДИЙ

Диаграмма состояния Dy—Pd представлена на рис. 200 по данным работы [1].

Сплавы системы Dy—Pd изготовляли в дуговой печи в атмосфере Ar чистотой 99,98 % (по массе) с использованием геттера и отжигали перед закалкой в вакуумной трубчатой печи при различных температурах. Исходными компонентами служили Pd чистотой 99,9 % (по массе), Dy переплавленный с содержанием других редкоземельных

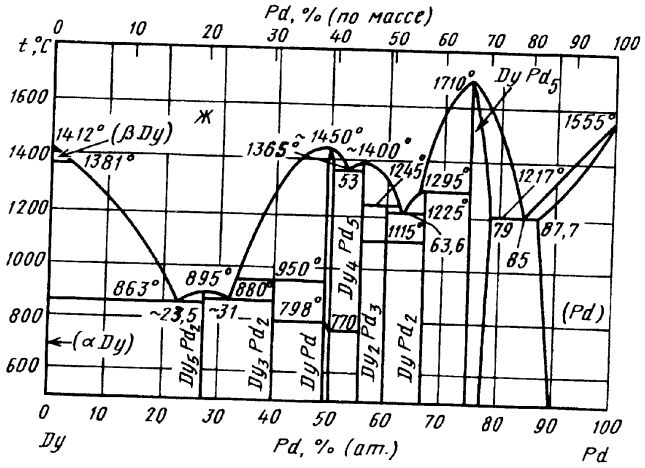


Рис. 200. Dy—Pd

металлов ~0;1 % (по массе) и 0,1 % (по массе) Ta, 0,02 % (по массе) Co. Исследование выполняли методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов.

В системе образуются семь соединений. Соединения Dy_5Pd_2, DyPd, Dy_4Pd_5, $DyPd_5$ плавятся конгруэнтно при температурах 895, ~1450, ~1400 и ~1710 °C соответственно; соединения Dy_3Pd_2, Dy_2Pd_3 и $DyPd_2$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 950, 1245 и 1295 °C соответственно. В интервале температур 798—770 °C соединение DyPd претерпевает полиморфное превращение. Область гомогенности соединения DyPd находится в пределах 1—1,5 % (ат.). Область гомогенности соединения $DyPd_5$ при температуре 1217 °C составляет ~4 % (ат.), несколько сужаясь при понижении температуры.

В сплавах системы Dy—Pd кристаллизуются пять эвтектик: (Dy) + Dy_5Pd_2, Dy_5Pd_2 + Dy_3Pd_2, DyPd + Dy_4Pd_5, Dy_2Pd_3 + $DyPd_2$, $DyPd_5$ + Pd при температурах 863, 880, 1365, 1225, 1217 °C и содержании 23,5; ~31; ~53; ~63; ~85 % (ат.) Pd соответственно. Растворимость Dy в Pd при температуре 1217 °C достигает ~12,3 % (ат.). Заметной растворимости Pd в Dy не наблюдается.

Соединение $DyPd_3$ обладает кубической решеткой типа $AuCu_3$ (символ Пирсона *cP4*, пр. гр. $Pm\bar{3}m$, a = 0,4076 нм). Соединение DyPd имеет кубическую решетку типа CsCl (символ Пирсона *cP2*, пр. гр. $Pm\bar{3}m$, a = 0,4486 нм). Структура типа Si_2U_3 (символ Пирсона *tP10* пр. гр. $P4/mbm$, a = 0,7762 нм, c = 0,3893 нм) наблюдается у соединения Dy_2Pd_3. Структурой собственного типа обладает соединение Dy_5Pd_2 (a = 0,958 нм, c = 1,356 нм).

Литература

1. Loeblich O., Raub E. // J. Less-Common Met. 1973. V. 30. N 1. P. 47—62.

А.П. Будберг

Dy—Pr. ДИСПРОЗИЙ—ПРАЗЕОДИМ

Диаграмма состояния Dy—Pr не построена. Pr и Dy имеют идентичное электронное строение с тремя валентными электронами $5d^16s^2$, близкие плотно упакованные гексагональные структуры (ДГПУ и ГПУ) при низких температурах и одинаковую объемно центрированную структуру при высоких температурах, близкие значения параметров решеток, а также атомные радиусы, отличающиеся лишь на 3 %. В табл. 153 приведены кристаллохимические данные Pr и Dy.

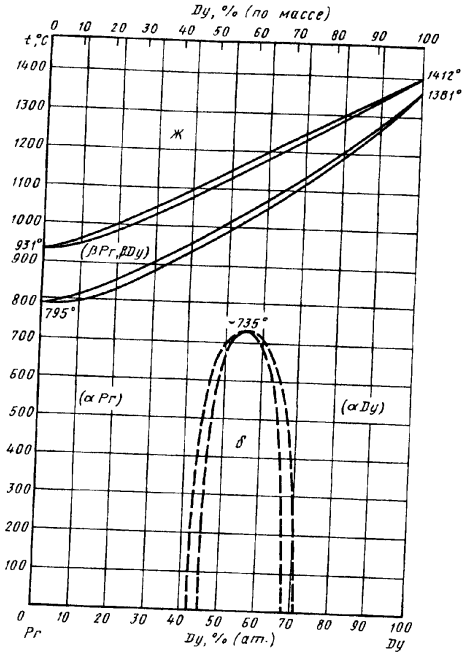


Рис. 201. Dy—Pr

Таблица 153. Кристаллическая структура и полиморфные превращения элементов системы Pr—Dy

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура превращения, °C	Реакция
			a	c		
59, Pr	αPr	La, ДГПУ	0,36721	1,18326	795	αPr ⇌ βPr
	βPr	W, ОЦК	0,413	—	931	Ж ⇌ βPr
66, Dy	αDy	Mg, ГПУ	0,35915	0,56501	1381	αDy ⇌ βDy
	βDy	W, ОЦК	0,398	—	1412	Ж ⇌ βDy

На основании работ [1, M] сделано предположение об образовании непрерывных рядов твердых растворов между компонентами со структурами высоко- и низкотемпературных модификаций этих элементов, а также о существовании упорядоченной фазы со структурой типа αSm (δ фаза) (символ Пирсона *hR3*, пр. гр. *R3m*). На рис. 201 схематически представлен возможный вариант диаграммы состояния системы Dy—Pr. Превращение в твердом состоянии, вероятно, осуществляется при температуре ~735 °C, область гомогенности фазы со структурой αSm расположена приблизительно в интервале концентраций 40—70 % (ат.) Dy. Вследствие небольшого отличия в величине атомных радиусов Dy и Pr линии ликвидуса и солидуса, равно как и сольвуса, немного отклоняются от прямой.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New-York. Oxford. Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co. 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.

В.К. Григорович

Dy—Pm. ДИСПРОЗИЙ—ПРОМЕТИЙ

Диаграмма состояния Dy—Pm экспериментально не построена. Dy и Pm достаточно близко расположены в Периодической системе в ряду лантаноидов и имеют идентичное электронное строение с тремя коллективизированными валентными электронами $5d^16s^2$, сходные кристаллические плотные гексагональные структуры и одинаковые кубические структуры высоко- и низкотемпературных модификаций этих элементов с близкими значениями параметров решеток и атомными радиусами, отличающимися всего на 2,1 %. Согласно работам [1, M] можно предположить образование непрерывных рядов твердых растворов, почти идеальных при высоких температурах.

На рис. 202 схематически представлена диаграмма состояния Pm—Dy. При температуре ниже ~750 °C из твердого раствора на основе низкотемпературных модификаций компонентов образуется упорядоченная плотноупакованная ромбоэдрическая фаза (δ) типа αSm (символ Пирсона *hR3*, пр. гр. $R\bar{3}m$). Диаграмма плавкости ограничена практически прямыми линиями. Концентрационная область существования фазы со структурой αSm занимает интервал в пределах 40—50 % (ат.) Dy.

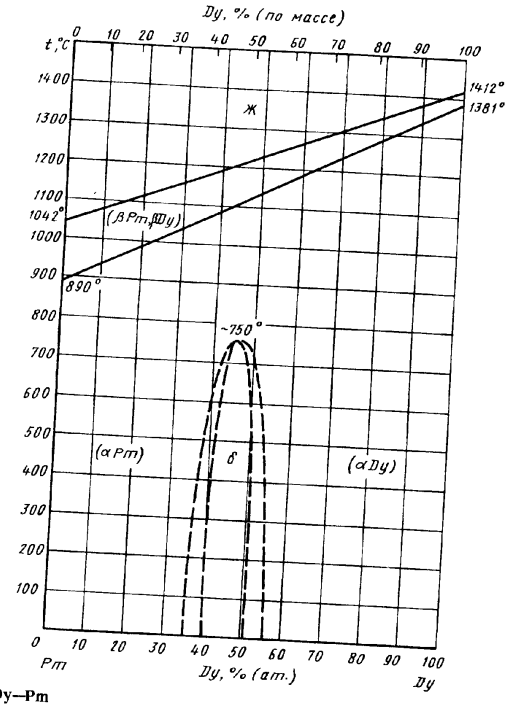


Рис. 202. Dy—Pm

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New York. Oxford. Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co. 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.

В.К. Григорович

Dy—Re. ДИСПРОЗИЙ—РЕНИЙ

Диаграмма состояния Dy—Re не построена.

Согласно справочнику [Ш] в системе Dy—Re образуется соединение $DyRe_2$ с гексагональной структурой типа $MgZn_2$ (символ Пирсона $hP24$, пр. гр. $P6_3/mmc$, $a = 0{,}5391$ нм, $c = 0{,}8804$ нм). В работах

[1, 2] исследованы сплавы во всем интервале концентраций методами микроструктурного и рентгеновского анализов; сплавы приготовлены в дуговой печи в атмосфере очищенного He с использованием Re чистотой 99,98 % (по массе) и Dy чистотой 99,5 % (по массе). Растворимость Dy в Re в твердом состоянии менее 1 % (ат.).

Литература

1. Савицкий Е.М., Хамидов О.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т. 1. № 11. С. 1873—1877.
2. Хамидов О.А., Савицкий Е.М. // Диаграммы состояния металлических систем. Сб. статей. М.: Наука. 1968. С. 178—184.

М.А. Тылкина

Dy—S. ДИСПРОЗИЙ—СЕРА

По данным работ [1, 2] на рис. 203 приведен вариант диаграммы состояния Dy—S в интервале концентраций 50—60 % (ат.) S, ограниченном фазами DyS и Dy_2S_3. Исследование проведено методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов. Согласно работе [3] область гомогенности моносульфида DyS расположена в интервале составов $DyS_{0,75\text{-}1,00}$. Соединение Dy_5S_7 плавится

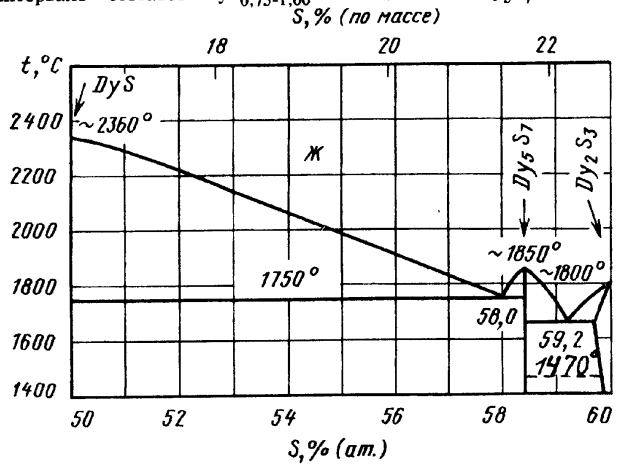


Рис. 203. Dy—S

конгруэнтно при 1850 °С. Соединение Dy_2S_3 существует в трех модификациях: α, β и γ. По данным работы [3], при температурах ниже 950 °С стабильно соединение αDy_2S_3, в интервале температур 950—1470 °С — βDy_2S_3 и при температурах от 1470 °С до температуры плавления существует γDy_2S_3. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 154.

Таблица 154. Кристаллическая структура соединений системы Dy—S

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
DyS	NaCl	cF8, Fm3m	0,5490	—	—	[Э]
			0,5456	—		
			0,5591			
Dy_5S_7*	—	—, c2/m	1,284	0,381	1,161	[Э]
			1,2785	0,3813	1,1565	[Ш]
αDy_2S_3	αLa_2S_3	oP20, Pnma	0,7279	0,3878	1,5136	[4]
			0,7307	0,3890	1,523	[3]
βDy_2S_3**	—	—, $P2_1/m$	1,757	0,402	1,017	[Э]
			1,7456	0,4022	1,0183	[4]
γDy_2S_3	Th_3P_4	cI28, I43d	0,8292	—	—	[Э]
			0,8303	—	—	[5]
DyS_{2-x}	EuS_2	tP24	0,7808	—	—	[6]
		$P4_2/n$	0,7697	—	0,7861	[Э]

*Моноклинная сингония, β = 74° [Э], β = 104,85° [Ш].
**Моноклинная сингония, β = 81,17° [Э], β = 98,67° [4].

Литература

1. Васильева Н.Г., Миронов К.Е., Соколов В.В. и др. // Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов: Сб. статей. Новосибирск: Наука, 1979. С. 183—186.
2. Васильева Н.Г., Соколов В.В., Миронов К.Е. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1980. Т. 16. № 3. С. 418—421.
3. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975. 258 с.
4. Sleight A.W., Premitt C.T. // Inor. Chem. 1968. V. 7. N 11. P. 2232—2237.
5. Гризик А.А., Елисеев А.А., Толстова В.А. и др. // Журнал неорганической химии. 1972. Т. 17. Вып. 1. С. 11—15.
6. Webb A.W., Hall H.T. // Inor. Chem. 1970. V. 9. N 5. P. 1088—1087.

Ю.Б. Кузьма

Dy—Sb. ДИСПРОЗИЙ—СУРЬМА

Диаграмма состояния Dy—Sb исследована в работах [1, 2]. На рис. 204 приведена диаграмма состояния системы по данным работы [2]. Сплавы синтезировали в кварцевых ампулах в вакууме (использован Ti геттер) ступенчатым нагревом до 600 °С с последующим отжигом при 1100—1200 °С в течение 500 ч. В качестве исходных материалов использовали дисциллат Dy и Sb чистотой 99,999 % (по массе). Исследование выполнено методами термического, рентгеновского и микроструктурного анализов.

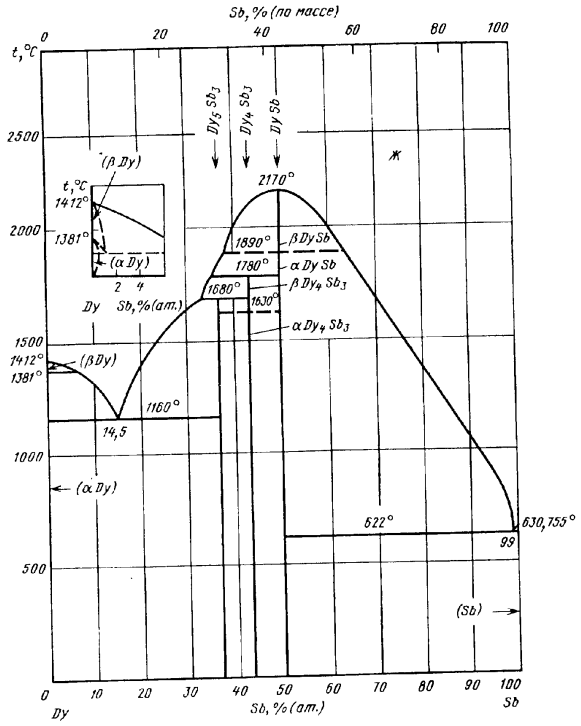


Рис. 204. Dy—Sb

В системе Dy—Sb образуются три соединения: DySb, Dy_5Sb_3 и Dy_4Sb_3. Соединение DySb плавится конгруэнтно при 2170 °C, соединения Dy_5Sb_3 и Dy_4Sb_3 кристаллизуются по перитектическим реакциям при 1680 и 1780 °C соответственно. Соединение DySb при температуре 1890 °C претерпевает полиморфное превращение; соединение Dy_4Sb_3 также существует в двух полиморфных модификациях, температура перехода составляет 1630 °C. При температуре 1160 °C осуществляется эвтектическое превращение, сплав в эвтектической точке содержит 14,5 % (ат.) Sb. Эвтектика со стороны Sb практически вырождена, сплав эвтектического состава содержит 99 % (ат.) Sb, температура эвтектической реакции составляет 622 °C, что на 8 °C ниже температуры плавления Sb. В работе [V—C] сообщено о существовании еще одного соединения $DySb_2$. Кристаллическая структура соединений системы Dy—Sb представлена в табл. 155.

Таблица 155. Кристаллическая структура соединений системы Dy—Sb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$DySb_2$*	—	—	0,5888	0,3273	0,7965	[V-C]
βDySb	CaO	—, $I4/mmm$	0,6154	—	0,6313	[2]
αDySb	NaCl	$cF18$, $Fm\bar{3}m$	0,61316	—	—	[2]
βDy_4Sb_3	P_4Th_3	$cI28$, $I4\bar{3}d$	0,9114	—	—	[2]
αDy_5Sb_3	Mn_5Si_3	$hP16$, $P6_3/mcm$	0,8870	—	0,6266	[2]

Литература

1. Cambino R.A. // J. Less-Common Met. 1967. V. 12. P. 344—352.
2. Миронов К.Е., Абдусалямова М.Н., Бурнашев О.Р. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16. № 11. С. 1951—1956.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Dy—Sc. ДИСПРОЗИЙ—СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Dy—Sc экспериментально не построена. Dy и Sc имеют близкое электронное строение с тремя коллективизированными валентными электронами одинаковой симметрии $5d^16s^2$ и $3d^14s^2$. Кристаллические структуры полиморфных α- и β-модификаций Dy и Sc одинаковы (табл. 156). Атомные радиусы Dy и Sc отличаются на 8,1 %, что меньше критерия Юм-Розери, ограничивающего образование непрерывных рядов твердых растворов. В работах [1, M] сделано предположение об образовании непрерывных рядов твердых растворов между α- и β-модификациями компонентов системы Dy—Sc. Отношение атомных радиусов Dy и Sc, близкое по значению

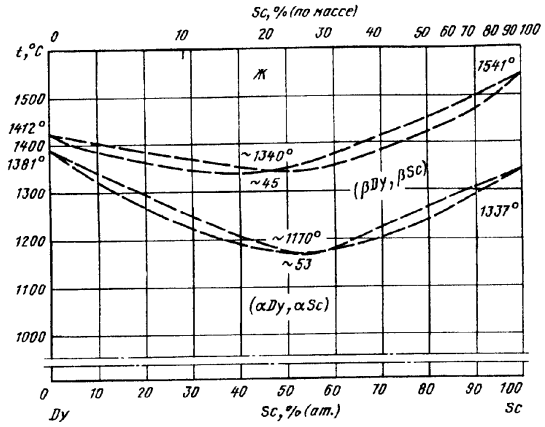


Рис. 205. Dy—Sc

к отношению атомных радиусов в системах Gd—Sc и Y—Sc, равному 9,8 %, указывает на аналогию фазовых равновесий в этих системах. На рис. 205 схематически представлен возможный вариант диаграммы состояния Dy—Sc.

Таблица 156. Кристаллическая структура и полиморфные превращения элементов системы Dy—Sc [1]

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура превращения, °C	Реакция
			a	c		
21, Sc	αSc	Mg, ГПУ	0,333088	0,52680	1337	αSc ⇌ βSc
	βSc	W, ОЦК	0,373	—	1541,	Ж ⇌ βSc
66, Dy	αDy	Mg, ГПУ	0,35915	0,56501	1381	αDy ⇌ βDy
	βDy	W, ОЦК	0,398	—	1412,	Ж ⇌ βDy

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New York. Oxford. Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co. 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.

В.К. Григорович

Dy—Si. ДИСПРОЗИЙ—КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния Dy—Si не построена. В работе [1] сплавы синтезировали путем отжига в вакууме контактирующих пластин Si вырезанных из монокристалла, и фольги Dy. Для получения сплавов использовали Dy в виде фольги толщиной 110±5 мкм, содержащий примеси в количестве 0,099 % (по массе). В справочниках [Э, Ш] сообщается об образовании четырех соединений в системе Dy—Si: Dy_5Si_3, DySi, Dy_3Si_5 и Dy_2Si_3. В сплавах, богатых Dy, кристаллизуется эвтектика при температуре 1145 °С [Э] (1160 °С [Ш], 1195 °С [1]) и содержании 84,8—89,4 % (ат.) Si [Э] (83 % (ат.) Si [1]. Растворимость Si в Dy в твердом состоянии составляет менее 0,58 % (ат.) [Э] (менее 1,2 % (ат.) [Ш]). Установлено, что соединение DySi находится в равновесии с соединением Dy_5Si_3 и фазой, содержащей 60 % (ат.) Si (примерный состав Dy_2Si_3). В табл. 157 приведена кристаллическая структура соединений.

Таблица 157. **Кристаллическая структура соединений системы Dy—Si**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
DySi	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,787	0,380	0,565	[Ш]
Dy_2Si_3	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,383	—	0,411	[Ш]
Dy_3Si_5	$CdSi_2$	—	0,404	0,394	1,344	[Ш]
Dy_5Si_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,403	0,394	1,333	[Э]
			—	—	—	[Ш]

Литература

1. Лозовский В.Н., Колесниченко А.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1981. Т. 17. № 3. С. 545—555.

А.П. Будберг

Dy—Sm. ДИСПРОЗИЙ—САМАРИЙ

Диаграмма состояния Dy—Sm экспериментально не построена [1, М]. Dy и Sm близко расположены в Периодической системе, имеют идентичное электронное строение с тремя валентными электронами $5d^16s^2$, одинаковые кристаллические структуры полиморфных модификаций, близкие значения параметров решетки [1]; атомные радиусы отличаются всего на 1,7 %. В табл. 158 приведены кристаллохимические данные Dy и Sm.

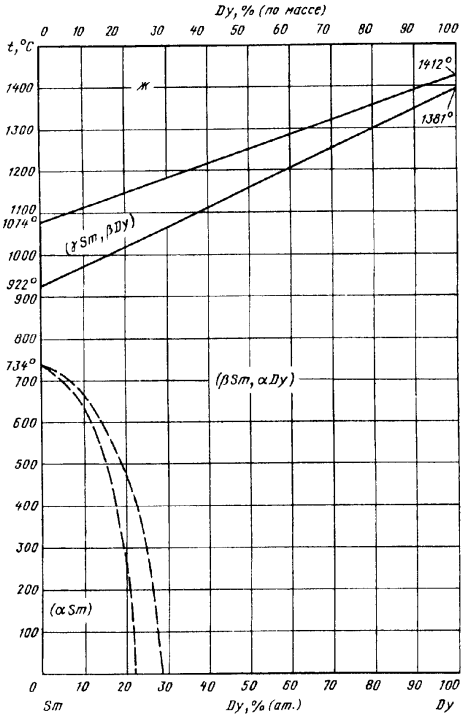


Рис. 206. Dy—Sm

Сделано предположение, что Dy и Sm образуют непрерывные ряды твердых растворов между γSm и βDy.

На рис. 206 представлена схематически диаграмма состояния системы Sm—Dy. Линии ликвидуса и солидуса представляют собой практически прямые линии. Также в прямую сливаются две линии сольвуса. На основе ромбоэдрической модификации αSm при температурах ниже 734 °С образуется область твердых растворов, распространяющаяся при комнатной температуре до концентраций 22—28 % (ат.) Dy.

Таблица 158. Кристаллическая структура и полиморфные превращения элементов системы Dy—Sm

Атомарный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура превращения, °С	Реакция
			a	c		
62, Sm	αSm	—	0,3690	2,6207	734	αSm ⇌ βSm
	βSm	Mg, ГПУ	0,36630	0,58448	922	βSm ⇌ γSm
	γSm	W, ОЦК	0,410	—	1074	Ж ⇌ γSm
66, Dy	αDy	Mg, ГПУ	0,35915	0,56501	1381	αDy ⇌ βDy
	βDy	W, ОЦК	0,398	—	1412	Ж ⇌ βDy

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co. 1968. V. 8. Chap. 59. P. 1—161.

В.К. Григорович

Dy—Ta. ДИСПРОЗИЙ—ТАНТАЛ

Для изучения особенностей взаимодействия Dy с Ta Dy помещали в тигли из Ta, которые заваривали и нагревали в вакуумной индукционной печи в течение 1 ч при температурах выше температуры плавления Dy, равной 1412 °С, и сбрасывали в водоохлаждаемый

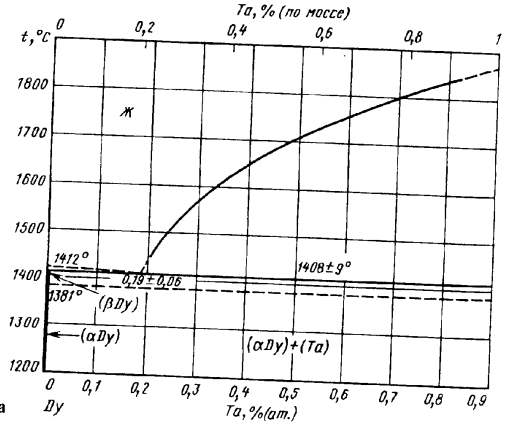


Рис. 207. Dy—Ta

медный приемник [1]. Установлено, что этого времени было достаточно для достижения равновесия. Содержание Ta в закаленных сплавах определяли химическим анализом, что отвечало его концентрации на кривой ликвидус. Исследование проводили методом дифференциального термического анализа с относительной погрешностью 0,5—1,0 %. На рис. 207 показана часть диаграммы состояния системы Dy—Ta. Кривая ограниченной растворимости Ta в жидком Dy в интервале температур 1615—1830 °С можно описать уравнением $\lg x = -6{,}6446 \cdot 10^{-3}/T + 0{,}9729$, где x — атомная доля Ta в жидком Dy, T — температура, К. Парциальная молярная теплота растворения Ta в жидком Dy равна $\Delta H = 132{,}3$ кДж/моль. Температура нонвариантной реакции составляет 1408±9 °С, эвтектика содержит 0,19±0,06% (ат.) Ta.

Литература

1. Dennison D.H., Tschetter M.J., Gcshneidner, Jr., K.A. // J. Less-Common Met. 1965. V. 10. N 2. P. 109—115.

А.П. Будберг

Dy—Tb. ДИСПРОЗИЙ—ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Dy—Tb экспериментально не построена [1, М]. Dy и Tb расположены в Периодической системе рядом, имеют идентичное электронное строение с тремя коллективизированными валентными электронами $5d^1 6s^2$ в металлическом состоянии, одинаковые кристаллические структуры с очень близкими параметрами решеток [1, 2], атомные радиусы Dy и Tb отличаются всего на 0,5 %. В табл. 159 приведены кристаллохимические данные Dy и Tb.

Таблица 159. Кристаллическая структура и полиморфные превращения элементов системы Dy—Tb [1]

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура превращения, °С	Реакция
			a	c		
68, Tb	αTb	Mg, ГПУ	0,36055	0,56966	1289	αTb ⇌ βTb
	βTb	W, ОЦК	0,402	—	1356	Ж ⇌ βTb
66, Dy	αDy	Mg, ГПУ	0,35915	0,56501	1381	αDy ⇌ βDy
	βDy	W, ОЦК	0,398	—	1412	Ж ⇌ βDy

Сделано предположение об образовании непрерывного ряда твердых растворов между высоко- и низкотемпературными модификациями Dy и Tb. В работах [1, 2] показано, что параметры α-твердых

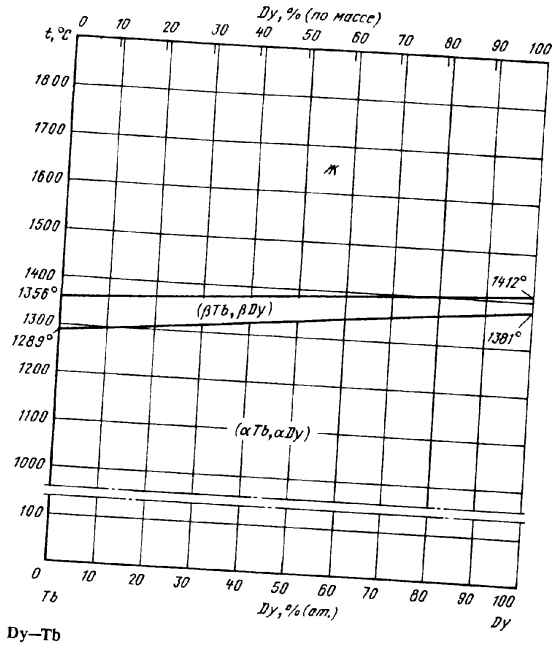


Рис. 208. Dy—Tb

растворов в зависимости от состава меняются линейно, что соответствует правилу Вегарда. На рис. 208 схематически представлена диаграмма состояния системы Tb—Dy, аналогичная экспериментально построенным диаграммам Gd—Tb и Gd—Dy [2].

Литература

1. Сирота Н.Н., Семиренко В.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1976. № 6. С. 209—211.
2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co. 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.

В.К. Григорович

Dy—Te. ДИСПРОЗИЙ—ТЕЛЛУР

В работе [1] методами термического и рентгеновского анализов построена диаграмма состояния системы Dy—Te, приведенная на рис. 209. Сплавы синтезировали в эвакуированных кварцевых ампулах с использованием Dy, содержащего в качестве примесей не более 0,3 % (по массе) и Te с содержанием примесей не более 0,01 % (по массе). В системе обнаружено шесть соединений. Соединения DyTe

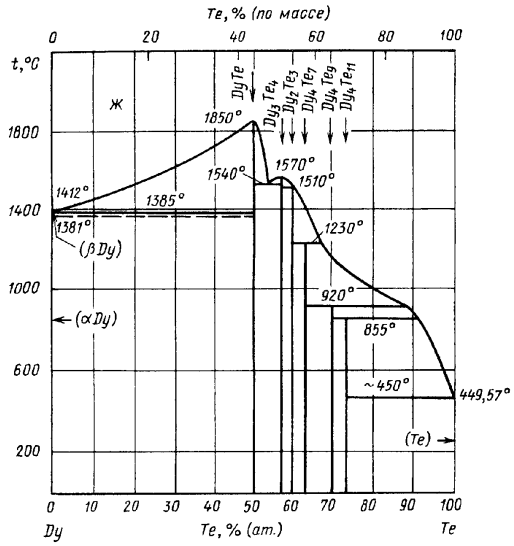


Рис. 209. Dy—Te

и Dy_3Te_4 плавятся конгруэнтно при температурах 1850 и 1570 °C, соответственно; соединения Dy_2Te_3, Dy_4Te_7, Dy_4Te_9 и Dy_4Te_{11} кристаллизуются по перитектическим реакциям при температурах 1510, 1230, 920, 855 °C соответственно. При температурах 1385, 1540 и ~450 °C осуществляются эвтектические превращения; эвтектики при 1385 и ~450 °C практически вырождены, так же как и перитектическая реакция образования соединения Dy_2Te_3. В табл. 160 приведены кристаллические структуры соединений.

Таблица 160. Кристаллические структуры соединений системы Dy—Te

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
DyTe	NaCl	cF8, $Fm\bar{3}m$	0,6077	—	—	[1]
			0,6092	—	—	[2]
			0,6075	—	—	[Э]
Dy_3Te_4	Sc_2S_3	oF80, Fddd	1,232	0,854	2,617	[1]
Dy_2Te_3	Sc_2S_3	oF80, Fddd	1,22	0,8645	2,585	[1]
Dy_4Te_7	Fe_2As	—	0,4274	—	0,8917	[1]
			0,429	—	0,891	[3]
Dy_4Te_9	Nd_2Te_5	oC28, Cmcm	0,4301	0,4301	4,32	[1]
Dy_4Te_{11}	$NdTe_3$	oC16, Cmcm	0,4298	0,4298	2,542	[1]

Литература

1. Абрикосов Н.Х., Зинченко К.А., Елисеев А.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. № 4. С. 720—725.
2. Brixner L.H. // J. Inorg Nucl. Chem. 1960. V. 15. P. 199—201.
3. Pardo M.P., Flahaut L. // Compt. Rend. 1963. V. 256. P. 953—955.

Н.И. Никитина

Dy—Th. ДИСПРОЗИЙ—ТОРИЙ

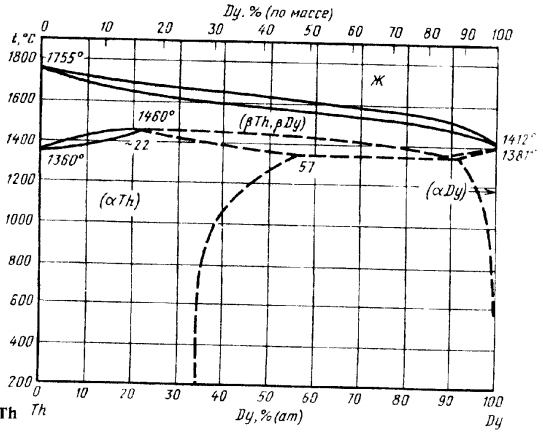


Рис. 210. Dy—Th

По данным работ [1, М], на рис. 210 представлена диаграмма состояния системы Dy—Th. Установлено образование непрерывного ряда твердых растворов между высокотемпературными модификациями Th и Dy. В сплавах, богатых Dy, при содержании ~90 % (ат.) Dy осуществляется эвтектоидный распад твердого раствора (βTh, βDy) на αTh + αDy. При температуре ~1460 °C и содержании ~22 % (ат.) Dy наблюдается максимум превращения (βTh, βDy) ⇌ αTh. Растворимость Dy в Th при 20 °C составляет 35 % (ат.) и возрастает до 57 % (ат.) при температуре эвтектоидной реакции.

Литература

1. Бадаева Т.А., Кузнецова Р.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 5. С. 156—163.

А.П. Будберг

Dy—Tm. ДИСПРОЗИЙ—ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Dy—Tm экспериментально не построена [1, М]. Dy и Tm близко расположены в Периодической системе и имеют идентичное электронное строение с тремя валентными электронами $5d^16s^2$, одинаковую кристаллическую структуру типа Mg с близкими

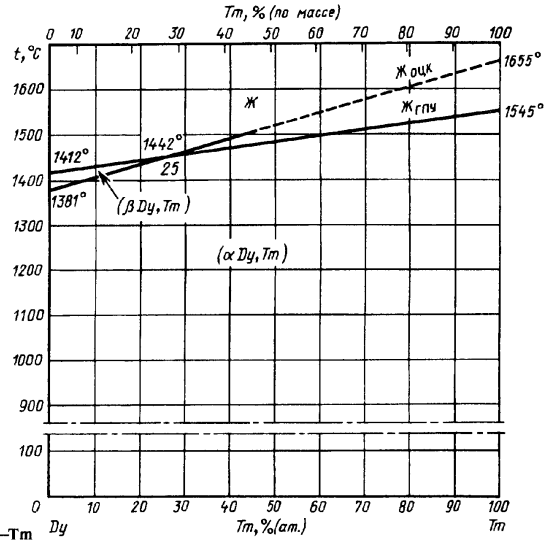


Рис. 211. Dy—Tm

параметрами решетки [1] и атомными радиусами, отличающимися всего лишь на 1,6 %. В табл. 161 приведены кристаллохимические данные Dy и Tm.

Таблица 161. **Кристаллическая структура и полиморфные превращения элементов системы Dy—Tm**

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура превращения, °C	Реакция	Источник
			a	*c*			
66, Dy	αDy	Mg, ГПУ	0,35915	0,56501	1381	αDy ⇌ βDy	[1]
	βDy	W, ОЦК	0,398	—	1412	Ж ⇌ βDy	[1]
69, Tm	—	Mg, ГПУ	0,35375	0,55540	1545	Ж ⇌ αTm	[1]
					1655	$Ж_{ГПУ}$ ⇌ $Ж_{ОЦК}$	[2]

Сделано предположение, что Dy и Tm образуют непрерывные ряды твердых растворов при высоких температурах. На рис. 211 схематически представлен вариант диаграммы состояния системы Dy—Tm. Tm при высоких температурах в твердом состоянии не имеет полиморфного превращения [1, M], однако, как показано в работе [2], изменение ближнего порядка при температуре 1655 °C объясняет существование на диаграмме (рис. 211) штриховой линии, разделяющей области расплавов с ГПУ и ОЦК структурами. При температуре 1442 °C и содержании 25 % (ат.) Tm имеет место перитектическое превращение, которое на рис. 211 изображено в виде точки, поскольку кривые ликвидуса, солидуса и сольвуса практически сливаются.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co. 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.
2. Григорович В.К., Григорович К.В. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докладов на VII Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. 2. Ч. 2.

В.К. Григорович

Dy—W. ДИСПРОЗИЙ—ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния Dy—W не построена. Как следует из работ [1, 2], промежуточных фаз в системе не установлено. Растворимость W чистотой 99,9 % (по массе) в Dy, содержащем, % (по массе): 0,04N, 0,002O, 0,006Mg, 0,003Al, 0,007Si, 0,3Ca, 0,02Fe, 0,03Ni при температурах 1603, 1790, 1812, 1999 и 2077 °C, составляет соответственно 0,148 % (ат.); 0,290 % (ат.); 0,424 % (ат.); 0,452 % (ат.); 0,713 % (ат.) и может быть представлена зависимостью $\lg x = -5{,}971 \cdot 10^{-3} T^{-1} + 0{,}360$, где x — атомная доля W в жидком Dy, T — температура, K. Рассчитанная по этому уравнению растворимость W в Dy при температуре его плавления 1412 °C составляет 0,065 % (ат.) [3].

Литература

1. Baenziger N.C., Moriarty J.L. // Acta Crystallog. 1961. V. 14. P. 948—950.
2. Elliott R.P. // Rare Earths III. Proceeding of the Forth Conference. New York: Gordon and Breach. 1965. P. 215—245.
3. Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner, Jr., K.A. // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 6. P. 423—435.

К.Б. Поварова

Dy—Y. ДИСПРОЗИЙ—ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Dy—Y приведена на рис. 212 по данным работы [1]. Сплавы выплавляли в дуговой печи в атмосфере He и отжигали в вакуумной печи при температуре 850 °C в течение 70 ч. Исследование проводили микроструктурным анализом, температуру

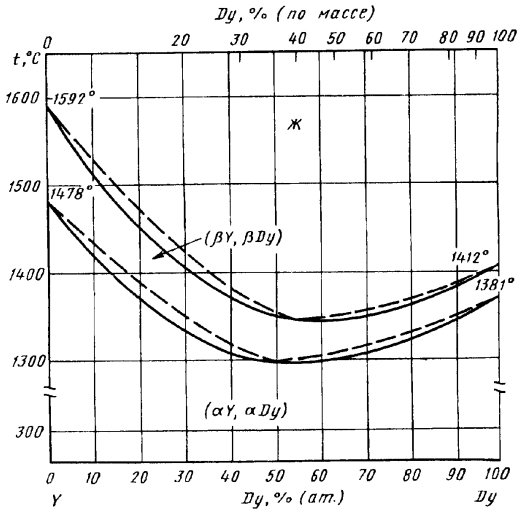


Рис. 212. Dy—Y

солидус определяли оптическим пирометром по появлению первой капли жидкости. Электросопротивление определяли на проволочных образцах, полученных холодной прокаткой с промежуточными отжигами продолжительностью 20—30 мин. Исходными материалами служили дисциллированный Dy чистотой 99,6—99,7 % (по массе) и дисциллированный Y чистотой 99,6—99,7 % (по массе) [1].

Установлено образование непрерывного ряда твердых растворов между изоморфными модификациями металлов, отвечающими структурс типа W (символ Пирсона *cI*2, пр. гр. *Im*3*m*) — высокотемпературная модификация и структуре типа Mg (символ Пирсона *hP*2, пр. гр. $P6_3/mmc$) — низкотемпературная модификация. Отмечается, что все исследованные сплавы отличаются высокой пластичностью и стойкостью против окисления на воздухе при комнатной температуре.

Литература

1. Маркова И.А., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. № 2. С. 392—394.

А.П. Будберг

Dy—Zr. ДИСПРОЗИЙ—ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Dy—Zr приведена на рис. 213 по данным работы [Э]. Эвтектика αDy + βZr плавится при температуре 1280 °С и содержит 43,3 % (ат.) Zr. Растворимость Dy в βZr при эвтектической температуре составляет 80,6 % (ат.), растворимость Zr в αDy находится в интервале концентраций 8,6—10,2 % (ат.). Dy повышает температуру α ⇄ β превращения Zr от 863 до 890 °С — температуры перитектоидной реакции βZr + αDy ⇄ αZr. При закалке из жидкого состояния со скоростью 10^6—10^8 К/с растворимость Zr в αDy увеличивается до ~58 % (ат.) [1, 2]. Предположительно существование кататектической реакции βDy ⇄ Ж + αDy (см. рис. 215).

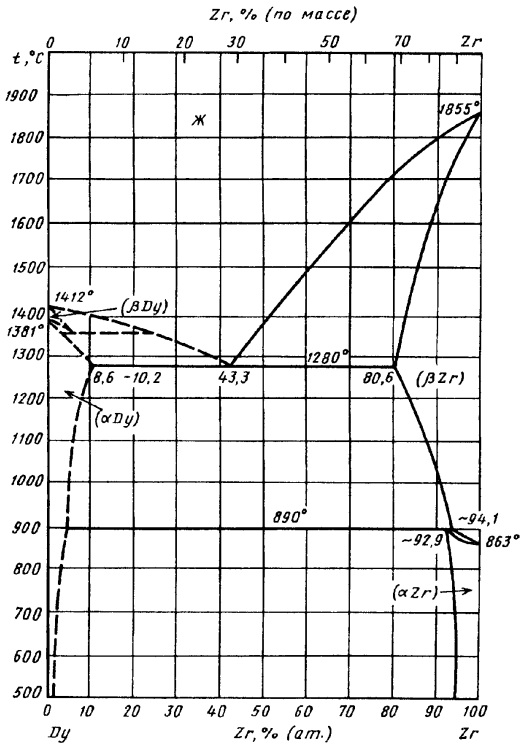


Рис. 213. Dy—Zr

Литература

1. Wang R. // Metall. Trans. 1972. V. 3. N 5. P. 1213—1221.
2. Wang R., Kim B. // Metall. Trans. 1974. V. 5. N 9. P. 1973—1977.

Л.А. Третьяченко

Er—Fe. ЭРБИЙ—ЖЕЛЕЗО

Система Er—Fe исследована в работах [1—8] методами микроструктурного, рентгеновского, термического анализов, измерением твердости, микротвердости и электросопротивления. На рис. 214 приведена диаграмма состояния системы Er—Fe по данным работы [2]. В качестве шихтовых материалов использовали Er чистотой 99,9 % (по массе) и Fe чистотой 99,98 % (по массе). Сплавы изготовляли в дуговой печи в инертной среде. В системе установлено существование пяти соединений. Соединение $ErFe_3$ плавится конгруэнтно при температуре 1380 °C, соединения $ErFe_2$, Er_6Fe_{23}, $ErFe_5$ и

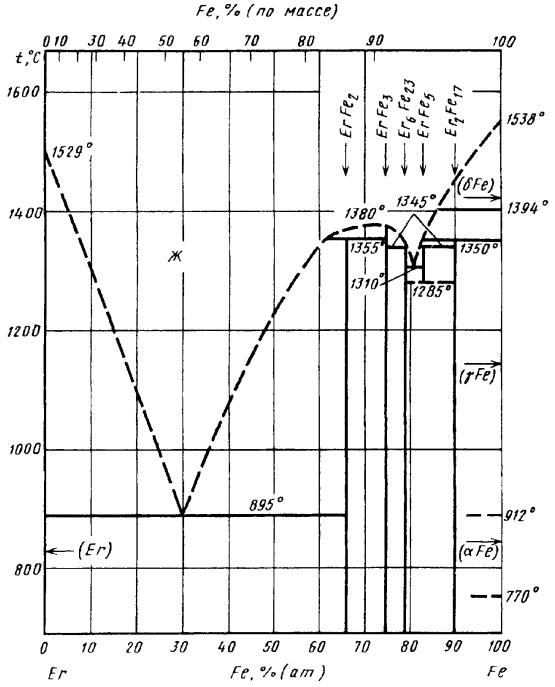


Рис. 214. Er—Fe

Er_2Fe_{17} образуются по перитектическим реакциям при температурах 1355, 1345, 1345, 1350 °C соответственно. При температурах 895 и 1310 °C кристаллизуются эвтектики (Er) + $ErFe_2$ и Er_6Fe_{23} + $ErFe_5$. При температуре 1285 °C осуществляется эвтектоидный распад соединения $ErFe_5$ по реакции $ErFe_5 \rightleftarrows Er_6Fe_{23} + Er_2Fe_{17}$.

Fe и Er незначительно растворимы друг в друге. Растворимость Er в αFe при температуре 300 °C составляет 0,3—0,4 % (по массе) согласно работе [2] или 0,005 % (по массе) по данным работы [1]. Растворимость Fe в Er при температуре эвтектики 895 °C равна 0,1 % (по массе), по данным работы [2], а, по данным работы [1], при температуре 900 °C она составляет 0,03 % (по массе). В работе [2] указано, что легирование Fe Er незначительно повышает температуру превращения $\alpha \rightleftarrows \gamma$ и практически не влияет на температуру полиморфного превращения $\gamma \rightleftarrows \delta$. В табл. 162 приведена кристаллическая структура соединений.

Таблица 162. **Кристаллическая структура соединений системы Er—Fe**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$ErFe_2$	$MgCu_2$	*cF*24, *Fd*3*m*	0,7273	—	[Э]
$ErFe_3$	$PuNi_3$	—	0,5096	2,448	[1]
Er_6Fe_{23}	Th_6Mn_{23}	*cF*116, *Fm*3*m*	1,201	—	[6]
Er_2Fe_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8423	0,8284	[7]

Литература

1. Meyer A. // J. Less-Common Met. 1969. V. 18. N 1. P. 41—48.
2. Колесниченко В.Е., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1971. Т. 7. № 3. С. 495—497.
3. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Наумкин О.П. // Цветные металлы. 1960. № 1. С. 43—48.
4. Wernick J.H., Geller S. // Trans. AIME. 1960. V. 18. N 5. P. 866—868.
5. Dwight A.E. // Trans. ASM. 1961. V. 53. P. 479—500.
6. Крипякевич П.И., Франкевич Д.П. // Кристаллография. 1965. Т. 10. Вып. 4. С. 560.
7. Buschow K.H.J. // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 2. P. 204—208.
8. Koon N.C., Schindler A.J., Carter F.L. // Physics Letters A. 1971. V. 37. N 5. P. 413—414.

А.П. Будберг

Er—Ga. ЭРБИЙ—ГАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Er—Ga представлена на рис. 215 по данным работы [1]. Сплавы синтезировали из чистых компонентов в герметически закрытых тиглях. Исходными материалами служили Er чистотой 99,9 % (по массе) и Ga чистотой 99,999 % (по массе). Исследование выполняли методами термического, рентгеновского анализов и измерением микротвердости. В системе образуются пять соединений, три из которых Er_5Ga_3, ErGa и Er_2Ga_3 плавятся с открытым максимумом при температурах 1320, 1340 и 1300 °С соответственно,

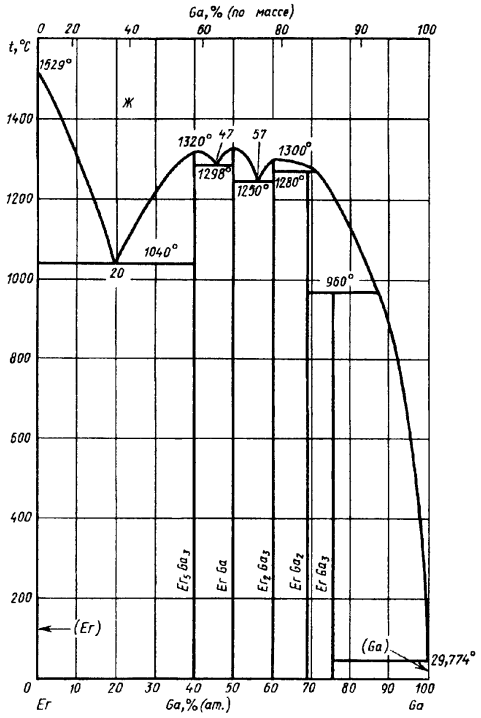


Рис. 215. Er—Ga

а два $ErGa_2$ и $ErGa_3$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 1280 и 960 °С соответственно.

При температуре 1040 °С и содержании 20 % (ат.) Ga кристаллизуется эвтектика (Er) + Er_5Ga_3, при температуре 1290 °С и содержании 47 % (ат.) Ga протекает эвтектическая реакция Ж ⇄ Er_5Ga_3 + + ErGa, при температуре 1250 °С и содержании 57 % (ат.) Ga кристаллизуется эвтектика ErGa + Er_2Ga_3. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 163.

Таблица 163. **Кристаллическая структура соединений системы Er—Ga [1]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Er_5Ga_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8482	—	0,6358
ErGa	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,4258	1,0719	0,4016
$ErGa_2$	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,4180	—	0,4016
$ErGa_3$	$AuCu_3$	*cP*4, *Pm*3*m*	0,424	—	—

Литература

1. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G., Chuntonov K.A. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 2. P. 185—199.

А.П. Будберг

Er—Gd. ЭРБИЙ—ГАДОЛИНИЙ

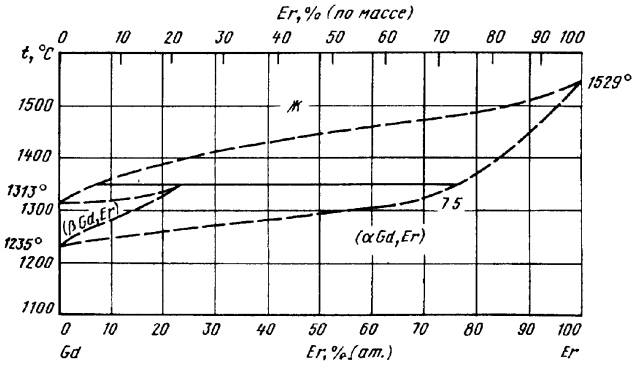


Рис. 216. Er—Gd

В работе [1] предложен вариант диаграммы состояния Er—Gd (рис. 216). Для приготовления сплавов использовали Gd и Er чистотой 99,9 % (по массе). Вид диаграммы плавкости предполагает перитектический характер превращения образования твердого раствора на основе высокотемпературной модификации βGd. Состав сплава (αGd, Er), принимающего участие в реакции, содержит 75 % (ат.) Er.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, New-York, Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co. 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.

А.П. Будберг

Er—Ge. ЭРБИЙ—ГЕРМАНИЙ

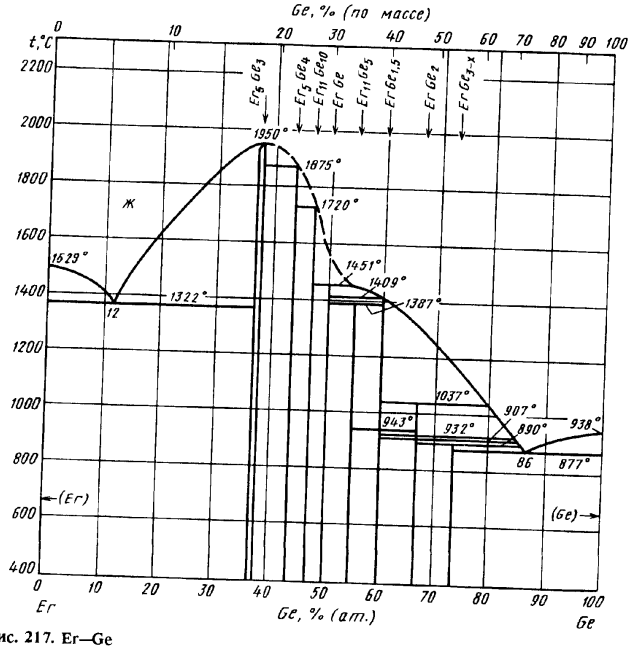


Рис. 217. Er—Ge

Диаграмма состояния Er—Ge изучена в работах [1, 2]. Сплавы изготовляли в дуговой печи в среде очищенного Ar и гомогенизировали также в среде Ar в контейнерах из танталовой жести при температуре 1200 °C в течение 100 ч и при температуре 750 °C в течение 400 ч. Исследование выполняли методами термического, микроструктурного, рентгеновского анализов, измерением плотности. На рис. 217 приведена диаграмма состояния Er—Ge по данным работы [2]. В системе образуется восемь соединений. Соединение Er_5Ge_3 плавится с открытым максимумом при 1950 °C, соединения Er_5Ge_4, $Er_{11}Ge_{10}$, ErGe, $ErGe_{1,5}$, $ErGe_2$, $ErGe_{3-x}$ кристаллизуются по перитектическим реакциям при температурах 1875, 1720, 1451, 1409, 1037, 890 °C соответственно. Соединение $Er_{11}Ge_5$ образуется по перитектоидной реакции $ErGe + ErGe_{1,5} \rightleftarrows Er_{11}Ge_5$ при температуре 1387 °C. Соединение $ErGe_{1,5}$ при температуре 943 °C претерпевает полиморфное превращение, а соединение $ErGe_2$ существует в трех полиморфных модификациях: температура $\alpha \rightleftarrows \beta$ превращения составляет 907 °C, $\beta \rightleftarrows \gamma$ превращения 932 °C. В системе Er—Ge осуществляются два эвтектических превращения: Ж ⇄ (Er) + Er_5Ge_3 при температуре 1322 °C и содержании 12 % (ат.) Ge и Ж ⇄ $ErGe_{3-x}$ + + (Ge) при температуре 877 °C и содержании 86 % (ат.) Ge. Взаимная растворимость Er и Ge в твердом состоянии менее 1 % (ат.). Области гомогенности на основе соединений не превышают 1 % (ат.). Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 164.

Таблица 164. Кристаллическая структура соединений системы Er—Ge [2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Er_5Ge_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,835	—	0,627
Er_5Ge_4	Sm_5Ge_4	*oP*36, *Pnma*	0,754	1,449	0,757
$Er_{11}Ge_{10}$	$Ho_{11}Ge_{10}$	*tI*84, *I*4/*mmm*	1,076	—	1,609
ErGe	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,419	1,056	0,390
$\beta ErGe_{1,5}$	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,389	—	0,409
$ErGe_{3-x}$	$YGe_{3,5}$	—	2,088	0,399	0,388

Кристаллическая структура Er_4Ge_5, $\alpha ErGe_{1,5}$ и трех модификаций соединения $ErGe_2$ не установлена.

Литература

1. Еременко В.Н., Буянов Ю.И., Обушенко И.М. и др. // Физико-химические свойства сплавов рения: Сб. статей. М.: Наука, 1979. С. 27—32.
2. Еременко В.Н., Обушенко И.М. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1981. № 3. С. 59—62.

А.П. Будберг

Er—H. ЭРБИЙ—ВОДОРОД

Диаграмма состояния системы Er—H схематически представлена на рис. 218 по данным работы [1]. В системе образуются соединения ErH_2 и ErH_3. Соединение ErH_3 при температуре 383 °C и давлении 0,1 МПа разлагается, а гидрид ErH_2 устойчив до температуры 750 °C. Теплота образования соединений ErH_2 и ErH_3 составляет соответственно —230 и —83 кДж/моль. Температурная зависимость давления диссоциации соединения ErH_2 описывается выражением $\lg p_{H_2} = 12{,}69 - 11500/T$. Область гомогенности соединения ErH_2 при температурах 200—300 °C составляет примерно 4 % (ат.) в интервале концентраций 66—70 % (ат.) H.

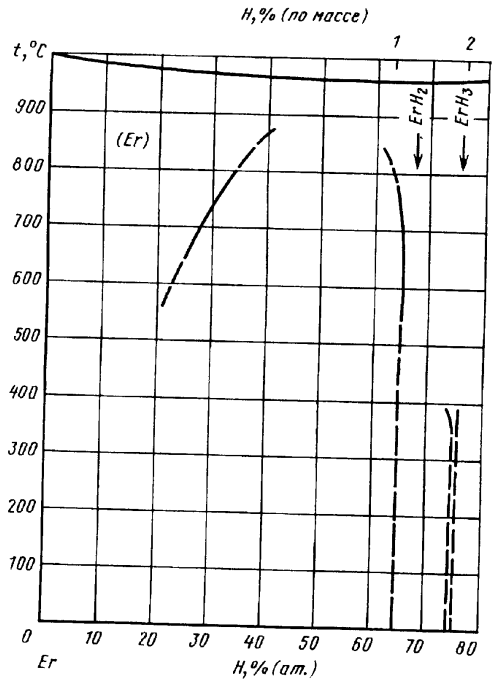


Рис. 218. Er—H

Соединение ErH_2 имеет кристаллическую структуру типа CaF_2 (символ Пирсона $cF12$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, a = 0,5126 нм). Структура соединения ErH_3 относится к типу Na_3As, a = 0,3621 нм, c = = 0,6526 нм.

Литература

1. Lundin C. // Trans. AIME. 1968. V. 242. N 5. P. 903—907.

В.И. Шаповалов

Er—Hf. ЭРБИЙ—ГАФНИЙ

Диаграмма состояния Er—Hf приведена на рис. 219 по данным работы [1]. Сплавы изготовляли плавкой в дуговой печи в атмосфере He. Исходными материалами служили иодидный Hf и Er, дисциллированный в вакууме. Исследование было выполнено методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов, а также измерением твердости и микротвердости.

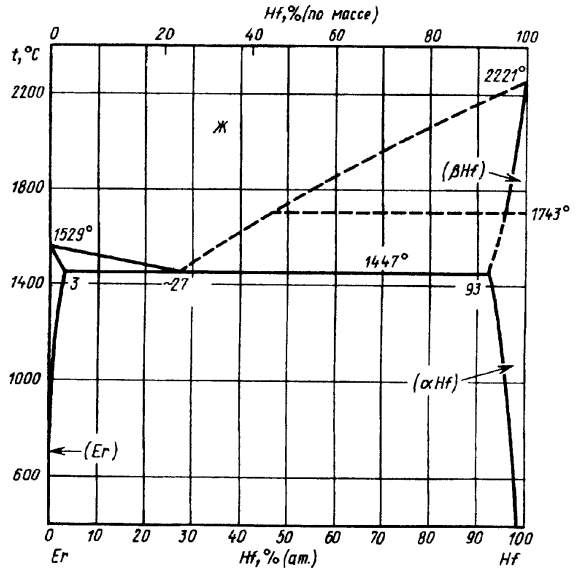


Рис. 219. Er—Hf

При температуре 1447 °С и содержании 27 % (ат.) Hf осуществляется эвтектическая кристаллизация. Растворимость Hf в Er при эвтектической температуре составляет ~3 % (ат.) и уменьшается до ~1,5 % (ат.) при температуре 600 °С. Растворимость Er в Hf при эвтектической температуре равна 7 % (ат.) и 2,5 % (ат.) при температуре 600 °С.

Литература

1. Колесниченко В.Е., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. // Редкоземельные металлы и сплавы. Сб. статей. М.: Наука, 1971. С. 46—50.

А.П. Будберг

Er—Hg. ЭРБИЙ—РТУТЬ

Диаграмма состояния Er—Hg схематически представлена на рис. 220. Сплавы изготовляли в тиглях из Ta в атмосфере Ar. Исходными компонентами служили Hg чистотой 99 % (по массе) и Er с суммарным содержанием примесей ~1 % (по массе). Исследование выполняли методами рентгеновского и термического анализов.

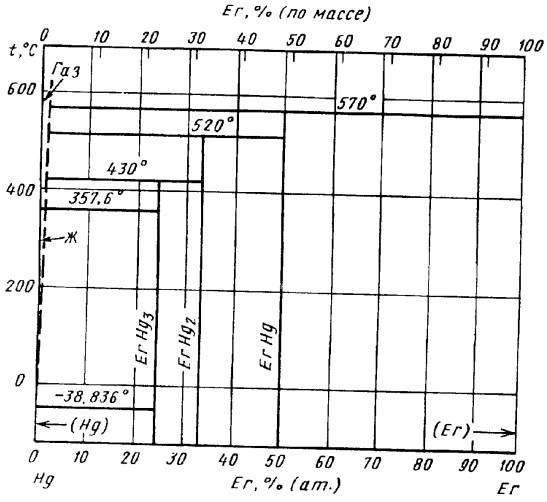


Рис. 220. Er—Hg

В системе образуются три соединения: $ErHg_3$, $ErHg_2$ и ErHg, температуры кристаллизации которых по перитектическим реакциям соответственно равны 430, 520 и 570 °С. Растворимость Er в жидкой Hg при нормальном давлении и температуре 150 °С составляет ~0,1 % (ат.). Растворимость Hg в Er не установлена.

Литература

1. Kirchmayz H.R., Zugscheider W. // Z. Metallkunde. 1966. Bd. 57. N 10. S. 725—728.

А.П. Будберг

Er—Ho. ЭРБИЙ—ГОЛЬМИЙ

Ho и Er расположены рядом в Периодической системе, имеют идентичное электронное строение с тремя валентными электронами $5d^16s^2$, одинаковые кристаллические структуры типа Mg (символ Пирсона $hP2$, пр. гр. $P6_3/mcm$) и очень близкие значения параметров решеток: a = 0,35778 нм и 0,35592 нм для Ho и Er соответственно. Атомные радиусы Ho и Er отличаются всего лишь на 0,5 %. Исследование выполнено в работе [1] методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов.

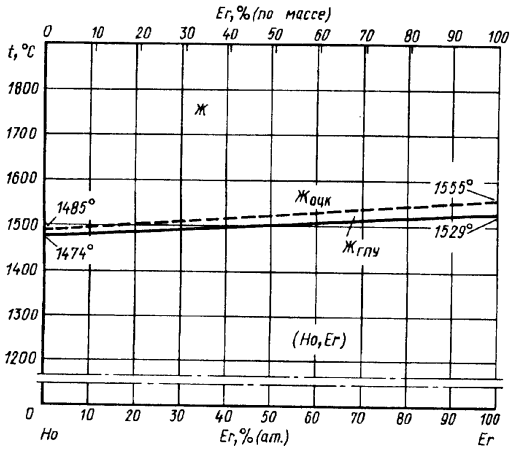


Рис. 221. Er—Ho

Изменение параметров решеток Ho и Er указывает на линейную зависимость, подчиняющуюся закону Вегарда. В работах [1—2] установлено, что Ho и Er мономорфные металлы. В работе [3] указано на существование ближнего порядка в жидком состоянии у Ho при температуре 1485 °C и у Er при температуре 1555 °C. На рис. 221 схематически приведена диаграмма состояния системы Ho—Er, прямая сплошная линия отвечает ликвидусу-солидусу системы, штриховая линия является концентрационной границей ближнего порядка в жидкости.

Литература

1. Spedding F.H., Sanden B., Beaudry B.J. // J. Less-Common Met. 1973. V. 31. N 1 P. 1—13.

2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co. 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.

3. Григорович В.К., Григорович К.В. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докладов на VII Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. II. Ч. II. С. 250—252.

В.К. Григорович

Er—In. ЭРБИЙ—ИНДИЙ

Диаграмма состояния Er—In приведена на рис. 229 по данным работы [1]. Сплавы, изготовленные из In чистотой 99,9 % (по массе) и Er чистотой 99,999 % (по массе), исследовали методом термического анализа в атмосфере He в герметичных тиглях из Ta и методом рентгеновского анализа после отжига образцов при высоких температурах в течение 400 ч в герметичных заваренных тиглях из Ta.

В системе установлено пять соединений: Er_5In_3, Er_3In_5, $ErIn_3$, Er_2In и ErIn. Соединения Er_5In_3, Er_3In_5 и $ErIn_3$ плавятся с открытым максимумом при 1270, 1070 и 1090 °C соответственно. Соединения Er_2In и ErIn образуются по перитектическим реакциям при температурах 1230 и 1220 °C соответственно. При температурах 1140, 1060, 1050 °C и содержании 23 % (ат.) In, 57 % (ат.) In и 65 % (ат.) In осуществляются эвтектические превращения. Штриховой линией при 1040 °C показано полиморфное превращение у соединения Er_2In.

Соединение Er_2In имеет кристаллическую структуру типа Ni_2In (символ Пирсона *hP*6, пр. гр. $P6_3/mmc$, a = 0,5296 нм, c = 0,6644 нм). Соединение $ErNi_3$ имеет структуру типа $AuCu_3$ (символ Пирсона *cP*4, пр. гр. $Pm3m$, a = 0,4553 нм).

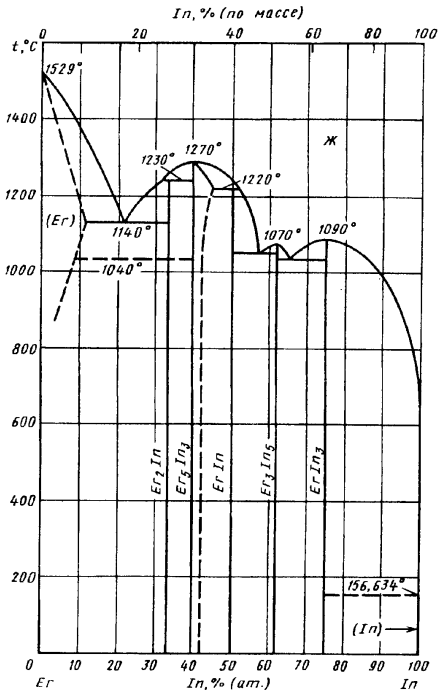


Рис. 222. Er—In

Литература

1. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Shakarov H.O., Fedorova E.C. // J. Less-Common Met. 1983. V. 90. P. 95—108.

А.П. Будберг

Er—La. ЭРБИЙ—ЛАНТАН

Диаграмма состояния Er—La (рис. 223), построенная на основании обобщения и анализа литературных данных по особенностям взаимодействия редкоземельных металлов в двойных системах, приведена схематически в работе [1].

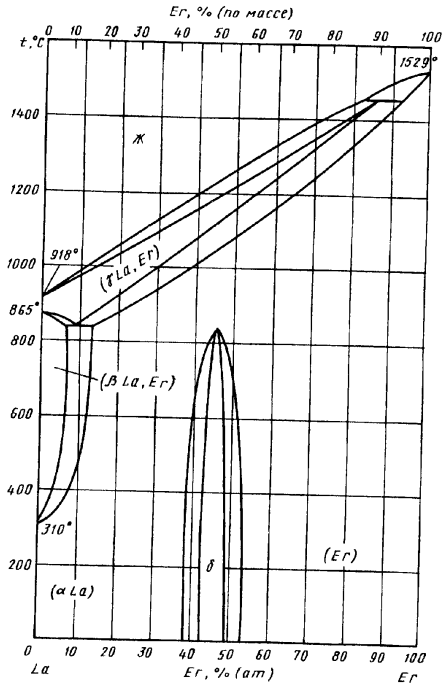


Рис. 223. Er—La

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A. // J. Less-Common Met. 1985. V. 144. N 1. P. 29—42.

П.Б. Будберг

Er—Lu. ЭРБИЙ—ЛЮТЕЦИЙ

Диаграмма состояния Er—Lu экспериментально не построена. Er и Lu имеют идентичное электронное строение с тремя валентными электронами $5d^16s^2$, одинаковые кристаллические структуры типа Mg (символ Пирсона $hP2$, пр. гр. $P6_3/mmc$), близкие по значению пара-

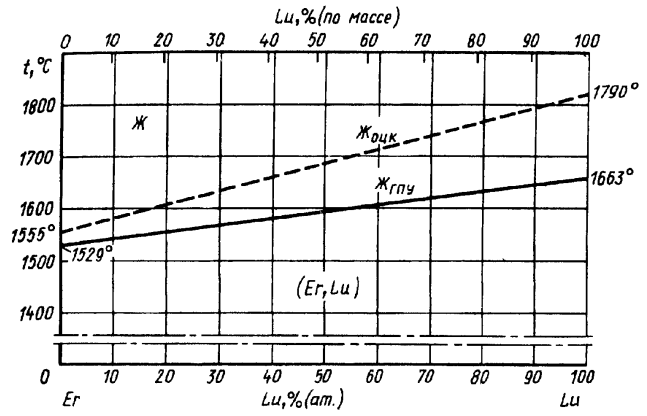


Рис. 224. Er—Lu

метры решеток: a = 0,35592 нм для Er и a = 0,35052 нм для Lu [1]. Атомные радиусы Er и Lu отличаются всего на 1,25 %.

Сделано предположение об образовании между Er и Lu непрерывных рядов идеальных твердых растворов. Линии ликвидуса-солидуса должны сливаться в одну линию. У Er и Lu-мономорфных металлов [2, 3] вблизи температуры плавления наблюдается изменение ближнего порядка $Ж_{ГПУ} \rightleftarrows Ж_{ОЦК}$ в жидком состоянии при температурах 1555 °C (Er) и 1790 °C (Lu) [4]. На рис. 224 схематически представлена диаграмма состояния Er—Lu. Штриховая линия (линия ликвидуса) отделяет область жидкости с ближним порядком.

Литература

1. Spedding F.H., Sanden B., Beaudry B.J. // J. Less-Common Met. 1973. V. 31. N 1. P. 1—13.

2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co. 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.

3. Gschneidner, Jr., K.A., Daane A.H. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New York. Oxford. Tokyo: Elsevier Scince Publ., 1988. V. 11. Chap. 78. P. 409—464.

4. Григорович В.К., Григорович К.В. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докладов на VII Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ 1990. Т. II. Ч. II. С. 250—252.

В.К. Григорович

Er—Mg. ЭРБИЙ—МАГНИЙ

Диаграмма состояния Er—Mg приведена на рис. 225 согласно справочнику [M]. На основании рентгеновских исследований в системе Er—Mg установлено образование трех соединений [1—3]. Соединения $Mg_{24}Er_5$, Mg_2Er и MgEr образуются по перитектическим реакциям, температура которых точно не установлена, кроме температуры 822 °C, отвечающей реакции Ж + "βEn" ⇌ MgEr кристаллизации соединения MgEr. При температуре 699 °C предположительно происходит эвтектоидный распад βEr. При температуре 584 °C и содержании 13,7 % (ат.) Er в интервале концентраций 6,9—18 % (ат.) Er осуществляется эвтектическая реакция Ж ⇌ (Mg) + $Mg_{24}Er_5$. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 165.

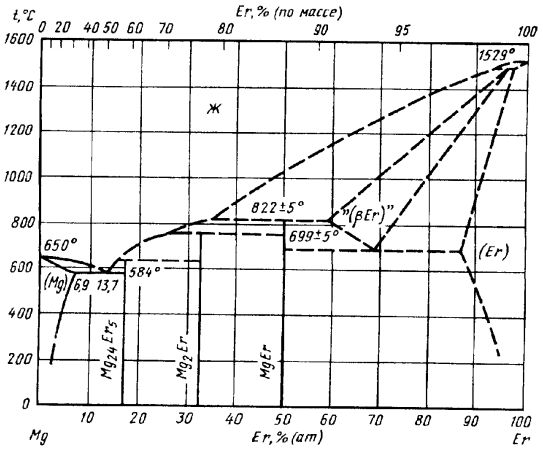


Рис. 225. Er—Mg

Таблица 165. Кристаллическая структура соединений системы Er—Mg

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
MgEr	CsCl	cP2, Pm3m	0,3737	—	[4]
			0,3756	—	[3]
			0,3758	—	[2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
Mg_2Er	$MgZn_2$	hP12, $P6_3/mmc$	0,600	0,970	[M]
$Mg_{24}Er_5$	Th_5Re_{24}	—	1,224	—	[4]

Литература

1. Крипякевич П.И., Евдокименко В.И., Гладышевский Е.И. // Кристаллография. 1964. Т. 9. № 3. С. 410—411.
2. Krypiakewytsch P.I., Evdokimenko V.I. // Z. Anorg. All. Chem. 1967. Bd. 355. N 1. S. 104—112.
3. Iandelli A., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 1. P. 1—6.
4. Miller A.E., Daane A.H. // Trans. AIME, 1964. V. 230. N 4. P. 568—572.
5. Рохлин Л.Л., Никитина Н.И., Золина З.К. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1978. № 7. С. 15—18.
6. Рохлин Л.Л. Магниевые сплавы, содержащие редкоземельные металлы. М.: Наука, 1980. 192 с.

Л.Л. Рохлин

Er—Mn. ЭРБИЙ—МАРГАНЕЦ

Диаграмма состояния Er—Mn представлена на рис. 226 по данным работы [1]. Сплавы исследовали методами термического и рентгеновского анализов. В системе образуются три соединения: $ErMn_2$, Er_6Mn_{23} и $ErMn_{12}$, кристаллизующиеся по перитектическим реакци-

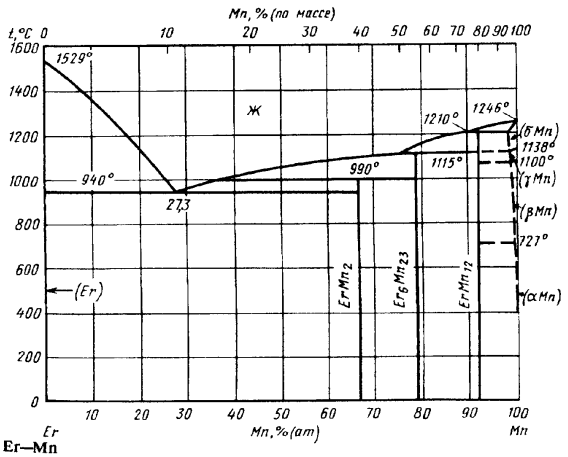


Рис. 226. Er—Mn

ям при температурах 990, 1115 и 1210 °С соответственно. При температуре 940 °С и содержании 27,3 % (ат.) Mn осуществляется эвтектическая реакция Ж ⇌ (Er) + $ErMn_2$.

Соединение $ErMn_2$ обладает структурой типа $MgZn_2$ (символ Пирсона $hP12$, пр. гр. $P6_3/mmc$). Соединение Er_6Mn_{23} имеет структуру типа Th_6Mn_{23} (символ Пирсона $cF116$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$), соединение $ErMn_{12}$ — структуру типа $ThMn_{12}$ (символ Пирсона $tI26$, пр. гр. $I4/mmm$).

Литература

1. Kirchmayr H.R., Lygscheider W. // Z. Metallkunde. 1967. Bd. 58. N 3. S. 185—188.

П.Б. Будберг

Er—Mo. ЭРБИЙ—МОЛИБДЕН

Диаграмма состояния Er—Mo не построена. В работе [1] на основании термодинамических расчетов показано, что в системе Er—Mo можно ожидать существование области несмешиваемости с температурой монотектической реакции 2467±30 °С; сплав, отвечающий монотектической точке, содержит 9±3 % (ат.) Er. Концентрационная протяженность монотектической горизонтали занимает интервал 0,5 — 59±7 % (ат.) Er. Взаимная растворимость компонентов при температурах 727—1127 °С, видимо, не должна превышать сотых долей процента.

Литература

1. Brewer L., Lamoreaux R.H. // Atomic Energy Review. Special Issue N 7 Molibdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency. 1980. P. 195—356.

К.Б. Поварова

Er—Nb. ЭРБИЙ—НИОБИЙ

Диаграмма состояния Er—Nb не построена. Система характеризуется существованием области несмешиваемости в жидком состоянии. В справочниках [Э, Ш] также указано, что при температуре, близкой к температуре плавления Nb, равной 2469 °С, протекает монотектическая реакция, а при температуре, близкой к температуре плавления Er (1529 °С) — эвтектическая реакция.

Е.Н. Шефтель

Er—Nd. ЭРБИЙ—НЕОДИМ

Диаграмма состояния Er—Nd представлена на рис. 227 по данным работы [1], в которой были использованы экспериментальные данные работы [2]. Сплавы изготовлены в дуговой печи в атмосфере Ar и отжигали при температурах 550 и 800 °С в течение 3000 и 1000 ч соответственно. В качестве шихтовых материалов использовали Nd чистотой 99,4 % (по массе) и Er чистотой более 99,7 % (по массе). Исследование проводили методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов [2]. Предполагается образование высокотемпературной модификации Nd по перитектической реакции при температуре ~1200 °С и содержании ~50 % (ат.) Er. Фаза δ типа αSm образуется из твердого раствора (Er, αNd) при температуре 900±15 °С.

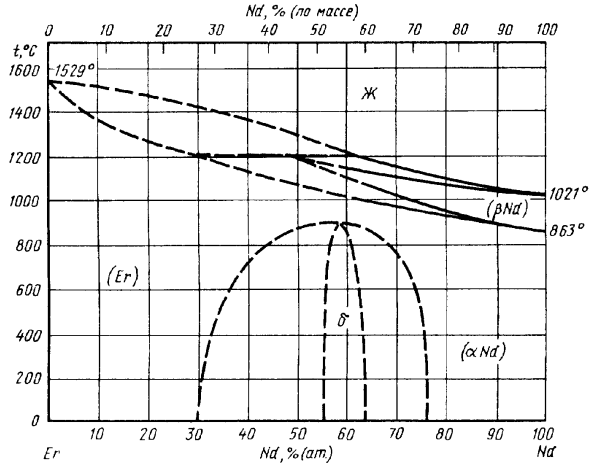


Рис. 227. Er—Nd

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 3. N 3. P. 350—351.
2. Кобзенко Г.Ф., Мартинчук Е.А., Моисеева И.В. // Доклады АН УРСР. 1972. Сер. А. № 4. С. 374—376.

А.П. Будберг

Er—Ni. ЭРБИЙ—НИКЕЛЬ

Диаграмма состояния Er—Ni приведена на рис. 228 по данным работы [1]. Сплавы изготовляли плавкой в дуговой печи в атмосфере Ar, образцы отжигали в вакууме при 1000 °C от 24 ч до 26 суток, а также при 900 и 700 °C по три недели, после чего закаливали в воде. Исходными компонентами служили Er чистотой 99,9 % (по массе) и Ni чистотой 99,96 % (по массе). Исследование выполняли методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов, измерением магнитных свойств.

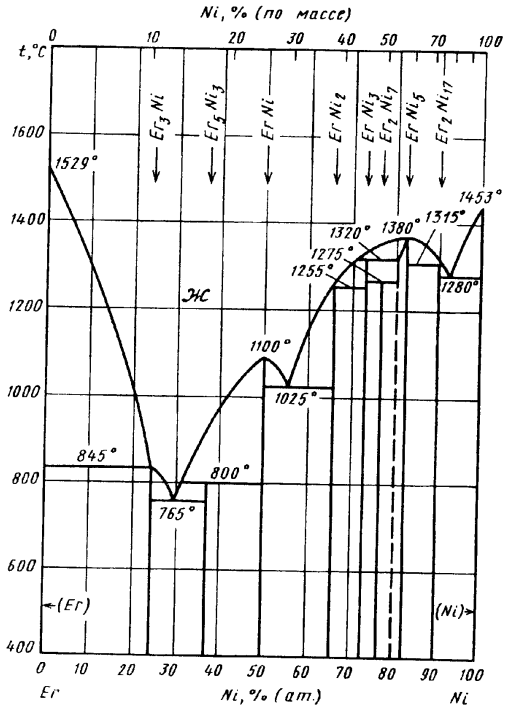


Рис. 228. Er—Ni

В системе существуют восемь соединений. Соединения ErNi и $ErNi_5$ плавятся конгруэнтно при 1100 и 1380 °C; Er_3Ni, Er_5Ni_3, $ErNi_2$, $ErNi_3$ и Er_2Ni_{17} образуются по перитектическим реакциям при температурах 845, 800, 1255, 1320 и 1315 °C соответственно. Соединение Er_2Ni_7 кристаллизуется по перитектоидной реакции при температуре 1275 °C $ErNi_3 + ErNi_5 \rightleftharpoons Er_2Ni_7$. При температурах 765, 1025 и 1280 °C осуществляются эвтектические реакции Ж ⇌ Er_3Ni + + Er_5Ni_3, Ж ⇌ ErNi + $ErNi_2$ и Ж ⇌ Er_2Ni_{17} + (Ni) соответственно. Растворимость компонентов в твердом состоянии незначительна. В табл. 166 приведена кристаллическая структура соединений [1].

Таблица 166. Кристаллическая структура соединений системы Er—Ni

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Er_3Ni	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,6804	0,943	1,065
ErNi	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,6977	0,411	0,5448
$ErNi_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7125	—	—
$ErNi_3$	$PuNi_3$	—	0,4491	—	2,425
Er_2Ni_7	Gd_2Co_7	*hR*18, $R\bar{3}m$	0,4904	—	3,606
$ErNi_5$	$CaZn_5$	*hP*6, *P6mm*	0,4854	—	0,3964
Er_2Ni_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8287	—	0,8017

Литература

1. Buschow K.H.J. // J. Less-Common Met. 1968. V. 16. N 1. P. 45—63.

С.П. Алисова

Er—O. ЭРБИЙ—КИСЛОРОД

В справочнике [Э] приведены результаты изучения фазовых равновесий в системе Er—O, представленные на рис. 229. Исследование проведено микроструктурным, рентгеновским и термическим анализами. В равновесии с Er находится соединение Er_2O_3, образующееся, видимо, из расплава. По данным рентгеновского анализа сплава с 1,32 % (ат.) O при температуре 1000 °C установлено образование кристаллической структуры с гранецентрированной кубической решеткой и параметром a = 0,4778 нм. На этом основании сделано предположение о существовании моноокисла ErO и возможной реализации практически вырожденного эвтектического превращения Ж ⇌ ErO + (Er) вблизи температуры плавления Er, равной 1529 °C, хотя данные микроструктурного анализа сплава с 50 % (ат.) O не подтверждают существование ErO.

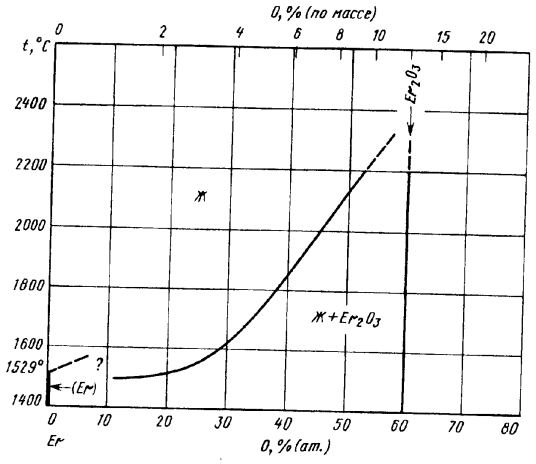


Рис. 229. Er—O

Растворимость O в Er при комнатной температуре менее 0,31 % (ат.), а при температуре 1000 °C менее 2,1 % (ат.). Соединение Er_2O_3 имеет объемно центрированную решетку типа Mn_2O_3 (символ Пирсона *cI*80, пр. гр. *Ia*3, a = 1,0547÷1,0550 нм) и не претерпевает полиморфного превращения в интервале температур 25—1300 °C. В работе [Э] указано, что после закалки от 1200 °C и давлении 3 МПа образуется полиморфная модификация соединения Er_2O_3 с моноклинной структурой.

С.П. Алисова

Er—Pd. ЭРБИЙ—ПАЛЛАДИЙ

Диаграмма состояния Er—Pd (рис. 230) построена по экспериментальным результатам работы [1], дополненным данными термодинамического расчета, полученными в работе [2]. Сплавы выплавляли в дуговой печи в атмосфере Ar с использованием геттера из Zr и отжигали перед закалкой в воде при различных температурах. В качестве исходных материалов использовали Pd чистотой 99,9 % (по массе) и переплавленный Er с содержанием остальных редкоземельных металлов в количестве ~0,1 % (по массе) и ~0,1 %

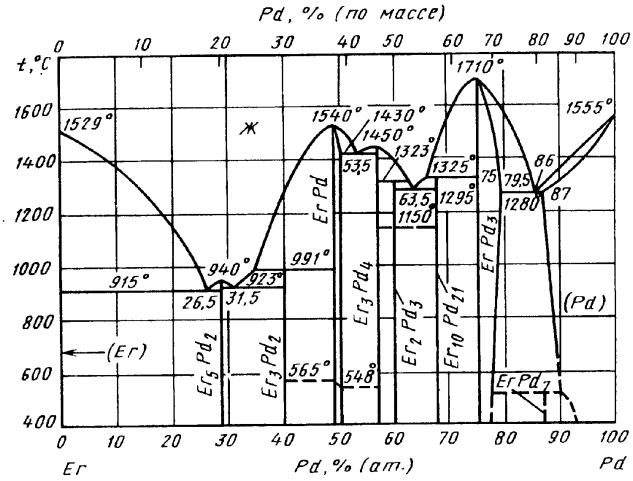


Рис. 230. Er—Pd

(по массе) Ta. Исследование было выполнено методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов.

Соединения Er_5Pd_2, ErPd, Er_3Pd_4 (Er_4Pd_5 [1]) и $ErPd_3$ образуются конгруэнтно при температурах 940, 1540, 1450 и 1710 °C, соответственно. Соединения Er_3Pd_2, Er_2Pd_3, $Er_{10}Pd_{21}$ ($ErPd_2$ [1]) образуются по перитектическим реакциям при температурах 991, 1323, 1325 °C. Соединение $ErPd_7$ образуется также по перитектической реакции и нанесено на диаграмму (см. рис. 230) по данным работы [3]. Соединение ErPd имеет область гомогенности 1—1,5 % (ат.), а в интервале температур 565—548 °C претерпевает полиморфное превращение. Соединение Er_2Pd_3 также существует в двух модификациях, температура структурного перехода составляет 1150 °C. Соединение $ErPd_3$ имеет достаточно широкую область гомогенности, равную ~5 % (ат.), в интервале концентраций 75—79,5 % (ат.) Pd. При температурах 915, 923, 1430, 1295 и 1280 °C и содержании 26,5; 31,5; 53,5; 63,5; 86,0 % (ат.) Pd осуществляется эвтектическая кристаллизация. Растворимость Er в Pd при эвтектической температуре 1280 °C составляет 13 % (ат.). В табл. 167 приведена кристаллическая структура соединений.

Кристаллическая структура обеих модификаций соединения Er_2Pd_3 не установлена; также не расшифрована низкотемпературная модификация αErPd; данных о кристаллической структуре соединения $ErPd_7$ нет.

Таблица 167. Кристаллическая структура соединений системы Er—Pd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Er_5Pd_2	Dy_5Pd_2	*tI*49, *I*41/*a*	0,944	1,336	[1]
Er_3Pd_2	Si_2U_3	*tP*10, *P*4/*mbm*	—	—	[2]
βErPd	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3455	—	[1, 2]
Er_3Pd_4	Pu_3Pd_4	*hR*14, $R\bar{3}$	—	—	[2]
$Er_{10}Pd_{21}$	—	*mc*24, *c*2/*m*	—	—	[2]
$ErPd_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4064	—	[1, 2]

Литература

1. Loeblich O., Raub E. // J. Less-Common Met. 1971. V. 30. N 1. P. 47—62.
2. Okamoto H. // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 1. P. 116—117.
3. Sakamoto Y., Takao K., Takede S., Takede T. // J. Less-Common Met. 1989. V. 152. P. 127—138.

С.П. Алисова

Er—Pm. ЭРБИЙ—ПРОМЕТИЙ

Диаграмма состояния Pm—Er экспериментально не построена. Er и Pm имеют идентичное электронное строение с тремя коллективизированными электронами $5d16s^2$. Атомные радиусы Er и Pm отличаются всего на 3 % [1]. Кристаллические характеристики Er и Pm приведены в табл. 168.

На рис. 231 приведен вариант гипотетической диаграммы состояния системы Pm—Er, предполагающий образование непрерывных рядов твердых растворов с гексагональной структурой. По данным работы [2], указывающей на существование ближнего порядка $Ж_{ГПУ} \rightleftharpoons Ж_{ОЦК}$Er при температуре 1555 °C нанесена прямая, соединяющая эту температуру с температурой α ⇌ β превращения Pm (890 °C). Пересечение этой прямой с линией, соединяющей температуры плавления Pm (1042 °C) и Er (1529 °C), определяет температу-

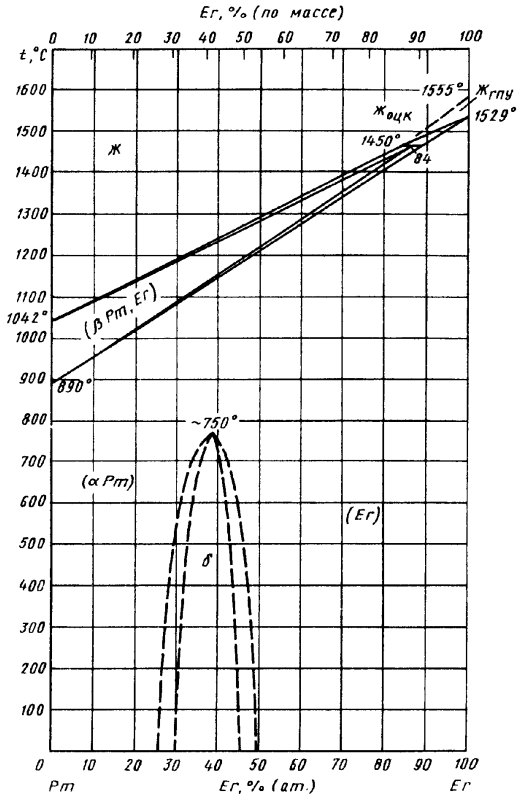


Рис. 231. Er—Pm

ру перитектической горизонтали, равную 1450 °C; при этой температуре состав (βPm, Er) содержит ~84 % (ат.) Er. При температуре ниже 750 °C по данным работы [1] существует промежуточная фаза δ со структурой типа αSm (символ Пирсона, *hR*3, пр. гр. $R\bar{3}m$).

Таблица 168. **Кристаллическая структура и полиморфные превращения элементов системы Pm—Er [1]**

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки		Температура превращения, °C	Реакция
			a	*c*		
61, Pm	αPm	La, ДГПУ	0,365	1,165	890	αPm ⇌ βPm
	βPm	W, ОЦК	—	—	1042	Ж ⇌ βPm
68, Er	—	Mg, ГПУ	0,35592	0,55850	1555	$Ж_{ГПУ}$ ⇌ $Ж_{ОЦК}$
					1529	Ж ⇌ Er

Литература

1. **Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.** // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.
2. **Григорович В.К., Григорович К.В.** // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докладов на VII Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250—252.

В.К. Григорович

Er—Po. ЭРБИЙ—ПОЛОНИЙ

Диаграмма состояния Er—Po не построена. В работе [Ш] сообщается о синтезе сплава системы Er—Po при соотношении атомов Po:Er = 0,7:2 и температуре его плавления ~1490±50 °C.

П.Б. Будберг

Er—Pr. ЭРБИЙ—ПРАЗЕОДИМ

Диаграмма состояния Er—Pr экспериментально не построена. Pr и Er имеют идентичное электронное строение с тремя коллективизированными валентными электронами $5d^16s^2$, близкие по симметрии плотные гексагональные структуры и мало отличающиеся (всего на 4,0 %) атомные радиусы [1]. В табл. 169 приведены кристаллические данные элементов системы Pr—Er.

На рис. 232 показана гипотетическая диаграмма состояния системы Pr—Er. Сделано предположение об образовании широкой области непрерывных рядов твердых растворов с гексагональной структурой. В работе [2] установлено изменение ближнего порядка в жидком Er при температуре 1555 °C. Высказано соображение, что пересечение двух прямых, соединяющих температуры плавления Pr и Er и темпе-

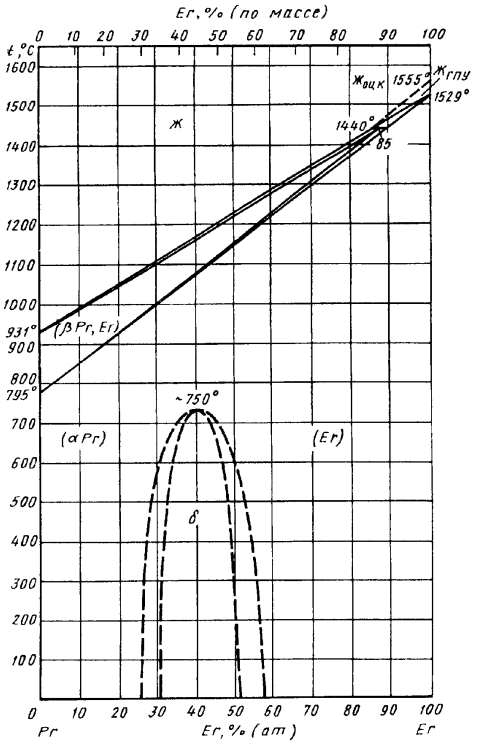


Рис. 232. Er—Pr

ратуры их превращений αPr ⇌ βPr и $Ж_{ГПУ}$ ⇌ $Ж_{ОЦК}$, определяет температуру перитектической горизонтали при 1440 °C с точкой превращения при содержании ~85 % (ат.) Er. При температуре ниже ~750 °C должна образовываться δ фаза со структурой типа αSm (символ Пирсона *hR*3, пр. гр. $R\bar{3}m$) при концентрации 30—50 % (ат.) Er.

Таблица 169. **Кристаллическая структура и полиморфные превращения элементов системы Pr—Er**

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура превращения, °C	Реакция	Источник
			a	*c*			
59, Pr	αPr	La, ДГПУ	0,36721	1,18326	795	αPr ⇌ βPr	[1]
	βPr	W, ОЦК	0,413	—	931	Ж ⇌ βPr	[1]
68, Er	—	Mg, ГПУ	0,35592	0,55850	1529	Ж ⇌ Er	[1]
					1555	$Ж_{ГПУ}$ ⇌ $Ж_{ОЦК}$	[2]

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.

2. Григорович В.К., Григорович К.В. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докладов на VII Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250—252.

В.К. Григорович

Er—Pt. ЭРБИЙ—ПЛАТИНА

Диаграмма состояния Er—Pt приведена на рис. 233.

Сплавы синтезировали в дуговой печи и отжигали при температурах 1200 и 900 °C по 200 ч. Исследование проводили методами микроструктурного, термического и рентгеновского анализов. Исходными материалами служили Pt чистотой 99,91 % (по массе) и дистиллированный Er чистотой 99,9 % (по массе) [1].

Таблица 170. **Кристаллическая структура соединений системы Er—Pt**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$ErPt_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,40528	—	—
$ErPt_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,757	—	—
ErPt	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,6904	0,4453	0,65512
$ErPt_5$	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,526	—	0,444

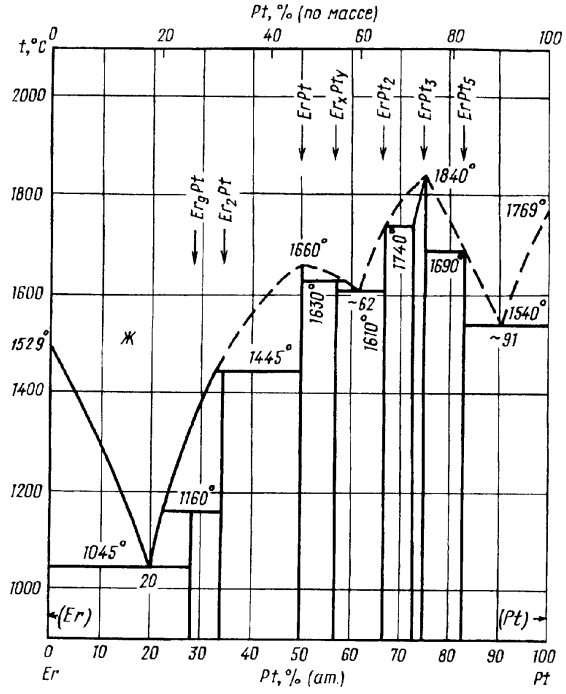


Рис. 233. Er—Pt

В системе образуются семь соединений, из которых ErPt и $ErPt_3$ плавятся с открытым максимумом при температурах 1660 и 1840 °C соответственно. Соединения Er_9Pt, Er_2Pt, Er_xPt_y, $ErPt_2$, $ErPt_5$ кристаллизуются по перитектическим реакциям при температурах 1160, 1445, 1630, 1740, 1690 °C соответственно. Эвтектики (Er) + Er_9Pt, Er_xPt_y + $ErPt_2$, $ErPt_5$ + (Pt) кристаллизуются при 20, ~62, ~91 % (ат.) Pt при температурах 1045, 1610, 1540 °C соответственно. Растворимость Pt в Er не превышает 0,1 % (ат.) при температуре 1000 °C, в Pt растворяется ~0,5 % (ат.) Er.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 170.

Литература

1. Колесниченко В.Е., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. // Диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1974. С. 174—176.

А.П. Будберг

Er—Pu. ЭРБИЙ—ПЛУТОНИЙ

Диаграмма состояния Er—Pu не построена. В справочнике [Ш] сообщается, что добавка 5 % (ат.) Er повышает температуру плавления Pu до 645 °С. Максимальная растворимость Pu в Er достигает ~20 % (ат.), а Er в Pu ~2—3 % (ат.). Сделано предположение о существовании реакции Ж + (Er) ⇄ (εPu) [Ш].

В.Н. Кузнецов

Er—Re. ЭРБИЙ—РЕНИЙ

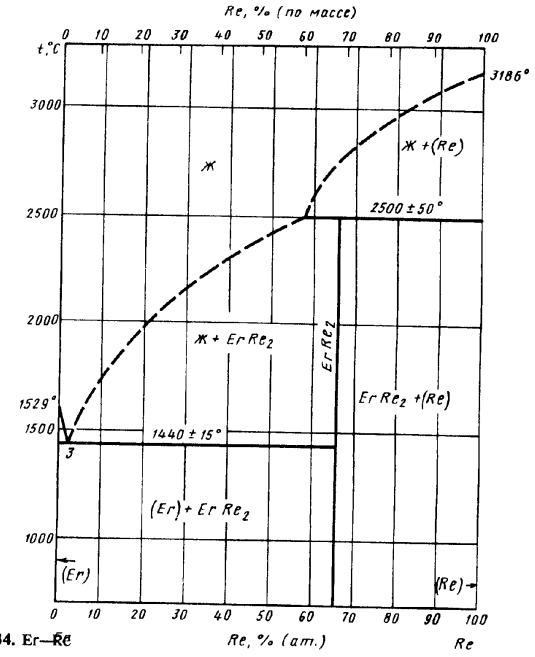


Рис. 234. Er—Re

Диаграмма состояния Er—Re приведена на рис. 234 по данным работы [1]. Исследование проводили микроструктурным, рентгеновским, термическим анализами, измерением твердости, микротвердости, удельного электросопротивления, абсолютной термо-ЭДС. В качестве исходных материалов использовали Re чистотой 99,98 % (по массе), дистиллированный Er чистотой 99,5 % (по массе). Сплавы изготовляли в дуговой печи в атмосфере очищенного He. Отжиг сплавов с содержанием Re до 60 % (ат.) проводили в двойных эвакуированных кварцевых ампулах при температуре 950 °С в течение 300 ч с последующей закалкой, а богатые Re сплавы отжигали в вакууме при температуре 1200 °С в течение 200 ч.

В системе Er—Re образуется соединение $ErRe_2$ по перитектической реакции Ж + (Re) ⇄ $ErRe_2$ при температуре 2500 °С. При температуре 1440 °С осуществляется эвтектическая кристаллизация Ж ⇄ (Er) + + $ErRe_2$, сплав эвтектического состава содержит ~3 % (ат.) Re. Растворимость Re в Er не превышает 1 % (ат.), растворимость Er в Re менее 0,3 % (ат.). Соединение $ErRe_2$ имеет кристаллическую структуру типа $MgZn_2$ (символ Пирсона $hP12$, пр. гр. $P6_3/mmc$, a = = 0,5363 нм, c = 0,8758 нм [1], a = 0,5381 нм, c = 0,8788 нм [Ш]).

Литература

1. Савицкий Е.М., Хамидов О.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1967. Т. 3. № 4. С. 649—655.

М.А. Тылкина

Er—Rh. ЭРБИЙ—РОДИЙ

Диаграмма состояния Er—Rh приведена на рис. 235 по данным работы [1]. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов. В качестве исходных материалов использовали Rh в порошке чистотой 99,92 % (по массе) и Er чистотой 99,9 % (по массе).

В системе образуются восемь соединений, из которых ErRh, $ErRh_2$ и $ErRh_5$ плавятся с открытым максимумом при температуре выше 1400 °С, а Er_3Rh, Er_7Rh_3, Er_5Rh_3 (α), Er_5Rh_3 (β), Er_3Rh_2 образуются по перитектическим реакциям при температурах 1080, 1110, 1175, 1250, 1300 °С соответственно. Соединение Er_5Rh_3 имеет область гомогенности в концентрационном интервале 36—38 % (ат.) Rh. Температурный интервал полиморфного превращения соединения Er_5Rh_3 составляет 1175—950 °С. При температуре ~1450 °С соединение $ErRh_5$ распадается по эвтектоидной реакции $ErRh_5$ ⇄ $ErRh_2$ + + (Rh).

В системе Er—Rh осуществляются четыре эвтектических превращения: Ж ⇄ (Er) + Er_3Rh (1020 °С, ~8 % (ат.) Rh), Ж ⇄ ErRh + + $ErRh_2$ (1240 °С, 60 % (ат.) Rh), Ж ⇄ $ErRh_2$ + $ErRh_5$ (> 1400 °С, 80 % (ат.) Rh) и Ж ⇄ $ErRh_5$ + (Rh) (>1400 °С, 90 % (ат.) Rh).

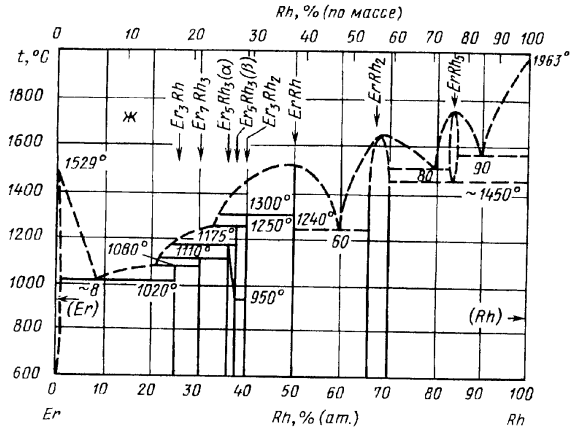


Рис. 235. Er—Rh

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 171.

Таблица 171. **Кристаллическая структура соединений системы Er—Rh**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Er_3Rh	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,7075	0,9335	0,6128	[2]
Er_7Rh_3	Th_7Fe_3	*hP*20, $P6_3mc$	0,9643	—	0,6070	[2]
βEr_5Rh_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8084	—	0,6306	[2]
Er_3Rh_2	Y_3Rh_2	—	1,109	—	2,488	[2]
ErRh	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3372—0,3375	—	—	[3]
$ErRh_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7465—0,7414	—	—	[3]
$ErRh_5$	$CaZn_5$	—	0,5118	—	0,4292	[3]

Литература

1. Ghassem H., Raman A. // Metall. Trans. 1973. V. 4. N 3. P. 745—748.
2. Moreau J.-M., Paccard D., Parthe E. // Acta Crystallog. B. 1976. V. 32 P. 1767—1771.
3. Parthe E., Moreau J.-M. // J. Less-Common Met. 1977. V. 53. N 1. P. 1—24.

А.П. Будбер.

Er—S. ЭРБИЙ—СЕРА

Диаграмма состояния Er—S не построена. Кристаллическая структура сульфидов, указанных в работах [1, 2], приведена в табл. 172.

Таблица 172. **Кристаллическая структура соединений системы Er—S**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки				Источник
			a	*b*	*c*	β°	
ErS	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,5432	—	—	—	[Э]
			0,5430	—	—	—	[1]
			0,5392	—	—	—	[1]
Er_5S_7	Y_5S_7	—, *c*2/*m*	1,2671	0,3775	1,1480	104,75	[III]
δEr_2S_3	Ho_2S_3	—, $P2_1/m$	1,7404	0,3978	1,0092	98,67	[3]
γEr_2S_3	Th_3P_4	*oI*28, *I*43*d*	0,8244	—	—	—	[4]
Er_2S_3*	Sb_2S_3	*oP*20, *Pnma*	1,0526	0,3824	1,0374	—	[У-С]
ErS_{2-x}	EuS_2	—, $P4_2/n$	0,7636	0,7811	—	—	[5]
ErS_{2-x}**	—	—	0,7745	—	—	—	[5]

*Получено при давлении 1 ГПа.
**Получено при давлении 4—7 ГПа, кубическая сингония.

Литература

1. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975. 258 с.
2. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М.: Металлургия. 1972. 304 с.
3. Sleight A.W., Prewitt C.T. // Inorg. Chem. 1968. V. 7. N 11. P. 2232—2237.
4. Eatough H.L., Webb W., Hall N.T. // Inorg. Chem. 1969. V. 8. N 10. P. 2069—2073.

Ю.Б. Кузьма

Er—Sb. ЭРБИЙ—СУРЬМА

Диаграмма состояния Er—Sb не построена. В работе [V-C] приведены данные о кристаллической структуре двух соединений системы Er—Sb (табл. 173).

Таблица 173. Кристаллическая структура соединений системы Er—Sb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$ErSb_2$*	—	—	0,5866	0,5259	0,7926
ErSb	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,61089	—	—

*Ромбическая сингония.

С.П. Алисова

Er—Sc. ЭРБИЙ—СКАНДИЙ

На рис. 236 приведена диаграмма состояния системы Er—Sc, построенная в работе [3] по данным работ [1, 2].

Сплавы системы Er—Sc исследовали в работах [1, 2] методами термического, рентгеновского, микроструктурного анализов, измерением твердости, микротвердости и плотности.

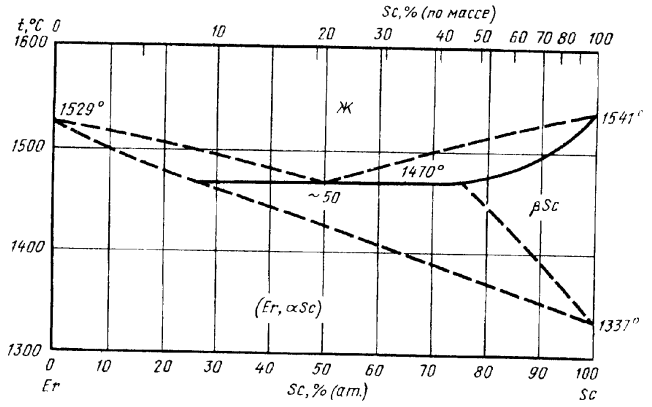


Рис. 236. Er—Sc

В качестве исходных материалов использовали Sc чистотой 98,16 % (по массе) и Er чистотой 99,35 % (по массе). При температуре 1470 °C (1450±10 °C [1,2]) и содержании ~50 % (ат.) Sc кристаллизуется эвтектика Er + βSc.

Чистый Sc (при 1337 °C [3] (1350 °C [1,2]) и сплавы системы, богатые Sc, в интервале температур 1470—1337 °C претерпевают полиморфное превращение $\beta_{ОЦК} \rightleftarrows \alpha_{ГПУ}$.

Литература

1. Наумкин О.П., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. // Журнал неорганической химии. 1964. Т. 9. № 10. С. 2497—2498.
2. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Буров И.В. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т. 1. № 10. С. 1648—1659.
3. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. N 1. P. 75—76.

С.П. Алисова

Er—SE. ЭРБИЙ—СЕЛЕН

Диаграмма состояния Er—Se приведена на рис. 237 по данным работы [Ш]. В системе существуют четыре соединения ErSe, Er_3Se_4, Er_2Se_3 и $ErSe_2$. Соединения ErSe и Er_3Se_4 плавятся конгруэнтно при температурах 1750 и 1490 °C; соединения Er_2Se_3 и Er_3Se_4 образуют непрерывный ряд твердых растворов. Соединение $ErSe_2$ кристаллизуется по перитектической реакции при температуре 1100 °C и при температуре 890 °C претерпевает полиморфное превращение. При температурах 1305, 1420 и 220 °C кристаллизуются эвтектики

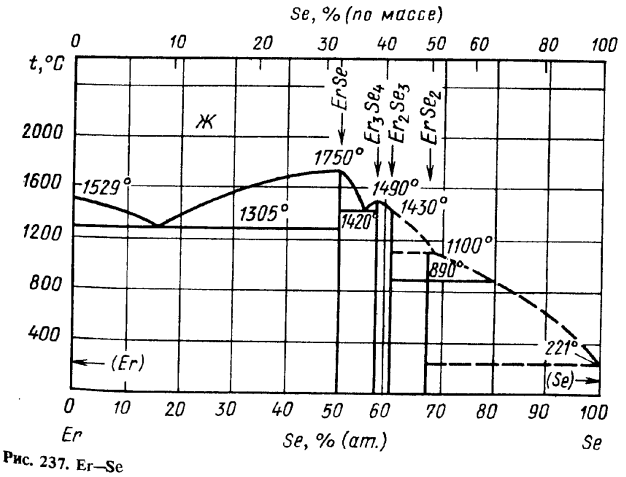


Рис. 237. Er—Se

(Er) + ErSe, ErSe + Er_3Se_4 и $ErSe_2$ + (Se); при температуре 220 °C эвтектика вырождена. В табл. 174 приведена кристаллическая структура соединений.

Таблица 174. **Кристаллическая структура соединений системы Er—Se**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
ErSe	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,5662 0,5656	— —	— —	[Э] [1]
Er_3Se_4—Er_2Se_3*	Sc_2S_3	*oF*80, *Fddd*	1,138	0,809	2,42	[Ш]
Er_3Se_4**	$CaHo_2S_4$	—	0,690 0,799	— —	— —	[1] [2]
Er_2Se_3	Th_3P_4	*cI*28, *I*43*d*	0,8581	—	—	[3]
Er_2Se_3***	Sc_2S_3	*oF*80, *Fddd*	1,1357	0,8093	2,4186	[4]
$ErSe_2$(BT)	—	—, *Immm*	0,4061	0,5571	1,316	[5]
$ErSe_2$(HT)	—	—, *Cmma*	1,622	1,580	1,180	[5]
$ErSe_2$	$SbCu_2$	*tP*6, *P*4/*nmm*	0,396 0,3973	— —	0,810 0,8197	[3] [V—C]

*Проиндицирована как промежуточная фаза в указанном интервале составов.
**α = 33,7°[1], α = 60,08° [2].
***Получено отжигом при 600 °C в течение 24 ч и 800 °C в течение 120 ч.

Литература

1. Flahaut J., Lepeltieau C. // Bull. Soc. Chim. France. 1968. V. 1. N 1. P. 47—50.
2. Guittard M., Flahaut J. // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris Ser. C. 1967. V. 264. N 7. P. 1951—1954.
3. Eatough N.L., Hall H.T. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. N 2. P. 417—421.
4. Haase D.J., Steinfink H., Weise E.J. // Inorg. Chem. 1965. V. 4. N 3. P. 538—541

Ю.Б. Кузьма

Er—Sm. ЭРБИЙ—САМАРИЙ

Диаграмма состояния Er—Sm экспериментально не построена. Sm и Er имеют идентичное электронное строение $5d^16s^2$, одинаковые кристаллические структуры с близкими параметрами решеток. Атомные радиусы Sm и Er отличаются на 2,7 %. Данные о кристаллической структуре элементов приведены в табл. 175.

Таблица 175. **Кристаллическая структура и полиморфные превращения элементов системы Sm—Er**

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура превращения, °C	Реакция	Источник
			a	*c*			
62, Sm	αSm	αSm, —	0,36290	2,6207	734	αSm⇌βSm	[1]
	βSm	Mg, ГПУ	0,36630	0,58448	922	βSm⇌γSm	[1]
	γSm	W, ОЦК	0,410	—	1074	γSm⇌Ж	[1]
68, Er	—	Mg, ГПУ	0,35592	0,5585	1529	Ж⇌Er	[1]
			—	—	1555	$Ж_{ГПУ}$⇌$Ж_{ОЦК}$	[2]

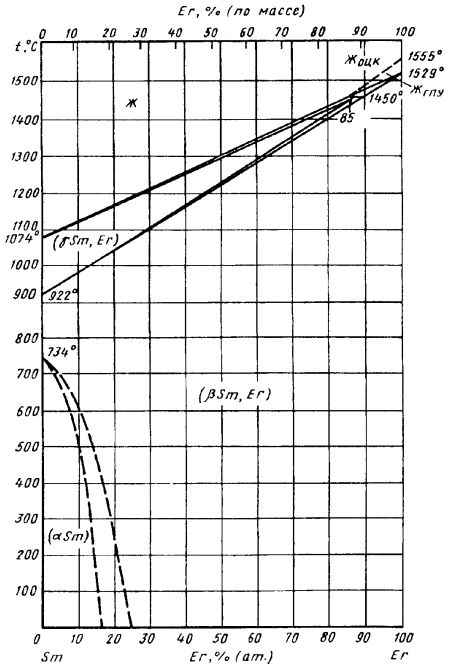


Рис. 238. Er—Sm

На рис. 238 представлена гипотетически диаграмма состояния Sm—Er, характеризующаяся образованием непрерывных рядов твердых растворов на основе Sm и Er. При температурах ниже 734 °С существует область твердых растворов со структурой αSm при концентрации от 0 до 18—23 % (ат.) Er. В работе [2] указано на существование у Er ближнего порядка $Ж_{ГПУ} \rightleftarrows Ж_{ОЦК}$ при температуре 1555 °С. Пересечение двух прямых, соединяющих температуру плавления Sm с температурой плавления Er и температуру превращения αSm ⇄ βSm с температурой превращения $Ж_{ГПУ} \rightleftarrows Ж_{ОЦК}$, определяет температуру перитектической горизонтали при 1450 °С и ~85 % (ат.) Er.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New-York. Oxford. Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.

2. Григорович В.К., Григорович К.В. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докладов на VII Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250—252.

В.К. Григорович

Er—Sn. ЭРБИЙ—ОЛОВО

Диаграмма состояния Er—Sn приведена на рис. 239 согласно [М] по данным работ [Э, 1]. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализа. В работе [1] использовали Sn и Er высокой чистоты. Образцы отжигали в вакууме

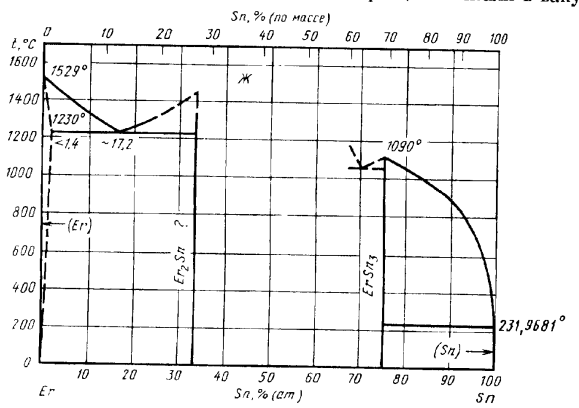


Рис. 239. Er—Sn

при 1250 °С в течение 2 ч. При температуре 1230 °С и содержании ~17,2 % (ат.) Sn протекает эвтектическая реакция Ж ⇄ (Er) + Er_2Sn. Предположительно соединение Er_2Sn плавится конгруэнтно. Растворимость Sn в Er при эвтектической температуре не превышает 1,4 % (ат.). Соединение $ErSn_3$ плавится с открытым максимумом при 1090 °С [1]. Эвтектика, образующаяся по реакции Ж ⇄ $ErSn_3$ + (Sn), носит вырожденный характер. Растворимость Er в жидком Sn можно рассчитать по уравнению $\lg x = (A - B/T) \pm \Delta i$, где x — атомная доля Er в насыщенном расплаве Sn, находящемся в равновесии с $ErSn_3$, A и B — статистические коэффициенты, T — температура, K, Δi — доверительный интервал. Растворимость Er в жидком Sn при температуре 700 °С составляет 3,12±0,84 % (ат.).

Литература

1. Кулагина Н.Е., Баянов А.П., Кулагин Н.М. // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 3. С. 211—216.

А.П. Будберг

Er—Ta. ЭРБИЙ—ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Er—Ta (рис. 240) построена в работе [1] по данным работы [2]. Исследование в работе [2] проводили методами термического и химического анализов. В качестве исходных материалов использовали Er с содержанием примесей в количестве 0,135 %

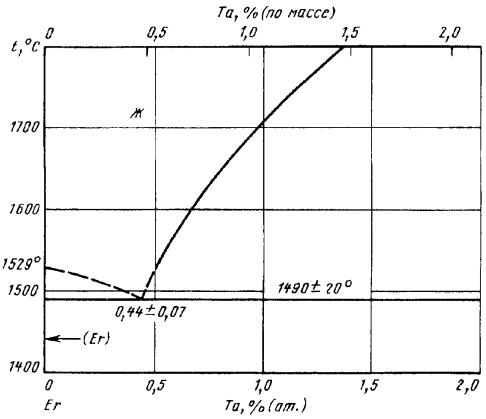


Рис. 240. Er—Ta

(по массе) и Ta чистотой 99,9 % (по массе). Сплавы выплавляли в заваренных тиглях из Ta в вакуумной индукционной печи при температурах выше температуры плавления Er, затем образцы сбрасывали в водоохлаждаемый приемник. На основании химического анализа закаленных сплавов была определена растворимость Ta в жидком Er при температурах 1530, 1605, 1656, 1751, 1773 °C, которая составила 0,51 % (ат.), 0,71 % (ат.), 0,82 % (ат.), 1,13 % (ат.), 1,24 % (ат.) соответственно. Линия ликвидус построена в области температур 1530—1773 °C в интервале концентраций 0,51—1,24 % (ат.) Ta. Существование эвтектики установлено при температуре 1490 °C и содержании 0,44 % (ат.) Ta.

Литература

1. Moffatt W.G. Handbook of Binary Phase Diagrams. New-York: Bisiness Growth Services. General Electric Co. Schenectady. 1981. V. 2. 384 P.
2. Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner, Jr., K.A. // J. Less-Common Met. 1966. V. 10. N 2. P. 108—115.

Т.В. Добаткина

Er—Tb. ЭРБИЙ—ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Er—Tb приведена на рис. 241 по данным работы [1], результаты которой хорошо согласуются с данными расчета в работе [2]. Исследование в работе [1] проводили методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов.

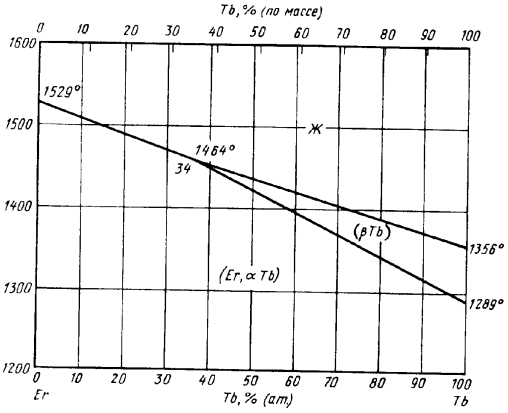


Рис. 241. Er—Tb

В качестве исходных материалов использовали Er чистотой 99,88 % (по массе) и Tb чистотой 99,97 % (по массе). В системе установлено образование непрерывных рядов твердых растворов с гексагональной плотноупакованной структурой. Температура полиморфного превращения Tb повышается от 1289 до 1464 °C с увеличением содержания Er в сплавах до 66 % (ат.).

Литература

1. Spedding F.H., Sandeen B., Beaudry B.J. // J. Less-Common Met. 1973. V. 31. N 1. P. 1—13.
2. Shiflet G.J., Lee J.K., Aaronson H.I. // Calphad. 1979. V. 3. N 2. P. 129—137.

А.П. Будберг

Er — Te. ЭРБИЙ—ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Er — Te приведена на рис. 242 по данным работы [1]. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов. Сплавы изготовляли в эвакуированных кварцевых ампулах с использованием Er чистотой 99,9 % (ат.) и Te чистотой 99,99 % (ат.).

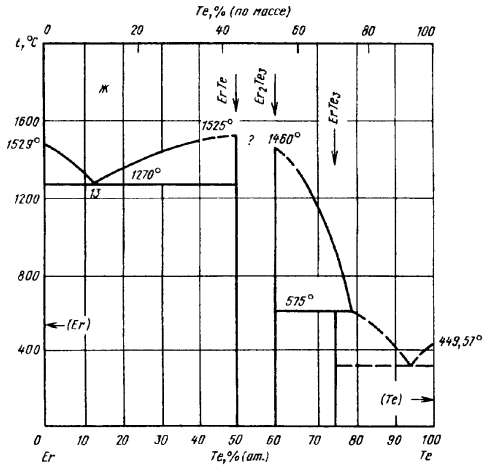


Рис. 242. Er—Te

В системе образуются три соединения ErTe, Er_2Te_3 и $ErTe_3$. Соединения ErTe и Er_2Te_3 кристаллизуются непосредственно из расплава при температурах 1525 и 1460 °С. Характер взаимодействия между ними не установлен. Соединение ErTe образуется по перитектической реакции Ж + Er_2Te_3 ⇄ $ErTe_3$ при температуре 575 °С. В системе Er—Te при температуре 1270 °С и содержании 13 % (ат.) Te происходит эвтектическое превращение. Также эвтектическая реакция видимо наблюдается в области сплавов, богатых Te.

В табл. 176 приведена кристаллическая структура соединений.

Таблица 176. Кристаллическая структура соединений системы Er—Te

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
ErTe	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,6021	—	—	[2]
			0,6063	—	—	[3]
Er_2Te_3*	—	—	1,2096	0,8553	2,5695	[1]
Er_2Te_3	—	—	1,213	0,857	2,573	[4]
$ErTe_3$*	—	—	0,431	2,531	0,431	[1]

*Ромбическая сингония.

Литература

1. Haase D.J., Steinfink., Weiss E.G. // Inorg. Chem. 1965. N 4. P. 541—543.
2. Bruzzone G. // Atti Accad. Naz. Linc. Rend. C. Sci. Fi. Mat. Nat. 1961. V. 31 P. 260—264.
3. Brixner L.H. // J. Inorg. Chem. 1960. V. 15. N 1—2. P. 199—201.
4. Flahaut J., Pomange L., Quittard M, et. al // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1963 V. 257. P. 1530—1533.

Н.И. Никитина

Er—Th. ЭРБИЙ—ТОРИЙ

Диаграмма состояния Th—Er была построена в работах [1, 2]. Сплавы системы Th—Er исследовали методами микроструктурного, рентгеновского, термического анализов, измерением твердости. Исходными материалами служили компактный и порошкообразный Th чистотой 99,5 % (по массе) и Er чистотой 99,585 % (по массе). Сплавы были получены во всем интервале концентраций прямым сплавлением исходных металлов в дуговой печи в атмосфере химически чистого Ar.

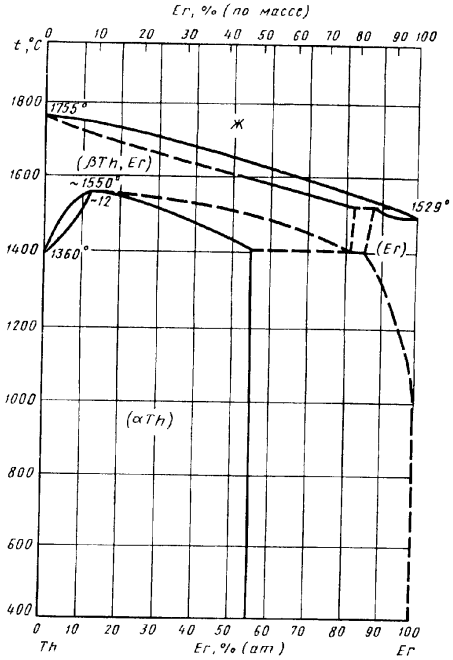


Рис. 243. Er—Th

Установлено образование широкой области твердых растворов между высокотемпературной модификацией Th и Er.

При температуре 1550 °С и содержании ~12 % (ат.) Er наблюдается превращение αTh ⇄ (βTh, Er). В работе [3] максимум превращения указан при концентрации 2,5 % (ат.) Er. По данным работы [1] при температуре ~1400 °С осуществляется перитектоидное превращение (αTh) + (βTh, Er) ⇄ αEr. Однако по данным работы [4] Er не имеет полиморфного превращения, что исключает вероятность указанной реакции. На рис. 243 приведен возможный вариант диаграммы состояния Er—Th, который предполагает образование твердого раствора (βTh, Er) по перитектической реакции и образование эвтектоида между (αTh) и (Er) при ~1400 °С.

Литература

1. Бадаева Т.А., Кузнецова Р.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 5. С. 156—163.
2. Бадаева Т.А., Кузнецова Р.И. // Физико-химия сплавов и тугоплавких соединений с торием и ураном. М.: Наука, 1968. С. 11—15.
3. Uy J.C., Burr A.A. // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 3. P. 149—156.
4. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistre of Rare Earths. Amsterdam. New York. Oxford. Tokyo: North-Holland. Physics Publishing Co. 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.

Т.В. Добаткина

Er—Ti. ЭРБИЙ—ТИТАН

Результаты исследования системы Er—Ti приведены в работах [Э, Ш, М]. Диаграмма состояния Er—Ti представлена на рис. 244 по данным работы [М]. При температуре 1320 °С и содержании 74 % (ат.) Er происходит эвтектическое превращение Ж ⇄ (Er) + (βTi). При температуре 890 °С протекает перитектоидная реакция (βTi) + + (Er) ⇄ (αTi), вызванная полиморфным превращением Ti.

Максимальная растворимость Ti в Er в твердом состоянии при эвтектической температуре составляет ~3,4 % (ат.) [Э]. По данным работы [1] растворимость Er в Ti в твердом состоянии менее 1,5 % (ат.).

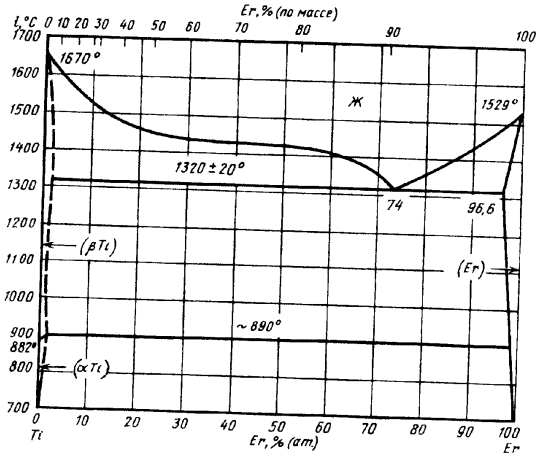


Рис. 244. Er—Ti

Литература

1. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Наумкин О.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1960. № 1. С. 43—48.

П.Б. Будберг

Er—Tm. ЭРБИЙ—ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Er—Tm экспериментально не построена. Er и Tm имеют идентичное электронное строение $5d^16s^2$, одинаковые кристаллические структуры типа Mg (символ Пирсона, $hP2$ пр.гр. $P6_3/mmc$) с близкими значениями параметров решетки, равными a = = 0,35592 нм, c = 0,55850 нм для Er и a = 0,35375 нм, c = 0,55540 нм для Tm [1]. Атомные радиусы Er и Tm отличаются лишь на 0,6 %.

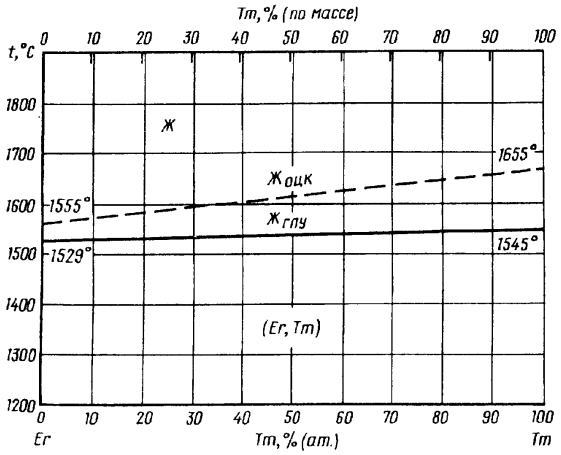


Рис. 245. Er—Tm

На рис. 245 представлена гипотетическая диаграмма состояния Er—Tm, характеризующаяся образованием непрерывных рядов твердых растворов между компонентами системы. Штриховой линией проведена граница области с ближним порядком в жидком состоянии по данным работы [2]; температура перехода $Ж_{ОЦК}$ ⇄ $Ж_{ГПУ}$ составляет 1555 и 1655 °С для Er и Tm соответственно.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New-York. Oxford. Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.

2. Григорович В.К., Григорович К.В. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Сб. статей. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250—252.

В.К. Григорович

Er—V. ЭРБИЙ—ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Er—V приведена на рис. 246 по данным работы [Э]. Исследования проводили методами термического, рентгеновского и микроструктурного анализов. Установлено монотектическое превращение при температуре 1900 °С (1870 °С [1]). Жидкость, богатая Er, при монотектической температуре содержит 26,7—36,7 % (ат.) V. Концентрационный интервал протяженности монотектической горизонтали при температуре 1870 °С составляет 11,4—99,9 % (ат.) V согласно работе [1]. Эвтектическое превращение Ж ⇄ (Er) + + (V) наблюдается при температуре 1495 °С [Э] (1450 °С [Ш], 1529 °С [1]). Эвтектика содержит 9,2 % (ат.) V [Э] (7,8 % (ат.) V [Ш], 4,3 % (ат.) V [1]).

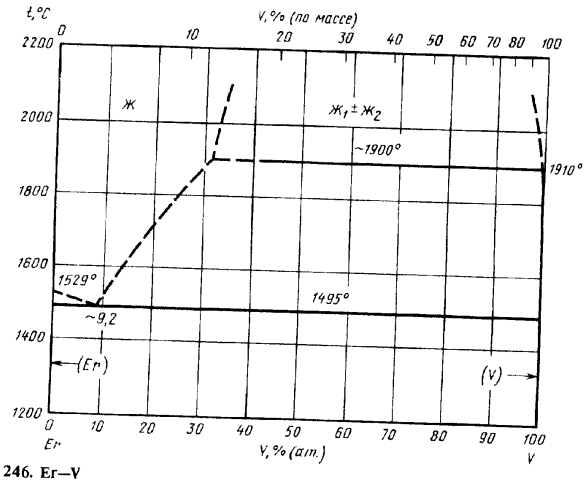


Рис. 246. Er—V

Взаимная растворимость компонентов в системе предельно мала; максимальная растворимость V в Er в твердом состоянии не превышает 0,65 % (ат.) [Ш]. Растворимость V в Er при эвтектической температуре 1529 °С, по данным работы [1], составляет 0,43 % (ат.).

Литература

1. Smith J.F., Lee K.J., Martin D.M. // Calphad. 1988. V. 12. N 1. P. 89—96.

Н.П. Абрукина

Er—W. ЭРБИЙ—ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния Er—W не построена. В работе [1] изучали растворимость W в Er. При исследовании использовали W чистотой 99,9 % (по массе) и Er, содержащий 0,004 % (ат.) C, 0,013 % (ат.) N, 0,003 % (ат.) O, 0,04 % (ат.) F, 0,02 % (ат.) Mg, 0,005 % (ат.) Si, 0,02 % (ат.) Ca, 0,01 % (ат.) Cr, 0,02 % (ат.) Fe. Растворимость W в Er может быть выражена уравнением $\ln x = -8{,}724 \cdot 10^{-3}T^{-1} + 1{,}779$, где x — атомная доля W в жидком Er, T — температура, K. Температурная зависимость растворимости W в Er приведена ниже:

Температура, °С	1522	1604	1747	1781	1922	2030
Растворимость W, % (ат.)	0,082	0,126	0,318	0,382	0,492	1,095

Литература

1. Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner, Jr., K.A. // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 6. P. 423—435.

К.Б. Поварова

Er—Y. ЭРБИЙ—ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Er—Y приведена на рис. 247 по данным работы [1], как результат исследований [1, 2]. Исследования проводили методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов. В качестве шихтовых материалов использовали Er чистотой 99,98 % (ат.) и Y чистотой 99,68 % (ат.). Установлено, что добавка Er к Y, как и добавка Y к Er, приводит к снижению температуры плавления чистых компонентов. Солидус системы имеет минимум при температуре 1507 °С и содержании Y 47 % (ат.). Чистый Y, как и сплавы с содержанием более 47 % (ат.) Y, претерпевают полиморфное превращение, связанное с изменением типа структуры; βY имеет объемно центрированную структуру, твердый раствор (Er, αY) — гексагональную плотноупакованную структуру; температура этого превращения возрастает от 1478 до 1507 °С с увеличением в сплавах содержания Er.

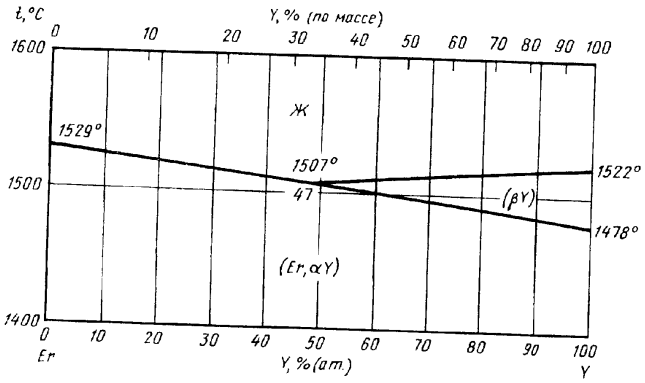


Рис. 247. Er—Y

Литература

1. **Spedding F.H., Sanden B. Beaudry B.J.** // J. Less-Common Met. 1973. V. 31. N 1. P. 1—13.
2. **Маркова И.А., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М.** // Журнал неорганической химии. 1964. Т. 9. № 8. С. 2034—2036.

А.П. Будберг

Er—Zr. ЭРБИЙ—ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Er—Zr приведена на рис. 248 по данным работы [Ш]. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов. При температуре 1300 °С и содержании 34,1 % (ат.) Zr (при 1450 °С и ~37,9 % (ат.) Zr [Э]) кристаллизуется эвтектика Ж ⇄ (Er) + βZr. Растворимость Zr в Er при эвтектической температуре составляет 20 % (ат.) [Ш] (~27,3 % (ат.) [Э]). Установлено, что Er повышает температуру α ⇄ ⇄ β превращения Zr. Согласно работе [Ш] перитектоидная реакция (Er) + βZr ⇄ αZr протекает при температуре ~1030 °С, а растворимость Er в αZr при температуре перитектоидной реакции составляет ~13,5 % (ат.). По данным работы [Э] температура перитектоидной реакции равна ~925 °С, а содержание Er в βZr и αZr составляет ~1,1 и ~2,8 % (ат.) соответственно.

При быстрой закалке из расплава со скоростью 10^7 °С/с образуются метастабильные твердые растворы (α′) с гексагональной плотноупакованной структурой во всем интервале концентраций системы Er—Zr, как показано в работах [1, 2].

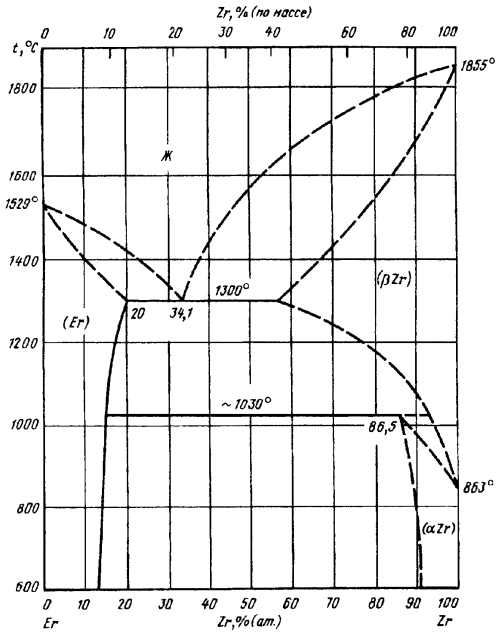


Рис. 248. Er—Zr

Литература

1. **Wand R.** // Metall Trans. 1972. V. 3. N 5. P. 1213—1221.
2. **Wand R., Kim J.B.** // Metall Trans. 1974. V. 5. N 9. P. 1973—1977.

Л.А. Третьяченко

Eu—Ga. ЕВРОПИЙ—ГАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Eu—Ga приведена на рис. 249 по данным работы [1]. Сплавы синтезировали в герметичных тиглях из Ta. В качестве шихтовых материалов использовали Ga чистотой 99,999 % (по массе) и Eu чистотой 99,9 % (по массе). Исследование проводили методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. В системе существуют шесть соединений Eu_5Ga_3, EuGa, Eu_2Ga_3,

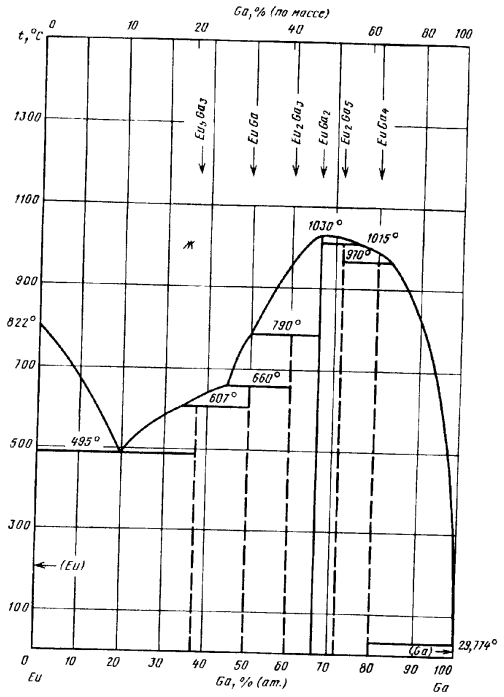


Рис. 249. Eu—Ga

$EuGa_2$, Eu_2Ga_5 и $EuGa_4$. Соединение $EuGa_2$ плавится с открытым максимумом, соединения Eu_5Ga_3, EuGa, Eu_2Ga_3, Eu_2Ga_5, $EuGa_4$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 607, 660, 790, 1015, 970 °C соответственно. В работе [2] уточнен состав соединения Eu_2Ga_5 с указанием стехиометрического состава Eu_3Ga_8.

При температуре 495 °C кристаллизуется эвтектика (Eu) + + Eu_5Ga_3. Эвтектическая реакция со стороны Ga вырождена. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии практически отсутствует.

В табл. 177 приведена кристаллическая структура соединений.

Таблица 177. Кристаллическая структура соединений системы Eu—Ga

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Eu_2Ga_5*	—	—, *Fm3m*	0,4408	0,4375	2,5856	[2]
(Eu_3Ga_8)	—	—, *Amm2*	1,533	0,4577	1,1018	[3]
$EuGa_4$	$BaAl_4$	*tI*10, *I*4/*mmm*	0,442	—	1,075	[1]
$EuGa_2$	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,4345	—	0,4520	[1]

*Ромбическая структура собственного типа.

Литература

1. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G. et al. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 2. P. 185—199.
2. Mooij D.B., Buschow K.H.J. // J. Less-Common Met. 1985. V. 109. N 1. P. 117—122.
3. Grin Ju.N., Yatsenko S.P., Fedorova E.G. et al. // J. Less-Common Met. 1987. V. 136. P. 55—60.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—Ge. ЕВРОПИЙ—ГЕРМАНИЙ

Диаграмма состояния Eu—Ge приведена на рис. 250 по данным работы [1] на основе экспериментальных данных работы [2], в которой исследование сплавов системы выполнено методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов. В качестве исходных материалов использовали Eu чистотой 99,81 % (по массе) и Ge чистотой 99,99 % (по массе). Сплавы выплавляли в дуговой печи в инертной среде и отжигали в наполненных He кварцевых ампулах при температуре 630 °C в течение 260 ч или при температуре 950 °C в течение 100 ч.

В системе существует пять соединений: Eu_3Ge, EuGe, $EuGe_2$, Eu_2Ge_3 и Eu_3Ge_5. Соединения Eu_3Ge, EuGe, $EuGe_2$ плавятся конгруэтно при 1215, 1220 °C и 1030 °C соответственно; соединение Eu_2Ge_3 образуется по перитектоидной реакции EuGe + Eu_3Ge_5 ⇄ Eu_2Ge_3 при температуре 916 °C, соединение Eu_3Ge_5 кристаллизуется по перитектической реакции при температуре ~1011 °C и распадается по эвтектоидной реакции αEu_3Ge_5 ⇄ Eu_2Ge_3 + $\alpha EuGe_2$ при температуре 755 °C. Соединение Eu_3Ge_5 претерпевает при температуре 870 °C полиморфное превращение, кристаллическая структура высокотемпературной модификации (βEu_3Ge_5) не расшифрована, кристаллическая

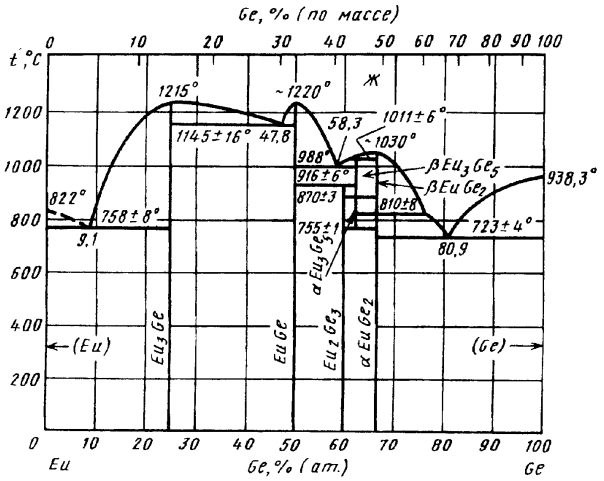


Рис. 250. Eu—Ge

структура низкотемпературной модификации (αEu_3Ge_5) гексагональная [1]. Соединение $EuGe_2$ также существует в двух структурных формах (температура перехода 810 °С): кристаллическая структура высокотемпературной модификации ($\beta EuGe_2$) не определена, низкотемпературная модификация ($\alpha EuGe_2$) имеет гексагональную структуру. Все соединения имеют постоянный состав.

Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии практически отсутствует. Растворимость Eu в Ge при температуре 723 °С не превышает 0,9 % (по массе). По данным работ [1, 3, 4], соединение EuGe имеет кристаллическую структуру типа GrB (символ Пирсона *oC*8, пр. гр. *Cmcm*, a = 0,4722 нм, b = 1,125 нм, c = = 0,4109 нм). Низкотемпературная модификация соединения $\alpha EuGe_2$ имеет структуру типа CdI_2 (символ Пирсона *hP*3, пр. гр. $P\bar{3}m1$, a = = 0,4102 нм, c = 0,4995 нм) согласно работам [1, 2, 5].

Литература

1. Gokhale A.B., Abbaschian G.J. // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N. 4. P. 490
2. Еременко В.Н., Обушенко И.М., Буянов Ю.И. и др. // Диаграммы состояния тугоплавких систем: Сб. статей. Киев: Институт проблем материаловедения, 1980. С. 163—171.

3. Гладышевский Е.И., Угрин Н.С. // Доповіді АН УРСР. 1965. № 10. С. 1326—1329.
4. Merlo F. Fornasini M.L. // J. Less-Common Met. 1967. V. 13. N 6. P. 603—610.
5. Гладышевский Е.И. // Доповіді АН УРСР. 1964. № 2. С. 209—212.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—H. ЕВРОПИЙ—ВОДОРОД

Диаграмма состояния Eu—H не построена.

В справочнике [X] указано на образование соединения EuH_2 с ромбической структурой типа SrH_2 и параметрами решетки a = 0,621 нм, b = 0,377 нм; c = 0,716 нм.

В.И. Шаповалов

Eu—Hf. ЕВРОПИЙ—ГАФНИЙ

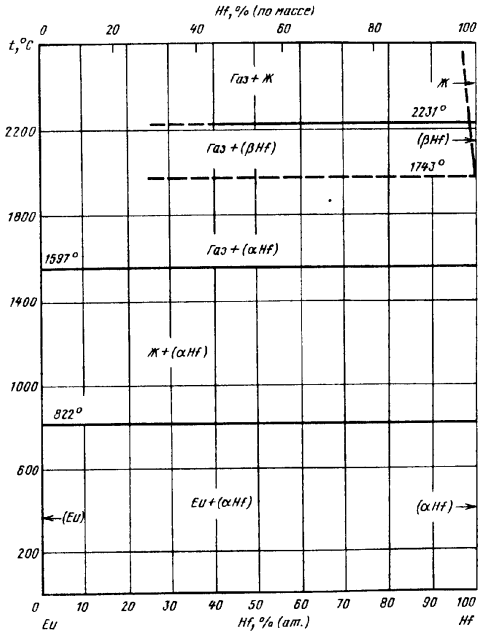


Рис. 251. Eu—Hf

Диаграмма состояния Eu—Hf гипотетически представлена на рис. 251 по данным работы [1]. Сплавы получали нагревом смеси компонентов в герметичных контейнерах из Mo. Установлена растворимость Hf в Eu и Eu в Hf в интервале температур 850—1600 °C:

Температура, °C	850	1200	1450	1600
Растворимость, % (ат.):				
Hf	1,66	0,68	0,65	0,71
Eu	0,025	0,026	0,034	0,025

Литература

1. **Савицкий Е.М., Драбей Б.Г., Бакаринова В.И.** // Атомная энергия. 1971. Т. 30. Вып. 4. С. 390.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—Hg. ЕВРОПИЙ—РТУТЬ

Диаграмма состояния Eu—Hg не построена. В справочнике [Ш] сообщено об образовании соединений $EuHg_2$, $EuHg_3$, $EuHg_5$, $EuHg_{10}$, Eu_3Hg_2. В табл. 178 приведена кристаллическая структура четырех соединений в системе Eu—Hg [1].

Таблица 178. **Кристаллическая структура соединений системы Eu—Hg [1]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
EuHg	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3880	—
$EuHg_2$	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,4970	0,3705
$EuHg_3$	Mg_3Cd	—, $P6_3/mmc$	0,6794	0,5074
$Eu_{14}Hg_{51}$	$Gd_{14}Ag_{51}$	*hP*68, *P*6/*m*	1,357	0,974

Литература

1. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—In. ЕВРОПИЙ—ИНДИЙ

Диаграмма состояния Eu—In (рис. 252) построена в работе [1] по данным экспериментальных исследований [2, 3] во всем интервале концентраций. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов. Исходными материалами служили In чистотой 99,999 % (по массе) и Eu чистотой 99,8 % (по массе).

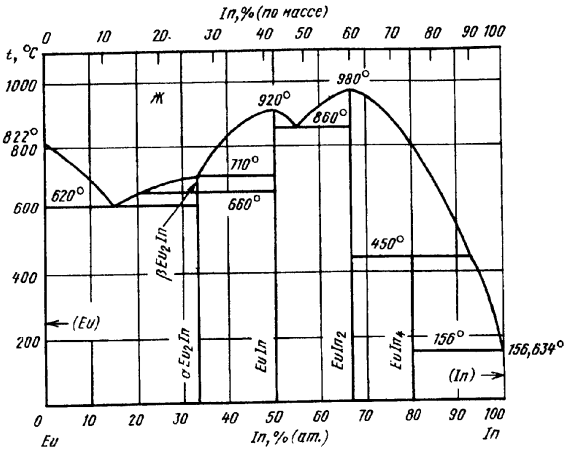


Рис. 252. Eu—In

В системе образуются четыре соединения: Eu_2In, EuIn, $EuIn_2$ и $EuIn_4$. Соединения EuIn и $EuIn_2$ плавятся конгруэнтно при температурах 920 и 980 °C соответственно; соединения Eu_2In и $EuIn_4$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 710 °C (реакция вырождена) и 450 °C соответственно. Соединение Eu_2In имеет полиморфное превращение при температуре 660 °C. При температурах 620 °C и 156 °C происходят эвтектические превращения Ж ⇄ (Eu) + Eu_2In и Ж ⇄ $EuIn_4$ + (In) (реакция вырождена). Кристаллическая структура определена только для соединения $EuIn_2$. Соединение $EuIn_2$ имеет кристаллическую структуру типа $CaIn_2$ (символ Пирсона *hP*6, пр. гр. $P6_3/mmc$, a = 0,496 нм, c = 0,785 нм [1]).

Литература

1. **Okamoto H.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 2. P. 140—143.
2. **Яценко С.П., Золотарев В.М., Федорова Е.Г.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1983. № 2. С. 207—209.
3. **Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Sharkov H.O.** et al. // J. Less-Common Met. 1983. V. 90. N 1. P. 95—108.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—Ir. ЕВРОПИЙ—ИРИДИЙ

Диаграмма состояния Eu—Ir экспериментально не построена. В работе [Э] при изучении магнитных свойств установлено существование соединения $EuIr_2$ со структурой типа $MgCu_2$ (символ Пирсона $cF24$, пр. гр. $Fd3m$). В работе [Ш] подтверждено образование соединения $EuIr_2$ типа $NgCu_2$, указан параметр решетки, равный a = = 0,7566 нм.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—La. ЕВРОПИЙ—ЛАНТАН

Диаграмма состояния Eu—La (рис. 253) построена в работе [1] в основном по данным работы [2]. Установлено существование области несмешиваемости в жидком состоянии. Купол области несмешиваемости расположен при содержании 59 % (ат.) La и температуре 962 °С, точка монотектики содержит 80 % (ат.) La. Максимальная растворимость La в Eu составляет 5 % (ат.), растворимость Eu в La — 18 % (ат.). Температура $\gamma \rightleftarrows \beta$ превращения La, равная 865 °С, снижается до 789 °С при 10 % (ат.) Eu.

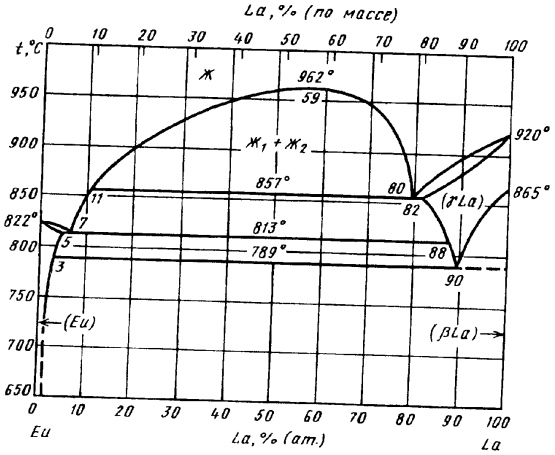


Рис. 253. Eu—La

Литература

1. Okamoto H. // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 1. P. 118.
2. Spenger S., Renz I., Bach H. // J. Less-Common Met. 1976. V. 161. P. 109—113.

С.П. Алисова

Eu—Mg. ЕВРОПИЙ—МАГНИЙ

Диаграмма состояния Eu—Mg приведена на рис. 254 по данным работы [1] с учетом результатов работы [2] в области сплавов, богатых Mg. В системе установлено образование четырех соединений: Eu_2Mg, Eu_2Mg_{17}, EuMg, $EuMg_5$. Соединения Eu_2Mg и Eu_2Mg_{17} образуются конгруэнтно при температурах 719 и 591 °С, соединения EuMg и $EuMg_5$ кристаллизуются по перитектическим реакциям при температурах 463 и 573 °С (реакция вырождена) соответственно. При температурах 449, 569 и 562 °С [2] (571 °С [1]) происходят эвтектические реакции Ж $\rightleftarrows$ (Eu) + EuMg, Ж $\rightleftarrows$ $EuMg_5$ + Eu_2Mg_{17}, Ж $\rightleftarrows$ $\rightleftarrows$ Eu_2Mg_{17} + (Mg) соответственно. Растворимость Eu в Mg предельно мала и при эвтектической температуре 562 °С составляет 4,8 × × 10^{-5} % (ат.).

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 179.

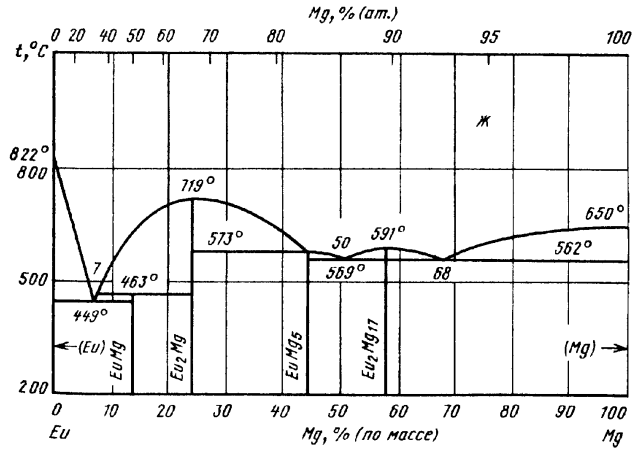


Рис. 254. Eu—Mg

Таблица 179. **Кристаллическая структура соединений системы Eu—Mg**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
EuMg	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,4102	—	[3]
$EuMg_2$	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,6279 0,620	1,0308 1,035	[3] [4]
$EuMg_5$	$EuMg_5$	—, $P6_3/mmc$	—	—	[M]
Eu_2Mg_{17}	Th_2Mn_{17}	—	1,049 1,0468	1,033 1,0374	[2] [1]

Литература

1. Muhlpfordt W., Klemm W. // J. Less-Common Met. 1969. V. 17. N 1. S. 127—129.
2. Рохлин Л.Л. Магниевые сплавы, содержащие редкоземельные металлы. М.: Наука, 1980. 192 с.
3. Klemm W., Kock H., Muhlpfordt W. // Angem. Chem. 1964. B. 76. N 20. S. 862.
4. Крипякевич П. І., Евдокименко В. І., Залуцкий І.І. // Доповіді АН УРСР. 1964. № 5. С. 766—767.
5. Крипякевич П.І., Евдокименко В.І. // Вісник Львівского Університету. Сер. хімічна. 1969. № 11. С. 3—7.

Л.Л. Рохлин

Eu—Mn. ЕВРОПИЙ—МАРГАНЕЦ

Диаграмма состояния Eu—Mn экспериментально не построена. В работе [1] сплавы Eu с Mn изготовляли в герметичных тиглях из Mo или W при температуре 2000 °С в высокочастотной печи и после отжига при 800 °С в течение 500 ч закаливали в воде. Установлено расслаивание в жидком состоянии. Нижние слои сплавов являются твердым раствором на основе αMn с параметром решетки a = 0,899 нм (параметр решетки a чистого Mn составляет 0,891 нм). Проведенный расчет рентгенограммы порошка сплава состава $EuMn_{28}$ в работе [1] не позволяет утверждать образование соединения указанной стехиометрии.

В работе [2] авторами высказано предположение, что система Eu—Mn может быть отнесена к диаграммам состояния редкоземельных металлов с Mn, характеризующихся образованием широких областей несмешиваемости в жидком состоянии и отсутствием интерметаллических соединений, подобно системам Mn с La, Ce, Pr, Yb.

Литература

1. Франкевич Д.П., Заречнюк О.С. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 1. С. 196.
2. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф. Металловедение редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975. 179 с.

С.П. Алисова

Eu—N. ЕВРОПИЙ—АЗОТ

Диаграмма состояния Eu—N экспериментально не построена. Согласно работам [Э, 1] в системе существует соединение EuN со структурой типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, a = 0,5014 нм [Э] или a = 0,5017 нм [1]).

Литература

1. Jacobs H., Fink U. // Z. Anorg. All. Chem. 1978. Bd. 438. N 1. S. 151—159.

Ю.Б. Кузьма

Eu—Nb. ЕВРОПИЙ—НИОБИЙ

Диаграмма состояния Eu—Nb экспериментально не построена. В справочнике [M] высказано предположение об образовании ограниченной растворимости компонентов в твердой и жидкой фазах. Соединений в системе не установлено.

Е.Н. Шефтель

Eu—Ni. ЕВРОПИЙ—НИКЕЛЬ

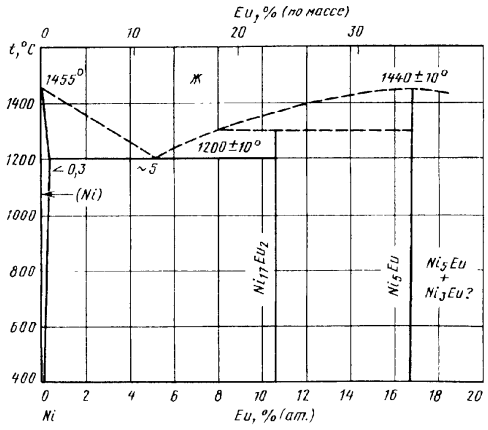


Рис. 255. Eu—Ni

Диаграмма состояния Eu—Ni экспериментально построена со стороны Ni и приведена на рис. 255 по данным работы [M]. Соединение Ni_5Eu плавится конгруэнтно при ~1440 °C, соединение $Ni_{17}Eu_2$ образуется по перитектической реакции, соединение Ni_3Eu существует в сплавах с содержанием Eu более ~17 % (ат.), а также в смеси с соединением Ni_5Eu. Растворимость Eu в Ni при эвтектической температуре ~1200 °C не превышает 0,3 % (ат.).

Соединение $Ni_{17}Eu_2$ имеет кристаллическую структуру типа $Ni_{17}Th_2$ (пр. гр. $P6_3/mmc$, a = 0,836 нм, c = 0,809 нм), соединение Ni_5Eu — структуру типа Cu_5Ca (символ Пирсона $hP6$, пр. гр. $P6/mmm$, a = 0,4911 нм, c = 0,3965 нм) [1—4].

Литература

1. Крипякевич П.І., Гладышевский Е.І. // Доповіді АН УРСР. 1966. № 66. С. 769—771.
2. Терехова В.Ф., Савицкий Е.М., Торчинова Р.С. // Диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 200—206.
3. Терехова В.Ф., Крипякевич П.И., Франкевич Д.П. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1967. № 1. С. 205—207.
4. Palenzona A. // Atti Accad. Naz. Linc. Rend. C. Sci. Fiz. Mat. Nat. 1967. N 4. P. 504—509.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—O. ЕВРОПИЙ—КИСЛОРОД

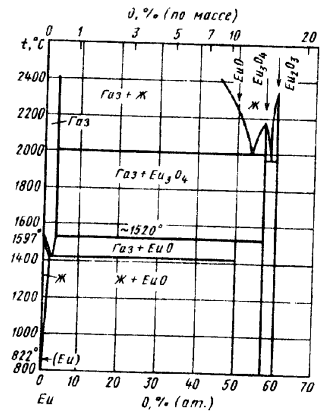


Рис. 256. Eu—O

Диаграмма состояния Eu—O (рис. 256) построена в работе [1] в области концентраций O — 60 % (ат.) O. В системе установлено образование трех соединений EuO, Eu_3O_4 и Eu_2O_3, нанесенных на диаграмму. Соединение EuO кристаллизуется по газоперитектической реакции при температуре ~1520 °C, соединения Eu_3O_4 и Eu_2O_3 плавятся конгруэнтно. Превращения Ж ⇄ Газ + + Eu_3O_4 и Газ ⇄ Ж + EuO имеют газоэвтектический характер. В табл. 180 приведена кристаллическая структура соединений.

Таблица 180. Кристаллическая структура соединений системы Eu—O

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
EuO	NaCl	$cF8$, $Fm\bar{3}m$	0,51439	—	—	[Э]
$EuO_{1,99-1,08}$	NaCl	$cF8$, $Fm\bar{3}m$	0,5146—0,5139	—	—	[3]
Eu_3O_4	$CaFe_2O_4$	$oP28$, $Pnma$	1,0085	0,3502	1,2054	[4]
Eu_2O_3(BT)*	Sm_2O_3	$mC30$, $C2/m$	1,4105	0,36021	0,8808	[5]
Eu_2O_3(HT)	Mn_2O_3	$cT80$, $Ia\bar{3}$	1,0869	—	—	[Ш]
EuO_2**	PbFCl	—, $P4/nmm$	0,390	—	0,663	[2]
$Eu_{16}O_{21}$***	—	—	1,9713	4,956	0,5652	[Э]

*β = 100°.
**Соединение установлено электронографически.
***Соединение имеет ромбическую структуру, получено нагревом в вакууме при 1100 °C соединения EuO [Э].

Литература

1. McCarthy G.J., White W.B. // J. Less-Common Met. 1970. V. 22. N 4. P. 409—417.
2. Имамов Р.М., Рагимли Н.А., Семилетов С.А. // Кристаллография. 1974. Т. 19. Вып. 4. С. 751—753.
3. Игнатьева Н.И. // Синтез и свойства соединений редкоземельных металлов: Сб. статей. Свердловск: АН СССР. Уральский научный центр. 1982. С. 36—41.
4. Ray R.C. // Acta Crystallogr. 1966. V. 20. N 6. P. 716—723.
5. Yakel H.L. // Acta Crystallogr. B. 1979. V. 35. N 4. P. 564—569.

Ю.Б. Кузьма

Eu—P. ЕВРОПИЙ—ФОСФОР

Диаграмма состояния Eu—P экспериментально не построена. Имеются сведения о существовании фосфидов: Eu_2P [1], Eu_3P_2 [2], Eu_4P_3 и $EuP_{0,91}$ [1], EuP [Ш], Eu_3P_4 [3], $EuP_{1,82}$ [1], EuP_2 [4], $EuP_{2,75}$ [1], EuP_3 [5], Eu_4P_5 [1], EuP_7 [6]. В работе [1] соединения Eu_4P_3 и Eu_4P_5 получены химическим путем и не исключено, что они окажутся идентичными по структуре с фосфидами состава, близкого к составам Eu_3P_2 [2] и Eu_3P_4 [3], для которых структура расшифрована.

В работе [7] определена температура плавления соединений Eu_3P_2 (1300 °С), EuP (2200 °С), EuP_2 (840 °С), температура плавления Eu_3P_4 равна 950 °С согласно работе [3]. В работе [8] установлено, что при нагреве соединение EuP_7 разлагается в следующей последовательности: при 480 °С оно переходит в EuP_3 (ВТ), которое при 573 °С переходит в EuP_2, а затем при 706 °С в Eu_3P_4; Eu_3P_4 при 793 °С переходит в EuP. В работе [2] показано, что температура Кюри для соединения Eu_3P_2 равна 25 К. В табл. 181 приведена кристаллическая структура соединений.

Таблица 181. **Кристаллическая структура соединений системы Eu—P**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Eu_3P_2	Ba_3P_2	—, *I*43*d*	0,9026	—	—	[2]
EuP	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,5755	—	—	[Ш]
Eu_3P_4	Eu_3P_4	—, *Fdd*2	1,4050	1,7085	0,5735	[3]
EuP_3(ВТ)*	$AuAs_3$	—, *c*2/*m*	0,9068	0,7222	0,5598	[5]
EuP_3(НТ)	SrP_3	*mC*32, *C*2/*m*	—	—	—	[5]

*β = 113,15°.

Литература

1. **Миронов К.Е., Брыгалина Г.П., Икорский В.Н.** // Сплавы редкоземельных металлов с особыми физико-химическими свойствами: Сб. статей. М.: Наука, 1975. С 121—123.
2. **Hulliger F. Vogt O.** // Solid State Commun. 1970. V. 8. P. 771—772.
3. **Schnering H.G., Wittmann M., Sommer D.** // Z. Anorg. All. Chem. 1984. Bd. 510 N 3. P. 61—71.
4. **Миронов К.Е., Брыгалина Г.П.** // Редкоземельные металлы, сплавы и соединения: Сб. статей. М.: Наука, 1973. С. 305—308.
5. **Schnering HG., Wichelhaus W., Wittmann M.** // Reps. 5-th Intern. Conf. Solid Compounds of Transition Elements. Uppsala. 1976. Rep. 11. P. 68.
6. **Schnering H.G., Wittmann M.** // Z. Naturforsch. 1980. Bd. 35. N 7. S. 824—830
7. **Миронов К.Е., Брыгалина Г.П.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы 1974. Т. 10. № 5. С 920—922.
8. **Schmettow W., Mensing Ch., Schnering H.G.** // Reps. 6-th Intern. Conf. Therm Anal. Bayrenth. July 6—12, 1980. S. 124.

Ю.Б. Кузьма

Eu—PB. ЕВРОПИЙ—СВИНЕЦ

Диаграмма состояния Eu—Pb приведена на рис. 257 по данным работы [1]. Сплавы изготовляли и отжигали в тиглях из Ta в атмосфере инертного газа. В качестве шихтовых материалов использовали Pb чистотой 99,99 % (по массе) и дисциллированный Eu чистотой 99,92 % (по массе). Исследование проводили методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов.

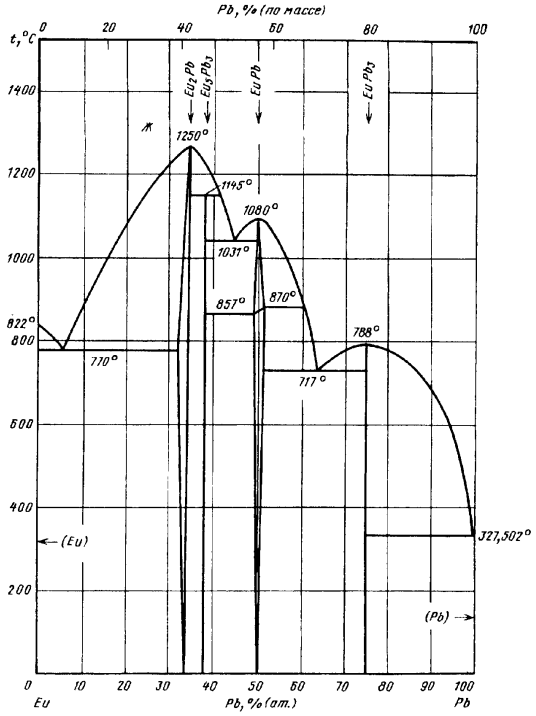


Рис. 257. Eu—Pb

В системе образуются четыре соединения: Eu_2Pb, EuPb, $EuPb_3$ плавятся конгруэнтно при 1250, 1080 и 788 °С соответственно, Eu_5Pb_3 кристаллизуется при температуре 1145 °С по реакции Eu_2Pb + Ж ⇄ Eu_5Pb_3.

Соединение EuPb в температурном интервале 857—870 °С претерпевает полиморфное превращение. При температурах 770, 1031, 717 и 328 °С осуществляется эвтектическая кристаллизация по реакциям Ж ⇄ (Eu) + Eu_2Pb, Ж ⇄ Eu_5Pb_3 + EuPb, Ж ⇄ EuPb + $EuPb_3$, Ж ⇄ ⇄ $EuPb_3$ + (Pb). При температуре 328 °С эвтектика практически вырождена. Взаимная растворимость компонентов в системе Eu—Pb незначительна. Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 182.

Таблица 182. **Кристаллическая структура соединений системы Eu—Pb [2]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$EuPb_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4915	—	—
EuPb	AuCu	*tP*2, *P*4/*mmm*	0,5227	—	0,4586
Eu_5Pb_3	W_5Si_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	1,3184	—	0,6214
Eu_2Pb	$PbCl_2$	*oP*12, *Pnma*	0,787	0,510	1,003

Литература

1. McMasters O.D., Gchneidner, Jr., K.A. // J. Less-Common Met. 1967. V. 13. N 2 P. 193—199.

2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллография интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—Pd. ЕВРОПИЙ—ПАЛЛАДИЙ

Диаграмма состояния Eu—Pd приведена на рис. 258 по данным работы [1]. Сплавы выплавляли в дуговой печи в атмосфере Ar. В качестве шихтовых материалов использовали Eu чистотой 99,5 % (по массе) и Pd чистотой 99,9 % (по массе). Исследование проводили методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов. Термический анализ выполняли в контейнерах из Mo на прессованных образцах из смеси стружки Eu и порошка Pd. Во избежание взаимодействия с материалом контейнера сплавы с содержанием Pd более 75 % (ат.) подвергали термическому анализу в тиглях из оксида Al.

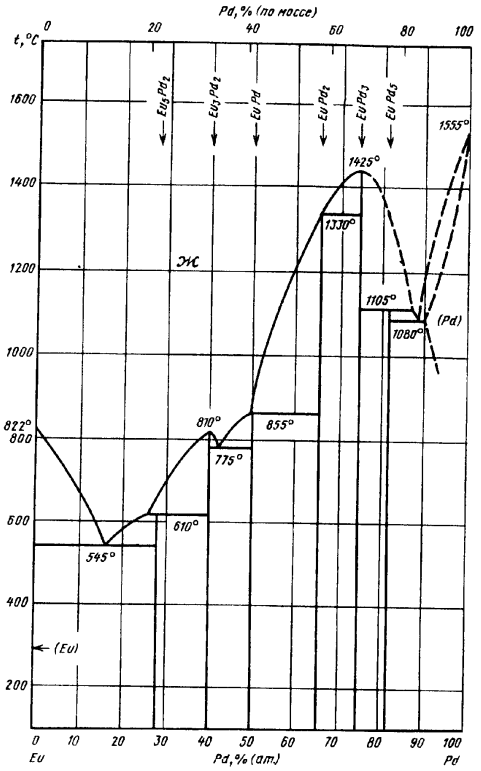


Рис. 258. Eu—Pd

В системе обнаружено шесть соединений: Eu_5Pd_2, Eu_3Pd_2, EuPd, $EuPd_2$, $EuPd_3$, $EuPd_5$. Соединения Eu_3Pd_2 и $EuPd_3$ плавятся конгруэнтно при температурах 810 и 1425 °С; соединения Eu_5Pd_2, EuPd, $EuPd_2$ и $EuPd_5$ кристаллизуются по перитектическим реакциям при температурах 610, 855, 1330 и 1105 °С соответственно. При температурах 545, 775 и 1080 °С происходит соответственно эвтектическая кристаллизация. Соединение $EuPd_3$ обладает полиморфизмом, темпе-

ратура превращения не определена. Также не расшифрована кристаллическая структура соединения $EuPd_5$. Кристаллическая структура остальных соединений системы приведена в табл. 183.

Таблица 183. **Кристаллическая структура соединений системы Eu—Pd [2]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$EuPd_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4101	—	—
$EuPd_2$	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,4081	—	0,7761
$EuPd_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7763	—	—
EuPd	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,4097	1,1121	0,4447
Eu_3Pd_2	Er_3Ni_2	*hR*15, $R\bar{3}$	0,9204	—	1,7384
Eu_5Pd_2*	Mn_5C_2	*mC*28, *C*2/*c*	1,7299	0,6985	0,7919

*β = 97,25°.

Литература

1. Iandelli A., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1974. V. 38. N 1. P. 1—7.
2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—Po. ЕВРОПИЙ—ПОЛОНИЙ

Диаграмма состояния Eu—Po экспериментально не построена. По данным работы [Ш] при изучении взаимодействия паров Po с твердым Eu установлено соединение Eu_4Po_3.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—Pt. ЕВРОПИЙ—ПЛАТИНА

Диаграмма состояния Eu—Pt приведена на рис. 259 по данным работы [1]. Порошок Pt и стружку Eu нагревали в контейнере из Ta в атмосфере Ar до 900—1000 °C, затем образцы спекали при температуре 1500 °C в контейнерах из Mo, после чего переплавляли в дуговой печи в инертной среде. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов. Измерена магнитная восприимчивость сплавов в интервале температур -173 ÷ + 827 °C. В системе существует семь соединений ~Eu_9Pt, Eu_5Pt_2, Eu_3Pt_2, Eu_5Pt_4, $EuPt_2$, Eu_2Pt_7, $EuPt_5$. Соединения ~Eu_9Pt, Eu_5Pt_2, Eu_3Pt_2 и Eu_5Pt_4 образуются по перитектическим реакциям при температурах 660, 770, 950 и 1055 °C соответственно; условия образования соединений $EuPt_2$, Eu_2Pt_7 и $EuPt_5$ не указаны. Предполагают существование области гомогенности соединения $EuPt_2$ в интервале концентраций 65—74 % (ат.) Pt. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 184.

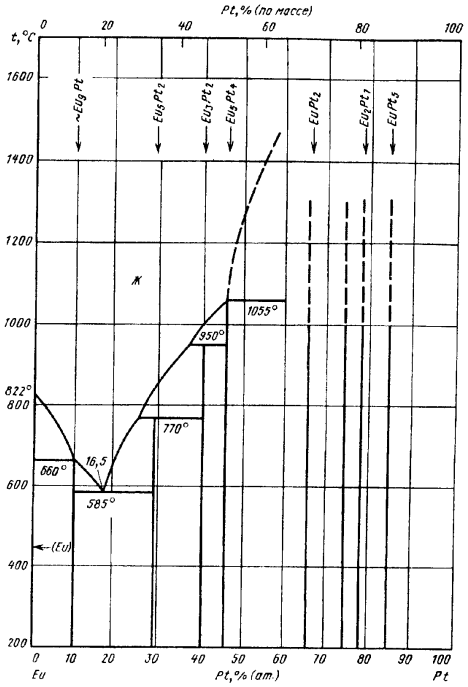


Рис. 259. Eu—Pt

Таблица 184. **Кристаллическая структура соединений системы Eu—Pt**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$EuPt_5$*	—	—	0,5305	0,9100	2,6366	[2]
Eu_2Pt_7	Cl_2Ni_7	—, $P6_3/mmc$	0,5304	—	2,687	[2,M]
$EuPt_2$	$MgCu_2$	$cF24$, $Fd\bar{3}m$	0,7731	—	—	[2]
Eu_5Pt_4	Sm_5Ge_4	$oP36$, $Pnma$	0,7703	1,5217	0,7982	[M]
Eu_3Pt_2	Er_3Ni_2	$hR15$, $R\bar{3}$	0,9063	—	1,7270	[2]
Eu_5Pt_2**	Mn_5C_2	$mC28$, $C2/c$	1,6776	0,6877	0,7843	[2]
~Eu_9Pt***	—	—	0,5857	—	—	[2]
$EuPt_3$	$MgCu_2$	$cF24$, $Fd\bar{3}m$	0,7705	—	—	[2]

*Ромбическая сингония.
**β = 97,24°.
***Кубическая сингония.

Литература

1. Iandelli A., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1981. N 2. P. 71—82.
2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—Pu. ЕВРОПИЙ—ПЛУТОНИЙ

Диаграмма состояния системы Eu—Pu не построена. В справочнике [Ш] высказано предположение об образовании области несмешиваемости в жидком состоянии.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—Re. ЕВРОПИЙ—РЕНИЙ

Диаграмма состояния Eu—Re не построена. Согласно работе [Э] методом рентгеноструктурного анализа сплава, полученного спеканием компонентов в присутствии жидкой фазы, в системе обнаружено соединение с гексагональной структурой типа $MgZn_2$ (символ Пирсона $hP12$ пр. гр. $P6_3/mmc$, a = 0,5316 нм, c = 0,8742 нм).

М.А. Тылкина

Eu—S. ЕВРОПИЙ—СЕРА

Ориентировочная диаграмма состояния Eu—S со стороны S приведена на рис. 260 по данным работы [1]. Соединение EuS плавится конгруэнтно при ~2250 °С согласно работе [2] и имеет область гомогенности от $EuS_{0,75}$ до EuS. Соединение Eu_3S_4 образуется при взаимодействии EuS с парами S, соединение $Eu_2S_{3,81}$ — при взаимодействии Eu_3S_4 с парами S [1]. Соединение γEu_3S_4 существует в интервале составов Eu_3S_4-Eu_2S_3 по данным работы [3] и кристаллизуется по перитектической реакции при ~2150 °С [2]. В работе [3] сообщено о полиморфизме этого соединения. В табл. 185 приведена кристаллическая структура соединений.

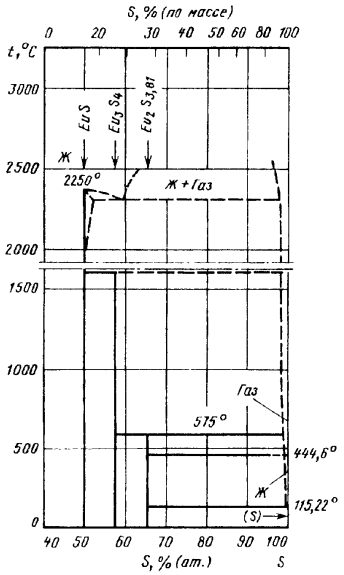


Рис. 260. Eu—S

Таблица 185. Кристаллическая структура соединений системы Eu—S

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
EuS	NaCl	cF8, $Fm\bar{3}m$	0,5970 0,509708	— —	— —	[Э] [2]
γEu_3S_4*	Th_3P_4	cI28, I43d	0,8537 0,85366	— —	— —	[Э] [2]
αEu_2S_3	αLa_2S_3	—, Pnma	0,7186	0,3794	1,5373	[3]
$Eu_2S_{3,81}$	$Eu_2S_{3,81}$	—, $P4_2/n$ или P4/nmm	0,7871	—	0,8041	[4]

*Методом нейтронографии монокристалла соединения Eu_3S_4 установлено, что при температуре ниже -88 °С происходит ромбоэдрическое искажение кубической структуры [5].

Литература

1. Ananth K.R., Gielisse P.J., Rockett T.J. //Mater. Res. Bull. 1974. V. 9. N 9. P. 1167—1171.
2. Елисеев А.А., Садовская О.А., Нгуен Ван Тям // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1974. Т. 10. № 12. С. 2134—2139.
3. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука, 1975. 258 с.
4. Елисеев А.А., Толстова В.А., Кузьмичева Г.М. // Журнал неорганической химии. 1978. Т. 23. Вып. 12. С. 3137—3180.
5. Wiskelhaus W., Simon A., Stevens K. et al. // Philos. Mag. B. 1982. V. 46. N 2. Part 2. P. 115—121.

Ю.Б. Кузьма

Eu—Sb. ЕВРОПИЙ—СУРЬМА

Диаграмма состояния Eu—Sb не исследована. В литературе имеются сведения о трех интерметаллических соединениях, кристаллические структуры которых приведены в табл. 186 [V-C].

Таблица 186. Кристаллическая структура соединений системы Eu—Sb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$EuSb_2$*	$CaSb_2$	mP6, $P2_1/m$	0,4768	0,4299	0,8970	[V—C]
Eu_2Sb_3**	Sr_2Sb_3	mP40, $P2_1/c$	0,6570	1,2760	1,5028	[V—C]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$Eu_{11}Sb_{10}$	$Ho_{11}Ge_{10}$	tI84, I4/mmm	1,2325	—	1,8024	[V—C]
Eu_5Sb_3***	Анти-Y_3S_5	—	1,29826	1,00033	0,86325	[1]

*α = 103,01°.
**Угол не указан.
***Ромбическая сингония.

Литература

1. Яценко С.П., Федорова Е.Г. Редкоземельные элементы. Взаимодействие с p-металлами. М.: Наука, 1990. 280 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—Sc. ЕВРОПИЙ—СКАНДИЙ

Согласно работе [M] термодинамический анализ К.А. Гшнейднера и Ф.У. Кальдервуда, основанный на учете разницы в энергии между двухвалентным и трехвалентным Eu, дает возможность предполагать, что в системе Eu—Sc не существуют стабильные фазы.

Л.Л. Рохлин

Eu—Se. ЕВРОПИЙ—СЕЛЕН

Диаграмма состояния Eu—Se приведена на рис. 261. Характер взаимодействия между соединениями EuSe и Eu_2Se_3 не установлен, однако по результатам рентгеновского анализа между этими соединениями образуются непрерывные ряды твердых растворов. Соединение Eu_4Se_7 образуется по перитектической реакции Ж + Eu_2Se_3 ⇄ Eu_4Se_7 [1]. Сведения о кристаллической структуре соединений системы Eu—Se приведены в табл. 187.

Таблица 187. Кристаллическая структура соединений системы Eu—Se

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
EuSe	NaCl	cF8, $Fm\bar{3}m$	0,6185 0,6197	— —	— —	[Э] [III]
Eu_2Se_3	Sc_2Se_3	oF80, Fddd	1,239	0,876	2,628	[1,2]

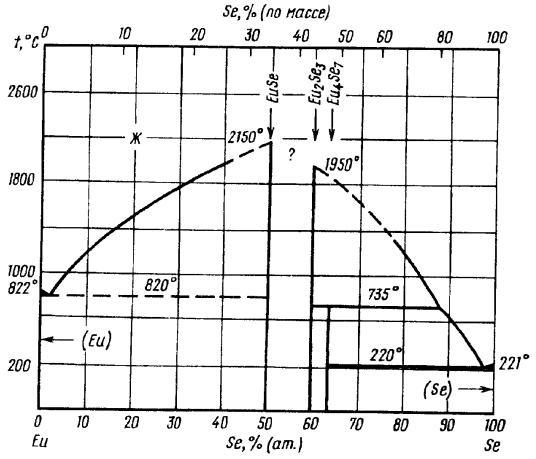


Рис. 261. Eu—Se

Кристаллическая решетка Eu_2Se_3 может рассматриваться как упорядоченная решетка EuSe. Поэтому между обоими соединениями возможно образование непрерывного ряда твердых растворов.

Литература

1. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука. 1975. 258 с.
2. Елисеев А.А., Садовская О.А., Нгуен Ван Тям // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11. № 3. С. 424—427.

Ю.Б. Кузьма

Eu—Si. ЕВРОПИЙ—КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния Eu—Si не исследована. Соединение $EuSi_2$ при температуре 150 °С претерпевает полиморфное превращение, выше этой температуры соединение имеет тетрагональную решетку типа $ThSi_2$, ниже — очевидно, ромбически искаженную тетрагональную типа $GdSi_2$ [Э,1]. Известно также соединение EuSi [Ш], структура которого подробно исследована в работе [2].

Таблица 188. Кристаллическая структура соединений системы Eu—Si [1]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$EuSi_2$	$\alpha ThSi_2$	*tI*12, $I4_1/amd$	0,429	—	1,366
$EuSi_2$	$\alpha GdSi_2$	*oI*12, *Imma*	—	—	—
EuSi	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,472	1,115	0,399

По данным работы [1] в сплавах системы Eu—Si возможно образование четырех интерметаллических соединений. Сведения о трех из них суммированы в табл. 188. Структура соединения ~Eu_3Si не установлена.

Литература

1. Гладышевский Е.И. Кристаллохимия силицидов и германидов. М.: Металлургия, 1971. 296 с.
2. Гладышевский Е.И., Крипякевич П.И. // Журнал структурной химии. 1964. Т. 5. № 6. С. 853—859.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—Sm. ЕВРОПИЙ—САМАРИЙ

Добавка 0,2 % (ат.) Eu понижает температуру плавления Sm на 20 °С, но не влияет на температуру $\alpha \rightleftarrows \beta$ полиморфного превращения последнего [Э].

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—Sn. ЕВРОПИЙ—ОЛОВО

Диаграмма состояния Eu—Sn не исследована. В литературе есть сведения об образовании в этой системе двух интерметаллических соединений, сведения о которых представлены в табл. 189.

Таблица 189. Кристаллическая структура соединений системы Eu—Sn [V-C]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
EuSn	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,4976	1,190	0,4456
$EuSn_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,47443	—	—

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—Ta. ЕВРОПИЙ—ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Eu—Ta не исследована. В работе [1] приведены результаты определения растворимости Ta в жидком Eu. Образцы заваривали в толстостенные тигли из Ta и отжигали в индукционной печи в вакууме при 1674—1872 °С. После отжига в течение 1 ч образцы охлаждали в медном водоохлаждаемом приемнике, температуру контролировали пирометром с точностью 1—2 %.

В исследованном интервале температур растворимость Ta в жидком Eu составляет 0,0271—0,0502 % (ат.) и может быть описана уравнением: $\lg x = A/T + B$, где x — атомная доля Ta в жидком Eu, A и B — константы: $A = -5{,}404 \cdot 10^{-3}$, $B = -0{,}799$, T — температура, K. Растворимость Ta в жидком Eu при его температуре плавления (822 °С) по этому уравнению составляет 0,00018 % (ат.).

Литература

1. Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner, Jr., K.A. // J. Less-Common Met 1966. V. 11. N 6. P. 423—435.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—Te. ЕВРОПИЙ—ТЕЛЛУР

Сплавы системы Eu—Te синтезировали в эвакуированных кварцевых ампулах с использованием Eu чистотой 99,05 % и Te чистотой 99,99 % и исследовали методами термического и рентгеновского анализов [1]. Диаграмма состояния Eu—Te приведена на рис. 262 по данным работы [1].

В системе образуется четыре соединения: EuTe, Eu_3Te_4, Eu_4Te_7 и Eu_3Te_7. Соединение EuTe плавится конгруэнтно при 1525 °С. Соединения Eu_4Te_7 и Eu_3Te_7 образуются по перитектическим реакциям соответственно при температурах 520 °С и 430 °С. Относительно образования соединения Eu_3Te_4 имеются неясности. В представленной в работе [1] диаграмме состояния Eu—Te предполагается, что между EuTe и Eu_3Te_4 образуется непрерывный ряд твердых растворов. Это твердые растворы с кубической кристаллической решеткой типа NaCl, характерной для EuTe. С другой стороны, для Eu_3Te_4 характерна другая кристаллическая решетка — предположительно ромбическая. Кроме того, на основании рентгеновских исследований высказывается предположение, что твердый раствор с решеткой типа NaCl образуется только в некотором интервале высоких температур.

В сплавах системы кристаллизуется две эвтектики: (Eu) + + EuTe при температуре 780 °С и Eu_3Te_7 + (Te) при температуре 410 °С.

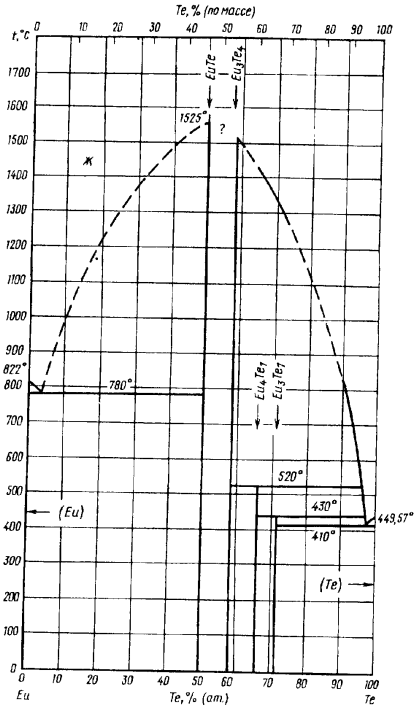


Рис. 262. Eu—Te

Кристаллическая решетка EuTe типа NaCl ($cF8$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с $a = 0{,}659$ нм [1], $a = 0{,}66$ нм или 0,6603 нм [Ш]. Соединение Eu_3Te_4 имеет предположительно ромбическую решетку.

Высказывается также предположение об образовании в системе соединения $EuTe_3$ с такой же решеткой, как и у $LaTe_3$ [Ш].

Литература

1. Садовская О.А., Ярембаш Е.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. № 7. С. 1252—1256.

16 Зак. 2144

Н.И. Никитина

Eu—Th. ЕВРОПИЙ—ТОРИЙ

Отдельные исследования сплавов Eu с Th показали незначительную растворимость первого во втором, что связывают с инертностью химического взаимодействия, обусловленного стабильной электронной конфигурацией — 4f оболочки РЗМ [1].

Литература

1. Гшнейднер К.А. Сплавы редкоземельных металлов: Пер. с англ. / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Мир. 1965. 426 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—Ti. ЕВРОПИЙ—ТИТАН

Согласно сообщению [1] сплавы системы Eu—Ti трудно синтезировать из-за высокого давления паров Eu. По данным химического, рентгеновского, спектрального и микроструктурного анализов сплава, спеченного в присутствии жидкой фазы при 1150 °С, сделан вывод об отсутствии интерметаллических соединений. Eu незначительно растворяется в Ti при этой же температуре [Э].

Литература

1. Гшнейднер К.А. Сплавы редкоземельных металлов: Пер. с англ. / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Мир, 1965. 426 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—Tl. ЕВРОПИЙ—ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Eu—Tl не исследована. Имеются сведения [V-C] относительно образования соединений в этой системе (табл. 190). О существовании соединения $EuTl_2$ сообщается в работе [Ш].

Таблица 190. **Кристаллическая структура соединений системы Eu—Tl [V-C]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
EuTl	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3970	—
$EuTl_2$	$CaIn_2$	*hP*6, $P6_3/mmc$	0,5035	0,7964
$EuTl_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4718	—
	$SnNi_3$	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,7018	0,5313

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—U. ЕВРОПИЙ—УРАН

Сведения по определению взаимной растворимости компонентов системы Eu—U приведены в работе [Э]. Металлы между собой не образуют интерметаллических соединений и мало растворимы друг в друге как в жидком, так и в твердом состояниях. Так растворимость Eu в жидком U составляет 0,3 % (ат.) при 1250 °С и 0,23 % (ат.) при 1150 °С, растворимость U в Eu при 1250 °С — 0,32 % (ат.) и практически не изменяется при охлаждении расплава до 1000 °С [Э].

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—V. ЕВРОПИЙ—ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Eu—V экспериментально не исследована. В работе [1] был проведен термодинамический расчет системы с использованием модели регулярных растворов. Результаты расчета

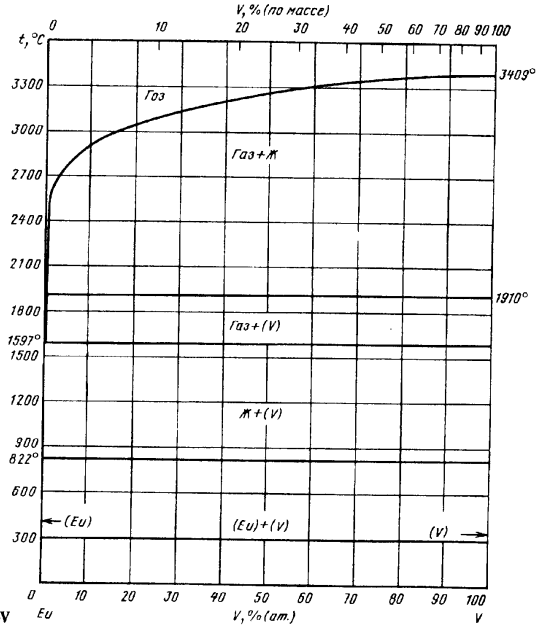


Рис. 263. Eu—V

представлены на рис. 263. Предполагается кристаллизация вырожденной эвтектики (Eu) + (V) при температуре, практически совпадающей с температурой плавления Eu, а при температуре 1597 °С протекание нонвариантной реакции с участием газовой фазы, в результате которой образуется жидкая фаза на основе Eu.

Литература

1. Smith J.F., Lee K.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 8. N 3. P. 221—224, 291—292.

П.Б. Будберг

Eu—W. ЕВРОПИЙ—ВОЛЬФРАМ

Согласно работе [1], растворимость W чистотой 99,9 % (по массе) в Eu чистотой 99,93 % (по массе) при температурах 1480, 1612, 1698 и 1820 °С составляет в % (ат.): 0,0017, 0,0019, 0,0016 и 0,0009 соответственно. Эти результаты, однако, вызывают сомнение, так как

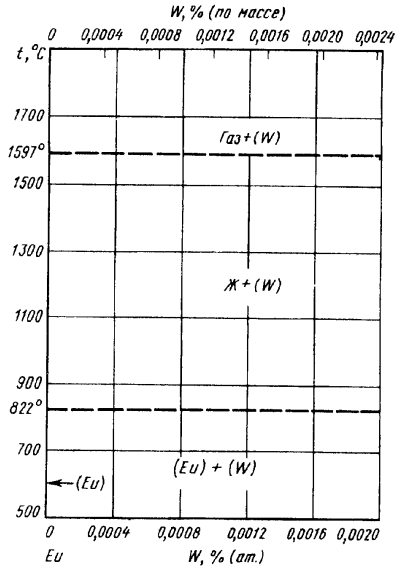


Рис. 264. Eu—W

относятся к температурам, превышающим температуру кипения Eu при давлении 0,1 МПа (1597 °С). При температуре плавления Eu, равной 822 °С, в нем растворяется < 0,001 % (ат.) W [1]. Термодинамические расчеты свидетельствуют об отсутствии промежуточных соединений в системе [2]. Данные о взаимодействии Eu с W обобщены в работе [3], в которой построена диаграмма, приведенная на рис. 264.

Литература

1. Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner, Jr., K.A. // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 6. P. 423—435.
2. Miedema A.R // J. Less-Common Met. 1976. V. 46. N 1. P. 167—183.
3. Pandian S., Nagender Naidu S.V., Rama Rao P. // J. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 4. N 2. P. 73—116.

К.Б. Поварова

Eu—Y. ЕВРОПИЙ—ИТТРИЙ

Диаграмма состояния в Eu—Y не построена. Термодинамический анализ, учитывающий валентность Eu, дал основание предполагать, что в системе не существует стабильных соединений [M].

Л.Л. Рохлин

Eu—Yb. ЕВРОПИЙ—ИТТЕРБИЙ

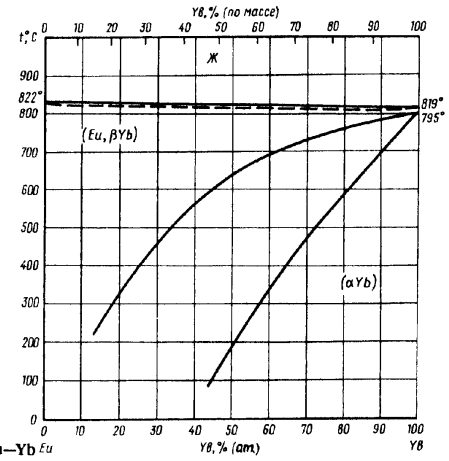


Рис. 265. Eu—Yb

Диаграмма состояния Eu—Yb (рис. 265) построена по результатам дифференциального термического, рентгеновского и микроскопического анализов [1]. При исследовании использовали Eu и Tb чистотой по металлическим примесям 99,9 % (по массе). Взаимодействие Eu и Yb характеризуется неограниченной растворимостью в жидком состоянии. В твердом состоянии имеет место непрерывный ряд твердых растворов с ОЦК решеткой между Eu и высокотемпературной модификацией Yb. На основе низкотемпературной модификации Yb с ГЦК решеткой образуются ограниченные твердые растворы.

Литература

1. Козлов В.Г., Станолевич Г.П., Кулифеев В.К. // Химия и металлургия редких металлов: Тр. Моск. ин-та стали и сплавов. М.: Металлургия, 1979. С. 99—101.

Л.Л. Рохлин

Eu—Zn. ЕВРОПИЙ—ЦИНК

Диаграмма состояния Eu—Zn не исследована. Имеются сведения [Ш, V-C, 1] (табл. 191) об образовании в сплавах системы соединений.

Таблица 191. Кристаллическая структура соединений системы Eu—Zn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
EuZn	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3812	—	—
$EuZn_2$	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,4728	0,7650	0,7655
$EuZn_3$	$CaCu_3$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5454	—	0,4285
$EuZn_{11}$	$BaCd_{11}$	*tI*48, $I4_1/amd$	1,0719	—	0,6873
$EuZn_{13}$	$NaZn_{13}$	*cF*112, $Fm\bar{3}c$	1,2216	—	—

Литература

1. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982, 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Eu—Zr. ЕВРОПИЙ—ЦИРКОНИЙ

Экспериментальные данные о взаимодействии Zr и Eu отсутствуют. Согласно термодинамическим расчетам [1] в системе не образуются устойчивые соединения. В справочнике [2] приведен обобщен-

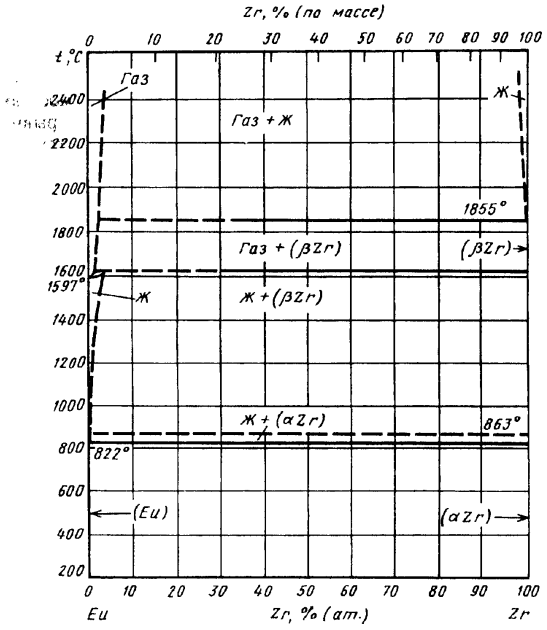


Рис. 266. Eu—Zr

ный вариант диаграммы состояния системы Eu—Zr (рис. 266). Предполагается, что при нормальном давлении и высоких температурах в равновесии с βZr и его расплавом сосуществуют расплав на основе Eu или газообразная фаза на его основе, поскольку температура плавления Zr выше температуры кипения Eu.

Литература

1. Miedema A.R. // J. Less-Common Met. 1976. V. 46. N 1. P. 167—183.
2. Moffatt W.G. Handbook of Binary Phase Diagrams. New York: Business Growth Services. General Electric Co. Schenectady, 1976. 1977. V. 1, 2. 658 p.

Л.А. Третьяченко

F—Ru. ФТОР—РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния F—Ru не построена. В работе [1] сообщается о существовании соединений RuF_5 и RuF_6 с температурами плавления 87 и 54 °С, соответственно. В твердом состоянии образуются фазы RuF_3 и RuF_4.

Литература

1. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНИТИ, 1972. Вып. 6. Ч. 1. 343 с.

С.П. Алисова

Fe—Ga. ЖЕЛЕЗО—ГАЛЛИЙ

Сведения об исследовании структур, составах и характере превращений в системе Fe—Ga собраны в работах [X, Э, Ш, 1, 2]. Обобщенный вариант диаграммы состояния Fe—Ga во всем интервале концентраций приведен на рис. 267 по данным работы [1]. Замкнутая область раствора Ga в (γFe) существует в интервале температур 912—1394 °С, при максимальном содержании 2,8 % (ат.) Ga при температуре 1140 °С. Гораздо более протяженной является область существования твердого раствора Ga в (αFe). Область твердого раствора существует как в разупорядоченном состоянии (структура типа A2, прототип W, символ Пирсона *cI*2, пр. гр. $Im\bar{3}m$), так и в упорядоченных (α_1 — тип B2 прототип CsCl, символ Пирсона *cP*2, пр. гр. $Pm\bar{3}m$ и α_1' тип B2′) состояниях. Максимальная растворимость Ga в (αFe) равна 35,1 % (ат.) при температуре перитектической реакции: Ж + (αFe) ⇄ α_1 равной 1037 °С. При температуре 950 °С и содержании 31,1 % (ат.) Ga по перитектоидной реакции (αFe) + α_1 ⇄ ⇄ α_1' образуется вторая упорядоченная фаза α_1' [2].

На рис. 267 образование фаз α_1 и α_2 представлено не как результат перитектической (при 1037 °С) и перитектоидной (при 950 °С) реакций, а как следствие реакции упорядочения второго порядка (αFe)(A2) ⇄ α_1(B2) и α_1(B2) ⇄ α_1'(B2′) [1].

Установлено образование четырех соединений. При температуре 680 °С конгруэнтно образуется соединение Fe_3Ga, существующее в двух модификациях: β_1 (низкотемпературная) и β_2 (высокотемпературная). Полиморфное превращение β_1 ⇄ β_2 происходит в интервале температур 605—619 °С. По вырожденной перитектоидной реакции при температуре 674 °С образуется фаза α_2, которая существует при температурах до 588 °С, а затем эвтектоидно распадается на твердый раствор (αFe) и Fe_3Ga (β_1). При температуре 625 °С фаза α_1 эвтектоидно распадается на β_2 и низкотемпературную модификацию Fe_6Ga_5.

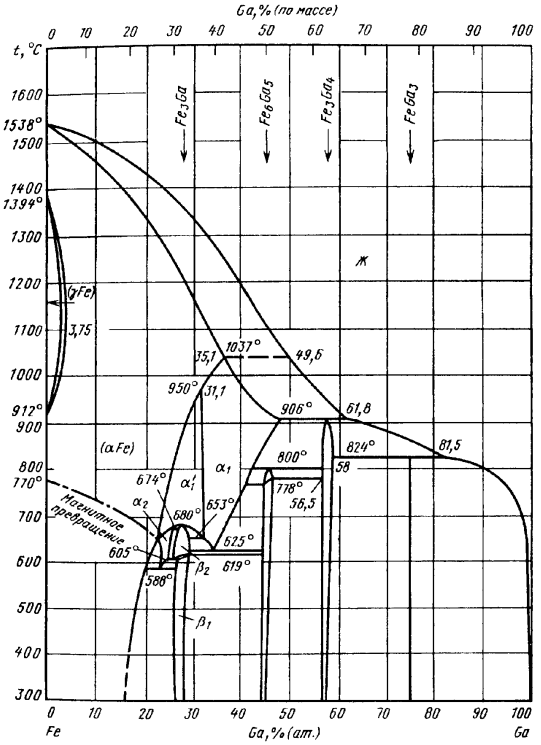


Рис. 267. Fe—Ga

Соединение Fe_6Ga_5 образуется перитектоидно при температуре 800 °С из твердого раствора α_1 и соединения Fe_3Ga_4 и претерпевает полиморфное превращение, температура которого со стороны Ga составляет 778 °С. Соединения Fe_3Ga_4 и $FeGa_3$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 906 и 824 °С. Растворимость Fe в Ga в твердом состоянии незначительна.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 192.

Таблица 192. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Ga

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Fe_3Ga	$IrIn_3$	*tP*16, $P4_2/mnm$	0,6220	—	0,6580	[3]
$FeGa_3$	$CoGa_3$	*tP*16, $P\bar{4}n2$	0,6250	—	0,6580	[V-C]
Fe_3Ga_4*	—	—	1,260	—	0,551	[3,4]
Fe_3Ga_4**	Fe_3Ga_4	*mC*42, $C2/m$	1,0091	0,7666	0,7866	[3]
Fe_6Ga_5(BT)	Al_8Cr_5	*hR*26, $R3m$	1,2463	—	1,5577	[V-C]
Fe_6Ga_5***(HT)	Fe_6Ga_5	*mC*44, $C2/m$	1,0058	0,7946	0,7747	[3]
$Fe_3Ga(\beta_2)$	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,52184	—	0,42373	[2]
$Fe_3Ga(\beta_1)$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,37109—0,37114	— —	— —	[3]
α_1	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	—	—	—	[1, 4]
α_1'	—	*cF*16, $Fm\bar{3}m$	—	—	—	[4]
α_2	BiF_3	*cF*16, $Fm\bar{3}m$	0,5810—0,5821	—	—	[V—C]

*Тетрагональная сингония.
** β = 106,40°.
*** β = 109,20°.

Указанные в таблице для соединения Fe_3Ga_4 два типа кристаллических решеток представляют собой фактически одну и ту же решетку, но выраженную различными пространственными группами [3]. Для соединений в системе приводятся также другие формулы: Fe_3Ga_2 (решетка типа CsCl), Fe_7Ga_6 (решетка типа Al_8Gr_5) [3]. В работе [3] указывается на образование в системе соединения с гексагональной решеткой типа Mg_3Cd. Однако в более позднем обзоре [4] соединение с такого типа решеткой отрицается.

Литература

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия. 1985. 184 с.
2. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе

железа / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
3. Гринь Ю.А., Гладышевский Р.Е., Галлиды. М.: Металлургия, 1989. 304 с.
4. Okamoto H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 6. C. 576—581.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Fe—Gd. ЖЕЛЕЗО—ГАДОЛИНИЙ

Результаты исследования диаграммы состояния Fe—Gd изложены в работах [X, Э, Ш, 1–4]. На рис. 268 приведен обобщенный вариант диаграммы согласно работе [2].

Система характеризуется наличием четырех соединений, которые образуются по перитектическим реакциям, приведенным ниже.

Ж + (γFe) ⇄ $Fe_{17}Gd_2$ при 1335;
Ж + $Fe_{17}Gd_2$ ⇄ $Fe_{23}Gd_6$ при 1280;
Ж + $Fe_{23}Gd_6$ ⇄ Fe_3Gd при 1155;
Ж + Fe_3Gd ⇄ Fe_2Gd при 1080.

Эвтектика Fe_2Gd + (αGd), кристаллизующаяся при 845 °С, содержит 70,0 % (ат.) Gd. Максимальная растворимость Fe в Gd менее 0,6 % (ат.).

Таблица 193. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Gd [1]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$Fe_{17}Gd_2$ (HT)	$Zn_{17}Th_2$	*hR*19, $R\bar{3}m$	0,8540	—	1,2428
$Fe_{17}Gd_2$(BT)	$Ni_{17}Th_2$	*hR*38, $P6_3/mmc$	0,8496	—	0,8345
$Fe_{23}Gd_6$	$Mn_{23}Th_6$	*cF*116, $Fm\bar{3}m$	1,213	—	—
Fe_3Gd	Ni_3Pu	*hR*12, $R\bar{3}m$	0,5166	—	2,407
Fe_3Gd	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7394	—	—

Кристаллическая структура соединений приведена табл. 193. Кроме соединений, присутствующих на диаграмме и описанных в работах [1—3], в работе [V-C] сообщается о высокотемпературной модификации $Fe_{17}Gd_2$ и еще четырех фазах, для которых выполнен первый этап структурного анализа (установлены симметрия и параметры решетки): Fe_7Gd (гексагональная сингония, a = 0,9848 нм, c = 0,4144 нм), Fe_4Gd (гексагональная сингония, a = 0,515 нм, c = 0,664 нм), Fe_7Gd_2 (ромбическая сингония a = 0,571 нм, b =

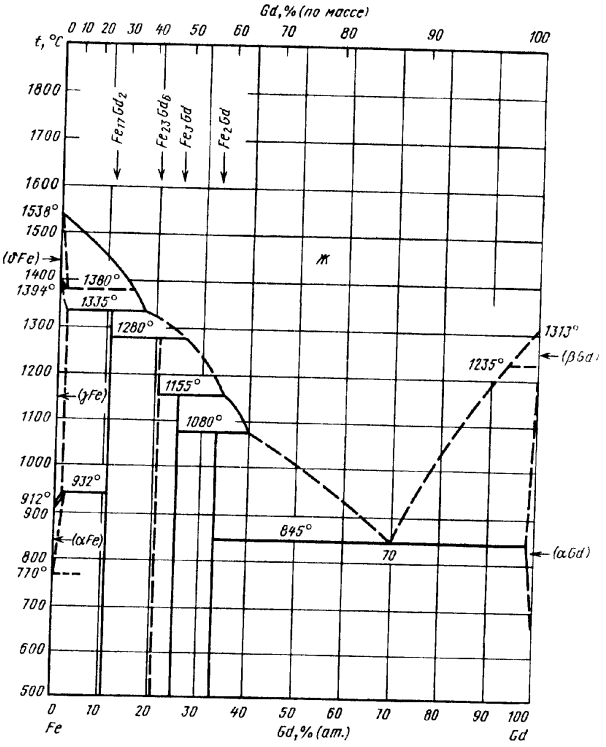


Рис. 268. Fe—Gd

= 0,678 нм, c = 0,715 нм), Fe_3Gd_2 (кубическая сингония, a = = 0,825 нм).

Приводимый в работе [1] для соединения $Fe_{17}Gd_2$ тип решетки с прототипом $CaCu_5$ не следует принимать во внимание ввиду различия в формулах соединения и прототипа решетки. Следует также иметь в виду, что решетки типа $Zn_{17}Th_2$ и $Ni_{17}Th_2$, которые указаны в табл. 193, являются производными от решетки типа $CaCu_5$ [P].

Литература

1. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 255 с.
2. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
3. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
4. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Буров И.В. и др. // Журнал неорганической химии. 1961. Т. 6. № 7. С. 1732—1734.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Fe—Ge. ЖЕЛЕЗО—ГЕРМАНИЙ

Диаграммы состояния Fe—Ge изучена многими исследователями [X, Э, Ш]. Диаграмма состояния построена в полном интервале концентраций и обобщена в работах [1, 2] (рис. 269).

Исследования выполняли методами рентгеновского фазового и структурного, дифференциального термического анализов.

Обнаружено существование областей твердых растворов на основе γFe и αFe и шести соединений Fe_3Ge (ε), $Fe_{3,2}Ge_2$ (β), $Fe_{13}Ge_8$ (η), Fe_6Ge_5 (κ), FeGe и $FeGe_2$. Предельная растворимость Ge в γFe при 1150 °С равна 3,84 % (ат.). В (αFe) при этой температуре растворяется до 13 % (ат.) Ge. При понижении температуры растворимость Ge в (αFe) снижается до 10 % (ат.). В богатой Fe области системы, ОЦК фаза (твердый раствор на основе αFe) существует в двух полиморфных модификациях: неупорядоченной (αFe) и упорядоченной (α_1). Возникновение фазы α_1 связано с превращениями второго порядка [1]. Растворимость Ge в α_1 в интервале температур 1130—900 °С падает, а затем, при дальнейшем понижении температуры, вновь растет, достигая приблизительно 20 % (ат.) Ge при 400 °С.

Таблица 194. Нонвариантные реакции в системе Fe—Ge [1]

Реакция	Содержание в фазах, % (ат.)			Температура, °С
$Fe_{3,2}Ge_2 + \alpha_1 = Fe_3Ge$	34,5;	20;	25	~1050
$Ж + Fe_{3,2}Ge_2 = Fe_{13}Ge_8$	55;	41,5;	42,5	928
$Fe_{13}Ge_8 = Fe_{3,2}Ge_2 + Fe_6Ge_5$	~42,5;	40;	~45	~525
$Fe_{13}Ge_8 + FeGe_2 = FeGe$	43,5;	66,5;	50	748
$Fe_{13}Ge_8 + FeGe = Fe_6Ge_5$	43;	50;	45	~600
$Ж + Fe_{13}Ge_8 = FeGe_2$	69,5;	43,5;	66,5	840
$Ж = \alpha_1 + Fe_{3,2}Ge_2$	30;	22;	33,5	1130
$Ж = FeGe_2 + (Ge)$	75;	66,5;	100	838
$Ж = Fe_{3,2}Ge_2$	37,5;	37,5;	—	1170
$Fe_3Ge = \alpha_1 + Fe_{3,2}Ge_2$	25;	19,5	36	400

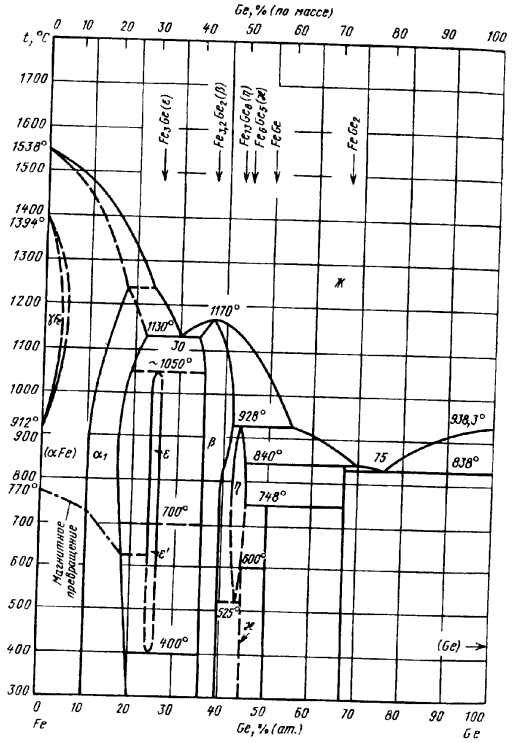


Рис. 269. Fe—Ge

Имеющие место в системе нонвариантные реакции указаны в табл. 194.

Соединение $Fe_3Ge(\varepsilon)$ образуется по перитектоидной реакции и существует в интервале температур ~1050—400 °C. При понижении температуры фаза ε претерпевает полиморфное превращение при 700 °C. Соединение $Fe_{3,2}Ge_2$ (β) образуется с открытым максимумом при 1170 °C; область гомогенности фазы β при температуре 1100 °C находится в интервале концентрации 34—40 % (ат.). При дальней-

шем понижении температуры, область его гомогенности сначала несколько возрастает, затем незначительно сужается вплоть до температуры 800 °C, после чего остается практически постоянной. Соединение $Fe_{13}Ge_8$ (η) образуется в результате перитектической реакции и перитектоидно распадается. Область его существования вначале расширяется, а затем сужается, достигая максимума при 748 °C. Соединения FeGe и $FeGe_2$ характеризуются идеальной стехиометрией и практически отсутствием области гомогенности [3].

Растворимость Fe в Ge ничтожно мала и при температуре 850 °C не превышает $3{,}3 \cdot 10^{-6}$ % (ат.).

Кристаллические структуры фаз, образующихся в системе Fe—Ge приведены в табл. 195. Для соединения FeGe, согласно работе [3], характерна только одна гексагональная модификация. В это же время в работе [V-C] приводятся сведения о других типах кристаллической решетки для этого соединения, которые также включены в таблицу.

Таблица 195. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Ge

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$FeGe_2$	$CuAl_2$	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,5908	—	0,4957	[V-C]
FeGe	FeSi	*cP*8, $P2_13$	0,4700	—	—	[V-C]
	CoGe	*mC*16, *C*2/*m*	1,1838	0,3937	0,4933*	[V-C]
	CoSn	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,4965	—	0,4054	[V-C]
Fe_6Ge_5	Fe_6Ge_5	*mC*44, *C*2/*m*	0,9965	0,7826	0,7801**	[V-C]
$Fe_{13}Ge_8$	$Fe_{13}Ge_8$	*hP*22, $P6_3/mmc$	0,7976	—	0,4993	[4]
$Fe_{3,2}Ge_2$	$Fe_{3,2}Ge_2$	—, $P6_3/mmc$	0,3998	—	0,5010	[4]
Fe_3Ge(ВТ)	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,5162	—	0,4207	[V-C]
Fe_3Ge(НТ)	Cu_3Au	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,3574	—	—	[V-C]

* β = 103,5°.
** β = 109,66°.

Литература

1. Кубашевки О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. А.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
3. Maier J., Wachtel E. // Z. Metallkunde. 1972. Bd. 63. S. 411—418.
4. Malaman B., Steinmetz Y., Roques B. // J. Less-Common Met. 1980. V. 75. N 2. P. 155—176.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Fe—H. ЖЕЛЕЗО—ВОДОРОД

Диаграмма состояния Fe—H рассматривается в работах [1—6]. Установлено наличие в этой системе газоэвтектического, газоперитектоидного и газоэвтектоидного равновесий при температурах 1532 °C (Ж ⇄ (δFe) + H_2), 1401 °C ((δFe) + H_2 ⇄ (γFe)), 909,3 °C ((γFe) ⇄ ⇄ (αFe) + H_2) [1].

Области существования твердых растворов Fe узкие даже при давлениях порядка 10 МПа, а сдвиг критических точек превращений Fe под влиянием водорода сравнительно небольшой.

При давлении до 10 МПа растворимость H во всех модификациях Fe и расплаве подчиняется закону Сивертса и описывается соотношениями:

$\lg x = 0{,}5\lg p - 3{,}06 - 1460/T$ для (αFe);
$\lg x = 0{,}5\lg p - 2{,}96 - 1330/T$ для (γFe);
$\lg x = 0{,}5\lg p - 1{,}56 - 3810/T$ для (δFe);
$\lg x = 0{,}5\lg p - 2{,}50 - 1600/T$,

где x — концентрация H, % (ат.); T — температура, K, p — давление, Па.

При давлении выше 10 МПа наблюдаются ощутимые отрицательные отклонения от закона Сивертса, связанные с процессами адсорбции и десорбции, происходящими при поглощении металлом H [3].

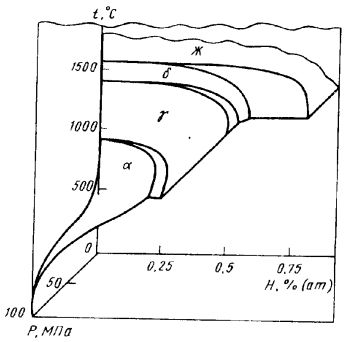


Рис. 270. Fe—H

H способствует стабилизации (γFe), что согласуется с данными работы [7]. В системе Fe—H при газоэвтектоидном превращении (t = 909,3 °C) на границе между растущей и исчезающей фазой образуется сильно пересыщенная водородом метастабильная зона (H-слой), перемещение которой приводит к интенсивной самопроизвольной (спонтанной) деформации металла в твердом состоянии [8].

Учитывая, что содержание H в Fe является функцией его парциального давления в газовой фазе, изображение диаграммы Fe—H на плоскости является условным [1]. Истинную диаграмму следует изображать объемно, в координатах p—T—x (рис. 270). Такая диаграмма представляет собой систему поверхностей, исходящих из осей температуры и давления и соединенных уступами, изобарические сечения которых параллельны оси концентраций. Одновременно поверхности этих уступов, связывающих концентрации H в соответствующих фазах, имеют наклон к горизонтальной плоскости, резко уменьшающийся при давлении H более 20—25 МПа. В соответствии с диаграммой состояния равновесие в системе Fe—H возможно только при таких комбинациях температуры и состава, которые соответствуют точкам на поверхности диаграммы.

В работе [9] обнаружен скачок растворимости H в Fe при магнитном превращении в точке Кюри.

Литература

1. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
2. Бунин К.П., Шаповалов В.И., Трофименко В.В. // Доклады АН УССР. 1976. № 3. С. 265—267.
3. Шаповалов В.И. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1976. № 12. С. 92—96.
4. Шаповалов В.И. // Журнал физической химии. 1980. Т. 54. № 11. С. 2899—2905.
5. Шаповалов В.И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов. М.: Металлургия. 1982. 232 с.
6. Шаповалов В.И., Трофименко В.В. // Журнал физической химии. 1978. Т. 52. № 12. С. 3140—3142.
7. Шаповалов В.И., Трофименко В.В. // Доклады АН УССР. 1977. № 1. С. 74—76.
8. Шаповалов В.И., Карпов В.Ю. // Физика металлов и металловедение. Т. 55. № 4. 1983. С. 805—811.
9. Шаповалов В.И., Бойко Л.В. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1984. № 8. С. 122—125.

В.И. Шаповалов

Fe—Hf. ЖЕЛЕЗО—ГАФНИЙ

Результаты исследований диаграммы состояния Fe—Hf обобщены в работах [1,2]. Сплавы изучали методами термического, дилатометрического, рентгеновского и магнитного анализов. Представленная на рис. 271 диаграмма приведена по данным работы [1]. Установлено образование двух соединений: Hf_2Fe и $HfFe_2$. Соединение Hf_2Fe образуется по перитектоидной реакции при 1260 °C, соединение $HfFe_2$ кристаллизуется из расплава при температуре 1820 °C. Растворимость Hf в (αFe) при температуре 1330 °C составляет ~0,06 % (ат.) [3], что близко к значению < 0,1 % (ат.), приведенному в работе [4].

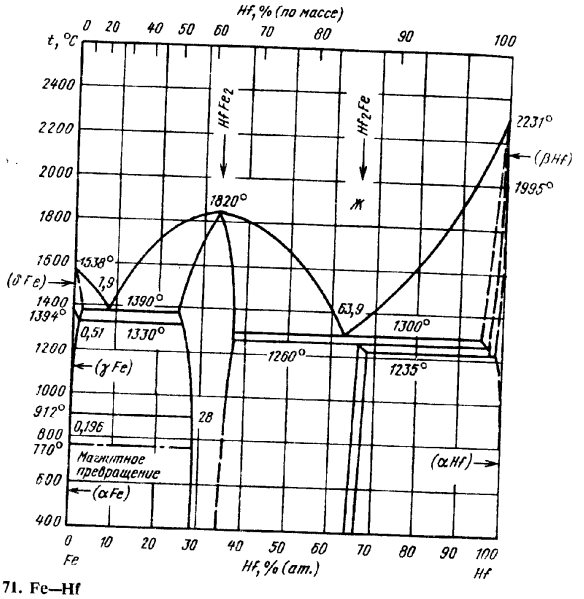


Рис. 271. Fe—Hf

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 196.

Согласно работе [1] соединение $HfFe_2$ может существовать и в двух других модификациях с кристаллическими решетками, характерными для двух других форм фаз Лавеса: типа $MgCu_2$ и типа $MgNi_2$.

Таблица 196. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Hf

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, пм		Источник
			a	c	
Hf_2Fe	Ti_2Ni	cF96, $Fd\bar{3}m$	1,2055 1,20246	— —	[P] [5]
$HfFe_2$	$MgZn_2$	hP12, $P6_3/mmc$	0,49116—0,49756	0,80013—0,81288	[O]

Литература

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
3. Свечников В.Н., Шурин А.К. // Доклады АН СССР. 1961. Т. 139. № 4. С. 895—899.
4. Reinbach R. // Z. Metallkunde. 1960. Bd. 51. N 5. S. 292—294.
5. Cekic B., Prelesnik., Koicki S. et al. // J. Less-Common Met. 1991. V. 171. N 1. P. 9—15.

П.Б. Будберг

Fe—Hg. ЖЕЛЕЗО—РТУТЬ

Диаграмма состояния Fe—Hg не построена. Исследования давления пара над амальгамами позволили сделать вывод, что в системе не образуются стабильные соединения [1]. Опубликованные данные о растворимости Fe в жидкой ртути существенно различаются [X, 1]. В работе [1] приводятся значения растворимости Fe в Hg, которые, по-видимому, являются наиболее надежными. Эти значения представлены на рис. 272.

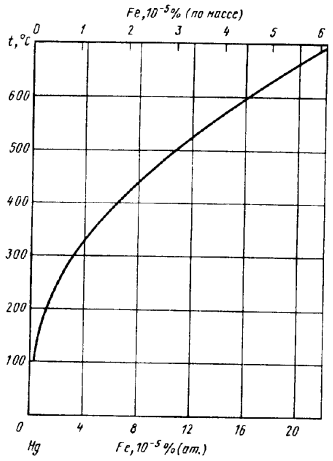


Рис. 272. Fe—Hg

Литература

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. А.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.

Л.Л. Рохлин

Fe—Ho. ЖЕЛЕЗО—ГОЛЬМИЙ

Сведения о сплавах системы Fe—Ho приведены в работах [Э, Щ, V-C, 1—3]. Диаграмма состояния Fe—Ho приведена на рис. 273 по данным работы [2]. При этом, согласно работе [M], исключено предположение о полиморфном превращении Ho и связанной с этим реакции.

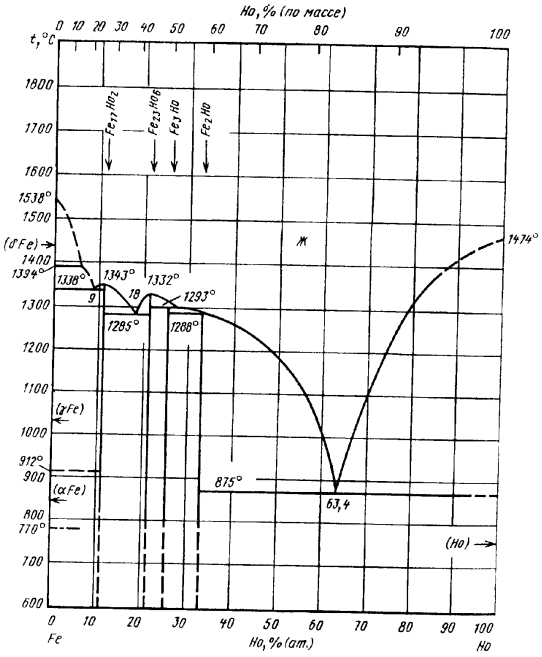


Рис. 273. Fe—Ho

В системе Fe—Ho образуются четыре соединения, два из которых $Fe_{17}Ho_2$ и $Fe_{23}Ho_6$ плавятся с открытыми максимумами при 1343 и 1332 °C соответственно, а два других Fe_3Ho и Fe_2Ho образуются по перитектическим реакциям: Ж + $Fe_{23}Ho_6$ ⇄ Fe_3Ho (1293 °C) и Ж + + Fe_3Ho ⇄ Fe_2Ho (1288 °C). При температурах 1338, 1285 и 875 °C

и содержаниях 9,18 и 63,4 % (ат.) Ho кристаллизуются эвтектики (γFe) + $Fe_{17}Ho_2$, $Fe_{17}Ho_2$ + $Fe_{23}Ho_6$ и Fe_2Ho + (Ho). Взаимная растворимость компонентов практически отсутствует.

Таблица 197. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Ho [1]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
$Fe_{17}Ho_2$	$Ni_{17}Th_2$	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8438	0,8310
$Fe_{23}Ho_6$	$Mn_{23}Th_6$	*cF*116, $Fm\bar{3}m$	1,2032	—
Fe_3Ho	Ni_3Pu	*hR*12, $R\bar{3}m$	0,5084	2,445
Fe_2Ho	Cu_2Mg	*cF*24, $Ed\bar{3}m$	0,7305	—

Кристаллические структуры соединений системы Fe—Ho описаны в табл. 197. Кроме соединений, присутствующих на диаграмме, в работах [Э, V-C] сообщается еще о двух фазах: Fe_5Ho и Fe_8Ho. Первое соединение по составу близко к соединению $Fe_{23}Ho_6$, но для Fe_5Ho приводится другая кристаллическая решетка типа $CaCu_5$ (*hP*6, пр. гр. $P6/mmm$). Второе соединение Fe_8Ho близко по составу к соединению $Fe_{17}Ho_2$.

Литература

1. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.
2. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
3. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Fe—In. ЖЕЛЕЗО—ИНДИЙ

Диаграмма состояния Fe—In (рис. 274) построена по результатам микроструктурного, рентгеновского, электронно-микроскопического анализов [1,2]. В сплавах системы при температуре 1470 °C и содержании 3,4 % (ат.) In протекает монотектическая реакция, соответствующая расслоению жидкой фазы на два несмешивающихся жидких слоя. Область расслоения расположена в широком интервале концентраций от 3,4 до 91 % (ат.) In. Критическая точка кривой расслоения расположена при температуре >2100 °C.

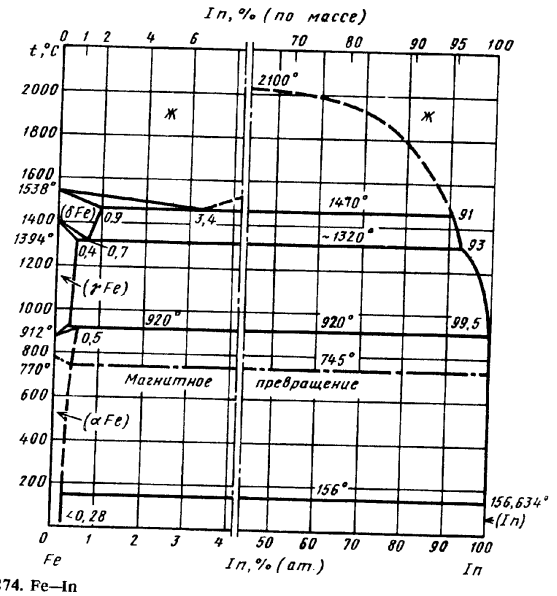


Рис. 274. Fe—In

При температуре ~1320 °С и содержании 0,7 % (ат.) In протекает кататектическая реакция: (δFe) ⇌ (γFe) + Ж, максимальная растворимость In в (δFe) составляет 0,9 % (ат.). При температуре 920 °С реализуется перитектическое превращение (γFe) + Ж ⇌ (αFe), максимальная растворимость In в (αFe) равна 0,5 % (ат.). При комнатной температуре в (αFe) растворяется <0,28 (ат.) In. При температуре 156 °С в сплавах системы кристаллизуется эвтектика Ж ⇌ (αFe) + + (In). В более позднем обзоре [3] внесены некоторые уточнения в концентрации и температуры критических точек диаграммы состояния, но общее ее строение осталось без изменений. Так, согласно работе [3] критическая точка кривой расслаивания имеет место при температуре ~2857 °С и содержании ~50 % (ат.) In. Концентрация жидкой фазы со стороны In, участвующей в монотектической реакции — 91,5 % (ат.) In. Температура кататектической реакции в

работе [3] указана равной 1350 °С, а концентрация In в (δFe) и (γFe) соответственно 0,5 и 0,8 % (ат.). Концентрация In в жидкой фазе, участвующей в перитектической реакции, по данным работы [3], составляет 99,6 % (ат.).

Литература

1. **Кубашевски О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. **Диаграммы** состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
3. **Okamoto H.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 2. P. 143—146.

С.П. Алисова

Fe—Ir. ЖЕЛЕЗО—ИРИДИЙ

Литературные данные о системе Fe—Ir приведены в работах [X, Э, Ш] и обобщены в работах [1—3]. Fe и Ir неограниченно растворяются друг в друге при высоких температурах. Ликвидус системы при добавлении Ir к Fe повышается до перитектической температуры

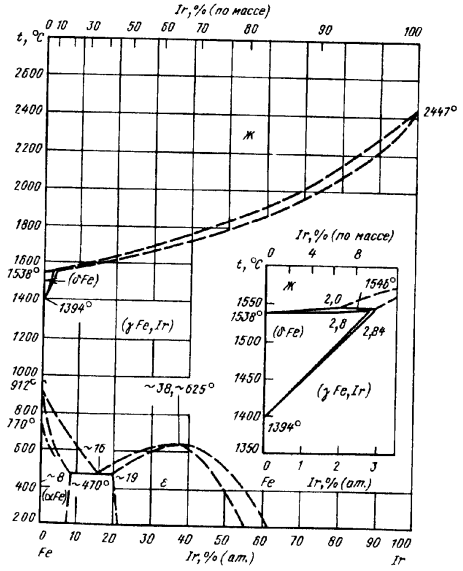


Рис. 275. Fe—Ir

1546 °C [2] (по данным работ [1—3] — 1538 °C). Координаты перитектического равновесия оценены экспериментально: Ж (2,1 % (ат.) Ir) + (γFe, Ir) (0,3 % (ат.) Ir) ⇄ (δFe) (2,5 % (ат.) Ir) [2].

При понижении температуры конгруэнтно при температуре 625 °C и содержании 38 % (ат.) Ir образуется промежуточная фаза ε с гексагональной плотноупакованной решеткой (символ Пирсона $hP2$, пр. гр. $P6_3/mmc$). При температуре 400 °C область гомогенности фазы ε находится в интервале концентраций 22—45 % (ат.) Ir. Параметр решетки фазы ε внутри области гомогенности возрастает от a = 0,258 нм, c = 0,415 нм (со стороны Fe) до a = 0,265 нм, c = = 0,429 нм (со стороны Ir) [Ш, 1]). При температуре 470 °C [3] протекает эвтектоидное превращение (γFe, Ir) ⇄ (αFe) + ε.

Приведенная на рис. 275 диаграмма состояния Fe—Ir построена расчетным методом с использованием литературных данных по термодинамическим свойствам компонентов, жидкой и твердых α, γ и δ фаз [2,4].

Литература

1. Диаграмма состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
2. Swartzendruber L.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 1. P. 48—52.
3. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
4. Kuchař L., Repiská L., Kemorová K. // Sb. Vědeký Praci Vysoké Skoly Báňske. Ostrava. 1980. V. 26. P. 119—136.

А.Л. Татаркина, Т.П. Лобода

Fe—K. ЖЕЛЕЗО—КАЛИЙ

Диаграмма состояния Fe—K не построена. Имеются данные, что сплавы системы Fe—K удалось приготовить, используя K и стружку Fe; сплавы получали в бойлере и при нагреве Fe с солями K.

Сообщается [Ш] о примерной растворимости Fe в жидком K в интервале температур 670—1055 °C, подчиняющейся зависимости $\lg x = 8{,}193 - 6166/T$, где x — концентрация Fe · 10^4, % (по массе); T — температура, K. Так, растворимость Fe в жидком K при 670 °C составляет 0,0031 % (ат.), при 760 °C — 0,0120 % (ат.), при 870 °C — 0,0953 % (ат.), при 925 °C — 0,0980 % (ат.).

П.Б. Будберг

Fe—Kr. ЖЕЛЕЗО—КРИПТОН

Диаграмма состояния Fe—Kr не построена. В работе [1] сообщается, что Fe при температуре 1200—1500 °C не адсорбирует Kr, это позволяет предполагать невозможность образования в этой системе ни твердых растворов, ни промежуточных фаз.

Литература

1. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1962. Т. 2. 984 с.

С.П. Алисова

Fe—La. ЖЕЛЕЗО—ЛАНТАН

Сведения, полученные при изучении системы Fe—La, собраны в справочниках [Э, Ш, 1, 2]. Обобщенная диаграмма состояния Fe—La, приведенная на рис. 276, построена в работе [1] в основном по результатам работы [3]. При температуре 780 °C и содержании 91,5 % (ат.) La в системе кристаллизуется эвтектика (αFe) + (La).

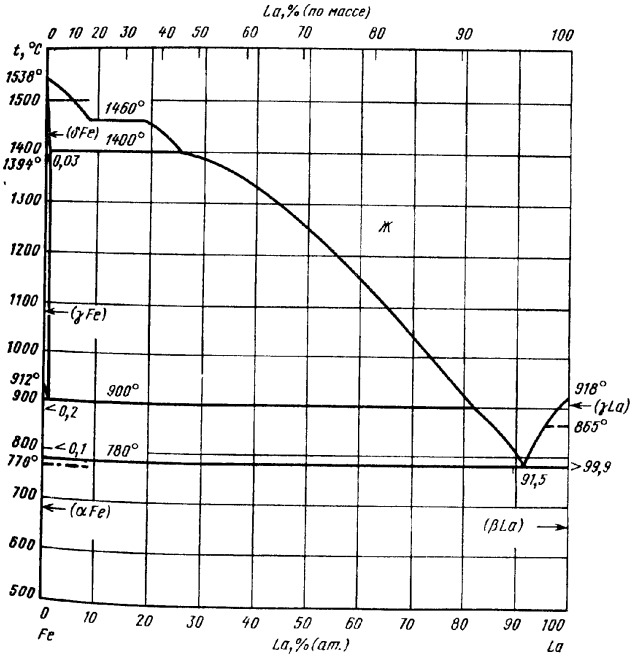


Рис. 276. Fe—La

Нонвариантные превращения при 1400 °С (перитектическое) и при 900 °С — (эвтектическое) связаны с полиморфизмом Fe. Растворимость La в Fe при температуре 1400 °С составляет 0,03 % (ат.) [4], при 900 °С менее 0,2 % (ат.) и при 780 °С менее 0,1 % (ат.) [1]. Для системы характерен аномальный ход кривой ликвидуса с горизонтальным участком в диапазоне 8—19 % (ат.) La. В работе [1] предполагается, что аномальный ход кривой ликвидуса на этом участке не связан с образованием области несмешиваемости.

Сообщения об образовании в системе двух соединений Fe_3La и Fe_2La в большинстве работ не подтверждаются [1].

Литература

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
3. Гиннейднер К.А. Сплавы редкоземельных металлов: Пер. с англ. / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Мир, 1965. 427 с.
4. Kuchař L., Repiská L., Kemorová L. et. al. // Sb. Vědekých Praci Vysoke Skoly Báňske. Ostrava. 1980. V. 26. P. 119—136.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Fe—Li. ЖЕЛЕЗО—ЛИТИЙ

Диаграмма состояния Fe—Li не построена. В работах [Х, Э, Ш] приведены данные по растворимости Fe в Li в интервале температур 400—1200 °С при использовании Li чистотой 99,0—99,8 % (по массе). Растворимость Fe в жидком Li, согласно наиболее предпочтительным данным работ, в которых использовался Li чистотой 99,8 % (по массе), приведена ниже [Э].

Температура, °С	1200	900	800	600	400
Растворимость Fe, % (ат.)	$4{,}4\cdot10^{-2}$	$1{,}2\cdot10^{-3}$	$7\cdot10^{-4}$	$6\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$

Li практически не растворим в твердом Fe [Х].

С.П. Алисова

Fe—Lu. ЖЕЛЕЗО—ЛЮТЕЦИЙ

Фазовое строение сплавов системы Fe—Lu и их кристаллическая структура приведены в работах [Э, Ш]. Диаграмма состояния Fe—Lu (рис. 277) построена в работе [1].

Сплавы Fe чистотой 99,98 % (по массе) и Lu чистотой 99,2 % (по массе) синтезировали в инертной атмосфере в дуговой печи. Богатые Fe сплавы отжигали при 1000 °С в вакууме, а богатые Lu — в атмосфере очищенного Ar при 900 °С.

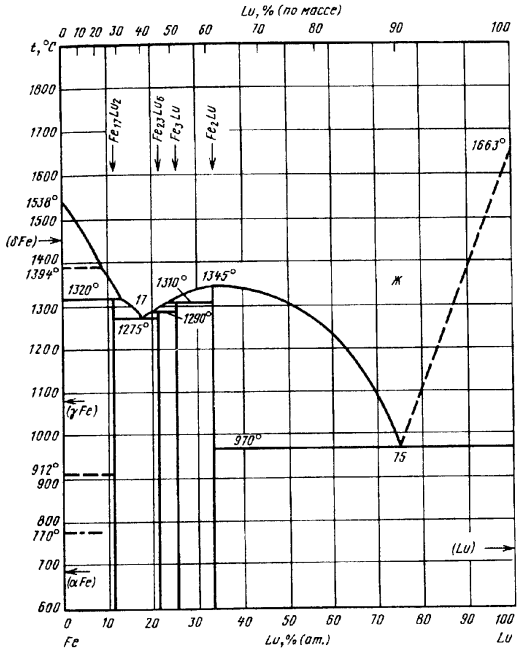


Рис. 277. Fe—Lu

Исследования проводили методами рентгеновского фазового и структурного, микроскопического и дифференциального термического анализов.

В системе Fe—Lu образуется четыре соединения. Фаза Fe_2Lu плавится с открытым максимумом при 1345 °С. Фазы $Fe_{17}Lu_2$, $Fe_{23}Lu_6$, Fe_3Lu кристаллизуются по перитектическим реакциям: Ж + (γFe) ⇄ $Fe_{17}Lu_2$ (1320 °С), Ж + Fe_3Lu ⇄ $Fe_{23}Lu_6$ (1290 °С) и Ж + + Fe_2Lu ⇄ Fe_3Lu (1310 °С). При температурах 1275 и 970 °С и содержаниях 17 и 75 % (ат.) Lu протекают эвтектические реакции Ж ⇄ $Fe_{17}Lu_2$ + $Fe_{23}Lu_6$ и Ж ⇄ Fe_2Lu + (Lu) соответственно. Совместная растворимость компонентов практически отсутствует.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 198 [2].

Таблица 198. **Кристаллическая структура соединений системы Fe—Lu [2]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
$Fe_{17}Lu_2$	$Zn_{17}Th_2$	*hR*19, $R\bar{3}m$	—	—
Fe_xLu x = 9,5 - 9,6	$Ni_{17}Th_2$	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8387—0,8388	0,8292—0,8287
$Fe_{23}Lu_6$	$Mn_{23}Th_6$	*cF*116, $Fm\bar{3}m$	1,195	—
Fe_3Lu	Ni_3Pu	*hR*12, $R\bar{3}m$	—	—
Fe_2Lu	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,72170	—

Литература

1. Колесниченко В.Е., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. // Металловедение цветных металлов и сплавов. Сб. статей. М.: Наука, 1972. С. 31—33.

2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, Ь.К. Печарский

Fe—Mg. ЖЕЛЕЗО—МАГНИЙ

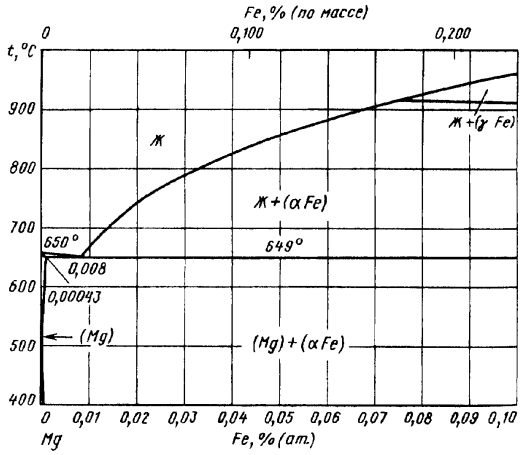


Рис. 278. Fe—Mg

Диаграмма состояния Fe—Mg не построена, хотя изучению особенностей взаимодействия этих элементов посвящен ряд работ [Э, Ш]. Отсутствие диаграммы состояния связано, по-видимому, со сложностью получения сплавов для исследования из-за различия в температурах плавления Mg и Fe [X]. Часть диаграммы состояния Fe—Mg приведена на рис. 278 [M]. Установлено эвтектическое равновесие при температуре 649 °C и концентрации Fe в эвтектике $8 \cdot 10^{-3}$ % (ат.).

В справочнике [X] концентрация Fe в эвтектике приводится от $6{,}5 \cdot 10^{-3}$ до $13{,}0 \cdot 10^{-3}$ % (ат.), и в справочнике [Э] — $2{,}6 \times 10^{-3}$ % (ат.).

Максимальная растворимость Fe в Mg составляет $4{,}3 \cdot 10^{-4}$ % (ат.). Предположительно растворимость Mg в Fe возможна лишь при высоком давлении и температуре не ниже 1000 °C, что согласуется с данными работы [Ш], где сообщается о содержании ~0,2 % (ат.) Mg в Fe после плавки в присутствии Mg при температуре 1600 °C и давлении 2,5 МПа.

С.П. Алисова

Fe—Mn. ЖЕЛЕЗО—МАРГАНЕЦ

Строение диаграммы состояния Fe—Mn дано в работах [X, Э, Ш, 1,2]. На рис. 279 приведена диаграмма состояния по данным работы [2].

Установлено, что в сплавах системы протекают два перитектических превращения: Ж + (δFe) ⇄ (γFe, γMn) при температуре 1473 °C и Ж + (δMn) ⇄ (γFe, γMn) при температуре 1232 °C. Линии ликвидуса и солидуса фазы (γFe, γMn) имеют точку минимума при концентрации 86 % (ат.) Mn. Практически в сплавах с той же концентрацией Mn (86,5 % (ат.)) при температуре 1155 °C конгруэнтно образуется из твердого раствора (γFe, γMn) твердый раствор (βMn), имеющий значительную область гомогенности. Твердый раствор (βMn) распадается по эвтектоидной реакции при температуре ~700 °C на (γFe, γMn) + (αMn). В сплавах системы существует непрерывный ряд твердых растворов на основе (γFe, γMn). Изучение влияния Mn на превращение (αFe) ⇄ (γFe) методами микроструктурного и рентгеновского анализов показало [X], что границы двухфазной области (αFe) + (γFe, γMn) при температуре 400 °C расположены в интервале концентраций 3,2—30 % (ат.).

В сплавах с 16—25 % (ат.) Mn существует метастабильная мартенситная фаза ε, распадающаяся на αFe + (γFe, γMn). В работе [Ш] предполагают, что фаза ε является равновесной и образуется по перитектоидной реакции (αFe) + (γFe, γMn) ⇄ ε.

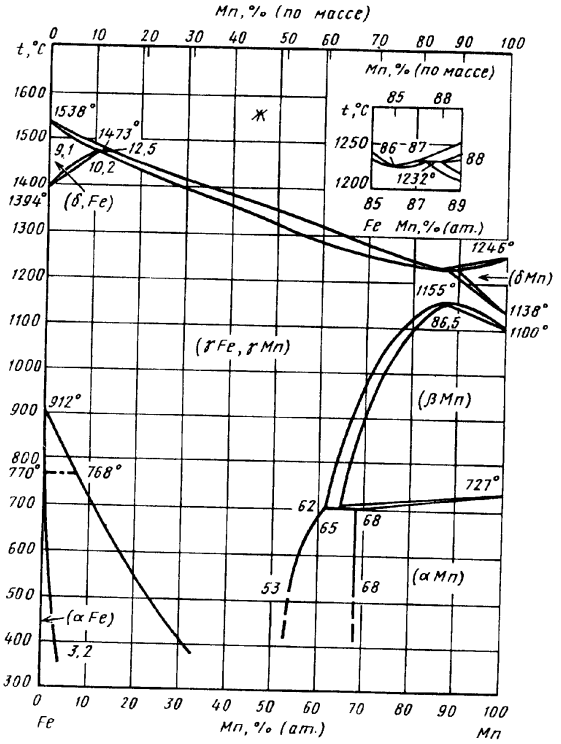


Рис. 279. Fe—Mn

Метастабильная фаза ε сплава с 18,5 % (ат.) Mn имеет ГПУ решетку типа Mg с параметрами a = 0,2530 нм, c = 0,4079 нм [X].

По данным работы [Э], параметр решетки (αFe) увеличивается с 0,28610 до 0,28702 нм при повышении содержания Mn в сплавах от 0 до 8,5 % (ат.). Параметр решетки фазы (γFe, γMn) при содержании 13,19 и 50,43 % (ат.) Mn равен 0,35807 и 0,36237 нм, соответственно [2].

Методами термического анализа, измерением твердости, микротвердости, удельного электросопротивления, а также микроструктурным и рентгеновскими анализами установлено [Ш], что непрерывный (γFe, γMn) твердый раствор претерпевает превращения. Сингулярные точки на кривых состав — свойство указывают на образование соединения FeMn и, возможно, Fe_2Mn.

Расчет диаграммы состояния Fe—Mn по термодинамическим свойствам отдельных сплавов этой системы показал ее хорошее совпадение с диаграммой, построенной по экспериментальным данным [3,4].

Литература

1. **Кубашевски О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. **Диаграммы** состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. / **О.А. Банных**, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
3. **Dew-Hughes D** // Calphad. 1979. V. 3. P. 175—203.
4. **Kaufman L.** // Calphad. 1978. V. 2. N 2. P. 117—146.

С.П. Алисова

Fe—Mo. ЖЕЛЕЗО—МОЛИБДЕН

Данные о взаимодействии Fe с Mo приведены в экспериментальных работах [1—5] и обзорах [6—8], в которых были сделаны попытки построить диаграмму состояния расчетным методом по результатам металлографического, рентгеновского, термического анализов в сочетании с термодинамическими данными (рис. 280).

В системе образуются четыре промежуточные фазы (σ, μ, R, λ) и твердые растворы на основе Mo, (αFe) и (γFe).

Предельная растворимость Fe в (Mo) при температурах 1540 и 1235 °C составляет 22 (+2) и 6 (+1) % (ат.) [7]. По данным работы [8] максимальная растворимость Fe в (Mo) имеет место при температуре 1611 °C и составляет 31,3 % (ат.), а при 1235° — 6,2 % (ат.). Соединение MoFe(σ) образуется по перитектической реакции из (Mo) и расплава при температуре 1540 °C и содержании 49±2 % (ат.) Fe [7] (1611 °C и 53,6 % (ат.) Mo [8,9]) и распадается на (Mo) и фазу μ по эвтектоидной реакции при температуре 1235±20 °C и содержании 44 % (ат.) Fe [7] (43,3 % (ат.) Fe [3,8]), интервал гомогенности составляет 44—58 % (ат.) Fe. Соединение $Mo_{38}Fe_{62}$(R) образуется по перитектической реакции при температуре 1488 °C [7,8] и содержании 62 % (ат.) Fe, распадается по эвтектоидной реакции на (αFe) и фазу μ при температуре 1200±10 °C и содержании 65 % (ат.) Fe, имеет область гомогенности, которая находится при (61—65)±1 % (ат.) Fe [3, 7, 8]. Соединение Mo_6Fe_7(μ) образуется по перитектоидной реакции при температуре 1370 °C и содержании 59 % (ат.) Fe,

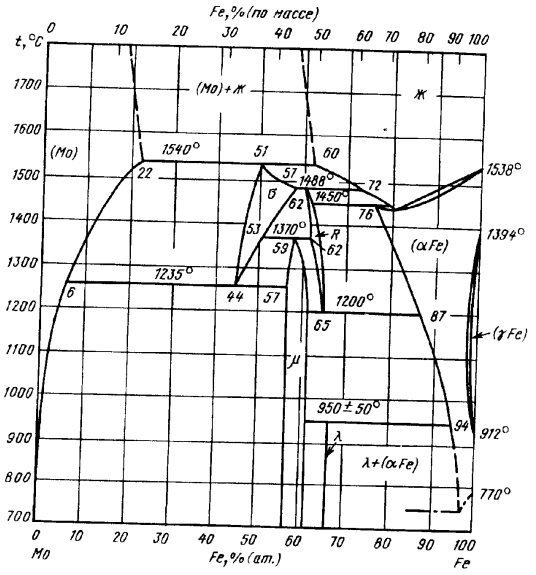


Рис. 280. Fe—Mo

интервал гомогенности составляет (56—61)±1 % (ат.) Fe [4]. Соединение $MoFe_2$ (фаза Лавеса, λ) образуется по перитектоидной реакции при температуре 950±50 °C [7] или 977 °C [8], интервал гомогенности составляет 66,3±0,2 % (ат.) Fe [1, 4, 7, 8]. Твердый раствор на основе (γFe) стабилен в интервале концентраций 0—1,7 % (ат.) Mo. Наиболее тщательное определение протяженности области (γFe) в работе [5] даст максимальные значения 1,65 + 0,05 % (ат.) Mo для границы (γFe) и (γFe) + (αFe) и 2,26±0,05 % (ат.) Mo для границы (γFe) + (αFe) и (αFe) — при температуре 1137 °C. Растворимость Mo в (αFe) составляет 23±2, 13±1 и 6±1 % (ат.) при температурах 1450, 1200 и 950 °C соответственно [3, 8, 10].

Параметр ОЦК решетки (Mo) меняется от 0,3147 нм для чистого Mo до 0,3118 нм для сплава с 20 % (ат.) Fe [7, 8].

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 199.

Таблица 199. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Mo [7,8]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	c
MoFe(σ)	αCrFe	tP30, $P4_2/mnm$	0,9218	0,4813
Mo_6Fe_7(μ)	Fe_7W_6	hR13, $R\bar{3}m$	0,4751	0,2568
$Mo_{38}Fe_{62}$(R)	R(Co, Cr, Mo)	hR53, $R\bar{3}$	—	—
$MoFe_2$(λ)	$MgZn_2$	hP12, $P6_3/mmc$	0,4744	0,7725

Параметр решетки (a) ОЦК твердого раствора (αFe) для 100 % Fe и сплавов с 2,4; 4,22; 11,0 и 12,55 % (ат.) Mo составляет 0,28665; 0,2875; 0,2815; 0,2901; 0,29098 нм соответственно [7,8].

Литература

1. **Sinha A.K.**, Buckley R.A., Hume-Rothery W. // J. Iron Steel Inst. London. 1976. V. 205. P. 191—195.
2. **Alberry P.J.**, Haworth C.W. // Met. Sci. 1975. V. 9. P. 140.
3. **Heijwegen C.P.**, Rieck G.D. // J. Less-Common Met. 1974. V. 37. P. 115—121.
4. **Higgins J.**, Wilkes P. // Philos. Mag. 1972. V. 25. P. 599—623.
5. **Kichner G.**, Harvig H., Uhrenius B. // Metal Trans. 1973. V. 4. P. 1059—1067.
6. **Hawkins D.T.**, Hiltgren R. // Constitution of Binary Alloys. Metal Handbook. Ohio: Am. Soc. Met., Metals Park. 1973. V. 8. P. 265—269.
7. **Brewer L.**, Lamoreaux R.H. // Atomic Energy Rewiew. Special Issue N 7 Molybdenum: Physico-Chemical Properties of Its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1980. P. 244—249.
8. **Fernandez A.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 3. N 3. P. 359—367.
9. **Ueshima Y.**, Ichise E., Mori T. // Testu to Hagane. (J. Iro. St. Inst. Jap.). 1979. V. 65. N 11. P. 118—126.

К.Б. Поварова

Fe—N. ЖЕЛЕЗО—АЗОТ

Исследованию взаимодействия Fe с N посвящено значительное число работ [1, 2]. Одной из первых работ, посвященных этому вопросу, была работа [3]. Представленная на рис. 281 диаграмма состояния Fe—N построена по обзорам [1,2] и является метастабильной, Fe с N образует нитриды $Fe_4N(\gamma')$ $Fe_2N(\xi)$, фазу ε и метастабильный нитрид $Fe_{16}N_2$ (Fe_8N [1]) (азотистый мартенсит). Растворимость N в (αFe), находящемся в равновесии с $Fe_4N(\gamma')$ при температуре 590 °C, составляет 0,4 % (ат.). Эвтектоидная точка превращения (γFe) ⇌ (αFe) + $Fe_4N(\gamma')$ расположена при содержании

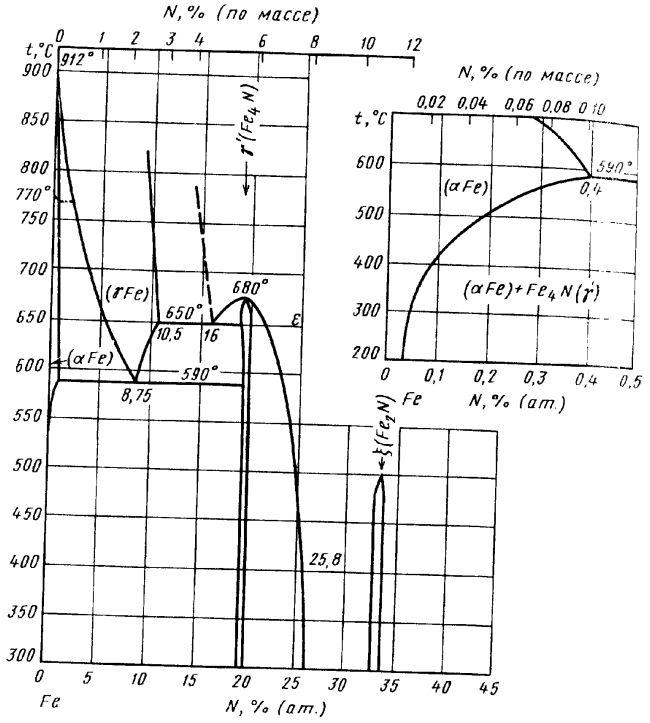


Рис. 281. Fe—N

8,75 % (ат.). Другое эвтектоидное превращение $\varepsilon \rightleftarrows (\gamma Fe) + Fe_4N(\gamma')$ реализуется при температуре 650 °С и содержании 16,0 % (ат.) N. Предельная растворимость N в (γFe) при этой температуре составляет 10,5 % (ат.), в фазе γ′ — 19,1 % (ат.).

Фаза γ′ кристаллизуется из твердого раствора ε при температуре 680±5 °С; ее протяженность при температуре 650 °С составляет 19,1—20 % (ат.). Соединение Fe_2N кристаллизуется из твердого раствора ε при температуре 500 °С и содержании 33,3 % (ат.). Параметр решетки (*a*) фазы (γFe) при увеличении содержания N

возрастает от 0,3637 нм при 0 % (ат.) N до 0,3546 нм при содержании 8,67 % (ат.) N. В узкой области гомогенности параметр решетки *a* фазы γ′ изменяется от 0,3791 до 0,3801 нм.

Фаза ε имеет ГПУ решетку с упорядоченным расположением атомов азота. С увеличением содержания N от 19,42 до 33,02 % (ат.) параметры решетки изменяются от a = 0,2660 нм; c = 0,4343 нм до a = 0,276 нм; c = 0,4420 нм; область гомогенности фазы ε при температуре 20 °С расположена при концентрациях 26,0—33,2 % (ат.) N.

Фаза $Fe_2N(\xi)$ обладает ромбической структурой с параметрами a = 0,2764 нм; b = 0,64829 нм; c = 0,4425 нм.

Литература

1. **Кубашевски О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. **Диаграммы** состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
3. **Чижевский Н.П.** // Изв. Томского технологического ин-та. 1913. Т. 31. № 3. С. 1—91.

С.П. Алисова

Fe—Na. ЖЕЛЕЗО—НАТРИЙ

Диаграмма состояния Fe—Na не построена, так как в обычных условиях их невозможно приготовить. Имеются сведения об определении растворимости Fe в жидком Na, которая чрезвычайно мала [1—3]. Согласно работе [3] растворимость Na в (αFe) может быть представлена в виде зависимости $\lg x = -1137/T^{-1} - 5{,}0$ в интервале температур (230—544 °С), где x — концентрация Na, % (ат.); T — температура, К. Растворимость Na в (αFe) при температуре 400 °С составляет $2{,}05 \cdot 10^{-7}$ % (ат.), при 500 °С — $3{,}4 \cdot 10^{-7}$ % (ат.).

Литература

1. **Корнилов И.И.** Железные сплавы. М.: Изд-во АН СССР, 1951. Т. 2. 220 с.
2. **Диаграммы** состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия. 1986. 440 с.
3. **Кубашевски О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.

П.Б. Будберг

Fe—Nb. ЖЕЛЕЗО—НИОБИЙ

Данные по системе Fe—Nb приведены в работах [Х, Э, Ш]. Результаты поздних исследований диаграммы состояния Fe—Nb обобщены в работах [1—3].

На рис. 282 приведена диаграмма состояния Fe—Nb согласно работе [3], основанная на данных работ [4,5].

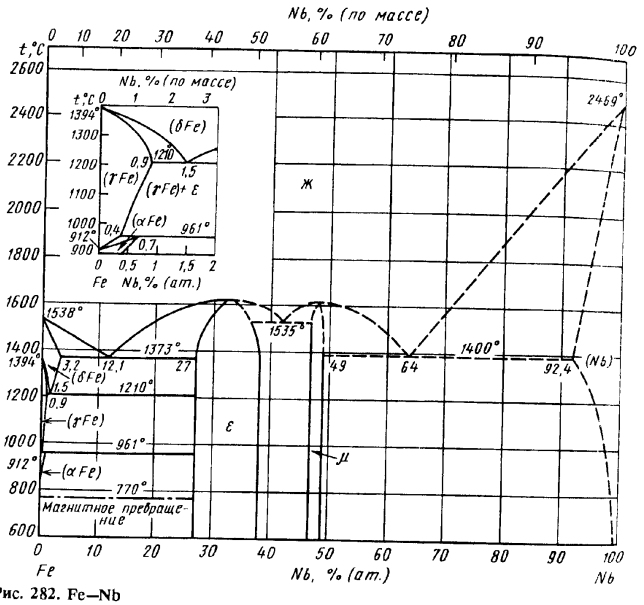


Рис. 282. Fe—Nb

Соединение $Fe_2Nb(\varepsilon)$, фаза Лавеса, плавится конгруэнтно при 1627 °C [3] (1625 °C [Ш] или при температуре 1630 до 1665 °C [1]). Область гомогенности ε расположена при концентрациях 27—38 % (ат.) Nb [3], 26—28 % (ат.) Nb [1], 28—36 % (ат.) Nb [2].

Предположительно соединение, близкое к эквиатомному составу $Fe_{21}Nb_{19}$ или Fe_7Nb_6 (фаза μ), образуется конгруэнтно и имеет узкую область гомогенности, расположенную при 47—49 % (ат.) Nb [4], 50—52 % (ат.) Nb [5]. Структура фазы μ изотипна структуре W_6Fe_7 (гексагональная (ромбоэдрическая) решетка, $a = 0{,}4929$ нм, $c = 2{,}68$ нм, $c/a = 5{,}44$ [4,5]).

Диаграмма Fe—Nb характеризуется наличием трех эвтектических реакций:

Ж ⇄ (δFe) + $Fe_2Nb(\varepsilon)$ при 1373 °C [3]; 1370 °C [Ш];
Ж ⇄ $Fe_2Nb(\varepsilon)$ + ~FeNb(μ) при 1535 °C [3]; 1550 °C [1];
Ж ⇄ (Nb) + ~FeNb(μ) при 1400 °C [3]; 1665 °C [1].

Значительная неопределенность сохраняется в части диаграммы, богатой Nb. Линия ликвидуса Nb на рис. 284 нанесена приблизительно, но в соответствии с экспериментально установленными точками ликвидуса [6]. Растворимость Fe в Nb при температуре 1300 °C составляет 5±1 % (ат.), 7 % (ат.) [4]. По данным работы [4], эвтектическая точка между фазой μ и (Nb) отнесена к 64 % (ат.) Nb, что согласуется с данными работы [6].

При температуре 1210 °C [3], (1190 °C [2]) протекает эвтектоидная реакция (δFe) ⇄ (γFe) + ε, эвтектоид содержит 1,5 % (ат.) Nb. Максимальная растворимость Nb в (γFe) равна 0,9—1 % (ат.). При температуре 961 °C [3] протекает перитектоидная реакция (γFe) + + ε ⇄ (αFe) (при 960 °C [2]). Растворимость Nb в (αFe), по данным работы [3], составляет 0,095; 0,115; 0,185 и 0,33 % (ат.) при 600, 700, 800 и 900 °C соответственно. При температуре перитектоидной реакции 961 °C растворимость Nb в (αFe) равна 0,7 % (ат.) [3].

Характеристики кристаллических структур промежуточных фаз приведены в табл. 200.

Таблица 200. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Nb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$Fe_2Nb(\varepsilon)$	$MgZn_2$	$hP12$, $P6_3/mmc$	0,4874 0,4811—0,4832	0,7992 0,7857—0,7871	[2] [Э]
			0,48295	0,7877	[Ш]
			0,484	0,794	[Ш]
FeNb(μ)	Fe_7W_6	$hR13$, $R\bar{3}m$	0,4929	0,268	[4,5]

Существование фаз δ, η [Э, Ш, 6] не подтвердилось в более поздних работах. Показано, что фаза η существует только в присутствии O или N.

Литература

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
3. Paul E., Swartzendruber L.I. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 3. P. 248—254.
4. Raman A. // Proc. Indian Acad. Sci. 1967. V. 65. P. 256—264.
5. Lu F.X., Jack K.H. // J. Less-Common Met. 1985. V. 114. P. 123—127.
6. Goldschmidt H.I. // J. Iron Steel Inst. (London). 1960. N 194. P. 169—180.

Е.Н. Шефтель

Fe—Nd. ЖЕЛЕЗО—НЕОДИМ

Диаграмма состояния Fe—Nd построена методами ДТА, рентгеновского и микроструктурного анализов [1]. Диаграмма состояния [1] в общем подтверждена в более поздней работе [2], в которой более подробно исследована ее часть со стороны Nd. В отличие от более ранней работы [3], в работах [1,2] в системе достоверно установлено существование только одного соединения $Fe_{17}Nd_2$, которое образуется по перитектической реакции при температуре 1210 °C [1,2]. По данным работы [2], температура образования соединения $Fe_{17}Nd_2$ (Fe_7Nd) составляет 1185 °C. Найденное в работе [3] соединение Fe_2Nd, по мнению авторов работы [1], представляет собой тройное соединение, стабилизированное O_2 в результате термических нагревов в плохом вакууме.

В более поздней работе [4] тщательно проведенными методами дифференциального термического и микроструктурного анализов

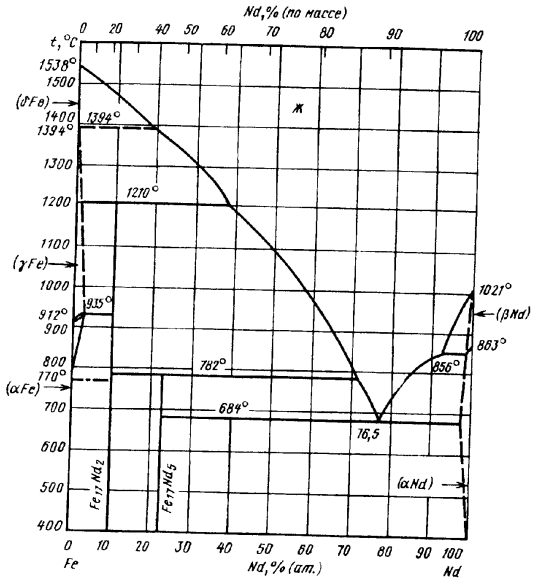


Рис. 283. Fe—Nd

было, однако, установлено образование еще одного соединения $Fe_{17}Nd_5$ по перитектической реакции при температуре между 770 и 795 °C. В остальном данные работы [4] согласуются с данными работ [1,2].

Представленная на рис. 283 диаграмма состояния Fe—Nd построена согласно работе [1] с дополнением по данным работы [4] в части образования соединения $Fe_{17}Nd_5$ и по данным работы [2] в области, богатой Nd, с небольшой корректировкой на температуры плавления и полиморфного превращения Nd.

Температура эвтектической реакции Ж ⇌ $Fe_{17}Nd_5$ + (αNd) составляет 684 °C [1], 684,5 °C [2]. По данным работы [3], эвтектическое взаимодействие со стороны Nd протекает при температуре 640 °C и содержании 75 % (ат.) Nd. Концентрация Nd в эвтектике 76,5 % (ат.) на диаграмме указана по данным работы [2].

Растворимость Nd в (γFe), определенная методом рентгеноспектрального анализа диффузионных пар, уменьшается от 0,31 % (ат.) при 1100 °C до 0,245 % (ат.) при 950 °C, а в (αFe) она составляет 0,31 % (ат.) при 880 °C и 0,29 % (ат.) при 860 °C [5]. Согласно работе [6] растворимость Nd в (αFe) составляет ~0,02 % (ат.).

Кристаллическая структура $Fe_{17}Nd_2$ — ромбоэдрическая типа Th_2Zn_{17} ($hR19$, пр. гр. $R\bar{3}m$) с a = 0,859 нм, c = 1,245 нм [7].

В работе [8] в области концентраций около 25 % (ат.) Nd подтверждено образование соединения $Fe_{17}Nd_5$ с гексагональной кристаллической решеткой $hP228$, пр. гр. $P6_3/mcm$ с параметрами a = = 2,0214(8) нм, c = 1,2329(8) нм.

Литература

1. Schneider G., Henig E.-T., Petzow G., Stadelmaler H.H. // Z. Metallkunde. 1987. Bd. 78. N 10. S. 694—696.
2. Faudot F., Harmelin M., Bigot J. // Scr. Metall. 1989. V. 23. N 5. P. 795—798.
3. Терехова В.Ф., Маслова Э.В., Савицкий Е.М. // Изв. АН СССР. Металлы. 1965. № 3. С. 128—130.
4. Landgraf F.J.G., Schneider G.S., Villas-Boas V., Missel F.P. // J. Less-Common Met. 1990. V. 163. N 1. P. 209—218.
5. Li Xingkang, Wang Zhigum, Lin Guoquan, Zhang Weijing, Pan Shuning // Proc. 6th Nat. Symp. Phase Diagr., Shenyang, Nov. 20—24. 1990. Shenyang. 1990. P. 125—126.
6. Kuchař L., Repiská L., Komorová L. et. al. // Sb. Vědeých Praci Vysoké Skoly Báňske. Ostrava. 1980. V. 26. P. 119—136.
7. Крипякевич П.И., Терехова В.Ф., Заречнюк О.С., Буров И.В. /// Кристаллография. 1963. Т. 8. № 2. С. 268.
8. Moreau J.M., Paccard L., Nozieres J.P. et. al. // J. Less-Common Met. 1990. V. 163. N 2. P. 245—251.

В.П. Полякова, Л.Л. Рохлин

Fe—Ni. ЖЕЛЕЗО—НИКЕЛЬ

Сплавы системы Fe—Ni исследованы во многих работах, строение их в высокотемпературной части изучено хорошо, однако добиться полной ясности в строении низкотемпературной части диаграммы состояния не удалось из-за возникающих экспериментальных трудностей. Анализ и обобщение экспериментальных результатов проведено в работах [1—5]. При высоких температурах система Fe—Ni (рис. 284) характеризуется существованием непрерывного ряда

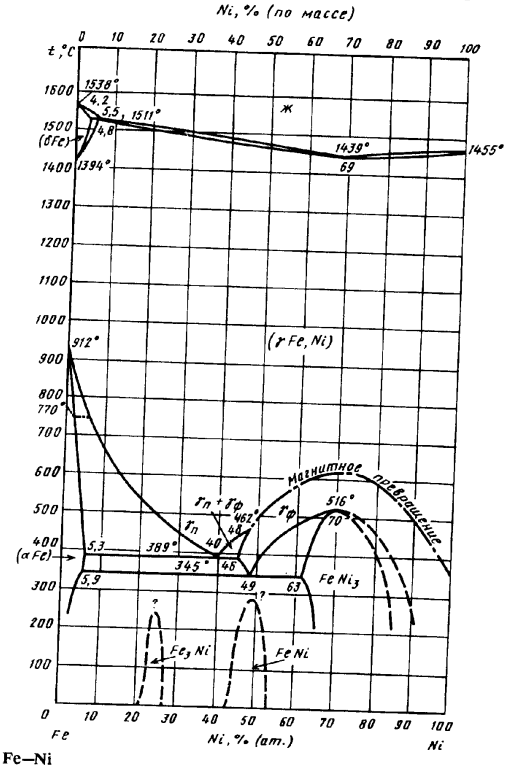


Рис. 284. Fe—Ni

твердых растворов между (γFe) и (Ni). Отмечается, что интервал между температурами ликвидуса и солидуса составляет всего лишь 5—10 °С. Линии ликвидуса и солидуса плавно понижаются от перитектической горизонтали при температуре 1513 °С [2] или 1511 °С [3,4] до минимального значения при температуре 1425 °С в интервале концентраций 60—70 % (ат.) Ni [2] или 1436 °С при концентрации 68 % (ат.) Ni [1], 1439 °С при концентрации 69 % (ат.) Ni [3,4], затем повышаются до температуры плавления Ni.

Максимальная растворимость Ni в (δFe) при температуре перитектики составляет ~4,1 % (ат.) [2] или 4,2 % (ат.) [3,4]. На основе анализа положения перитектики (δ) + Ж ⇄ (γ) установлено содержание Ni в фазах: Ж — 5,5 % (ат.) [3,4] или 5,8 % (ат.) [2]; (γ) — 4,8 % (ат.) [3,4] и 4,5 % (ат.) [2].

При понижении температуры имеет место образование промежуточных упорядоченных фаз, обладающих областью гомогенности: $FeNi_3$ со структурой типа $AuCu_3$ (символ Пирсона $cP4$, пр. гр. $Pm\bar{3}m$), FeNi — типа AuCu (символ Пирсона $tP2$, пр. гр. $P4/mmm$), Fe_3Ni, структура которой до сих пор не установлена [2].

В низкотемпературной области на линии точек Кюри возникает трикритическая точка (462 °С, 48 % (ат.) Ni), ниже которой происходит расслоение на парамагнитную ($\gamma_п$) и ферромагнитную ($\gamma_ф$) фазы (обе с неупорядоченным расположением атомов). При температуре 389 °С из-за этого возникает монотектоидная горизонталь [3,4].

При температуре 516 °С ферромагнитный твердый раствор ($\gamma_ф$) упорядочивается, образуя фазу $FeNi_3$ (максимум температуры упорядочения смещен от идеального состава). При температуре 345 °С происходит эвтектоидный распад ($\gamma_ф$) ⇄ (αFe) + $FeNi_3$ [3,4].

В обзоре [6] в общем приведен такой же вид диаграммы состояния с той лишь разницей, что отсутствует трикритическая точка (462 °С, 48 % (ат.) Ni) и соответствующая ей монотектоидная горизонталь при температуре 389 °С.

Литература

1. **Диаграммы** состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
2. **Кубашевски О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
3. **Chuang Y.Y., Chang Y.A., Schmin R., Lin J.C.** // Metal. Trans. A. 1986. V. 17. N 8. P. 1361—1372.
4. **Chuang Y.Y., Hsien K.C., Chang Y.A.** // Metal. Trans. A. 1986. V. 17. N 8. P. 1373—1380.
5. **Hertzman S., Sundman B.** // Scand. J. Met. 1985. V. 14. N 1. P. 94—102.
6. **Swartzendruber L.J., Itkin V.P., Alcock C.B.** // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 3. P. 288—312.

В.Н. Кузнецов, В.П. Полякова

Fe—O. ЖЕЛЕЗО—КИСЛОРОД

Сплавам системы Fe—O посвящены многие исследования [X, Э, Ш], их результаты обобщены в работах [1,2]. На рис. 285 приведена диаграмма состояния Fe—O согласно работе [2].

В системе Fe—O установлено существование трех соединений: вюстита (близко к FeO), магнетита (Fe_3O_4) и гематита (Fe_2O_3).

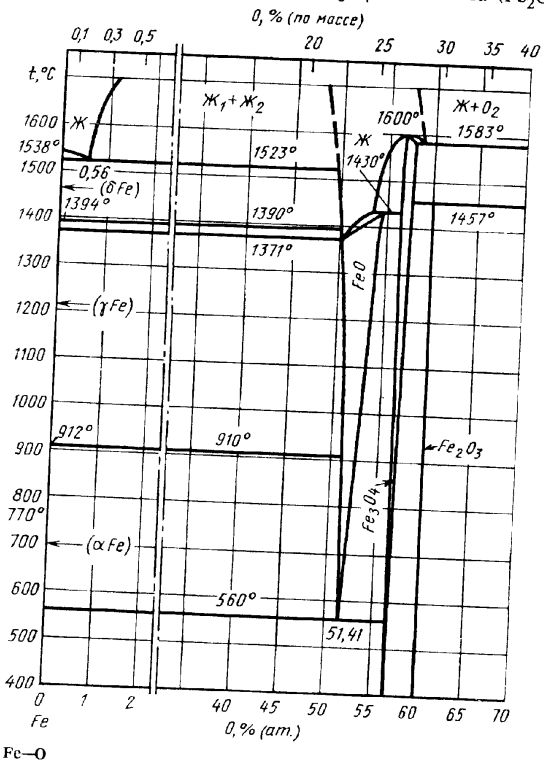


Рис. 285. Fe—O

Вюстит — соединение переменного состава, близкого к FeO, устойчиво при избытке кислорода. Вюстит образуется при температуре 1430—1435 °C по перитектической реакции Ж + Fe_3O_4 ⇄ FeO. Область гомогенности этой фазы определена и подробно описана в работах [X, Э, Ш]. По данным электрохимических измерений [Ш], области гомогенности вюстита при различных температурах приведены ниже.

Температура, °C	1000	900	800
Содержание O, % (ат.)	51,13—52,89	51,18—52,69	51,25—52,52

Температура, °C	700	650	600	570
Содержание O, % (ат.)	51,34—52,44	51,36—52,30	51,43—51,84	51,60

Вюстит по эвтектоидной реакции распадается FeO ⇄ (αFe) + Fe_3O_4 при температуре 560 °C; эвтектоидная точка расположена при содержании 51,41 % (ат.) O.

Магнетит Fe_3O_4 (57,15 % (ат.) O) плавится с открытым максимумом при 1600 °C. В сплавах, более богатых O, при температуре 1583 °C протекает реакция Ж ⇄ Fe_3O_4 + O_2. В равновесии с O_2 магнетит находится при температуре до 1457 °C.

Гематит Fe_2O_3 образуется по реакции Fe_3O_4 + O_2 ⇄ Fe_2O_3 при температуре 1457 °C. Он существует в стабильной форме αFe_2O_3 и метастабильных формах [Э, Р, 2].

В богатых Fe сплавах при высоких температурах наблюдается область несмешиваемости; температура монотектики составляет 1523 °C; в монотектике содержится 0,56 % (ат.) O. При температуре 1371 °C кристаллизуется эвтектика Ж ⇄ (γFe) + FeO.

При повышении температуры растворимость O в жидком Fe увеличивается [1]:

Температура, °C	1600	1700	1800	1850	1900
Растворимость O, % (ат.)	0,86	1,31	1,89	2,52	3,20

При монотектической температуре, по данным различных исследователей, растворимость O в (δFe) составляет 0,02—0,21 % (ат.) [Ш, 3]. В (γFe) при температуре 1345 °C растворяется 0,01 % (ат.) O, а при 950 °C — < 0,02 % (ат.) O. В (αFe) растворимость O не превышает 0,1 % (ат.) [X]. Данные по растворимости O в Fe требуют уточнения. В работе [4] рассчитано равновесное давление O над вюститом. Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 201.

Таблица 201. **Кристаллическая структура соединений системы Fe—O**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*c*	
FeO	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,43088	—	При 51,5 % (ат.) O
			0,42800		При 52,8 % (ат.) O
Fe_3O_4	Al_2MgO_4	*cF*56, $Fd\bar{3}m$	0,83940	—	[P]
αFe_2O_3	αAl_2O_3	*hR*10, $R\bar{3}c$	0,54271		α = 55,263° [P]
			0,50345	1,3749	[P]

Литература

1. **Кубашевски О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия. 1985. 184 с.
2. **Диаграммы** состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия. 1986. 440 с.
3. **Kusano Alihito, Ito Koin, Sano Kokichi.** // Trans. Iron Steel Inst. Jpn. 1976. V. 10. N 2. P. 78—82.
4. **Spencer P.Y., Kubaschewski O.** // Calphad. 1978. V. 2. N 2. P. 147—167.

С.П. Алисова

Fe—Os. ЖЕЛЕЗО—ОСМИЙ

Немногочисленные литературные данные о взаимодействии Fe и Os приведены в работах [X, Э, Ш, 1—3].

Гипотетическая диаграмма Fe—Os (рис. 286) построена по данным работ [2,4]. Os повышает температуру плавления Fe и температуру его полиморфного перехода δ → γ. Перитектическая реакция Ж + + (γFe) ⇄ (δFe) протекает при 1543 °C [2] или 1552±15 °C [3]. Температура перитектической реакции Ж + (Os) ⇄ (γFe) установлена равной 1720 °C [3]. Такая же температура определена в работе [2]. Максимальная растворимость Os в (δFe) ~ 2,7 % (ат.) [1,2]. По данным работы [5], растворимость Os в Fe при температуре 1543 °C не превышает 1,68 % (ат.). Протяженность области (δFe) + (γFe) составляет ~ 2,7 — 3,0 % (ат.) Os.

По аналогии с системой Fe—Ru в данной системе следует ожидать большой растворимости Fe в Os [2]. Область (γFe) твердого раствора расширяется за счет (αFe). Температура эвтектоидного распада (γFe) ⇄ (αFe) + (Os) принимается равной ~620 °C [3].

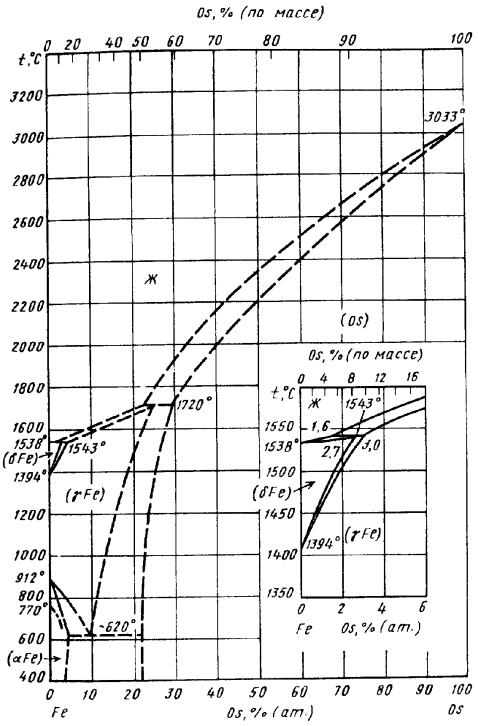


Рис. 286. Fe—Os

Литература

1. **Диаграммы** состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
2. **Кубашевски О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
3. **Swartzendruber L.J., Sundman B.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. N 4. P. 396—399.
4. **Moffatt W.G.** The Handbook of Binary Phase Diagrams. New York: Business Growth Services. General Elektric Co. Schenectady, 1976. 1977. V. 1,2. 658 p.
5. **Kuchař L., Repiská L., Komorová L.** // Sb. Vědeckých Poraci Vysoké Skoly Báňske. Ostrava. 1980. V. 26. P. 119—136.

А.Л. Татаркина, Т.П. Лобода

Fe—P. ЖЕЛЕЗО—ФОСФОР

Особенности взаимодействия Fe с P рассмотрены в справочниках [X, Э, Ш] и обобщены в работах [2,1]. Представленная на рис. 287 диаграмма построена по данным работы [1]. В сплавах системы Fe—P установлено образование пяти соединений: Fe_3P, Fe_2P и более богатые P соединения FeP, FeP_2 и FeP_4. Фосфор выклинивает фазу (γFe) и стабилизирует твердый раствор на основе Fe. Соединение Fe_3P образуется по перитектической реакции при 1166 °С. Соединение

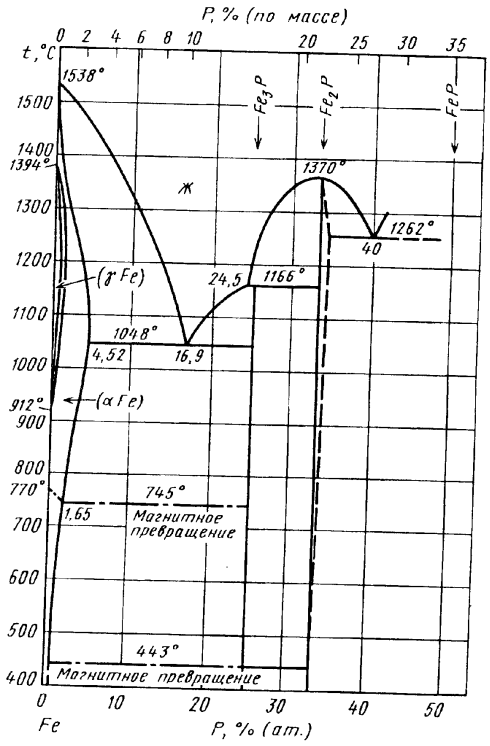


Рис. 287. Fe—P

Fe_2P плавится с открытым максимумом при 1370 °С. При температуре ~1050 °С плавится равновесная эвтектика (αFe) + Fe_3P, а при температуре 930 °С метастабильная (αFe) + Fe_2P эвтектика (при быстром охлаждении). Максимальная растворимость P в (αFe) составляет 4,52 % (ат.), а в (γFe) соответствует 0,55 % (ат.) P при температуре 1150 °С, область (γFe) + (αFe) при этих условиях находится в пределах 0,55—1,23 % (ат.) P. Представленная в работе [2] диаграмма состояния Fe—P в основном построена по данным работы [1].

Кристаллическая структура фосфидов железа приведена в табл. 202.

Таблица 202. Кристаллическая структура соединений системы Fe—P

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Fe_3P	Ni_3P	*tI*32, $I\bar{4}$	0,9100—0,9108	—	0,4455—0,4460	[2]
Fe_2P	Fe_2P	*hP*9, $P\bar{6}2m$	0,5864—0,5867	—	0,3456—0,3460	[2]
FeP	MnP	*oP*8, $Pna2_1$	0,5187—0,5196	0,57909—0,5794	0,3095—0,3099	[P, 2]
FeP_2	FeS_2 (марказит)	*oP*6, *Pnnm*	0,4971—0,4985	0,5654—0,5668	0,2719—0,2731	[2]
FeP_4*	—	*mP*30, $P2_1/c$	0,4918	1,3670	0,7002	[2]

* β = 101,48°.

Литература

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. Okamoto H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 4. P. 404—412.

С.П. Алисова

Fe—Pb. ЖЕЛЕЗО—СВИНЕЦ

Диаграмма состояния Fe—Pb характеризуется незначительной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях [1,2]. Достоверные сведения об образовании соединений в системе отсутствуют.

В работе [Ш] указано на протекание монотектической реакции при температуре 1530 °С и концентрации 0,013 % (ат.) Pb.

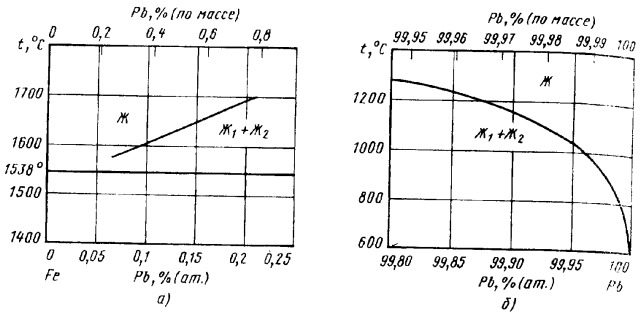


Рис. 288. Fe—Pb

По данным работы [1], температура монотектики практически совпадает с температурой плавления Fe, содержание Pb в монотектике составляет около 0,05 % (ат.). Растворимость Pb в жидком Fe при температуре 1550—1600 °C равна ~0,07 % (ат.) [Э] (~0,05 % (ат.) [Ш]). В работе [2] приводятся данные, согласно которым растворимость Pb в жидком Fe заметно выше и составляет 0,081—0,244 % (ат.) в интервале температур 1550—1700 °C, увеличиваясь с повышением температуры. Растворимость Pb в твердом Fe при монотектической температуре равна $2{,}7 \cdot 10^{-4}$ % (ат.), а растворимость Fe в жидком Pb при температуре 600 °C — $8{,}5 \cdot 10^{-4}$ % (ат.) [Ш]. В интервале температур 1302—1465 °C растворимость Fe в жидком Pb составляет 0,08—0,21 % (ат.). На рис. 288 приведены части диаграммы состояния Fe—Pb со стороны Fe (рис. 290, *а*) и Pb (рис. 290, *б*) по данным работы [1].

Литература

1. **Кубашевски О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. Burton B. // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 2. P. 200—202.

С.П. Алисова

Fe—Pd. ЖЕЛЕЗО—ПАЛЛАДИЙ

Диаграмма состояния Fe—Pd была построена впервые в работе [1]. Позднее диаграмма состояния системы неоднократно уточнялась экспериментально и методами термодинамического расчета [Э, Ш, 2—8].

Установлено, что Pd и Fe неограниченно растворимы в жидком состоянии. При понижении температуры сплавы кристаллизуются с

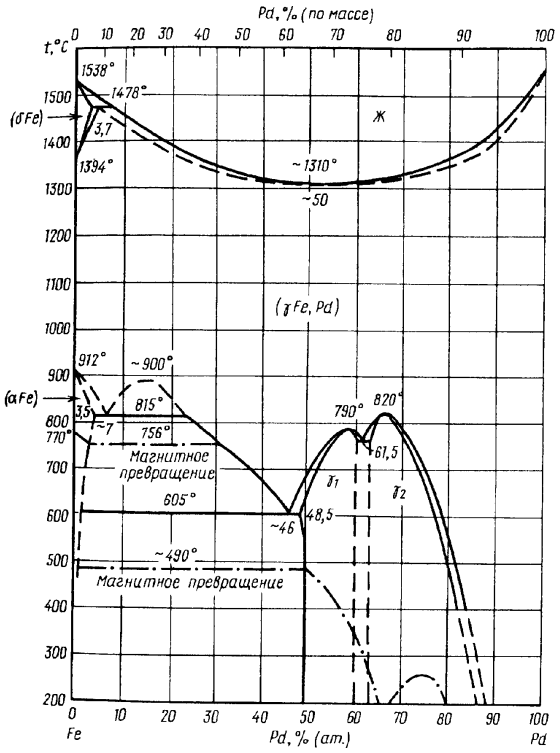


Рис. 289. Fe—Pd

образованием непрерывного ряда твердых растворов аустенитного класса (рис. 289). Линии ликвидуса и солидуса пересекаются в точке минимума при температуре 1304 °C и концентрации 48 % (ат.) Pd [X, 1] или 1310 °C и 50 % (ат.) Pd [8].

Добавки Pd к Fe повышают температуру перехода (δFe) ⇄ (γFe) до 1478 °C [Э] и температуру перитектики Ж + (δFe) ⇄ (γFe, Pd).

Растворимость Pd в (δFe) при температуре перитектики составляет 3,3 % (ат.) [Э] или 3,7 % (ат.) [8] и 0,045 % (ат.) при темпера-

туре 1480 °С [6]. В твердом состоянии (γFe, Pd) претерпевает превращения, связанные с полиморфизмом Fe и образованием соединений $FePd(\gamma_1)$ и $FePd_3(\gamma_2)$.

Исследования, проведенные методами высокотемпературных рентгеновского, магнитного и дилатометрического анализов, позволили уточнить положение фазовых областей в системе при температуре ниже 950 °С [4,5]. Имеет место образование монотектоида при температуре 815±20 °С. Растворимость Pd в (αFe) при температуре монотектоида равна ~3,5 % (ат.). Критическая температура монотектоидного купола составляет ~900 °С, монотектическая горизонталь простирается до 23 % (ат.) Pd [4].

Эвтектоид между (αFe) и упорядоченной фазой FePd наблюдается при температуре 620 °С и содержании 43 % (ат.) Pd [4], что хорошо согласуется с более ранними работами [3]. По данным работы [5], температура эвтектоида равна 605±8 °С и содержание в нем Pd составляет 46 % (ат.) (рис. 289).

В отличие от данных работы [3] в работах [4,5] показано, что максимальная температура образования $FePd_3$ (820±20 °С) выше максимальной температуры образования FePd (790±20 °С). Обе упорядоченные фазы образуют между собой эвтектоид при температуре 760±30 °С и содержании 61,5 % (ат.) Pd [4,5]. Двухфазная область между соединениями FePd и $FePd_3$ заключена в интервале концентраций 60,2—62,6 % Pd [4].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 203.

Таблица 203. **Кристаллическая структура соединений системы Fe — Pd**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
FePd	AuCu	*tP*2, *P*4/*mmm*	0,3860 0,3855	0,3730 0,372	[2] [4]
$FePd_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,3848—0,3851 0,3853	—	[2] [4]

Литература

1. Grigoriew A.T. // Z. Anorg. All. Chem. 1932. Bd. 209. S. 295—299.
2. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Тылкина М.А. Сплавы палладия. М.: Наука. 1967. 214 с.
3. Куприна В.В., Григорьев А.Т. // Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. № 3. С. 655—661.
4. Raub E., Beeskow H., Loebich O. // Z. Metallkunde. 1963. B. 54. N 10. S. 549—552.

5. Kussmann A., Jessen K. // Z. Metallkunde. 1963. B. 54. N 9. S. 504—511.
6. Kuchař L., Repiská L., Komorová L. // Sb. Vedekých Praci Vysoké Skoly Banske. Ostrava. 1980. V. 26. P. 119—136.
7. Mafsui Masaaki, Yamada Hajime, Adachi Kendo // J. Phys. Japan. 1980. V. 48. N 6. P. 2161—2162.
8. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.

В.П. Полякова

Fe—Pm. ЖЕЛЕЗО—ПРОМЕТИЙ

Гипотетическая диаграмма состояния системы Fe—Pm построена на основании положения о близости электронного строения и химических свойств Pm с Nd и Pr и, следовательно, аналогичного этим системам характера взаимодействия Pm с Fe [1]. Она представлена на рис. 290 по данным работы [1] и скорректирована по температурам плавления и температурам полиморфных превращений чистых металлов. В системе предполагается образование двух интерметаллических соединений $Fe_{17}Pm_2$ и Fe_2Pm и кристаллизация эвтектики в области сплавов, богатых Pm. Соединения характеризуются отсутствием областей гомогенности. Определена температура эвтектического превращения — 680 °С и эвтектический состав — 73 % (ат.) Pm.

Взаимная растворимость Fe и Pm очень мала.

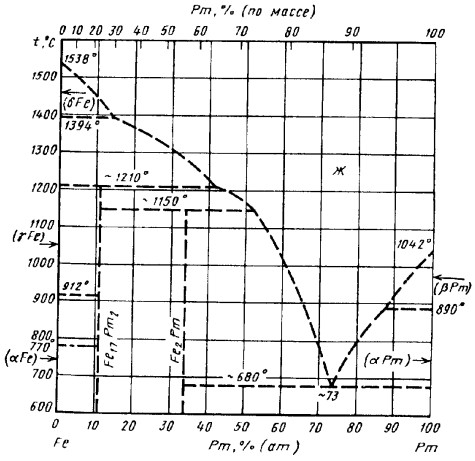


Рис. 290. Fe—Pm

Литература

1. **Кубашевски О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.

Н.П. Абрукина

Fe—Pr. ЖЕЛЕЗО—ПРАЗЕОДИМ

Система Fe—Pr (рис. 291) приведена на основе аналитического обзора [1] и работы [2].

В системе Fe—Pr по перитектической реакции при температуре 1108 °С образуется соединение $Fe_{17}Pr_2$. Обнаруженное в работе [3] соединение Fe_7Pr с гексагональной решеткой, по мнению авторов работы [4], соответствует соединению $Fe_{17}Pr_2$. Указанное в работах

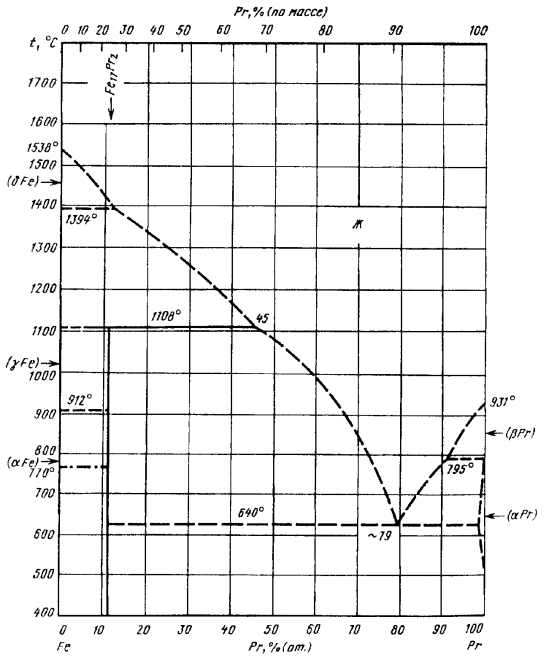


Рис. 291. Fe—Pr

[1,5] соединение Fe_2Pr, как установили авторы работы [2], не является стабильным. В работе [2] сплавы получали из металлов высокой частоты в атмосфере Ar. Сплавы отжигали в откачанных до высокого вакуума и запаянных кварцевых трубках при температурах 600, 500 и 400 °С в течение длительного времени. Исследование проводили методами дифференциального термического и рентгеновского анализов и электронной дифракции. Помимо стабильного соединения $Fe_{17}Pr_2$ было установлено два метастабильных соединения Fe_2Pr со структурой типа $MgZn_2$ (символ Пирсона $hP12$, пр. гр. $P6_3/mmc$, параметры решетки a = 0,526 нм, c = 0,862 нм) и Fe_2Pr со структурой типа $MgCu_2$ (символ Пирсона $cF24$, пр. гр. $Fd\bar{3}m$, параметр решетки a = 0,676 нм). При переходе к стабильному состоянию структурная перестройка проходит по схеме Fe_2Pr (тип $MgZn_2$) → → Fe_2Pr (тип $MgCu_2$) → $Fe_{17}Pr_2$.

При температуре 640±3 °С и содержании Pr кристаллизуется эвтектика Ж ⇄ (αPr) + $Fe_{17}Pr_2$ [2]. Соединение Pr в эвтектике составляет 79 % (ат.) [1].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 204.

Таблица 204. Кристаллическая структура соединений системы Fe — Pr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$Fe_{17}Pr_2$	Th_2Zn_{17}	$hR19$, $R\bar{3}m$	0,8582 0,858	1,2462 1,247	[4] [6]

Литература

1. **Кубашевски О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. **Бурханов Г.С., Илюшин А.С., Кольчугина Н.Б.** и др. / Металлы. 1994. № 5. С. 163—169.
3. **Ray A.E., Sternat K., Feldman D.** // Rare Earth Research New-York: Cordon and Breach. Sciene Publishers Inc., 1964. P. 443—457.
4. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.
5. **Диаграммы** состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
6. **Крипякевич П.И., Франкевич Д.П.** // Кристаллография. 1965. Т. 10. № 4. С. 560.

В.П. Полякова

Fe—Pt. ЖЕЛЕЗО—ПЛАТИНА

Диаграмму состояния Fe—Pt исследовали неоднократно различными методами физико-химического анализа [X, Э, Ш, 1—3].

На рис. 292 представлен обобщенный вариант диаграммы состояния согласно работе [1]. Сплавы Fe—Pt характеризуются очень узким

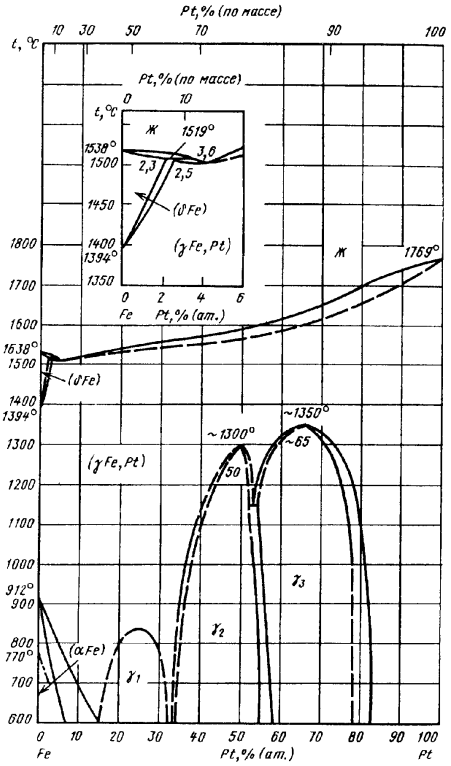


Рис. 292. Fe—Pt

интервалом кристаллизации. Pt повышает температуру перехода (γFe) ⇄ (δFe) до 1519 °C (температуры перитектической реакции Ж + (δFe) ⇄ (γFe, Pt)) и снижает температуру перехода (αFe) ⇄ (γFe). Перитектическая реакция Ж + (δFe) ⇄ (γFe, Pt) при температуре 1519 °C происходит при концентрациях Pt, % (ат.), в фазах: Ж — 3,6, (δFe) — 2,3 и (γFe, Pt) — 2,5. При увеличении концентрации Pt более 3,6 % (ат.) линия ликвидуса опускается до очень размытого

минимума, температура которого почти совпадает с температурой перитектической реакции.

Диаграмма состояния Fe—Pt относится к типу диаграмм с открытой γ-фазовой областью. При понижении температуры в области твердого раствора (γFe, Pt) образуются три упорядоченных фазы: $Fe_3Pt(\gamma_1)$, $FePt(\gamma_2)$, $FePt_3(\gamma_3)$. Граница фазы Fe_3Pt установлена по данным магнитных, дилатометрических и рентгеновских исследований. Область гомогенности Fe_3Pt 19—33 % (ат.) Pt. Указывается на существование стабильной области в интервале температур 600—740 °C [1]. Предполагается, что между (αFe) и Fe_3Pt происходит эвтектоидная реакция при температуре ~550 °C и содержании 15 % (ат.) Pt [1]. Превращение фазы FePt из упорядоченного в разупорядоченное состояние исследовали в ряде работ. В обобщенном виде результаты этих исследований приведены на рис. 292 по данным работ [X, 1]. Гипотетическую максимальную температуру упорядочения ~1300 °C определили по аналогии системы Fe—Pt с системой Fe—Pd [1].

Методом высокотемпературного рентгеновского анализа исследовали сплавы системы в области существования фазы $FePt_3$. Максимум (γFe, Pt) ⇄ (Fe_3Pt) превращения наблюдается при температуре 1350 °C [4]. В работе [5] подтверждено, что диаграмма состояния Fe—Pt в области существования промежуточных фаз FePt и $FePt_3$ имеет эвтектоидный характер. Однако эвтектоидная температура требует уточнения.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 205.

Таблица 205. Кристаллическая структура соединений системы Fe — Pt [2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
$Fe_3Pt(\gamma_1)$	Cu_3Au	$cP4$, $Pm\bar{3}m$	—	—
$FePt(\gamma_2)$	CuAu	$tP2$, $P4/mmm$	0,2719	0,3722
$FePt_3(\gamma_3)$	Cu_3Au	$cP4$, $Pm\bar{3}m$	—	—

Литература

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справочник / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
3. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина Н.Б., Рошан Н.Р. // Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия, 1975. 424 с.
4. Crangle J., Shaw J.A. // Phil. Mag. 1962. V. 7. P. 207—212.
5. Власова Е.Н., Сапожникова Т.П. // Физика металлов и металловедение. 1970. Т. 30. № 5. С. 980—985.

А.Л. Татаркина, Е.М. Соколовская

Fe—Pu. ЖЕЛЕЗО—ПЛУТОНИЙ

Диаграмма состояния Fe—Pu, по данным работ [Э, 1—4], построена методами дифференциального термического, рентгеновского, микроструктурного и дилатометрического анализов во всем интервале концентраций.

Диаграмма состояния Fe—Pu (рис. 293) приведена по данным работ [Э, 1]. В системе образуются два интерметаллических соединения Fe_2Pu и $FePu_6$. Соединение Fe_2Pu плавится конгруэнтно при

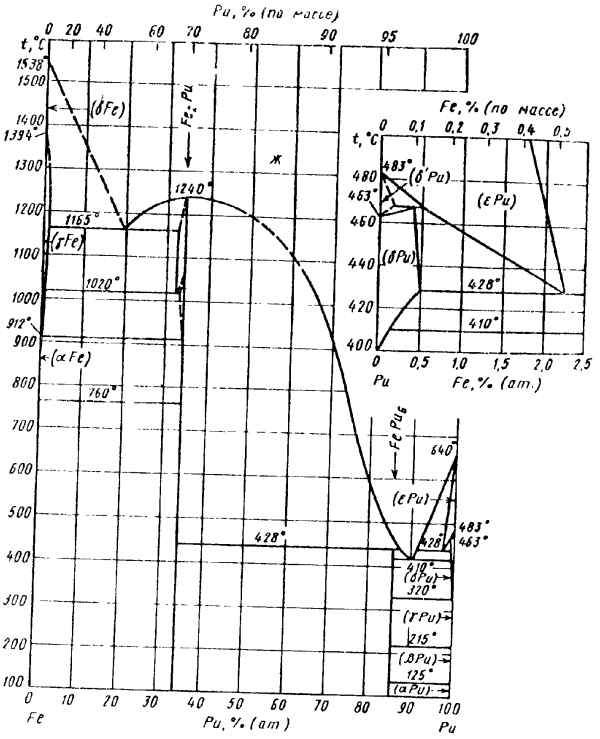


Рис. 293. Fe—Pu

1240 °C и существует в трех модификациях с температурами полиморфных превращений около 1050 и 900 °C. Связанные с полиморфными превращениями Fe_2Pu нонвариантные превращения в твердом состоянии при температурах 1020 и 760 °C фиксируются при дилатометрическом анализе [Ш]. Температура последнего, однако, ближе к точке Кюри железа. Соединение $FePu_6$ образуется по перитектической реакции Ж + Fe_2Pu ⇄ $FePu_6$ при температуре 428 °C. Соединения не обладают заметными областями гомогенности. В сплавах этой системы кристаллизуется две эвтектики: Ж ⇄ (γFe) + Fe_2Pu при температуре 1165 °C и содержании 18 % (ат.) Pu; Ж ⇄ (δPu) + $FePu_6$ при температуре 410 °C и содержании ~90 % (ат.) Pu.

Растворимость Pu в (αFe) при температурах 847—877 °C составляет <0,02 % (ат.), в (γFe) при 977—1007 °C ~0,05 % (ат.), а при 1297 °C ~1 % (ат.) [1].

Фазовые равновесия в сплавах на основе Pu отличаются большой сложностью в связи с пятью полиморфными превращениями Pu. Часть диаграммы со стороны Pu (вставка на рис. 295) скорректирована в соответствии с температурой плавления и температурами полиморфного превращения Pu, принятыми по данным работы [B1].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 206.

Таблица 206. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Pu

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
αFe_2Pu	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,715—0,719	—	[Э, Ш, 1]
γFe_2Pu	—	—	—	—	[1]
βFe_2Pu	$MgNi_2$	*hP*24, $P6_3/mmc$	0,564	1,837	[1]
$FePu_6$	MnU_6	*tI*28, $I4/mcm$	1,0403	0,5347	[4]
			1,041	0,5349	[Э]
			1,0404	0,5355	[Э]

Литература

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
3. Mardon P.C., Heines H.R., Pearce J.H., Waldron M.B. // J. Inst. Met. 1957/58. V. 86. N 4. P. 166—171.
4. Бочвар А.А., Конобеевский С.Т., Кутайцев В.И. и др. // Труды II Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Доклады советских ученых. Т. 3. Ядерное горючее и реакторные материалы. М.: Атомиздат, 1959. С. 376—395.

П.Б. Будберг

Fe—Re. ЖЕЛЕЗО—РЕНИЙ

Диаграмма состояния Fe—Re (рис. 294) построена в работе [1] на основании обобщения данных работ [2,3]. В работе [2] исследовали сплавы с содержанием Re до 40 % (ат.) методом термического и микроструктурного анализов при высоких температурах. В работе [3] исследования проводили методами микроструктурного, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов, измерения электросопротивления сплавов Fe—Re во всем интервале концентраций в литом, закаленном (800, 1000, 1500 °С) и гомогенизированном состояниях.

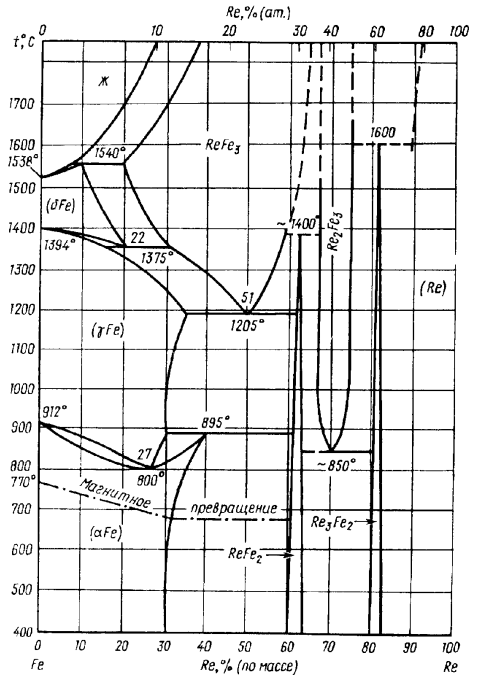


Рис. 294. Fe—Re

В системе установлено образование ограниченных твердых растворов на основе исходных компонентов и четырех промежуточных фаз: $ReFe_3$, $ReFe_2$, Re_2Fe_3, Re_3Fe_2, из которых $ReFe_2$ и Re_3Fe_2 образуются в твердом состоянии по перитектоидным реакциям при температурах ~1400 и 1600 °С соответственно и имеют сравнительно узкие области гомогенности.

Так как высокотемпературный термический анализ в анализируемых работах [2,3] не применялся, характер образования соединений $ReFe_3$ и Re_2Fe_3 и особенности их взаимодействия между собой и твердым раствором (Re) при температурах выше 1800 °С не определены. Вероятно, обе фазы образуются непосредственно из расплава, что характерно для большинства изученных систем Re с переходными металлами. Установлено, что соединения $ReFe_3$ и Re_2Fe_3 существуют в ограниченном интервале температур. Соединение $ReFe_3$ распадается по эвтектоидной реакции при 1205 °С [2,3] и содержании 51,5 % (по массе) Re [1] или 52,8 % (по массе) [3]. Соединение Re_2Fe_3 распадается при 850 °С и ~72 % (по массе) Re [3]. Область гомогенности Re_2Fe_3 составляет ~65—75 % Re (по массе). Соединение $ReFe_3$ обладает очень широкой областью гомогенности ~20—65 % (по массе) (~5—40 % (ат.) Re), границы которой со стороны Re требуют уточнения.

Сложный характер диаграммы состояния, прилегающей к Fe, определяется полиморфизмом последнего. Отмечается образование значительных гомогенных областей на основе δFe, γFe и αFe [2]. Re повышает температуру плавления Fe. Твердый раствор (δFe) образуется по перитектической реакции Ж + $ReFe_3$ ⇄ (δFe) при температуре 1540 °С [2]. Эвтектоидная реакция (δFe) ⇄ $ReFe_3$ + (γFe) протекает при температуре 1375 °С и содержании ~8 % (ат.) [22 % (по массе)] Re [2]. Твердый раствор (αFe) образуется по перитектоидной реакции (γFe) + $ReFe_2$ ⇄ (αFe) при температуре 895 °С [2,3]. На кривых температур фазового перехода (γFe) ⇄ (αFe) наблюдается минимум при 800 °С и ~10 % (ат.) (27 % (по массе)) Re [2]. Температура магнитного превращения падает до 680 °С для сплава с 12 % (ат.) [30 % (по массе)] Re [2].

Таблица 207. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Re

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Re_2Fe_3	βU (фаза σ)	*tP*30, $P4_2/mnm$	0,902 0,904	0,469 0,472	[4] [2]
Re_3Fe_2	βMn	*cP*20, $P4_132$	0,643	—	[5]

Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в табл. 207.

В работе [6] сообщается о существовании в системе соединения Re_2Fe со структурой αMn (символ Пирсона *cI*58, пр. гр. $I\bar{4}3m$) с параметром a = 0,8978 [6], которое образуется при температурах 950—1200 °С и стабильно до 750 °С.

Литература

1. Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Левин А.М. Сплавы рения в электронике. М.: Энергия. 1980. 216 с.
2. Eggers H., Mitt K.W. // Eisenforschung. 1938. Bd. 20. S. 147.
3. Иютина И.А. Исследование диаграмм состояния и некоторых физико-химических свойств сплавов рения с элементами подгруппы железа: Автореф. дис. канд. хим. наук. М. 1974. 26 с.
4. Копецкий Ч.В., Шехтман В.Ш., Агеев Н.В., Савицкий Е.М. // ДАН СССР. 1959. Т. 125. № 1. С. 87—88.
5. Крипякевич П.И., Кузьма Ю.Б., Протасов В.С. // Рений. М.: Наука. 1964. С. 180.
6. Агеев Н.В., Шехтман В.Ш. // ДАН СССР, 1962. Т. 143. № 5. С. 1091—1093.

М.А. Тылкина

Fe—Rh. ЖЕЛЕЗО—РОДИЙ

В справочной литературе [X, Э, Ш, 1, 2] приведены экспериментальные данные и гипотетические варианты диаграммы состояния системы Fe—Rh. На рис. 295 представлена диаграмма состояния Fe—Rh, построенная на основе обобщения данных работы [3], в которой использованы литературный материал по фазовым равновесиям и расчеты с использованием данных по термодинамическим свойствам компонентов, которые подвергали оптимизации. Поведение жидкой фазы описывали моделью регулярных растворов с одним параметром взаимодействия.

Система характеризуется непрерывным рядом твердых растворов в области между γFe и Rh при высоких температурах и широкой областью твердого раствора на основе αFe, который существует в двух модификациях упорядоченной (α′) и неупорядоченной (αFe). Упорядоченная фаза α′ имеет структуру типа CsCl (*cP*2, пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Она стабильна до температуры ~1300 °С в средней области концентраций и при ~400 °С в области концентраций от ~15 до ~52 % (ат.) Rh [2,3]. Параметр решетки фазы находится в пределах 0,2929—0,2993 нм [3].

Вблизи эквиатомного состава фаза α′ претерпевает превращение α′ ⇄ α″, связанное с переходом сплавов из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние, которое сопровождается изменением параметра решетки.

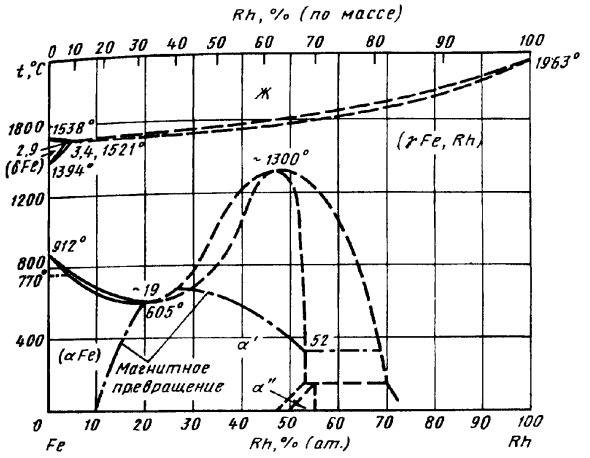


Рис. 295. Fe—Rh

При температуре 1515 °С [2] или при 1521±4 °С [3] в системе происходит перитектическая реакция (δFe) + Ж ⇄ (γFe, Rh). Добавление Rh к Fe понижает температуру (αFe) ⇄ (γFe, Rh) превращения до минимума, который достигается при температуре 625 °С и содержании 20 % (ат.) Rh [1,2] или при 605 °С и ~19 % (ат.) Rh [3]. Растворимость Rh в (δFe) требует уточнения. По данным работы [2], максимальная растворимость Rh в (δFe) составляет ~2,9 % (ат.), в области (δFe) + (γFe, Rh) — ~2,9—3,4 % (ат.). В работе [4] расчетным путем определена растворимость Rh в (δFe) при температуре 1515 °С, равная ~0,67 % (ат.).

Литература

1. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
2. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
3. Swartzendruber L.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 5. P. 456—462.
4. Kychař L., Repiská L., Komorová L. // Sb. Vědeckých Praci Vysoké Skoly Báňske. Ostrava. 1980. V. 26. P. 119—136.

А.Л. Татаркина, Т.П. Лобода

Fe—Rn. ЖЕЛЕЗО—РАДОН

Диаграмма состояния Fe—Rn не построена.

Электролитическое Fe при температурах 1200—1300 °С не адсорбирует Rn. На основании этого сделано предположение, что Fe и Rn не образуют ни твердых растворов, ни соединений [Ш, 1].

Литература

1. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1962. Т. 2. 984 с.

Т.В. Добаткина

Fe—Ru. ЖЕЛЕЗО—РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния Fe—Ru (рис. 296) построена в соответствии с результатами дифференциального термического, микроскопического, рентгеноструктурного и дилатометрического анализов [1,2]. Система характеризуется большой растворимостью Fe в Ru в твердом состоянии. Твердые растворы на основе Fe (δFe) и (γFe) образуются по перитектическим реакциям при температурах 1539 и 1590 °С соответственно. Добавки Ru расширяют область твердого раствора (γFe) за счет (αFe) [1]. При температуре ~500 °С и содержании 9,3 % (ат.) Ru [Э] или 9,5 % (ат.) Ru [1] (γFe) распадается на (αFe) + + (Ru).

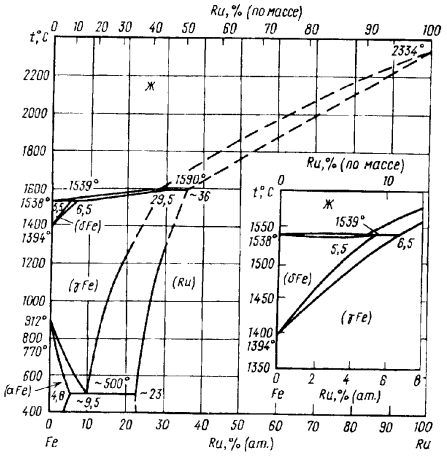


Рис. 296. Fe—Ru

Литература

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочник. / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.

В.П. Полякова

Fe—S. ЖЕЛЕЗО—СЕРА

Сведения о диаграмме состояния Fe—S приведены в работах [X, Э, Ш, 1,2]. Обобщенный вариант диаграммы состояния Fe—S представлен на рис. 297 по данным работы [1].

В сплавах системы Fe—S образуется два соединения: FeS и FeS_2. Соединение FeS обладает довольно широкой областью гомогенности, кристаллизуется из расплава при 1188 °С с кристаллической решеткой типа NiAs. Для этого сульфида также характерны две низкотемпературные модификации с температурами перехода 315 и 138 °С [1].

При температуре 1365 °С в сплавах системы протекает кататектическая реакция (δFe) ⇄ (γFe) + Ж. Максимальная растворимость S в (γFe) составляет 0,09 % (ат.). При 988 °С кристаллизуется эвтектика (γFe) + FeS, эвтектическая точка расположена при 44,6 % (ат.) S. При температуре 927 °С протекает перитектоидное превращение (γFe) + FeS ⇄ (αFe). Максимальная растворимость S в (αFe) составляет 0,035 % (ат.). В работе [3] показано, что растворимость S в (αFe) в функции температуры подчиняется зависимости $\lg x = 3800/T + 1{,}44$, где x — концентрация S, % (по массе); T — температура, К.

Фаза FeS_2 образуется по перитектической реакции при 743 °С. Она существует в виде двух модификаций: кубического пирита (тип C2) и ромбического марказита (тип C18). Температура превращения марказита в пирит 444,5 °С.

В интервале концентраций FeS—S имеет место расслаивание в жидком состоянии с монотектической реакцией при 1082 °С.

В работе [4] была предпринята попытка на основании измерения упругости паров S под расплавом Fe рассчитать изменение активности, теплоты и энтропии смешения в зависимости от содержания S в расплаве; расчет провели для температуры 1400 °С.

Полученные термодинамические параметры послужили основой для расчета части диаграммы состояния системы Fe—S в интервале концентраций 0—50 % (ат.) S.

Кристаллическая структура сульфидов представлена в табл. 208.

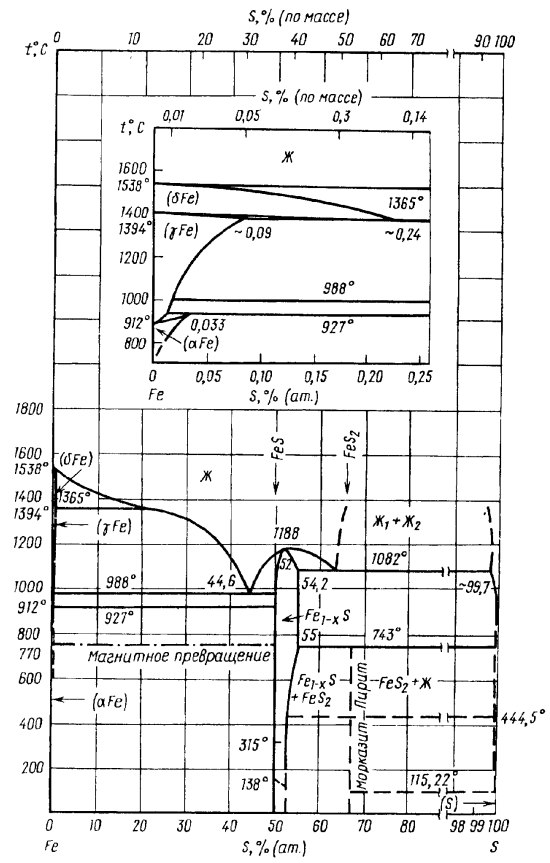


Рис. 297. Fe—S

Таблица 208. Кристаллическая структура соединений системы Fe—S [P]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
FeS	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,3449	—	0,5780
FeS_2 (пирит)	FeS_2	*cP*12, *Pa*3	0,54189	—	—
FeS_2 (марказит)	FeS_2	*oP*6, *Pnnm*	0,4445	0,5425	0,3388

Литература

1. **Кубашевски О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. **Диаграммы** состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. / **О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др.** М.: Металлургия, 1986. 440 с.
3. **Herrstein W.H., Beck F.H., Fontana M.C.** // Trans. AIME. 1968. V. 242. N 6. P. 1049—1056.
4. **Schüzmann E.** // Giessereiforschung. 1972. Bd. 24. N 1. S. 14—16.

С.П. Алисова

Fe—Sb. ЖЕЛЕЗО—СУРЬМА

Диаграмма состояния этой системы исследована достаточно подробно в работах [Х, Э, Ш, 1—3]. На рис. 298 она представлена по данным работы [2].

Фаза FeSb (β) образуется конгруэнтно при температуре 1019 °С и имеет широкую область гомогенности, простирающуюся при температуре 600 °С от 42,7 до 46,5 % (ат.) Sb [2]. В работе [1] границы области гомогенности определены при 620 °С от 41,0—41,25 до 48,25—48,5 % (ат.) Sb, и при температуре 20 °С от 42,25—42,5 до 48,0—48,25 % (ат.) Sb. При температуре 996 °С и содержании 34,6 % (ат.) Sb кристаллизуется эвтектика (αFe) + FeSb. При температуре 738 °С [2] (или 733 °С [1]) по перитектической реакции Ж + FeSb ⇄ $FeSb_2$ образуется соединение $FeSb_2$, имеющее небольшую область гомогенности ~1 % (ат.). При температуре 614 °С (625 °С [1]) и содержании ~99,2 (ат.) Sb кристаллизуется эвтектика $FeSb_2$ + (Sb).

Растворимость Sb в Fe при температурах 950, 900, 850, 800, 750, 700, 650, 600 °С составляет соответственно 4,89; 4,19; 3,92; 3,70; 3,37; 3,08; 2,77 и 2,58 % (ат.). Растворимость Fe в Sb в твердом состоянии предельно мала; линия ликвидуса со стороны Sb проходит через концентрации 85; 82; 78,7; 76,7 % (ат.) Sb при температурах 779, 819, 848 и 868 °С соответственно [2].

Кристаллическая структура соединений указана в табл. 209.

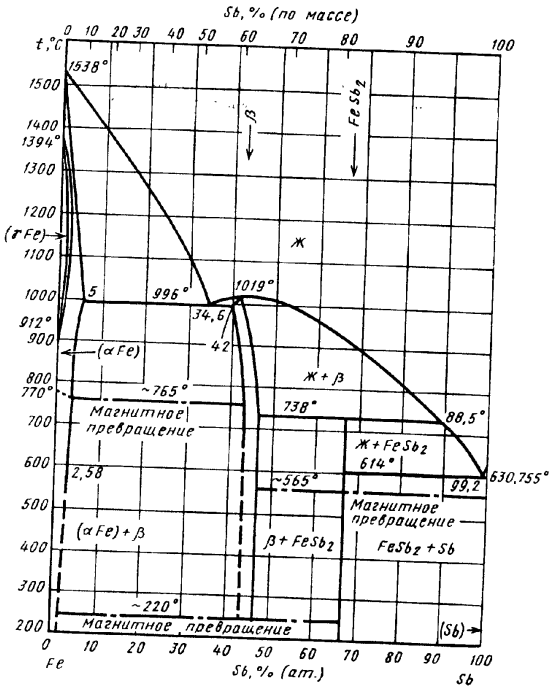


Рис. 298. Fe—Sb

Таблица 209. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Sb [X]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
FeSb (β)	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,413 0,411 0,407	— — —	0,517 0,515 0,514
$FeSb_2$	FeS_2 (марказит)	*oP*6, *Pnnm*	0,3195 0,3204	0,5831 0,583	0,653 0,655

Литература

1. Пантелеймонов Л.А., Бадтиев Э.Б. М. // Деп. в ВИНИТИ, 1973 г. 10.07.73 № 6458—73.
2. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
3. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.

С.П. Алисова

Fe—Sc. ЖЕЛЕЗО—СКАНДИЙ

Результаты исследований системы Fe—Sc проанализированы в работах [Э, Ш, 1—4]. Диаграмма состояния Fe—Sc приведена на рис. 299 согласно работе [1], которая основана на результатах работы [5], дополненных данными более поздних исследований.

Система характеризуется существованием двух соединений: $ScFe_2$ и Sc_3Fe. Соединение $ScFe_2$ — фаза Лавеса плавится конгруэнтно при температуре ~1600 °С, имеет узкую область гомогенности и существует в трех модификациях λ_1, λ_2 и λ_3 со структурами типа $MgZn_2$, $MgCu_2$ и $MgNi_2$ [1—4]. При этом отмечается, что модификация λ_2 существует в интервале температур 1295—1525 °С при дефиците атомов Fe [3]. Соединение Sc_3Fe образуется по перитектоидной реакции при температуре ~800 °С [1,5]. По данным работы [4], наиболее богатое Sc соединение отвечает формуле $Sc_{29}Fe_6$ и образуется по перитектоидной реакции при температуре 865 °С.

Между $ScFe_2$ и исходными компонентами наблюдаются два эвтектических взаимодействия: Ж ⇄ (γFe) + $ScFe_2$ при температуре 1200 °С и концентрации ~9 % (ат.) Sc [5]; Ж ⇄ $ScFe_2$ + (βSc) при температуре 910 °С и концентрации 80 % (ат.) Sc [5]. В работе [3] температура первой реакции определена 1280 °С, а второй — 975 °С.

Растворимость Sc в (αFe) и (γFe) не превышает 0,4 % (ат.) [1]. Растворимость Fe в αSc при температуре 700 °С составляет ~0,8 % (ат.) [5].

Кристаллическая структура соединений указана в табл. 210.

Таблица 210. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Sc

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$ScFe_2(\lambda_1)$	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,4977	0,8146	[3]
$ScFe_2(\lambda_2)$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7039	—	[3]
$ScFe_2(\lambda_3)$	$MgNi_2$	*hP*24, $P6_3/mmc$	0,4974	1,629	[3]
$Sc_{29}Fe_6$	$Sc_{29}Fe_6$	—, *Im*3	1,4361	—	[4]

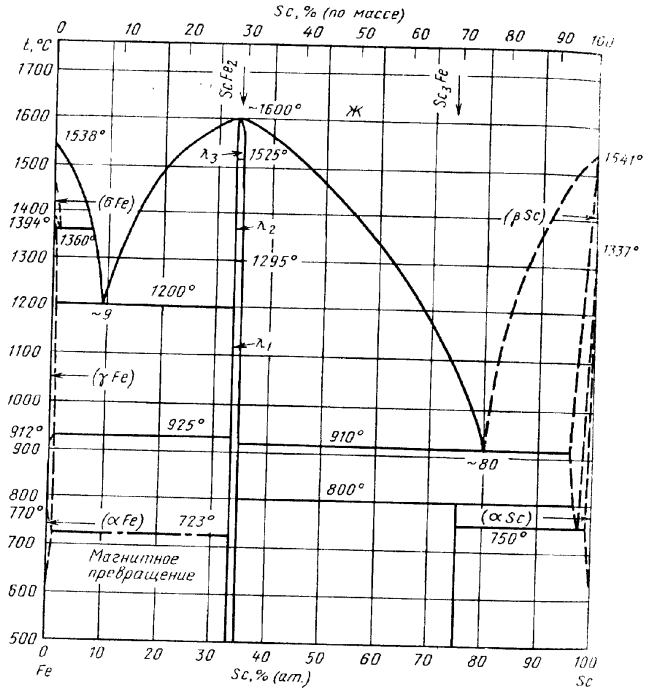


Рис. 299. Fe—Sc

Литература

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.

2. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.

3. Бодак О.И., Котур Б.Я., Гавриленко И.С. и др. // Доклады АН УССР. Сер. А. 1978. № 4. С. 366—371.

4. Котур Б.Я., Бодак О.И., Андрусяк Р.И. и др. // Доклады АН УССР. Сер. Б. 1986. № 11. С. 29—32.

5. Наумкин О.П., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 3. С. 161—165.

В.П. Полякова

Fe—Se. ЖЕЛЕЗО—СЕЛЕН

Диаграмма состояния Fe—Se исследовалась в большом числе работ. Результаты ранних исследований представлены в работах [Х, Э, Ш]. В работах [1,2] даются достаточно полные обобщения результатов исследований этой диаграммы. На рис. 300 приведена диаграмма состояния Fe—Se согласно позднему и наиболее полному обзору [2].

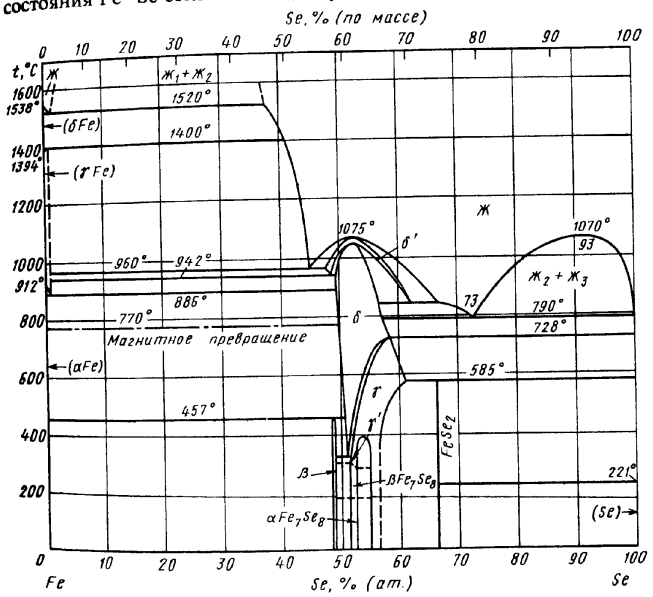


Рис. 300. Fe—Se

Диаграмма состояния характеризуется двумя областями расслаивания в жидком состоянии: со стороны Fe и со стороны Se и образованием нескольких промежуточных фаз в средней области концентраций. Имеющие место в системе нонвариантные превращения перечислены в табл. 211. Фаза δ' образуется непосредственно из расплава при температуре 1075 °C, соединение $FeSe_2$ — по перитектической реакции при температуре 585 °C. Остальные промежуточные фазы в системе образуются в результате превращений в твердом состоянии.

Фаза γ при понижении температуры распадается согласно принятой в работе [2] диаграмме на две изоструктурные с ней фазы. При этом за фазой, более богатой Se, оставлено обозначение γ, а за фазой, более бедной Se, — обозначение γ′. Предполагается образование области несмешиваемости (γ + γ′) с критической температурой расслаивания около 390 °С. В результате упорядочения фазы γ″ при содержании 52—53 % (ат.) Se и температуре ~300 °С образуется βFe_7Se_2, которая при 180 °С переходит в αFe_7Se_2.

Таблица 211. Нонвариантные реакции в системе Fe—Se [2]

Реакция	Содержание Se в фазах, % (ат.) Se			Температура, °С
Ж ⇌ (δFe) + $Ж_2$	1	0	38	1520
Ж ⇌ $Ж_3$ + δ	73	99,98	57,5	790
$Ж_2$ ⇌ δ′	52	52	—	1075
Ж + (δFe) ⇌ (γFe)	41	0	?	1400
Ж ⇌ (γFe) + δ′	45	?	48,5	960
δ′ ⇌ (γFe) + δ	48,5	?	49,5	942
(αFe) + δ ⇌ β	0	51	49,2	457
δ′ ⇌ δ	52,8	52,8	—	1065
δ ⇌ β + γ′	52	49,2	>52	350
δ′ ⇌ Ж + δ	62	67	57	849
Ж + δ ⇌ γ	99,99	58	58,5	728
Ж + γ ⇌ $FeSe_2$	~100	61	66,7	585
Ж ⇌ $FeSe_2$ + (Se)	~100	66,7	~100	~221

В более раннем обзоре [1] принималось, что со стороны Fe монотектическая реакция имеет место при температуре 961 °С, а не при 1520 °С, как сообщается в работе [2]. Соответственно в работе [1] принималось, что со стороны Fe в системе имеет место эвтектическая реакция Ж ⇌ (δFe) + δ′ при 542 °С и концентрации 5,5 % (ат.) Se, в то время как в работах [2] эта реакция отсутствует и при температуре 942 °С имеет место реакция в твердом состоянии δ′ ⇌ (γFe) + + δ. В работе [1], в отличие от работы [2], предполагается, что фаза γ не претерпевает распада с образованием двух изоструктурных фаз, одна из которых фаза γ′. Фаза γ′, согласно работе [1], предположительно образуется при более высоких температурах, чем указано в работе [2]. В остальном оба варианта диаграммы состояния Fe—Se, по данным работ [1] и [2], согласуются между собой, имея лишь небольшие различия в температурах нонвариантных превращений и концентрациях особых точек.

В табл. 212 приведены характеристики кристаллических структур промежуточных фаз.

Таблица 212. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Se [2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
β	PbO	*tP*4, *P*4/*nmm*	0,377—0,3829	—	0,5521—0,5585
δ	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,3548—0,3701	—	0,5733—0,5911
γ*	—	*m*C14, *C*2/*m*	0,6140—0,6208	0,3493—0,3541	1,1118—1,1290
γ′**	—	*m*C7, *C*2/*m*	0,624—0,6269	0,3573—0,3619	0,5768—0,5864
βFe_7Se_8	—	*hP*45, *P*3₁21	0,721—0,72613	—	1,760—1,7675
αFe_7Se_8***	—	*aP*120, —	1,253	0,7236	2,354
$FeSe_2$	FeS_2 (марказит)	*oP*6, *Pnnm*	0,47890—0,4804	0,572—0,5784	0,35755—0,35834

* β = 91,0—92,0.
** β = 91—90,98°.
*** α = 89,8°, β = 89,4°, γ = 90,0°.

Литература

1. **Кубашевски О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. **Okamoto H.** // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 3. P. 383—389.

Л.Л. Рохлин

Fe—Si. ЖЕЛЕЗО—КРЕМНИЙ

Система Fe—Si изучена очень тщательно. Различным металловедческим и кристаллохимическим вопросам, связанным с ней, посвящены более 70 работ [X, Э, Ш, 1, 2]. Диаграмма состояния Fe—Si построена в полном интервале концентраций и приведена на рис. 301 согласно работам [1, 2].

В сплавах системы обнаружено существование твердых растворов кремния на основе (γFe) и (αFe), а также интерметаллических фаз Fe_2Si(β), Fe_5Si_3(η), FeSi(ε), $FeSi_2$(HT) и $FeSi_2$(BT). Предельная растворимость Si в (γFe) при 1150 °С равна 3,84 % (ат.) [1], при 1350 °С — 0,88 % (ат.) [3]. В богатой Fe области системы твердый

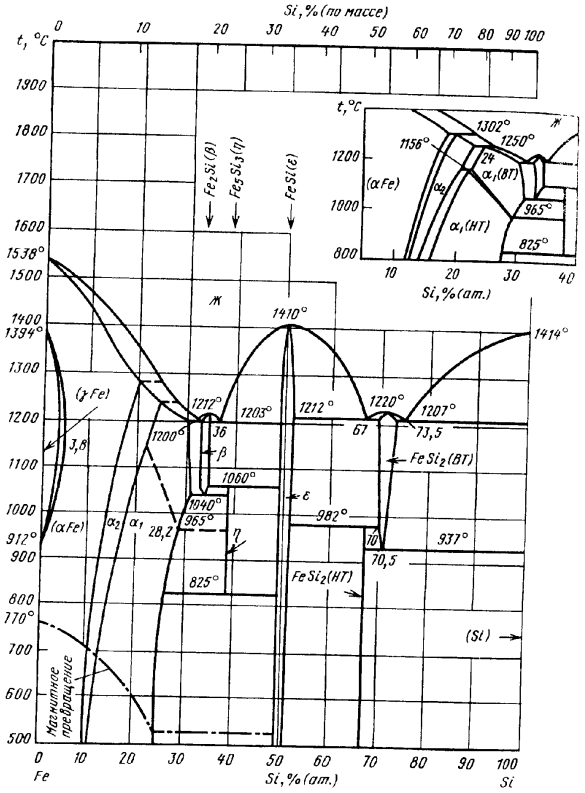


Рис. 301. Fe—Si

раствор на основе (αFe) существует в трех полиморфных модификациях: неупорядоченной (αFe) и упорядоченных (α_1 и α_2). Фаза α_1 претерпевает полиморфное превращение в интервале температур 965—1150 °C и концентраций 21—27 % (ат.) Si. В работе [4] указано

(см. вставку на рис. 301), что фаза α_2 образуется по перитектической реакции Ж + (αFe) ⇌ α_2 при температуре 1302 °C. Высокотемпературная модификация фазы α_1 образуется также по перитектической реакции Ж + α_2 ⇌ α_1 (BT) при 1250 °C, а низкотемпературная модификация — по перитектоидной реакции α_2 + α_1(BT) ⇌ α_1(HT) при 1156 °C.

Соединения Fe_2Si, FeSi и $FeSi_2$ образуются конгруэнтно при температурах 1212, 1410 и 1220 °C соответственно. Соединение Fe_2Si при температуре 1040 °C эвтектоидно распадается. С участием Fe_2Si кристаллизуются две эвтектики: α_1 + Fe_2Si (1200 °C) и Fe_2Si + FeSi (1203 °C). Содержание Si в эвтектиках 32 и 36 % (ат.) соответственно. Соединение Fe_5Si_3 образуется по перитектоидной реакции при температуре 1060 °C и эвтектоидно распадается при температуре 825 °C.

Соединение FeSi существует при содержании Si от 49 до 50,8 % (ат.). Соединение $FeSi_2$ (HT) образуется по перитектоидной реакции при температуре 982 °C и при постоянном содержании Si, равном 66,7 % (ат.). Высокотемпературная модификация $FeSi_2$ (BT) существует при дефиците атомов Fe, имеет область гомогенности, которая сужается при понижении температуры, и при температуре 937 °C эвтектоидно распадается на чистый Si и $FeSi_2$ (HT), участвует в двух эвтектических равновесиях при температурах 1212 и 1207 °C.

При быстром охлаждении сплавов от температуры 1100 °C и выше растворимость Fe в Si может достигать 4 % (ат.). При охлаждении от более низких температур эта растворимость не обнаруживается.

В табл. 213 собраны сведения о структурах силицидов железа.

Таблица 213. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Si

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$FeSi_2$(HT)	$FeSi_2$	oC48, Cmca	0,98792	0,77991	0,78388	[5]
$FeSi_2$(BT)	$FeSi_2$	tP3, P4/mmm	0,2683—0,2698	— —	0,5127—0,5147	[5]
FeSi	FeSi	cP8, $P2_1/3$	0,44891	—	—	[P]
Fe_5Si_3	Mn_5Si_3	hP16, $P6_3/mcm$	0,6755	—	0,4717	[4]
α_1	BiF_3	cF16, $Fm\bar{3}m$	0,5608	—	—	[V-C]
α_2	CsCl	cP2, $Pm\bar{3}m$	0,281	—	—	[V-C]

Литература

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справочник / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
3. Kuchař L., Repiská L., Komorová L. et al. // Sb. Vědekých Praci Vysoké Skoly Báňske. Ostravá. 1980. V. 26. P. 119—136.
4. Köster M. // Trans. Iron Steel Inst. Jap. 1974. V. 14. N 6. P. 387—394.
5. Гладышевский Е.М. Кристаллохимия силицидов и германидов. М.: Металлургия, 1971. 296 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Fe—Sm. ЖЕЛЕЗО—САМАРИЙ

Сведения об образовании в системе Fe—Sm интерметаллических соединений приведены в работах [Э, Ш, 1—3]. Полная диаграмма состояния построена в работе [2] в основном по данным работы [4] (рис. 302), исследование в которой проводили методами рентгеновского, микроскопического и дифференциального термического анализов.

В системе Fe—Sm образуются три интерметаллические соединения по перитектическим реакциям Ж + (γFe) ⇄ $Fe_{17}Sm_2$ (1280 °C), Ж + + $Fe_{17}Sm_2$ ⇄ Fe_3Sm (1010 °C) и Ж + Fe_3Sm ⇄ Fe_2Sm (900 °C). При 720 °C и содержании 72,5 % (ат.) Sm кристаллизуется эвтектика. При эвтектической температуре максимальная растворимость Fe в Sm составляет 0,54 % (ат.), а Sm в Fe при 1280 °C — практически отсутствует [5].

В работе [6] путем непосредственного сплавления компонентов был получен сплав, в структуре которого рентгеновским методом установлено присутствие соединения Fe_5Sm. Образование этого соединения не было подтверждено в работе [4].

Кристаллическая структура соединений описана в табл. 214.

Таблица 214. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Sm

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$Fe_{17}Sm_2$	$Zn_{17}Th_2$	*hR*19, $R\bar{3}m$	0,8570	1,2440	[1,2]
Fe_5Sm	Cu_5Ca	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,496	0,415	[6]
Fe_3Sm	Ni_3Pu	*hR*12, $R\bar{3}m$	0,5187	2,4910	[1,2]
Fe_2Sm	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7417	—	[1,2]

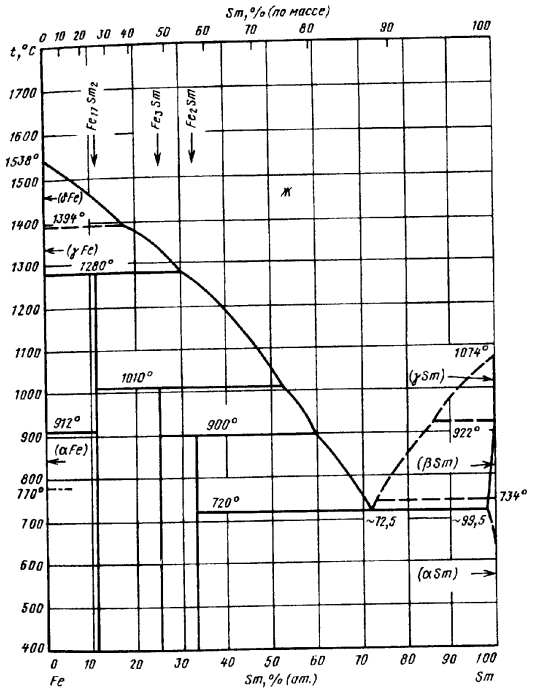


Рис. 302. Fe—Sm

Литература

1. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 255 с.
2. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
3. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
4. Buschow K.H.J. // J. Less-Common Met. 1971. V. 25. N 2. P. 131—134.
5. Kuchař L., Repiská L., Komorová L. et al. // Sb. Vědekých Praci Vysoké Skoly Báňske. Ostrava. 1980. V. 26. P. 119—136.
6. Nassau K., Cherry L.V., Wallace W.E. // J. Phys. Chem. Solid. 1960. V. 16. N 1/2. P. 123—130.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Fe—Sn. ЖЕЛЕЗО—ОЛОВО

Изучению диаграммы состояния Fe—Sn посвящено большое число работ, достаточно полный перечень которых можно найти в справочных руководствах [X, Э, Ш, 1].

Диаграмма состояния характеризуется широкой областью несмешиваемости в жидком состоянии и наличием нескольких промежуточных фаз. Диаграмма состояния Fe—Sn представлена на рис. 304 согласно работе [2] с учетом дополнительных сведений по температурам монотектического превращения и концентрациям участвующих в нем фаз, приведенных в работе [1]. Протекающая при температуре 1130 °С монотектическая реакция имеет вид Ж ⇌ (αFe) + $Ж_2$). Область расслоения в жидком состоянии располагается в интервале концентраций ~32—69 % (ат.) Sn. Критическая температура кривой

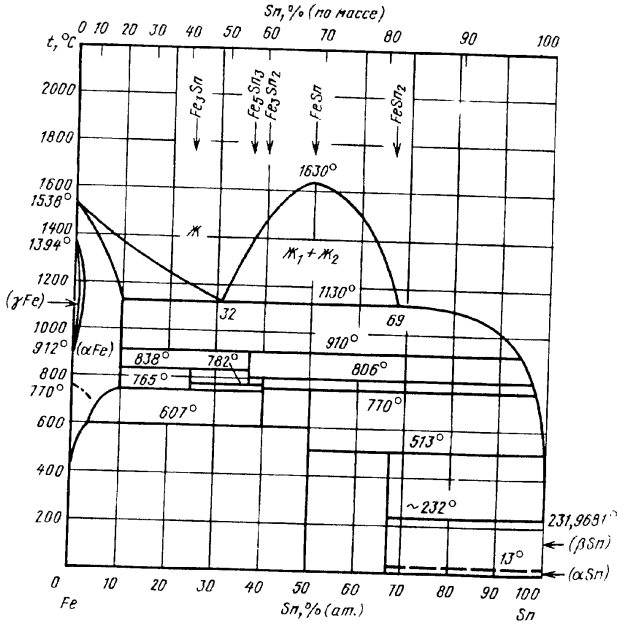


Рис. 303. Fe—Sn

расслоения 1630 °С. В сплавах системы существует пять интерметаллических соединений: Fe_3Sn, Fe_5Sn_3, Fe_3Sn_2, FeSn, $FeSn_2$. Первое из указанных соединений образуется по перитектоидной реакции при 838 °С, остальные по перитектическим реакциям при температурах 910, 806, 770 и 513 °С соответственно.

В работе [3] изучали положение петли (γFe) твердого раствора в сплавах системы Fe—Sn. Сплавы выплавляли в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом, в качестве шихтовых материалов использовали электролитическое железо чистотой 99,95 % и олова чистотой 99,99 %. Исследование проводили методами рентгеновского анализа. При температуре 1100 °С границы между (γFe) / [(γFe) + (αFe)] и [(γFe) + (αFe)] / (αFe) расположены при концентрациях 0,71 и 1,29 % (ат.) Sn, что хорошо согласуется с расчетом [4], согласно которому при 1100 °С эти концентрации соответственно равны 0,75 и 1,34 % (ат.) Sn. При температурах выше 1225 °С данные работы [4] по концентрациям Sn в (γFe) и (αFe) несколько ниже экспериментальных, полученных в исследовании [3].

Растворимость Sn в (αFe), принятая в последнем обзоре [1], является максимальной при температуре 900 °С — 9,2 % (ат.) и уменьшается при понижении температуры, составляя 3,2 % (ат.) Sn при 600 °С.

Растворимость Fe в жидком Sn при температурах 232, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 и 1100 °С (монотектика) равна 0,0022; 0,0098; 0,052; 0,17; 0,46; 1,3; 3,2; 5,8; 8,2 и 17,5 % (ат.) соответственно [1].

В работах [5,6] исследованы различные участки диаграммы состояния системы, результаты этих работ учтены в варианте приведенной диаграммы.

Кристаллическая структура промежуточных фаз указана в табл. 215.

Таблица 215. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Sn [P]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Fe_3Sn	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,5458	—	0,4361
Fe_3Sn_2*	—	—	1,353	0,534	0,920
FeSn	CoSn	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5298	—	0,4446
$FeSn_2$	Al_2Cu	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,6533	—	0,5323

*Моноклинная сингония, β = 103°.

Литература

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. Treheux D., Guiraldend P. // Scr. Metal. 1974. V. 8. N 4. P. 363—366.
3. Speight E.A. // Met. Sci. Journ. 1972. V. 6. N 3. P. 57—60.
4. Hillert M. // J. Iron Steel Inst. (London). 1967. V. 205. P. 539—541.
5. Shiraishi S.Y., Bell H.B. // Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C. 1968. V. 77. N 6. P. 104—105.
6. Алексанян О.Т., Кузьмин Р.Н., Матвеева Н.М. // Диаграммы состояния металлических систем. Сб. статей. М: Наука, 1974. С. 148—151.

С.П. Алисова

Fe—Sr. ЖЕЛЕЗО—СТРОНЦИЙ

Сведения о диаграмме состояния системы Fe—Sr отсутствуют. Приготовление сплавов сопряжено с трудностями, так как температура кипения Sr ниже температуры плавления Fe [X]. В работе [1] сообщается о способе приготовления сплавов из ртутной амальгамы этих металлов, при котором ртуть удаляют испарением, а полученную смесь сплавляют. Согласно сведениям, приводимым в работе [X], Sr не растворим в твердом железе.

Литература

1. Шапошников А.А., Суходский В.А. // Цветные металлы. 1932. N 1, С. 100.

С.П. Алисова

Fe—T. ЖЕЛЕЗО—ТРИТИЙ

Теоретический расчет растворимости T в γFe проведен в работе [1]. Несмотря на то, что рассчитанные значения растворимости несколько ниже экспериментальных, они вполне могут быть использованы на практике [2]. Согласно работе [2] растворимость T в γFe подчиняется зависимости $\lg x = -1400/T - 0{,}52$, где x — концентрация T, % (ат.); T — температура, K. Тритий менее растворим в γFe, чем дейтерий и водород.

Литература

1. Выходец В.Б., Демин В.Б., Гельд П.В. и др. // Изв. АН СССР Металлы. 1971. № 6. С. 71—77.
2. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.

Н.П. Абрукина

Fe—Ta. ЖЕЛЕЗО—ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Fe—Ta была неоднократно исследована методами физико-химического анализа с применением металлов высокой чистоты, кинематическими методами и рассчитана на ЭВМ с использованием литературных данных по термодинамическим

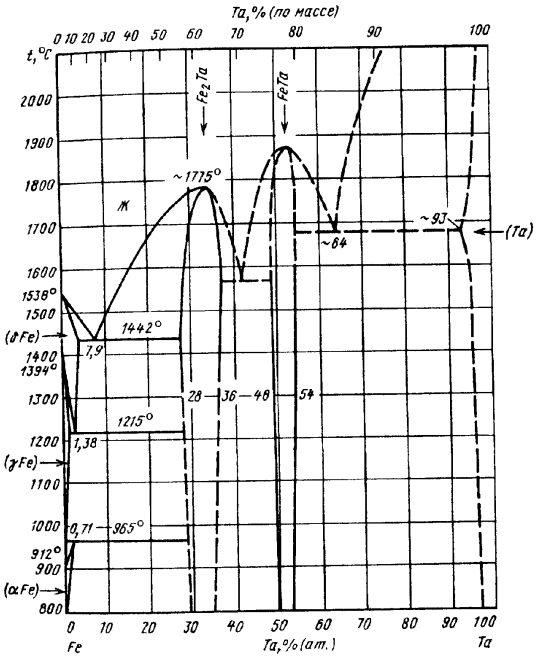


Рис. 304. Fe—Ta

свойствам сплавов [1—4]. Обобщенная диаграмма состояния приведена на рис. 304 согласно наиболее полному обзору [4].

В системе образуются две промежуточные фазы: Fe_2Ta — фаза Лавеса и FeTa — фаза μ [1, 2, 4]. Фаза Fe_2Ta плавится конгруэнтно при ~1775 °C и при температуре 1300 °C имеет область гомогенности от 28 до 36 % (ат.) Ta [4]. Фаза FeTa стабильна в интервале концентраций 49—54 % (ат.) Ta. В соответствии с большинством данных она плавится конгруэнтно в интервале температур 1800—1900 °C [2]. По данным работы [3], в системе Fe—Ta имеется, кроме названных, соединение $FeTa_4$ при содержании 80 % (ат.) Ta. Однако в других работах оно не найдено [1, 2, 4].

В области, богатой Fe, температура эвтектической реакции Ж ⇄ (δFe) + Fe_2Ta принята равной 1442 °С [4]. Эвтектическая точка расположена при концентрации 7,9 % (ат.) Ta [1, 2, 4]. Растворимость Ta в (δFe) при эвтектической температуре составляет 2,8 % (ат.) [2] (в работе [4] принято 2,5 % (ат.) Ta). При температуре 1215 °С и концентрации 1,38 % (ат.) Ta протекает эвтектоидная реакция (δFe) ⇄ (γFe) + Fe_2Ta [2]. Растворимость Ta в (γFe) при этой температуре составляет 0,86 % (ат.) [2, 5]. В работе [4] концентрация эвтектоидной точки принята равной 1,4 % (ат.) Ta, а растворимость Ta в (γFe) — 0,9 % (ат.).

При температуре 965 °С в системе имеет место перитектоидная реакция (γFe) + Fe_2Ta ⇄ (αFe) с концентрацией Ta в (αFe) — 0,71 % (ат.) и в (γFe) ⇄ 0,4 % (ат.) [2, 5]. В работе [4] для этой реакции приняты концентрации Ta в (αFe) — 0,7 % (ат.) и в (γFe) — 0,3 % (ат.).

Часть диаграммы со стороны Ta указана как гипотетическая на основании экспериментальной работы [6].

Растворимость Ta в (γFe) и (αFe) при отдельных температурах приведена ниже:

Температура, °С	1200	1150	1100	1050	1000	950	900	800	700
Растворимость Ta, % (ат.)	0,8	0,68	0,57	0,49	0,44	0,34	0,28	0,185	0,17
Источник	[5]	[5]	[5]	[5]	[5]	[5]	[7]	[7]	[7]

Максимальная растворимость Fe в (Ta) близка к 7 % (ат.) [4].

В табл. 216 приведены характеристики кристаллических структур соединений.

Таблица 216. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Ta

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
Fe_2Ta	$MgZn_2$	$hP12$, $P6_3/mmc$	0,481—0,483	0,787—0,784	[2]
FeTa	Fe_7W_6	$hR13$, $R\bar{3}m$	0,493	2,71	[4]

Литература

1. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с
2. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
3. Архангельская О.В., Куприна В.В., Полкопина О.Ф. // Диаграммы состояния в материаловедении: Сб. статей. Киев: Наукова Думка, 1984. С. 106—111.

4. Swartzendruber L.J., Paul E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 3. P. 254—259.
5. Fischer W.A., Lorenz K., Fabritius H., Schlegel D. // Arch. Eisenhüttenwes. 1970. Bd. 41. N 5. S. 489—498.
6. Raman A. // Trans. Indian Inst. Met. 1966. V. 19. P. 202—205.
7. Abrahamson E.P., Lopata S.L. // Trans. AJME. 1966. V. 236. N 1. P. 76—87.

А.Л. Татаркина, Т.П. Лобода

Fe—Tb. ЖЕЛЕЗО—ТЕРБИЙ

Сведения о диаграмме состояния Fe—Tb приведены в справочниках [Ш, 1, 2]. Диаграмма состояния в полном интервале концентраций построена в работе [3].

Представленная на рис. 305 диаграмма состояния Fe—Tb воспроизведена согласно работе [1], в которой она была построена в основном по данным работы [3]. В исследовании [3] сплавы синтезировали в инертной атмосфере в дуговой печи, отжигали в эвакуированных кварцевых ампулах при различных температурах. При высокотемпературном отжиге (свыше 1100 °С) ампулы заполняли аргоном. В качестве исходных материалов использовали Fe чистотой 99,99 % (по массе) и Tb чистотой 99,9 % (по массе).

Исследования проводили методами рентгеновского фазового и структурного, микроскопического, дифференциального термического и микрорентгеноспектрального анализов.

В системе Fe—Tb установлено четыре интерметаллические соединения, образующихся по перитектическим реакциям, указанным ниже:

Ж + (γFe) ⇄ $Fe_{17}Tb_2$ при 1312 °С,
Ж + $Fe_{17}Tb_2$ ⇄ $Fe_{23}Tb_6$ при 1276 °С,
Ж + $Fe_{23}Tb_6$ ⇄ Fe_3Tb при 1212 °С,
Ж + Fe_3Tb ⇄ Fe_2Tb при 1187 °С.

При температуре 847 °С и концентрации 72 % (ат.) Tb в системе протекает эвтектическая реакция Ж ⇄ Fe_2Tb + (αTb).

По аналогии с системой Fe—Er в работе [3] было сделано предположение, что соединение Fe_2Tb имеет область гомогенности при повышенных температурах, распространяющуюся в сторону Fe. Однако собственные измерения параметров решетки Fe_2Tb, выполненные в работе [3], не подтвердили наличие области гомогенности у этого соединения. Результаты термического анализа [3] показали, что добавка Tb приводит к некоторому повышению температуры превращения (αFe) → (γFe) и понижению температуры превращения (γFe) → (δFe). Добавка Fe практически не сказывается на температуре полиморфного превращения Tb [3].

Взаимная растворимость компонентов настолько мала, что находится за пределами точности эксперимента [3].

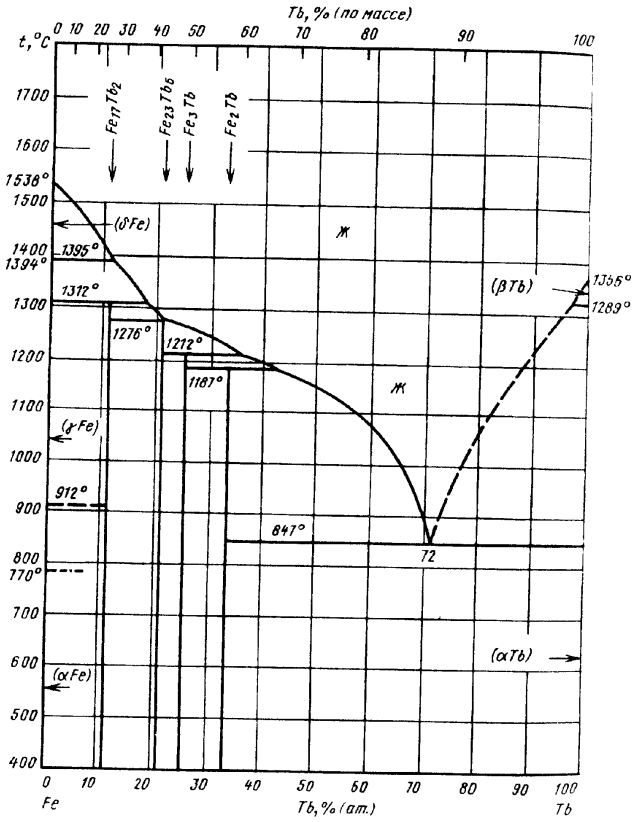


Рис. 305. Fe—Tb

Кристаллическая структура соединений описана в табл. 217.

Для соединения $Fe_{17}Tb_2$ установлено чередование структурных типов $Zn_{17}Th_2$ и $Ni_{17}Th_2$ в зависимости от содержания Fe [4].

Таблица 217. Кристаллическая структура соединений системы Fe — Tb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$Fe_{17}Tb_2$*	$Zn_{17}Th_2$	*hR*19, $R\bar{3}m$	0,853	1,245	[4, 3]
$Fe_{17}Tb_2$**	$Ni_{17}Th_2$	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8491	0,829	[4, 3]
$Fe_{23}Tb_6$	$Mn_{23}Th_6$	*cF*116, $Fm\bar{3}m$	1,2007	—	[4]
Fe_3Tb	Ni_3Pu	*hR*12, $R\bar{3}m$	0,514	2,458	[4]
Fe_2Tb	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd3m$	0,7341	—	[4]
Fe_2Tb***	Cu_2Mg	*hR*23, $R\bar{3}m$	0,5190	1,2821	[4]

*В образцах, богатых Tb, $Fe_{17-x}Tb_2$, где x = 0,2—1,7.
**В образцах, богатых Fe, $Fe_{17+x}Tb_2$, где x = 0,2—0,3.
***Искаженная ромбоэдрическая структура.

Литература

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. Диаграмма состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справочник. / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
3. Dariel M.P. // J. Less-Common Met. 1976. V. 45. N 1. P. 91—101.
4. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Fe—Tc. ЖЕЛЕЗО—ТЕХНЕЦИЙ

Сплавы системы Fe—Tc изучены методами дифференциального термического [1] и рентгеновского [2] анализов. В работе [1] определены температуры ликвидуса и солидуса и (δFe) → (γFe) превращения в сплавах, богатых Fe, содержащих до 15 % (ат.) Tc. На основании полученных данных была построена часть диаграммы состояния при температурах выше 1300 °C. Чистота использованного Fe 99,95 % (по массе), чистота Tc не указана. Легирование Tc слабо влияет на температуру плавления Fe.

Tc растворяется в (δFe) и (γFe). Являясь стабилизатором феррита, Tc при добавлении его в Fe приводит к понижению температуры (δFe) → (γFe) фазового превращения.

В работе [2] методом рентгеновского анализа изучены сплавы, содержащие 40, 50 и 60 % (ат.) Fe. Сплавы плавили в дуговой печи в атмосфере аргона и гелия. В качестве шихтовых материалов использовали Fe чистотой 99,87 % (по массе) и Tc, содержащий ~2,45 % примесей.

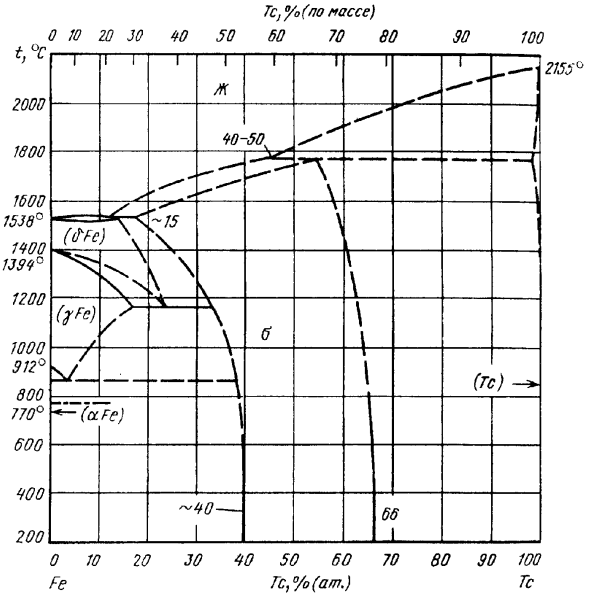


Рис. 306. Fe—Tc

В исследованных сплавах обнаружена тетрагональная фаза σ с параметрами решетки: a = 0,9130±0,0005 нм, c = 0,4788±0,0005 нм, c/a = 0,524 для сплава Tc с 40 % (ат.) Fe; a = 0,9077±0,0003 нм, c = 0,4756±0,0003 нм для сплава Tc с 50 % (ат.) Fe; a = 0,9010±±0,0001 нм, c = 0,4713±0,0001 нм для сплава Tc с 60 % (ат.) Fe.

С учетом всех имеющихся экспериментальных данных [1, 2] в работе [3] приведена схема наиболее вероятного строения диаграммы состояния системы Fe—Tc (рис. 306), в которой предполагается, что фаза σ образуется по перитектической реакции из Tc и жидкой фазы, а (δFe) — твердый раствор распадается по эвтектоидной реакции на (γFe) и фазу σ.

В работе [4] проведен термодинамический расчет ликвидуса и солидуса диаграммы состояния Fe—Tc в области, богатой Fe, и определена растворимость Tc в Fe при 1537 °C, которая составляет 1,05 % (ат.) Tc.

Литература

1. Buckley R.A., Hume-Rothery W. // J. Iron Steel Inst. (London). 1963. V. 201. N 2. P. 121–124.
2. Darby J.B., Lam D.J., Norton L.J., Downey J.W. // J. Less-Common Met. 1962. V. 4. N 6. P. 558–563.
3. Moffat W.G. Handbook of Binary Phase Diagrams. New York: Business Growth Services. General Electric Co. Schenectady, 1976. 1977. V. 1,2. 658 p.
4. Kuchař L., Repiská L., Komarová L., Baffyova Z. // Sb. Vědekých Praci Vysoké Skoly Báňske. Ostrava. 1980. V. 26. P. 119–136.

Т.В. Добаткина

Fe—Te. ЖЕЛЕЗО—ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Fe—Te (рис. 307) приведена по данным исследования сплавов методами термического и рентгеновского анализов [1]. Результаты более ранних работ были противоречивы [2—5]. Авторы работы [1] для приготовления сплавов использовали Fe чистотой 99,9 % и Te чистотой 99,99 %. Полученные данные [1]

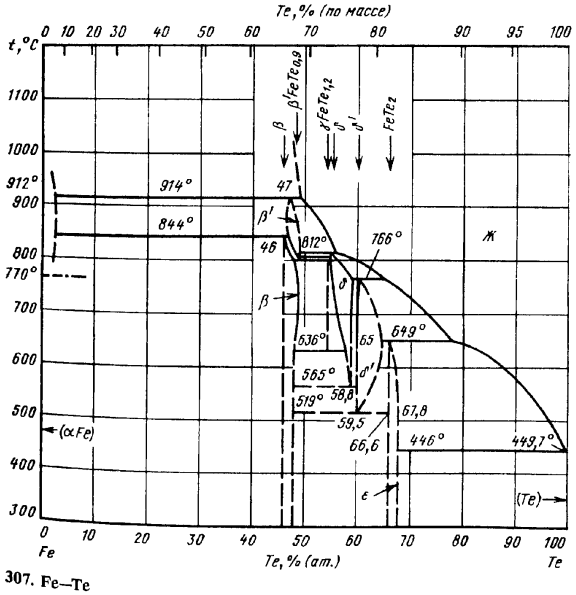


Рис. 307. Fe—Te

согласуются с результатами исследования [2] и более поздней работы [9]. Подтверждено существование фаз β, γ, δ, ε [6] и высокотемпературной фазы β′ [7]. Высокотемпературные фазы, обнаруженные в работах [3, 4], в исследовании [1] найдены не были.

Фаза β (~$FeTe_{0,9}$) образуется, вероятно, по перитектоидной реакции (αFe) + β′ ⇄ β при 844 °С, хотя авторы работы [1] допускают и эвтектоидный характер реакции при этой температуре. Эта фаза стабильна до комнатной температуры.

Высокотемпературная фаза β′ образуется в результате перитектической реакции Ж + (γFe) ⇄ β′ при температуре 914 °С. При температуре 800 °С фаза β′ распадается на смесь β + γ.

Фаза γ ($FeTe_{1,2}$) существует в области температур 636—809 °С и имеет узкую область гомогенности, а именно 54—55 % (ат.) Te.

Фаза δ образуется по перитектической реакции при температуре 812 °С, содержит 55,2 % (ат.) Te, стабильна при температуре до 565 °С.

Фаза δ′ содержит 59,7—62,6 % (ат.) Te и существует в области температур 766—519 °С [7].

Фаза ε, находящаяся в равновесии с (Te) и отвечающая стехиометрическому составу $FeTe_2$, образуется по перитектической реакции Ж + δ′ ⇄ ε при температуре 649 °С, что согласуется с данными работ [2, 3, 10].

Кристаллическая структура фаз приведена в табл. 218.

Таблица 218. **Кристаллическая структура соединений системы Fe—Te**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
β	PbO	*tP*4, *P*4/*nmm*	0,38215	—	0,62695	[P]
β′*	—	—	0,4013	—	2,096	При температуре 835 °С [7]
			0,4030	—	2,109	При температуре 870 °С [7]
δ**	—	—	0,3846	0,6661	0,5641	[P]
δ′*	—	—	0,3816	—	0,5654	[7]
ε	FeS_2	*oP*6, *Pnnm*	0,626	0,525	0,383	[6]

*Гексагональная сингония.
**Моноклинная сингония, β = 90,2°.

Литература

1. Ipser H., Komarek K.L., Mikler H. // Monatsh. Chem. 1974. Bd. 105. N 6. S. 1321—1333.
2. Chiba S. // Phys. Soc. Jap. 1955. V. 10. N 10. P. 837—842.
3. Абрикосов Н.Х., Дюльдина К.А., Жданова В.В. // Халькогениды. 1970. Вып. 2. С. 98—114.
4. Liewellyn J.P., Smith T. // Proc. Phys. Soc. 1959. V. 74. N 1. P. 65—69.
5. Гейдерих В.А., Герасимова Я.И., Никольская А.В. // Доклады АН СССР. 1961 Т. 137. № 6. С. 1399—1401.
6. Gronvold F., Haraldson H., Vihovde J. // Acta Chem. Scand. 1954. V. 8. P. 1927—1942.
7. Rost E., Webjornsen S. // Acta Chem. Scand. Ser. A. 1974. V. 28. N 3. P. 361—362.
8. Zeciejewicz J. // Acta Chem. Scand. 1963. V. 17. N 10. P. 2593—2599.
9. Mann G.E., Vlack Z.H. // Metall. Trans. B. 1977. V. 8. N 1. P. 53—59.
10. Дудкин Л.Д., Вайданович В.И. // Физика твердого тела. 1960. Т. 2. № 7. С. 1526—1532.

С.П. Алисова

Fe—Th. ЖЕЛЕЗО—ТОРИЙ

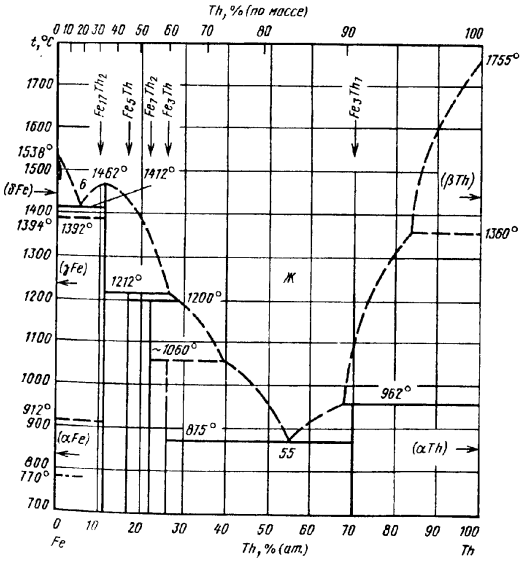


Рис. 308. Fe—Th

Сплавы системы Fe—Th изучены в работах [1—6 и др.]. Представленная на рис. 306 диаграмма состояния приведена согласно обзору [7] с некоторыми дополнениями по данным работы [6]. Система характеризуется образованием пяти соединений: $Fe_{17}Th_2$, Fe_5Th, Fe_7Th_2, Fe_3Th и Fe_3Th_7, одно из которых ($Fe_{17}Th_2$) плавится конгруэнтно, а остальные — по перитектическим реакциям. Соединение Fe_7Th_2 присутствует в двух модификациях, но условия перехода от одной модификации к другой не определены [9]. В системе имеют место два эвтектических превращения: при температуре 875 °С и содержании 55 % (ат.) Th и при температуре 1412 °С и содержании 6 % (ат.) Th.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 219.

Таблица 219. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Th

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$Fe_{17}Th_2$	Th_2Zn_{17}	$hR19$, $R\bar{3}m$	0,8565	1,2469	[8]
Fe_5Th	$CaCu_5$	$hP6$, $P6/mmm$	0,513	0,402	[P]
αFe_7Th_2	Ce_2Ni_7	$hP36$, $P6_3/mmc$	0,5193	2,4785	[9]
βFe_7Th_2	Gd_2Co_7	$hR18$, $R\bar{3}m$	0,5194	3,719	[9]
Fe_3Th	$PuNi_3$	$hR12$, $R\bar{3}m$	0,522 0,518	2,496 2,52	[P, 7] [7]
Fe_3Th_7	Fe_3Th_7	$hP20$, $P6_3mc$	0,985— —0,982	0,615— —0,621	[P, 7]

Литература

1. Florio J.V., Rundle R.E., Snow A.I. // Acta Cristallog. 1952. V. 5. N 4. P. 449—457.
2. Florio J.V., Baenziger N.C., Rundle R.E. // Acta Cristallog. 1956. V. 9. N 4. P. 367—372.
3. Matthias B.T., Compton V.B., Corenzwit E. // Phys. Chem. Solids. 1961. V. 19. N 1/2. P. 130—133.
4. Thompson J.R. // J. Less-Common Met. 1966. V. 10. N 6. P. 432—438.
5. Smith J.F., Hansen D.A. // Acta Cristallog. 1965. V. 19. N 6. P. 1019—1028.
6. Laabs F.C., Noack M.A., Smith J.F. // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 1. P. 23—27.
7. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.

8. Johnson Q., Smith G.S., Wood D.H. // Acta Crystallog. B. 1969. V. 25. N 3. P. 464—469.
9. Buschow K.H.J., Van der Goot A.S. // J. Less-Common Met. 1971. V. 23. N 4. P. 399—402.

С.П. Алисова, Л.Л. Рохлин

Fe—Ti. ЖЕЛЕЗО—ТИТАН

Систему Fe—Ti неоднократно исследовали методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов, измерения зависимости изменения физических свойств от состава [X].

Установлено, что в системе образуются две промежуточных фазы $TiFe_2$ и TiFe, со стороны исходных компонентов наблюдаются превращения, связанные с полиморфными переходами Fe и Ti.

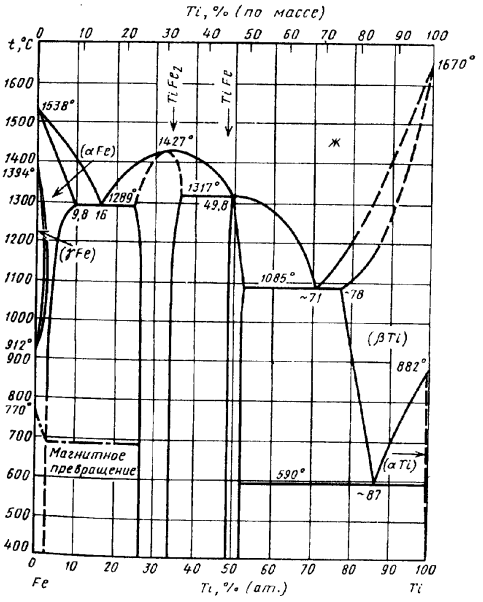


Рис. 309. Fe—Ti

Диаграмма состояния Fe—Ti (рис. 309) построена в работе [Э]. Она соответствует диаграмме состояния, приведенной в работе [1].

Максимальная расторимость Ti в (αFe), по данным различных авторов, составляет 8 % (ат.) [Э], 9 % (ат.) [2], 13,7 % (ат.) [3]. При понижении температуры растворимость Ti в (αFe) снижается до 2,9 % (ат.) при 500 °C [3]. Растворимость Ti в (γFe) достигает максимума 0,76 % (ат.) при температуре 1100 °C [Э]. Это значение хорошо согласуется с указанным в работе [X] и принятым в работе [1] значением 1,1 % (ат.) Ti при максимальной ширине двухфазной области (αFe) + (γFe), составляющей 0,58 % (ат.).

Соединение $TeFe_2$ образуется конгруэнтно при температуре 1427 °C [Э] или 1530 °C [X], 1480 °C [3]. Соединение $TiFe_2$ имеет широкую область гомогенности (~8—10 % (ат.)). Между соединением $TiFe_2$ и (αFe) наблюдается эвтектическое взаимодействие при 1289 °C и концентрации 16 % (ат.) Ti [Э] или при 1298 °C и 17,5 % (ат.) Ti [3] (~1340 °C по [X]).

Соединение TiFe образуется по перитектической реакции, имеет область гомогенности ~3 % (ат.). По данным работы [3], TiFe образуется с открытым максимумом при температурах выше ~1500 °C.

Со стороны Ti в системе наблюдается эвтектическое взаимодействие при температуре 1085 °C и концентрации ~71 % (ат.) Ti [Э]. По данным работы [3], температура эвтектики равна 1100 °C. Отмечается значительная растворимость Fe в (βTi), равная ~22 % (ат.). Fe снижает температуру полиморфного превращения Ti и при ~590 °C [X, Э] или 585 °C [4] в системе наблюдается эвтектоидное превращение.

Растворимость Fe в αTi приведена ниже по данным работы [5]:

Температура, °C	580	500	420	360
Растворимость Fe, % (ат.)	0,047	0,030	0,014	0,007

По данным работы [6], линия растворимости Fe в (αTi) носит ретроградный характер и максимальная растворимость Fe в (αTi) наблюдается при температуре 790 °C и составляет 0,057 % (ат.).

В справочнике [Э] указывается на образование в богатой Ti области сплавов метастабильной фазы ω.

Кристаллическая структура соединений указана в табл. 220.

Таблица 220. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Ti

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	c	
$TiFe_2$	$MgZn_2$	$hP12$, $P6_3/mmc$	0,477(4)	0,779(4)	При концентрации 27,4 % (ат.) Ti [Э]
			0,481(4)	0,785(0)	При концентрации 37 % (ат.) Ti [Э]
			0,4785	0,7799	[2]
TiFe	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,297(6)—0,299(1)	—	[Э]

Литература

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред.Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. Speich G.R. // Trans. AIME. 1962. V. 224. N 4. P. 850—858.
3. Корнилов И.И., Борискина Н.Г. // Доклады АН СССР. 1956. Т. 108. № 6. С. 1083—1085.
4. Борискина Н.Г., Мясникова К.П. // Титан и его сплавы: Сб. статей. М.: АН СССР. 1962. № 7. С. 61—67.
5. Stupel M.M., Bamberger M., Ron M. // J. Less-Common Met. 1986. V. 123. N 1/2. P. 1—7.
6. Matyka J., Faudot F., Bigot J. // Titanium 80. Sci. and Technol. Proc. 4 Int. Conf. Kyoto. May 19—22. 1980. V. 4. New York. 1980. P. 2941—2947.

В.П. Полякова

Fe—Tl. ЖЕЛЕЗО—ТАЛЛИЙ

Согласно работам [1, 2] Fe и Tl не взаимодействуют между собой. Тем не менее при исследованиях, связанных с пайкой Fe, установлено, что при температуре 1120 °C жидкий Tl при контакте с Fe диффундирует в него [3].

Литература

1. Isaak E., Tamman G. // Z. Anorg. All. Chem. 1907. Bd. 55. N 1. S. 58—62.
2. Wever F. // Arch. Eisenhüttenwes. 1929. Bd. 2. N 11. S. 739—746.
3. Гржимальский Л.Л., Петрунин И.Е. // Изв. АН СССР. Металлы. 1968. № 2. С. 238—239.

Т.В. Добаткина

Fe—Tm. ЖЕЛЕЗО—ТУЛЛИЙ

Первые работы по изучению системы Fe—Tm касались поиска двойных соединений [Э, Ш]. Диаграмма состояния Fe—Tm (рис. 310) была построена в работе [1] на основании результатов, полученных в работе [2]. В работе [2] сплавы синтезировали в инертной атмосфере дуговой печи.

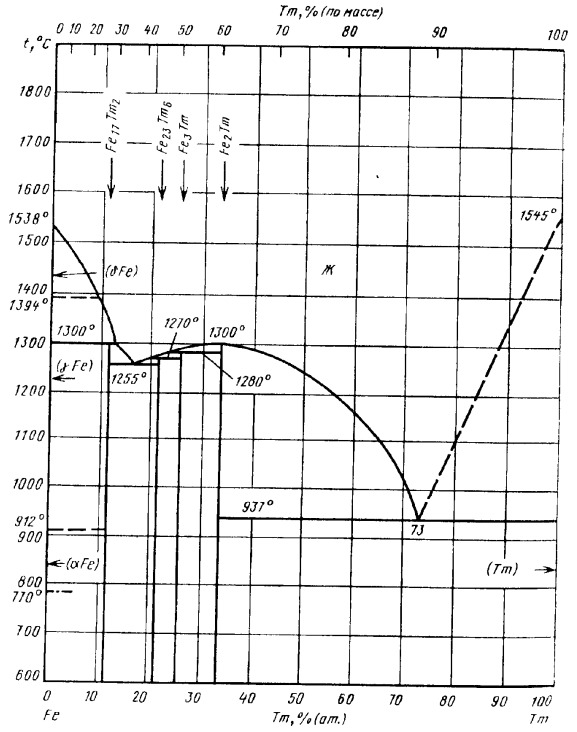


Рис. 310. Fe—Tm

В качестве исходных материалов использовали Fe чистотой 99,98 % (по массе) и Tm чистотой 99,9 % (по массе). Исследования проводили методами рентгеновского фазового и структурного, дифференциального термического анализов.

В системе Fe—Tm установлено четыре интерметаллических соединения. Фаза Fe_2Tm образуется с открытым максимумом при температуре 1300 °C. Соединения $Fe_{17}Tm_2$, $Fe_{23}Tm_6$ и Fe_3Tm образуются по перитектическим реакциям: Ж + (γFe) ⇄ $Fe_{17}Tm_2$ (1300 °C), Ж + + Fe_3Tm ⇄ $Fe_{23}Tm_6$ (1270 °C) и Ж + Fe_2Tm ⇄ Fe_3Tm (1280 °C). При температурах 1255 и 937 °C и содержаниях 16,5 и 73 % (ат.) Tm в системе кристаллизуются эвтектики. Растворимость Tm в (γFe) при температуре 1300 °C составляет ~0,1 % (ат.) [3].

Таблица 221. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Tm

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$Fe_{17}Tm_2$	$Ni_{17}Th_2$	$hP38$, $P6_3/mmc$	0,8470—0,8428	0,8285—0,8289	[4]
$Fe_{23}Tm_6$	$Mn_{23}Th_6$	$cF116$, $Fm3m$	1,198	—	[4]
Fe_3Tm	Ni_3Pu	$hR12$, $R\bar{3}m$	—	—	[1]
Fe_2Tm	Cu_2Mg	$cF24$, $Fd3m$	0,723	—	[4]

Кристаллическая структура соединений описана в табл. 221 [1, 4]. В работе [5] приводятся сведения о том, что $Fe_{17}Tm_2$ имеет решетку типа Th_2Zn_{17}. Однако параметры решетки для этого типа структуры не приводятся и ее образование вызывает сомнение.

Литература

1. Колесниченко В.Е., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. // Металловедение цветных металлов и сплавов: Сб. статей. М.: Наука. 1972. С. 31—32.
2. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
3. Kuchař L., Repiská L., Komorová L. et al. // Sb. Vědeký̌ch Praci Vysoké Skoly Báňske. Ostrava. 1980. V. 26. P. 119—136.
4. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.
5. Strnat K., Hoffer G., Ray A.E. // I.E.E.E. Trans. Magn. 1966. V. 23. P. 489—494.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Fe—U. ЖЕЛЕЗО—УРАН

Диаграмма состояния Fe—U построена по результатам микроструктурного, дифференциального термического, рентгеновского [1, 2] и дилатометрического анализов [2]. Установлено существование двух соединений UFe_2 и U_6Fe. Соединение UFe_2 плавится конгруэнтно при 1230 °C [1] или 1235 °C [2], а соединение U_6Fe — инконгруэнтно при 805 °C [1] или 815 °C [2].

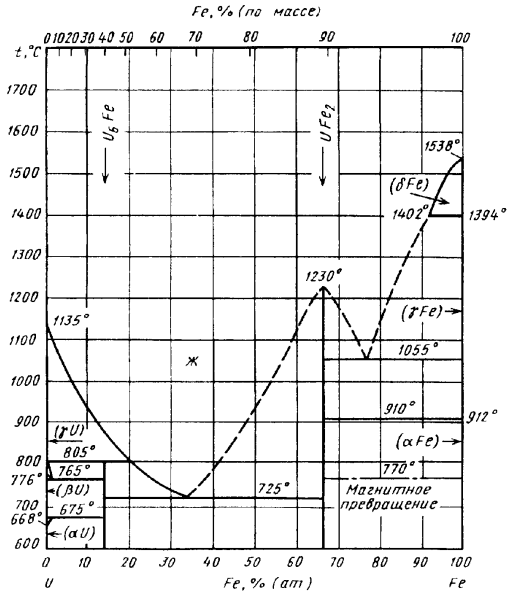


Рис. 311. Fe—U

В системе образуются две эвтектики: (γFe) + UFe_2 при температуре 1055 [1] или 1080 °C [2] и концентрации 78 % (ат.) Fe и UFe_2 + U_6Fe при 725 °C и 34 % (ат.) Fe. При температуре 805 °C протекает перитектическая реакция Ж + (γU) ⇄ U_6Fe. Растворимость U в (δFe) незначительна. Растворимость Fe в твердом U увеличивается с температурой от 0,018 % (ат.) при 600 °C до 1,5 % (ат.) при 805 °C.

Позднее было проведено более полное исследование диаграммы состояния в области, богатой железом [3]. Сплавы, содержащие до 22,2 % (по массе) U плавили в вакуумной индукционной печи и исследовали методами дифференциального термического, дилатометрического и металлографического анализов. Для получения сплавов использовали Fe спектральной чистоты, содержащее менее 10^{-3} % металлических примесей, и наиболее чистый промышленный U. На рис. 311 приведена диаграмма состояния, построенная согласно работам [2, 3] с некоторой корректировкой по данным работы [8] со стороны Fe. Температуры превращений δ ⇄ γ и γ ⇄ α в Fe незначительно изменяются при легировании его U.

Кристаллическая структура соединений указана в табл. 222.

Таблица 222. Кристаллическая структура соединения системы Fe—U

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
UFe_2	$MgCu_2$	cF24, $Fd\bar{3}m$	0,704	—	[1]
			0,7050	—	[2]
			0,7061	—	[5]
			0,7051	—	[6]
			0,7045	—	[7]
U_6Fe	MnU_6	tI28, I4/mcm	1,031	0,524	[P]
			1,0289	0,5232	[8]

В работе [9] методом ЭДС определяли термодинамические свойства сплавов Fe—U.

Литература

1. Grogan J.D. // J. Inst. Met. 1950. V. 77. P. 577—580.
2. Gordon P., Kaufmann A.R. // Trans. AIME. 1950. V. 188. P. 182—184.
3. Michand G.G. // Canad. Metall. Quart. 1966. V. 5. N 4. P. 355—365.
4. Baenziger N.C., Rundle R.E., Snow A.Y., Wilson A.S. // Acta Crystallog. 1950. V. 3. P. 34—46.
5. Kutz G., Jacobs A.Y. // J. Nucl. Mater. 1962. V. 5. N 3. P. 338—340.
6. Brook G.B., Williams G.Y., Smith E.M. // J. Inst. Met. 1954—1955. V. 83. N 6. P. 271—276.
7. Kuo K. // Acta Metall. 1953. V. 1. P. 720.
8. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
9. Лебедев В.А., Назаров Н.В., Пятков В.И. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 2. С. 212—216.

С.П. Алисова

Fe—V. ЖЕЛЕЗО—ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Fe—V изучена достаточно подробно, наиболее ранние исследования обобщены в работах [X, Э, Ш, 1]. Представленная на рис. 312 диаграмма состояния Fe—V приведена по последнему наиболее полному обзору [1].

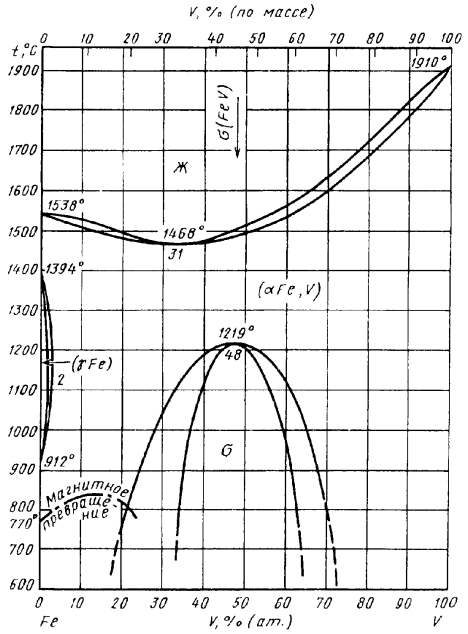


Рис. 312. Fe—V

При высоких температурах в сплавах этой системы существует непрерывный ряд твердых растворов между (αFe) и V. Кривые ликвидуса и солидуса имеют минимум при концентрации 31 % (ат.) V и температуре 1468 °C.

По данным работы [2], в области эквиатомного состава в твердом состоянии обнаружена промежуточная фаза σ(FeV). На диаграмме показано, что эта фаза образуется в результате превращения (αFe, V) ⇄ σ при температуре 1219 °C и концентрации 48 % (ат.) V. Область ее гомогенности простирается от 37 до 57 % (ат.) V при температуре 700 °C [3] и от 39 до 54,7 % (ат.) V при температуре 1075 °C [4]; по данным работы [1], область гомогенности фазы σ несколько шире.

В работах [5, 6] обнаружено, что выделению стабильной фазы σ (в результате старения твердого раствора (αFe, V) при 600 °C) предшествует образование метастабильной упорядоченной фазы со структурой CsCl. Упорядочение твердого раствора (αFe, V) в области существования фазы σ исследовано в работах [7, 8].

Соединение FeV изоструктурно фазе σ в системе Fe—Cr (*tP*30, пр. гр. $P4_2/mnm$), обладающей тетрагональной решеткой с 30 атомами в элементарной ячейке [9, 10]. В работе [11] показано, что параметры решетки фазы σ меняются от a = 0,8865±0,0004 нм и c = 0,4650±±0,0007 нм в двухфазной области для сплава с 29,8 % (ат.) V до a = 0,9015±0,0004 нм и c = 0,4642±0,0007 нм для сплава с 60 % (ат.) V.

Влияние V на α ⇄ γ превращение Fe изучено в ряде работ. Методом термомагнитного анализа установлено, что максимальная ширина области гомогенности фазы (γFe) [0,4 % (ат.) V] наблюдается при температуре 1150 °C. Двухфазная область (αFe) + (γFe) простирается при этой температуре до 2 % (ат.) V [12]. Это же значение принято в работе [1]. Эти результаты подтверждены в работе [13]. Согласно термодинамическим расчетам фаза σ стабильна при 1219—1157 °C [14].

Литература

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой, М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. Wever F., Jellinghaus W. // Mitt. K.-W. — Inst. Eisenforschung. 1930. Bd. 12. S. 317—322.
3. Martens H., Duwez P. // Trans. ASM. 1952. V. 44. P. 484—493.
4. Greenfild P., Besk P.A. // Trans. AIME. 1954. V. 200. P. 253—257.
5. Besk P.A., Darby J.R., Arora O.P. // Trans. AIME. 1956. V. 206. P. 148—149.
6. Philip T.W., Besk P.A. // Trans. AIME. 1957. V. 209. P. 1269—1271.
7. Chandross R.J., Shoemaker D.P. // J. Phys. Soc. Jap. 1962. V. 17. P. 16—19.
8. Daire M. // Comt. Rend. 1964. V. 259. P. 2640—2642.
9. Wever F., Jellinghaus W. // Mitt. K.—W.—Inst. Eisenforschung. 1931. Bd. 13. S. 93—109, 143—147.
10. Andrews K.W. // Research. 1948. V. 1. P. 478—479.
11. Hanneman R.E., Mariano A.N. // Trans. AIME. 1964. V. 230. P. 937—939.
12. Fischer W.A., Lorenz K., Fabritius H., Schlegel D. // Arch. Eisenhüttenwes. 1970. Bd. 41. N 5. S. 489—498.
13. Kovacova K., Krolik E. // Kovove Mater. 1973. V. 11. N 2. P. 93—97.
14. Spencer P.J., Connseil J.F. // Z. Metallkunde. 1973. Bd. 64. N 9. S. 662—665.

19 Зак. 2144

В.Н. Кузнецов

Fe—W. ЖЕЛЕЗО—ВОЛЬФРАМ

О взаимодействии Fe с W сообщается в справочниках [X, Э, Ш]. Диаграмма состояния (рис. 313) построена на основании исследований [1—5], результаты которых проанализированы в работе [6]. В системе образуются три промежуточные фазы $\lambda(Fe_2W)$, $\mu(Fe_7W_6)$, $\delta(FeW)$ и твердые растворы (W), (αFe) и (γFe). На кривых ликвидуса и солидуса (αFe) имеется минимум при температуре 1529 °С и содержании 4,4 % (ат.) W [1, 2, 6]. При температуре 1548 °С

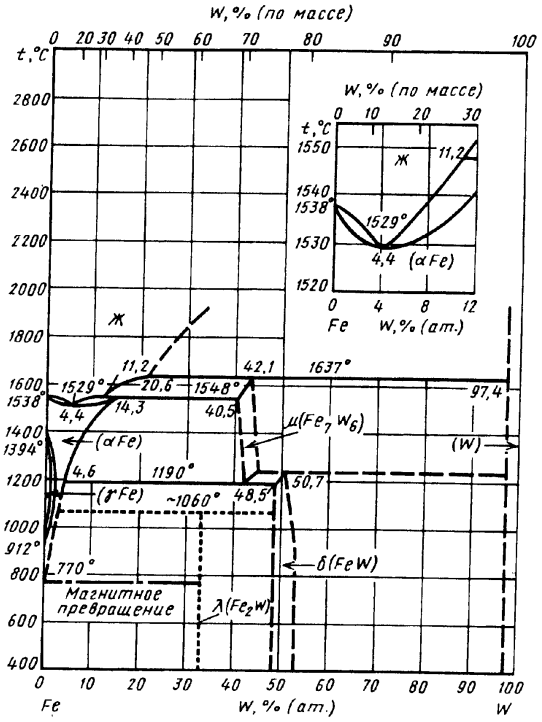


Рис. 313. Fe—W

образуется (αFe) с концентрацией 14,3 % (ат.) W по перитектической реакции из расплава, содержащего 11,2 % (ат.) W и фазы μ [1, 6].

Растворимость W в (αFe) с понижением температуры убывает от 14,3 % (ат.) при 1548 °С до 4,6 % (ат.) при 1190 °С [1—6]. При температурах ниже 1000 °С растворимость W в (αFe) установлена недостаточно точно, так как для установления равновесия в системе необходимо длительное время выдержки [6]. W стабилизирует (αFe), повышая температуру превращения (αFe) ⇄ (γFe) и понижая температуру превращения (γFe) ⇄ (δFe), и приводит к появлению замкнутой (γFe) области. Максимальная растворимость W в (γFe) составляет 1,46 % (ат.), ширина области (αFe) + (γFe) ~0,64 % (ат.) при температуре 1140 °С [3].

Соединение Fe_7W_6 (фаза μ) образуется по перитектической реакции из расплава с 20,6 % (ат.) W и (W) при температуре 1637 °С и содержании 39,8 % (ат.) W [2] или при 42,1 % (ат.) W [6]. В ряде ранних работ этому соединению была приписана формула Fe_3W_2, соответствующая его химическому составу, тогда как формула Fe_7W_6 основывается на его кристаллической структуре. Соединение Fe_7W_6 имеет область гомогенности, протяженность которой составляет 39,1—40,5 % (ат.) W [1, 3] или 40,5—44,5 % (ат.) W [6]. По данным работ [1—4], соединение Fe_7W_6 стабильно в широком интервале температур вплоть до комнатной, однако исследование сплавов с 5—40 % (ат.) W, отожженных при 1000 °С в течение 2000 ч, показало, что в них присутствует только одно интерметаллическое соединение FeW — фаза δ [6]. Температура эвтектоидного распада $\mu(Fe_7W_6)$ на (αFe) и δ(FeW) — 1190 °С [7] (см. рис. 316).

О существовании фазы δ сообщалось в одной из ранних работ [X] и позднее было показано, что эта фаза образуется при температуре 1215 °С и содержании ~50,78 % (ат.) W по перитектоидной реакции из Fe_7W_6 и (W) [6, 7]. Интервал гомогенности составляет ~48,5—52,5 % (ат.) W.

Соединение Fe_2W (фаза λ) образуется по перитектоидной реакции при температуре 1060 °С из (αFe) и фазы μ [2—4,7]. Эта фаза, как фаза μ, исчезает при длительных отжигах (2000 ч), при температуре 1000 °С, однако присутствует (наряду с фазой μ) в сплавах, полученных в обычных условиях и не подвергающихся длительному низкотемпературному отжигу, в связи с чем она указана на всех вариантах диаграмм состояния (отдельные точки на рис. 313).

Растворимость Fe в (W) ≤ 2,6 % (ат.) при температуре 1677 °С [2].

Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 223.

Таблица 223. Кристаллическая структура соединений системы Fe—W [6]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
(λ)Fe_2W	$MgZn_2$	hP12, $P6_3/mmc$	0,4737	—	0,7700
(μ)Fe_7W_6	Fe_7W_6	hR13, $R\bar{3}m$	0,4755*	—	2,583*
			0,4771**	—	2,596**
(δ)FeW	MoNi	oP56, $P2_12_12_1$	0,776***	1,248***	0,710***

*Для богатых Fe сплавов.
**Для богатых W сплавов.
***Для сплава с 50,7 % (ат.) W.

Литература

1. Sinha A.K., Hume-Rothery W. // J. Iron Steel Inst. 1967. V. 205. N 11. P. 1145—1149.
2. Sykes W.P. // Trans. ASM. 1936. V. 24. P. 541—550.
3. Kirshner G., Harvig H., Uhrenius B. // Metall. Trans. 1973. V. 4. N 4. P. 1059—1064.
4. Takayama T., Wey M.Y., Nishizawa T. // Trans. Japan Inst. Met. 1981. V. 22. N 5. P. 315—325.
5. Swartzendruber L.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 3. P. 161—165.
6. Nagender Naidu S.V., Sriramamurthy A.M., Rama Rao P. // J. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 2. N 3. P. 176—188.
7. Raynor G.V., Rivlin V.G. // Int. Met. Review. 1983. V. 28. P. 122—129.

К.Б. Поварова

Fe—Y. ЖЕЛЕЗО—ИТТРИЙ

Результаты исследований системы Fe—Y собраны в работах [Э, Ш, 1—3]. Представленная на рис. 314 диаграмма состояния Fe—Y приведена согласно работам [2, 4].

В системе Fe—Y найдено четыре интерметаллические соединения: Fe_2Y, Fe_3Y, $Fe_{23}Y_6$ и $Fe_{17}Y_2$. Три последние фазы плавятся с открытыми максимумами при 1335, 1300 и 1400 °С. Лишь одна фаза образуется при температуре 1125 °С по перитектической реакции: Ж + Fe_3Y ⇄ Fe_2Y. Определены составы и температуры плавления четырех эвтектик: (γFe) + $Fe_{17}Y_2$ (1350 °С, 8,2 % (ат.) Y); $Fe_{17}Y_2$ + + $Fe_{23}Y_6$ (1280 °С, 12,9 % (ат.) Y); $Fe_{23}Y_6$ + Fe_3Y (1250 °С, 23,7 % (ат.) Y) и Fe_2Y + (αY) (900 °С, 66,0 % (ат.) Y). Растворимость Y в Fe в твердом состоянии составляет менее 0,6 % (ат.).

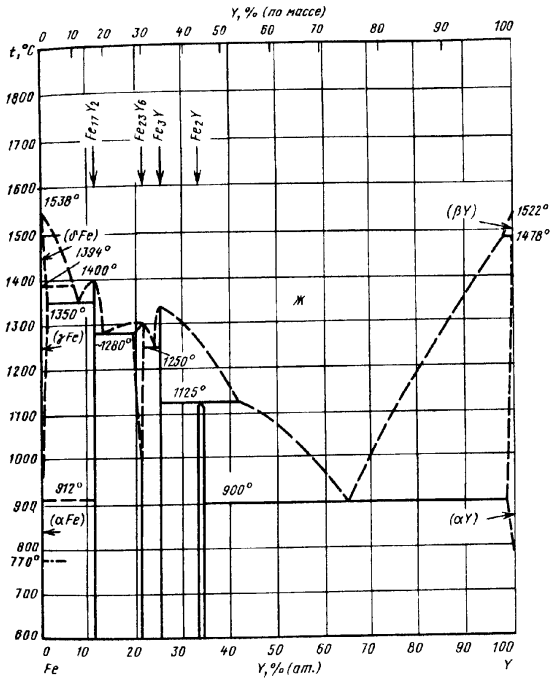


Рис. 314. Fe—Y

Таблица 224. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Y [1]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	c
Fe_2Y	Cu_2Mg	cF24, $Fd\bar{3}m$	0,7356	—
Fe_3Y	Ni_3Pu	hR12, $R\bar{3}m$	0,5133	2,460
$Fe_{23}Y_6$	$Mn_{23}Th_6$	cF116, $Fm\bar{3}m$	1,212	—

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	c
$Fe_{17}Y_2$(ВТ)	$Zn_{17}Th_2$	$hR19$, $R\bar{3}m$	0,8510	1,2384
$Fe_{17}Y_2$(НТ)	$Ni_{17}Th_2$	$hP38$, $P6_3/mmc$	0,8464	0,8312

Кристаллографические данные всех соединений приведены в табл. 224. В работах [V-C] дополнительно упоминается соединение Fe_5Y с решеткой типа $CaCu_5$, которое на диаграмме отсутствует. Соединение $Fe_{17}Y_2$ существует в двух модификациях: высокотемпературной $Fe_{17}Y_2$(ВТ) и низкотемпературной $Fe_{17}Y_2$(НТ).

Литература

1. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 225 с.
2. **Кубашевски О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
3. **Диаграммы** состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
4. **Domagala R.F., Rausch J.J., Levinson D.W.** // Trans. ASM. 1961. V. 53. P. 137—155.

Е.И. Гладышевская, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Fe—Yb. ЖЕЛЕЗО—ИТТЕРБИЙ

Исследование системы Fe—Yb проводилось с целью установления образования интерметаллических соединений [1, 2]. Гипотетическая диаграмма состояния (рис. 315) приведена в работе [2] и построена на основании схематического описания фазовых равновесий, проведенного в работе [3].

Таблица 225. **Кристаллическая структура соединений системы Fe—Yb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$Fe_{17}Yb_2$	$Ni_{17}Th_2$	$hP38$, $P6_3/mmc$	0,8408	0,8280	[1]
$Fe_{23}Yb_6$	$Mn_{23}Th_6$	$cF116$, $Fm\bar{3}m$	1,1944	—	[1]
Fe_2Yb	Cu_2Mg	$cF24$, $Fd\bar{3}m$	0,7239	—	[V—C]

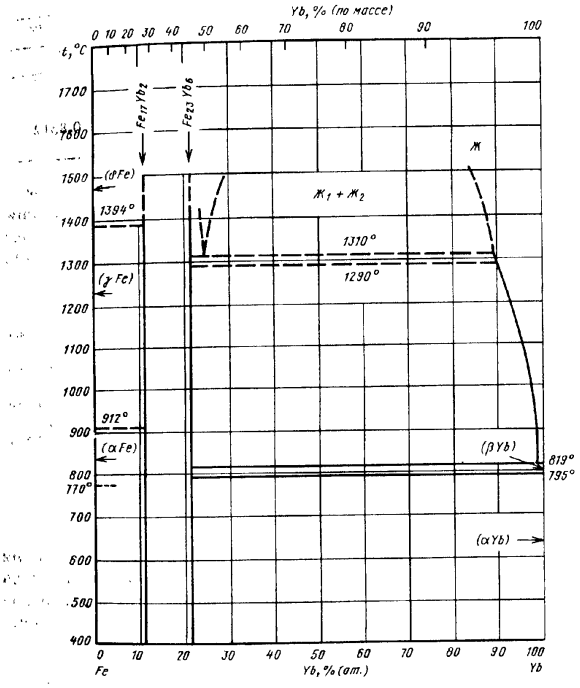


Рис. 315. Fe—Yb

Система Fe—Yb характеризуется ограниченной областью несмешиваемости компонентов в жидком состоянии и существованием интерметаллидов $Fe_{23}Yb_6$ и $Fe_{17}Yb_2$. Температуры и реакции образования этих соединений не установлены. Монотектическое превращение имеет место при температуре 1310 °С. Характер реакции, протекающей при 1290 °С, не установлен [3].

Кристаллические структуры соединений системы Fe—Yb описаны в табл. 225. Кроме фаз, присутствующих на диаграмме и описанных в работах [1, 2], в работе [V-C] сообщается еще об одном интерметаллиде — Fe_2Yb.

Литература

1. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 255 с.
2. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Пер. с англ. / Под редакцией Л.А. Петровой. М.: Металлургия. 1985. 184 с.
3. Iandelli A., Palenzona A. // Rev. Chim. Minerale. 1976. V. 13. P. 55—60.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Fe—Zn. ЖЕЛЕЗО—ЦИНК

Изготовление сплавов этой системы затруднено. Однако система Fe—Zn исследовалась неоднократно. Представленная на рис. 316 диаграмма построена по совокупности данных работ [1, 2]. Согласно работе [1] построены линия ликвидуса до перитектического превращения при 780 °С и часть диаграммы со стороны Fe, а согласно

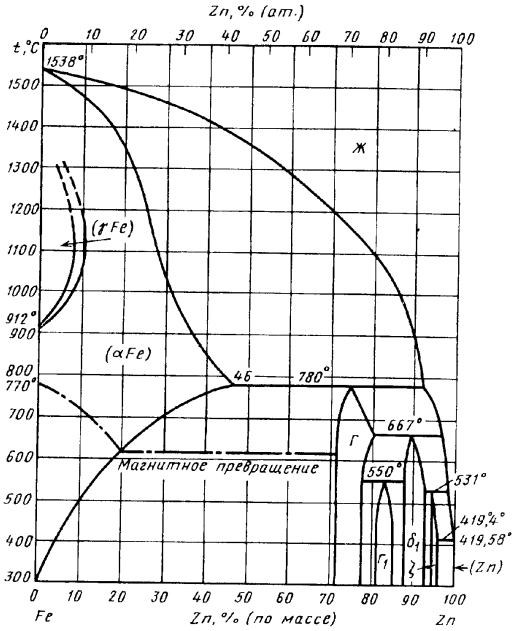


Рис. 316. Fe—Zn

работе [2] — часть диаграммы со стороны Zn, включающая области существования промежуточных фаз. По данным работы [1] в (αFe) растворяется 46 % (по массе) Zn [42 % (ат.) Zn]. Растворимость Zn в (γFe) составляет около 8 % (по массе) [6,9 % (ат.)]. Подтверждено образование замкнутой области твердого раствора на основе (γFe) [3, 4]. Полученные в работе [1] результаты в основном согласуются с ранее известными данными работ [Х, Э, Ш].

Ближайшее к Fe соединение фаза Г образуется по перитектической реакции при температуре 782 °С [Х, 2] или 780 °С [1]. Фаза Г обладает областью гомогенности протяженностью 72—80 % (по массе) Zn (68,7—77,4 % (ат.) Zn).

Богатая Zn часть диаграммы состояния исследовалась методами микрорентгеноспектрального, микроскопического, рентгеновского, дифференциального термического анализов и измерения микротвердости фаз [2,5—7]. Сложный способ приготовления образцов для исследования подробно описан в работах [2, 5]. Промежуточные фазы δ_1 и ζ образуются по перитектическим реакциям при температурах 667±3 °С и 531±10 °С, имеют области гомогенности протяженностью 88—93 % (по массе) Zn [86,2—91,9 % (ат.) Zn] и 95—96 % (по массе) Zn [94—95,3 % (ат.) Zn] соответственно [2, 5, 6].

Температура сольвуса фазы δ_1 в зависимости от содержания Fe приведена ниже [8]:

Концентрация Fe, % (ат.)	9,24	10,29	10,94	11,63	12,67
% (по массе)	8,0	8,92	9,47	10,10	11,02
Температура, °С	558±1	595±3	604±6	621±1	653±1

Фаза Γ_1 образуется по перитектоидной реакции при температуре 550±10 °С [2]. Область гомогенности этой фазы находится в пределах 81—85 % (по массе) Zn [78,4—82,8 % (ат.) Zn].

Таблица 226. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Zn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
(Г)Fe_3Zn_{10}	Fe_3Zn_{10}	*cI*52, $Im\bar{3}m$	0,899	—	—	[2]
(δ_1)$FeZn_{10}$*	—	*hP*550, $P6_3mc$	1,2815-1,283	—	5,735	[7]
				—	5,77	[P]
(ζ)$FeZn_{13}$**	$CoZn_{13}$	*mC*28, *C*2/*m*	1,0862	0,7608	0,5061	[5]
Γ_1***	—	—	1,799(2)	—	—	[2]

*Число атомов в элементарной ячейке этого соединения указано приблизительно в пределах 547—563 [P, 8].
** β = 100,53°.
***Кубическая сингония.

Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 226.

Литература

1. Будуров С., Тончева С., Ковачев П., Русев К. // Материалознание и технология. 1980. Т. 9. С. 101—109.
2. Gellings P.J., Gierman G., Köster D., Kuit J. // Z. Metallkunde. 1980. Bd. 71. N 2. S. 70—75.
3. Ковачев П., Тончева С., Будуров С., Ненчев Н. // Материалознание и технология. 1984. Т. 13. С. 11—17.
4. Nishizawa T., Hasebe M., Ko. M. // J. Iron. Steel Inst. Jap. 1981. V. 67. N 14. P. 2086—2097.
5. Gellings P.J. de Bree E.W., Gierman G. // Z. Metallkunde. 1979. Bd. 70. N 5. S. 312—314, 315—317.
6. Gellinds P.J., Köster D., Kuit J., Frausen T. // Z. Metallkunde. 1980. Bd. 71. N 3. S. 150—154.
7. Bastin G.F., Van Loo F.J.J., Rieck G.D. // Z. Metallkunde. 1976. Bd. 67. N 10. S. 694—697.
8. Jena A.K., Lähberg K. // Z. Metallkunde. 1982. Bd. 73. N 8. S. 157—521

В.П. Полякова

Fe—Zr. ЖЕЛЕЗО—ЦИРКОНИЙ

Исследование взаимодействия Fe с Zr начато еще в 1928 г. [X], однако окончательно диаграмма состояния системы Fe—Zr не построена до сих пор. Различные исследователи [1—22] сообщают об образовании промежуточных фаз, число, стехиометрия и кристаллическая структура которых не всегда совпадают. Для исследования, как правило, были использованы материалы высокой чистоты — иодидный цирконий, электролитическое или армко железо; сплавы выплавляли в дуговой печи в атмосфере аргона, в индукционной печи во взвешенном состоянии в атмосфере гелия, в электронно-лучевой печи в вакууме. Исследования проводили методами микроскопического, рентгеновского фазового, дифференциального термического анализов, а также измерением твердости, магнитного анализа, Мессбауэровской спектроскопии и др.

Надежно установлено существование соединения $ZrFe_2$, которое плавится конгруэнтно при 1675 °С, имеет область гомогенности протяженностью 27,7—34,3 % (ат.) Zr при температуре 1450 °С [11] и 27,1—34 % (ат.) Zr при температурах 700—500 °С [10] (рис. 317). В работе [1] сообщается о соединении $ZrFe_3$, относящемся к структурному типу Ti_6Mn_{23} [12], а в работе [3] — о соединении $Zr_{0,22}Fe_{0,78}$, существующем при высоких температурах и являющемся фазой Лавеса (тип $MgNi_2$). Однако более поздними исследованиями [10] образование фаз со структурой типов Th_6Mn_{23} и $MgNi_2$ в системе Fe—Zr не было подтверждено и высказано предположение, что появление их является результатом загрязнения сплавов.

Соединение Zr_2Fe впервые найдено авторами работы [2], подтверждено в исследованиях [4—7, 9, 10, 13, 14]. Оно образуется по перитектической реакции Ж + $ZrFe_2$ ⇄ Zr_2Fe при 974 °С и существует в ограниченном интервале температур, претерпевая эвтектоидный распад по реакции Zr_2Fe ⇄ $ZrFe_2$ + Zr_3Fe при температуре ~775 °С (рис. 317) [7, 9]. Для получения сплава Zr_2Fe в однофазном состоянии требуется длительный отжиг (100 ч при 900 °С), а для предотвращения его эвтектоидного распада необходима резкая закалка из области существования соединения [10].

Стехиометрический состав наиболее богатого Zr соединения Zr_3Fe установлен в работе [5] (ранее наиболее богатым Zr соединением полагали Zr_4Fe [2, 13]), подтвержден в исследованиях [6—11, 14, 15]. Zr_3Fe образуется по перитектоидной реакции Zr_2Fe + (βZr) ⇄ ⇄ Zr_3Fe при температуре ~885 °С [6, 7, 9]. Граница области гомогенности фазы на основе Zr_3Fe со стороны Fe находится при содержании 73,2 % (ат.) Zr, со стороны Zr граница не установлена [10] (рис. 317).

В богатых Zr сплавах происходит эвтектическая реакция Ж ⇄ ⇄ (βZr) + Zr_2Fe. Согласно данным работ [7, 9] эвтектическая температура составляет 928 °С, эвтектическая концентрация — 76 % (ат.) Zr (согласно более ранним данным эвтектическая температура равна 947±5 °С [2]). Растворимость Fe в (βZr) при эвтектической температуре определена равной 6,75 % (ат.) [Э] или 8,68 % (ат.) [2] и с понижением температуры уменьшается.

Fe понижает температуру превращения (βZr) ⇄ (αZr). Твердый раствор на основе (βZr) претерпевает эвтектоидный распад (βZr) ⇄ ⇄ (αZr) + Zr_3Fe [5, 7, 9]. В различных работах приводят значения эвтектоидной температуры, близкие к 735±5 °С [1, 7, 9] или к 795± ±5 °С [2, Ш]. В исследовании [9] найдено, что эвтектоидный распад происходит в интервале температур вследствие присутствия примеси кислорода в сплавах. Температура ~735 °С принята в качестве эвтектоидной температуры в системе Zr—Fe при 0 % О. Эвтектоидная концентрация составляет 3,55 % (ат.) Fe [Э] или 4,02 % (ат.) [2].

Растворимость Fe в (αZr) незначительна: ~0,033 % (ат.) при эвтектодиной температуре и при 700 °С ~0,02 % (ат.) [Э]. По данным рентгеновского анализа и Мессбауэровской спектроскопии [16], найдено, что в (αZr) растворяется Fe, % (ат.): 0,024; 0,018; 0,011; 0,007 — при температурах, °С: 670, 600, 520, 400 соответственно.

Zr понижает температуру плавления и температуру превращения (δFe) ⇄ (γFe). По данным работы [17], температура эвтектической

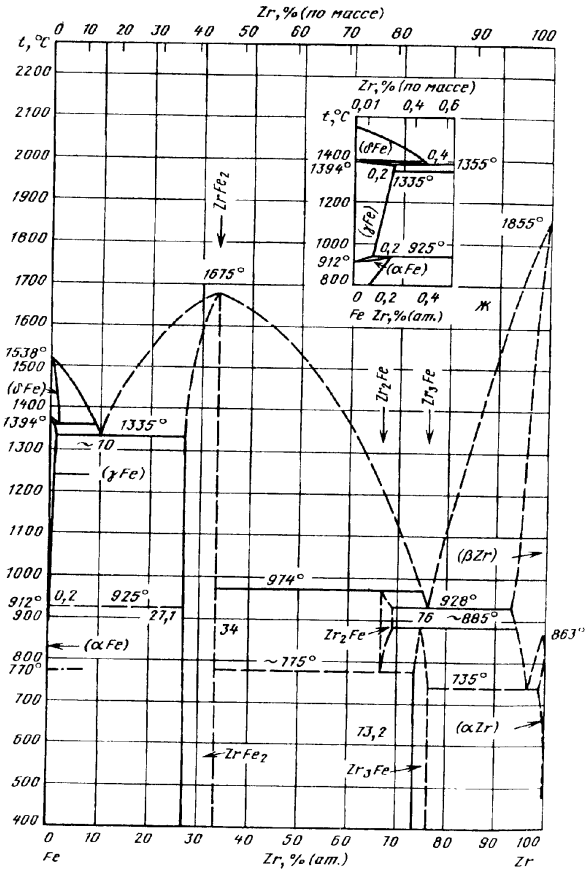


Рис. 317. Fe—Zr

реакции Ж ⇄ (γFe) + $ZrFe_2$ равна 1325 °C, концентрация Zr в эвтектической точке составляет 10,4 % (ат.). В (γFe) при эвтектической температуре растворяется ~0,6 % (ат.) Zr [18]. Реакцию распада (δFe) ⇄ (γFe) + Ж наблюдали при 1350 °C, участвующие в этой реакции фазы (δFe) и (γFe) согласно работе [16] содержали 5,05 и 0,61 % (ат.) Zr соответственно, а жидкая фаза 10,1 % (ат.) Zr. По данным измерения магнитной восприимчивости [19], температура распада фазы (δFe) равна 1355 °C, что совпадает с данными работы [17], однако состав фазы δ отличается существенно — 0,4 % (ат.) Zr, а фаза (γFe) содержит 0,2 % (ат.) Zr. Последние данные более предпочтительны. В работе рассчитывали также изменение энергии Гиббса. Температура эвтектической реакции согласно работе [9] равна 1335 °C.

Температура превращения (γFe) ⇄ (αFe) добавками Zr повышается до 925 °C [1,17, 19]. При этой температуре происходит перитектоидная реакция (γFe) + $ZrFe_2$ ⇄ (αFe), причем в (αFe) растворяется 0,1 % (ат.) Zr, в (γFe) — 0,2 % (ат.) Zr [19].

Диаграмма состояния Fe—Zr (рис. 317) построена в основном с использованием данных работ [7, 9, 10, 19].

В работе [22] на основании экспериментальных результатов и обобщения литературных данных предложен топологически идентичный вариант фазовой диаграммы Fe—Zr, несколько отличающейся температурами нонвариантных равновесий.

Кристаллическая структура соединений системы Fe—Zr указана в табл. 227.

Таблица 227. Кристаллическая структура соединений системы Fe—Zr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$ZrFe_2$	$MgCu_2$	cF24, $Fd\bar{3}m$	0,695—0,706*	—	—	[10]
			0,704**	—	—	[10]
Zr_2Fe	$CuAl_2$	tI12, I4/mcm	0,636	—	0,582	[10, 20]
Zr_3Fe	Re_3B	oC16, Cmcm	0,8819	0,3329	1,0952	[7]
			0,332	1,095	0,881	[10]
			0,3321	1,0966	0,8825	[11]

*В области гомогенности от стороны, богатой Fe, к стороне, богатой Zr.
**При стехиометрическом составе.

Соединение Zr_4Fe, о котором сообщали в работах [2, 4, 5, 13] (структура его не была установлена), в последнее время рассматривают как метастабильную фазу, образование ее часто наблюдают при отжиге аморфных сплавов Zr—Fe, получаемых путем закалки из жидкого состояния [8, 21]. Для фазы, обозначенной βZr_4Fe (содержание Fe около 20 % (ат.)), в работе [8] предлагают ромбическую структуру с параметрами решетки $a = 0{,}3283$, $b = 0{,}3553$, $c = 0{,}6867$ нм. Согласно работе [21] эту ромбическую фазу можно представить также как результат ромбического искажения тетрагональной решетки типа $CuAu_2$ и обозначать следует не βZr_4Fe, а βZr_3Fe.

При кристаллизации аморфных сплавов наблюдали также образование фазы Zr_2Fe с кубической структурой типа Ti_2Ni или W_3Fe_3C ($E9_3$) [8, 10, 14, 15, 21], которая возникала вследствие загрязнения сплавов примесями внедрения (O, N).

Литература

1. Свечников В.Н., Пан В.М., Спектор А.Ц. // Журнал неорганической химии. 1963. Т. 8. № 9. С. 2118—2123.
2. Rhines F.N., Gould R.W. // Advan. X—Ray Anal., 1963. V. 6. P. 62—73.
3. Гусева Л.Н., Малахова Т.О. // Металлофизика. 1973. Вып. 46. С. 111—113.
4. Бабикова Ю.Ф., Филиппов В.П., Штань И.И. // Атомная энергия. 1972. Т. 32. № 6. С. 484—485.
5. Малахова Т.О. // Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1974. С. 144—147.
6. Малахова Т.О. // Сплавы для атомной энергетики: Сб. статей. М.: Наука, 1979. С. 123—130.
7. Malachova T.O., Alekseyeva Z.M. // J. Less-Common Met. 1981. V. 81. N 2. P. 293—300.
8. Buschow K.H.J. // Ibid. 1981. 79. N 2. P. 243—253.
9. Малахова Т.О., Кобылкин А.Н. // Изв. АН СССР. Металлы. 1982. № 2. С. 205—209.
10. Aubertin F., Gonser U., Campbell S.J., Wagner H.—G. // Z. Metallkunde. 1985. Bd. 76. N 4. S. 237—244.
11. Matcovic T., Kesic—Racan M., Matcovic P. // Metalurgija. 1986. V. 25. N 3. P. 87—91.
12. Крипякевич П.И., Протасов В.С., Черкашин Е.Е. // Журнал неорганической химии. 1965. Т. 10. № 1. С. 288—290.
13. Тарараева Е.М., Иванов О.С. // Строение и свойства сплавов для атомной энергетики: Сб. статей. М.: Наука, 1973. С. 131—138.
14. Van Essen R.M., Buschow K.H.J. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. P. 277—284.
15. Vincze I., Van der Woude F., Scott M.G. // Solid State Commun. 1981. V. 37. N 7. P. 567—570.
16. Stupel M.M., Bumberger M., Weiss B.Z. // Scr. Metall. 1985. V. 19. N 6. P. 739—740.
17. Свечников В.Н., Спектор А.Ц. // Доклады АН СССР. 1962. Т. 143. № 3. С. 613—615.

18. Свечников В.Н., Спектор А.Ц. // Вопросы физики металлов и металловедения. 1960. Вып. 11. С. 30—35.
19. Fischer W.A., Lorenz K., Fabritius H., Schlegel D. // Arch. Eisenhüttenwes. 1970. Bd. 41. N 5. S. 489—498.
20. Кузьма Ю.Б., Маркив В.Я., Ворошилов Ю.В., Сколоздра Р.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. 2. № 2. С. 259—263.
21. Vincze I., Van der Woude F., Buschow K.H.J. // J. Non-Cryst. Solids. 1983. V. 54. N 1—2. P. 101—106.
22. Алексеева З.М., Короткова Н.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1989. № 4. С. 202—208.

Л.А. Третьяченко

Ga—Gd. ГАЛЛИЙ—ГАДОЛИНИЙ

Диаграмма состояния Ga—Gd построена в работе [1] (рис. 318) на основе обобщения данных работ [2—4] в области составов со стороны Gd и данных работ [5—7] в области составов со стороны Ga.

В системе существует пять промежуточных фаз: Ga_6Gd, Ga_2Gd, GaGd, Ga_2Gd_3 и Ga_3Gd_5. Соединение Ga_2Gd плавится конгруэнтно при 1400 °С [2] и имеет широкую область гомогенности [~13 % (ат.)], простирающуюся в сторону избытка Ga [5]. Этой фазе приписывается формула $Ga_{2(1+x)}Gd_{1-x}$, где $0 < x < 0{,}33$. По данным работ [6, 7], область гомогенности на основе Ga_2Gd простирается от 22,0 до 33,3 % (ат.) Gd.

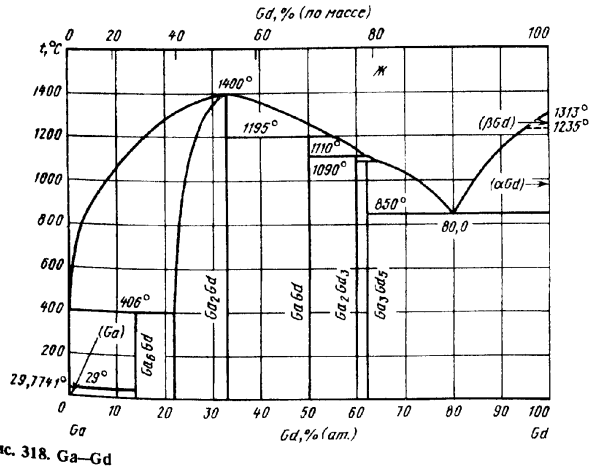


Рис. 318. Ga—Gd

Соединения Ga_6Gd, GaGd, Ga_2Gd_3, Ga_3Gd_5 образуются по перитектическим реакциям. Нонвариантные реакции в системе Ga—Gd представлены в табл. 228.

Таблица 228. **Нонвариантные реакции в системе Ga—Gd**

Реакция	Содержание Gd в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (Ga) + Ga_6Gd	<0,1;	0;	14,3	29	[1]
Ж + Ga_2Gd ⇌ Ga_6Gd	0,4	22;	14,3	406	[1, 7]
Ж + Ga_2Gd ⇌ GaGd	55;	33,3;	50	1195	[1]
Ж + GaGd ⇌ Ga_2Gd_3	61,5;	50;	60	1110	[1]
Ж + Ga_2Gd_3 ⇌ Ga_3Gd_5	64;	60;	62,5	1090	[1]
Ж ⇌ Ga_3Gd_5 + (αGd)	80;	62,5;	100	850	[1]
Ж + (αGd) ⇌ (βGd)	~95;	~100;	<100	<1235	[1]

Данные по кристаллической структуре промежуточных фаз системы Ga—Gd приведены в табл. 229.

Таблица 229. **Кристаллическая структура соединений системы Ga—Gd**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ga_6Gd	Ga_6Pu	*tP*14, *P*4/*nbm*	0,5946 0,5945	— —	0,7601 0,7571	[5] [8]
Ga_2Gd	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,4223 0,4223— —0,4268	— —	0,4137 0,4137— —0,4218	[2] [5]
GaGd	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,4343 0,4341 0,43372	1,1017 1,102 1,10316	0,4114 0,4066 0,41106	[2] [9] [10]
Ga_2Gd_3	Ga_2Gd_3	*tI*80, *I*4/*mcm*	1,1666	—	1,5061	[11]
Ga_3Gd_5	Gr_5B_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	0,7726 0,7723 0,7742	— — —	1,4170 1,4226 1,416	[12] [2] [13]

Литература

1. Palenzona A., Cirafici S. // Bull. Alloy Phase Diagr. 1990. V. 11. N 1. P. 67—72.
2. Buschow K.H.J., Van der Hoogenhof W.W. // J. Less-Common Met. 1976. V. 45. N 2. P. 309—319.
3. Yatsenko S.P. // J. Chim. Phys. 1977. V. 74. N 7—8. P. 836—843.
4. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G. et al. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 2. P. 185—199.
5. Pelleg J., Zevin L. // J. Less-Common Met. 1981. V. 77. N 2. P. 197—203.

6. Dayan D., Atzmony U., Dariel M.P. // J. Less-Common Met. 1982. V. 87. N 1. P. 87—98.
7. Kimmel G., Dayan D., Zevin L., Pelleg J. // Metall. Trans. A. 1985. V. 16. N 1—6. P. 167—171.
8. Pelleg J., Kimmel G., Dayan D. // J. Less-Common Met. 1981. V. 81. N 1. P. 33—44.
9. Baenziger N.C., Moriarty J.L. // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. N 9. P. 946—947.
10. Dwight A.E., Downey J.W., Conner, Jr., R.A. // Acta Crystallogr. 1967. V. 23. N 5. P. 860—862.
11. Yatsenko S.P., Hladyschewsky R.E., Sitschewitsch O.M. et al. // J. Less-Common Met. 1986. V. 115. N 1. P. 17—22.
12. Palenzona A., Franceschi E. // J. Less-Common Met. 1968. V. 14. N 1. P. 47—53.
13. Дзяна Д.І., Крипякевич П.І. // Доповіді АН УРСР. Сер. А. 1969. № 3. С. 247—250.

Л.Е. Шелимова

Ga—Ge. ГАЛЛИЙ—ГЕРМАНИЙ

Диаграмма состояния Ga—Ge построена в работе [1] (рис. 319) на основе обобщения и оптимизации данных рентгенофазового и металлографического анализов [X, Э].

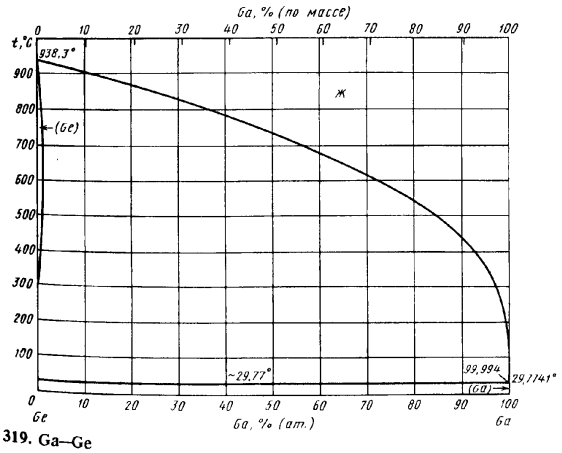


Рис. 319. Ga—Ge

Со стороны Ga в системе существует вырожденная эвтектика, которая содержит $5 \cdot 10^{-3}$ % (ат.) Ge [Э]. По данным термодинамического расчета, положение эвтектической точки соответствует $6 \cdot 10^{-3}$ % (ат.) Ge, температура ~29,77 °C.

Кривая растворимости Ga в Ge имеет ретроградный характер. По данным определения параметров решетки в функции от состава максимальная растворимость Ga в Ge составляет 2,6 % (ат.) Ga при температуре 780 °C [X]. Однако, по данным работы [Э], основанным на спектрофотометрическом анализе и измерении электрофизических свойств направленно выращенных кристаллов растворимость Ga в Ge существенно ниже и составляет:

Температура, °C	900	800	650	400	300
Растворимость Ga, % (ат.)	0,5	0,95	1,1	0,8	0,6

Максимальная растворимость Ga в Ge наблюдается при 650 °C.

Из данных рентгенографического исследования [2] следует, что параметр решетки Ge (a = 0,56574 нм) линейно возрастает при увеличении концентрации атомов Ga примерно на 0,00004 нм / % (ат.).

Теплоты смешения жидких сплавов Ga—Ge определяли в широкой области составов при температурах 1000 °C [3], 997 °C [4] и 967 °C [5]. Экспериментальные результаты работ [3, 5] были оптимизированы в работе [1], в результате чего получено следующее уравнение: $\Delta_{mln}H = x_{Ge}x_{Ga}(-2580 + 59{,}0x_{Ga})$ Дж/моль, где x_{Ge} и x_{Ga} — атомные доли компонентов.

Литература

1. Olesinski R.W., Abbaschian G.J. // Bull. Alloy Phase Diagr. 1985. V. 6. N 3. P. 258—262.
2. Greiner E.S., Breidt P. // J. Metals. 1955. V. 7. N 1. P. 187—188.
3. Predel B., Stein D.W. // Z. Metallkunde. 1971. Bd. 62. N 6. P. 499—504.
4. Bergman C., Bros J.P., Laffitte M. // Termochim. Acta. 1971. V. 2. P. 259—263.
5. Eslami H., Miggianu Y.M., Gambino M., Bros J.P. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 1. P. 31—44.

Л.Е. Шелимова

Ga—H. ГАЛЛИЙ—ВОДОРОД

По данным работы [1], в системе образуется гидрид Ga_2H_6, устойчивый от комнатной температуры до 130 °C. Его структура неизвестна, температура плавления — 21,4 °C. Имеются также сведения о соединении GaH_3, разлагающемся при комнатной температуре [2].

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.

В.И. Шаповалов

Ga—Hf. ГАЛЛИЙ—ГАФНИЙ

Схематическая диаграмма состояния Ga—Hf, представленная на рис. 320, предложена в работе [1]. Исследование проводили методами дифференциального термического, микроструктурного и рентгенофазового анализов в работе [1] и рентгеноструктурного анализа в работе [2]. Образцы получали дуговой плавкой компонентов.

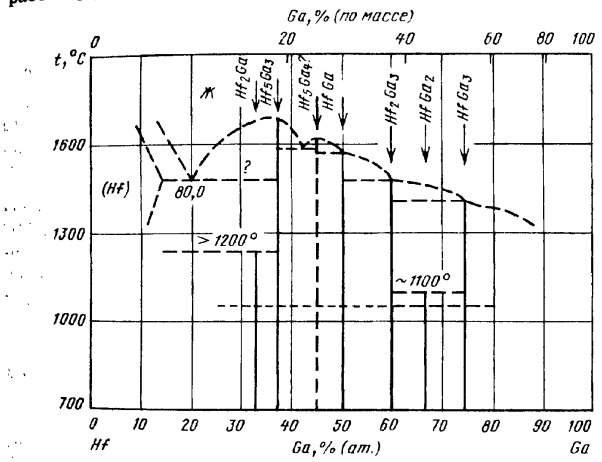


Рис. 320. Ga—Hf

Предполагается, что в системе образуются семь соединений с температурами плавления большинства из них выше 1300 °C. В системе имеются два эвтектических равновесия

Ж ⇄ (Hf) + Hf_5Ga_3 [80 % (ат.) Hf];

Ж ⇄ Hf_5Ga_3 + Hf_5Ga_4 [~55 % (ат.) Hf]

при температурах выше 1300 °C.

Фаза Hf_2Ga образуется предположительно при температуре выше 1200 °C по перитектоидной реакции между (Hf) и Hf_5Ga_3. Соединение Hf_5Ga_3 плавится, по-видимому, с открытым максимумом при температуре > 1300 °C. Фаза Hf_5Ga_4 также плавится конгруэнтно, данных о ее структуре нет. По перитектической реакции Ж + + Hf_5Ga_4 ⇄ HfGa образуется соединение HfGa со структурой собственного типа. Фаза Hf_2Ga_3 образуется по реакции Ж + HfGa ⇄ ⇄ Hf_2Ga_3.

Соединение $HfGa_2$ образуется по перитектоидной реакции $Hf_2Ga_3 + HfGa_3 \rightleftharpoons HfGa_2$ при ~1100 °С и имеет структуру собственного типа. Фаза $HfGa_3$, вероятно, образуется перитектически из расплава и Hf_2Ga_3.

Кристаллографические характеристики соединений приведены в табл. 230.

Таблица 230. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Hf

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Hf_2Ga	Al_2Cu	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,6686	—	0,5295	[3]
Hf_5Ga_3	Si_3Mn_5	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,7970 0,7962	— —	0,5686 0,5676	[3] [4]
HfGa	HfGa	—, *Pbcm*	0,9171	0,8503	0,5648	[2]
Hf_2Ga_3	Al_3Zr_2	*oF*40, *Fdd*2	0,5472	0,9402	1,3630	[3]
$HfGa_2$	$HfGa_2$	*tI*24, $I4_1/amd$	0,4046	—	2,5446	[3]
$HfGa_3$	Al_3Ti	*tI*8, *I*4/*mmm*	0,3881	—	0,9032	

Литература

1. Pötzschke M., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1962. Bd. 53. N 7. S. 474—488.
2. Марків В.Я., Беляміна Н.Н. // Доповіді АН УРСР. Сер. Б. 1986. № 4 С. 43—47.
3. Schubert K., Meissner H.—G., Pötzschke M. u.a. // Naturwissenschaften. 1962. Bd. 49. N 3. S. 57—58.
4. Boller H., Parthe E. // Monatsh. Chemie. 1963. Bd. 94. N 1. S. 225—226

Ю.Н. Гринь

Ga—Hg. ГАЛЛИЙ—РТУТЬ

Данные, полученные в ранних исследованиях системы Ga—Hg [X] о полной нерастворимости компонентов, в более поздних работах не были подтверждены. Диаграмма состояния (рис. 321) построена в работе [1] методом дифференциального термического анализа с использованием Ga чистотой 99,999 % (по массе) и дистиллированной ртути.

В системе протекает монотектическая реакция при 27,72 °С. Область несмешиваемости в жидком состоянии простирается от 4 до 98,5 % (ат.) Ga. Со стороны Hg имеется вырожденная эвтектика.

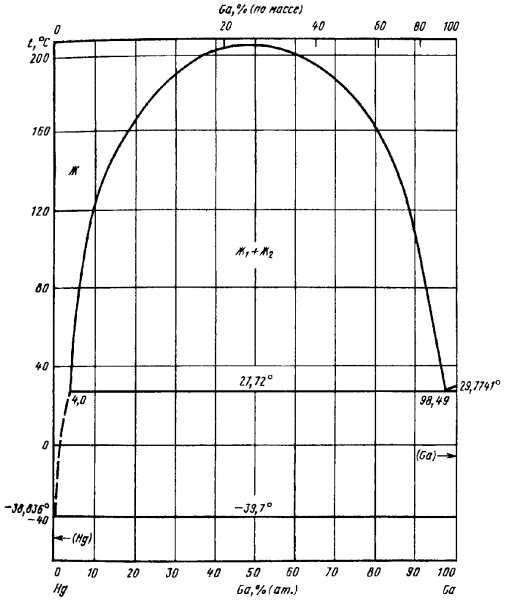


Рис. 321. Ga—Hg

Растворимость Ga в Hg, определенная потенциометрическим методом и химическим анализом, равна 3,82 % (ат.) при температуре 30 °С [Э].

Литература

1. Predel B. // Z. Physik. Chemie. 1960. Bd. 24. N 3/4. S. 206—216.

Ю.Н. Гринь

Ga—Ho. ГАЛЛИЙ—ГОЛЬМИЙ

Система Ga—Ho (рис. 322) исследована многократно методами дифференциального термического, микроструктурного, рентгенофазового анализов в работах [1—3] и рентгеноструктурного анализа в работах [4, 5]. Сплавы получали из компонентов дуговой плавкой или в танталовых герметичных тиглях.

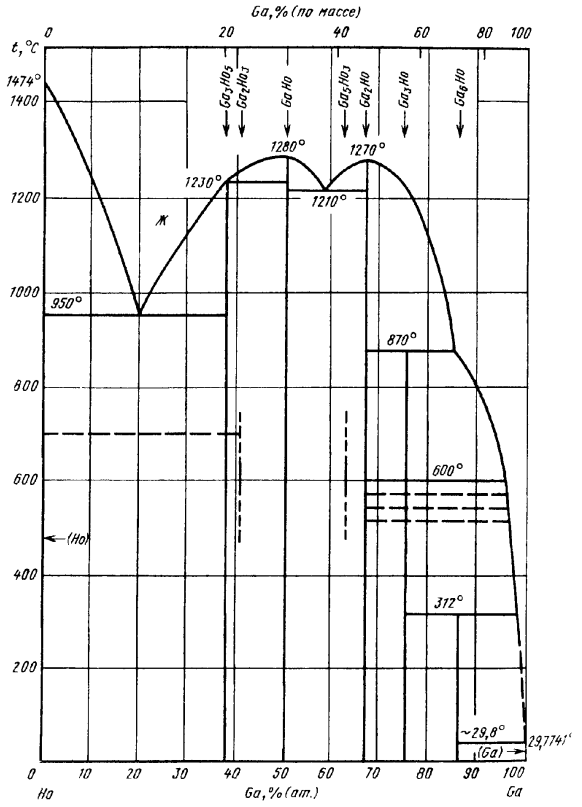


Рис. 322. Ga—Ho

В системе найдено семь соединений, из которых GaHo и Ga_2Ho плавятся конгруэнтно при 1280 °C и 1270 °C соответственно.

Нонвариантные реакции в системе Ga—Ho представлены в табл. 231.

Таблица 231. Нонвариантные реакции в системе Ga—Ho

Реакция	Содержание Ga в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (Ho) + Ga_3Ho_5	20;	~0;	37,5	950	[1, 2]
Ж + GaHo ⇌ Ga_3Ho_5	~37;	50;	37,5	1230	[1, 2]
Ж ⇌ GaHo + Ga_2Ho	57;	50;	66,7	1210	[1, 2]
Ж + Ga_2Ho ⇌ Ga_3Ho	~85;	66,7;	75	870	[1, 2]
Ж + Ga_3Ho ⇌ Ga_6Ho	~98;	75;	85,7	312	[7]
Ж ⇌ (Ga) + Ga_6Ho	~100;	~100;	85,7	~29,8	[1, 2]

При последующем детальном изучении отдельных фаз показано, что Ga_3Ho имеет пять модификаций, температурные интервалы существования установлены лишь для двух: вблизи температуры ликвидуса стабильна модификация со структурой типа Cu_3Au, а при низких температурах (250—600 °C) — модификация со структурой типа Ni_3Ti [6].

Согласно работе [7] соединение Ga_6Ho образуется по перитектической реакции при 312 °C. При температуре 600 °C найдены фазы составов Ga_5Ho_3 [3] и Ga_2Ho_3 [5] (показаны на диаграмме штриховой линией). В работе [8] сообщается, что Ga_3Ho_5 имеет вторую модификацию со структурой типа B_3Gr_5, стабильную при температуре 600 °C.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 232.

Таблица 232. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Ho

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ga_6Ho	Ga_6Pu	*tP*4, *P*4*nbm*	0,5920	—	0,7540	[7]
αGa_3Ho	Ni_3Ti	*hP*16, $P6_3/mmc$	0,6082	—	0,9417	[6]
βGa_3Ho	$RhNi_2Ta$	—, $P6_3/mmc$	0,6161	—	2,304	[6]
γGa_3Ho	Al_3Ho	*hR*20, $R\bar{3}m$	0,6078	—	3,529	[6]
δGa_3Ho	βAl_3Pu	*hP*24, $P6_3/mmc$	0,6084	—	1,4061	[9]
εGa_3Ho	Cu_3Au	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4227 0,4237	— —	— —	[1] [6]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Ga_2Ho	B_2Al	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,4189	—	0,4063	[1]
Ga_5Ho_3	Ga_5Tm_3	*oP*32, *Pnma*	1,1380 1,1347	0,9619 0,9630	0,6057 0,6046	[4] [3]
GaHo	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,4281	1,0805	0,4042	[1, 2]
Ga_2Ho_3	Ga_2Gd_3	—, *I*4/*mcm*	1,1489	—	1,470	[5]
Ga_3Ho_5 (BT)	Si_3Mn_5	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8571	—	0,6331	[1, 2]
Ga_3Ho_5 (HT)	B_3Cr_5	*tI*32, *I*4/*mcm*	0,7590	—	1,4001	[8]

Литература

1. Яценко С.П., Семянников А.А., Чунтонов К.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 3. С. 201—204.
2. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G. et al. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 2. P. 185—199.
3. Марків В.Я., Жунківська Т.Г., Белявіна Н.М. // Доповіді АН УРСР. Сер. А. 1981. № 3. С. 84—86.
4. Yatsenko S.P., Hladyschewsky E.I., Tschuntonow K.A. et al. // J. Less-Common Met. 1983. V. 91. N 1. P. 21—32.
5. Yatsenko S.P., Hladyschewsky R.E., Sitschewitsch O.M. et al. // J. Less—Common Met. 1986. V. 115. N 1. P. 17—22.
6. Cirafici F., Francheschi E. // J. Less-Common Met. 1981. V. 77. N 2. P. 269—280.
7. Pelleg J., Kimmel G., Dayan D. // J. Less-Common Met. 1981. V. 81. N 1. P. 33—34.
8. Hladyschewsky E.I., Yarmolyuk Ya.P., Hryn Yu.N. // Acta Crystallogr. A. 1985. V. 40. N 5. P. 243.
9. Carnasciali M.M., Cirafici S., Francheschi E. // J. Less-Common Met. 1981. V 81. N 1. P. 115—116.

Ю.Н. Гринь

Ga—I. ГАЛЛИЙ—ЙОД

Диаграмма состояния Ga—I, представленная на рис. 323, построена в работе [1]. В системе образуются три соединения: GaI, GaI_2 и GaI_3. Соединение GaI образуется синтетически при 269 °С, а GaI_2 и GaI_3 плавятся конгруэнтно при 211 и 213 °С соответственно. При температурах выше 269 °С в области концентраций 2—64 % (ат.) I наблюдается несмешиваемость компонентов в жидком состоянии. В системе существуют четыре эвтектические равновесия:

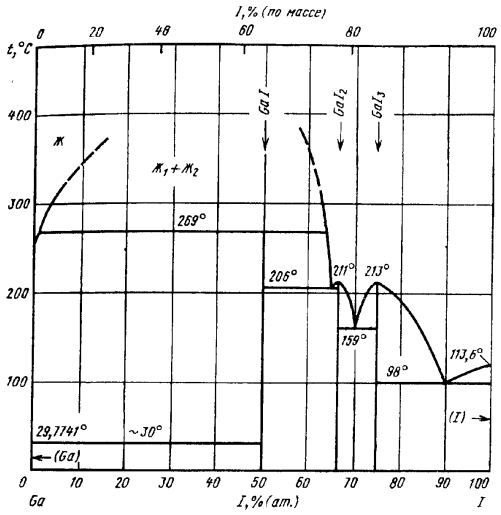


Рис. 323. Ga—I

Ж ⇌ GaI + GaI_2 при 206 °С и ~65 % (ат.) I;
Ж ⇌ GaI_2 + GaI_3 при 159 °С и ~69 % (ат.) I;
Ж ⇌ GaI_3 + (I) при 98 °С и ~90 % (ат.) I,
Ж ⇌ (Ga) + GaI при <30 °С и 0 % (ат.) I.

Кристаллическая структура GaI_3 ромбическая: пространственная группа *Cmcm* , a = 1,829, b = 0,594, c = 0,609 нм [2].

Литература

1. Кулюкин В.Н., Петров Е.С. // Изв. Сибирского отделения АН СССР. 1969. Вып. 5. № 12. С. 52—56.
2. Amma E.L., Rundle R.E. // Proc. and Abstr. Amer. Cryst. Ass. Annual Meeting. Milwaukee. 1958. P. 16.

Ю.Н. Гринь

Ga—In. ГАЛЛИЙ—ИНДИЙ

Диаграмма состояния Ga—In, приведенная на рис. 324, построена в работе [1] на основе обобщения и оптимизации данных работ [X, III, 2—8].

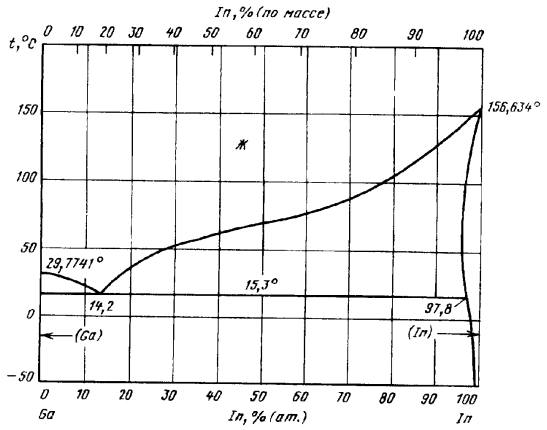


Рис. 324. Ga—In

Диаграмма состояния является диаграммой эвтектического типа. Положение эвтектической точки соответствует: 12,5 % (ат.) In (15,9 °C) [2]; 16,5 % (ат.) In (15,7 °C) [X, 3]; 15,8 % (ат.) In (15,8 °C) [4]; 13,2 % (ат.) In (15,2 °C) [5]; 13,8 % (ат.) In (15,3 °C) [6, 7]. Термодинамический расчет дает следующие координаты эвтектической точки: 14,2 % (ат.) In и 15,8 °C [8]. На основе критического анализа экспериментальных данных в работе [1] рекомендуются координаты: 14,2 % (ат.) In и 15,3 °C.

Растворимость In в Ga составляет менее 0,3 % (ат.). Растворимость Ga в In изучалась многими авторами [X, 1]. Сведения о значительной растворимости Ga в In [~18 % (ат.)] [X] не подтвердились более поздними исследованиями [3, 9]. Согласно работе [3] максимальная растворимость Ga в In составляет 3,1 % (ат.) при эвтектической температуре. Согласно данным работы [9] растворимость Ga в In при 120, 100 и 20 °C составляет 1,66; 1,82 и 1,1 % (ат.) соответственно. Кривая солидуса имеет ярко выраженный ретроградный характер.

Имеются сведения о метастабильной диаграмме состояния GaII—In, где GaII — метастабильная модификация, существующая при высоких давлениях [Ш]. Диаграмма состояния — эвтектического типа с координатами эвтектической точки: — 28,3 °C и 6,3 % (ат.)

In. По данным работы [10], существует метастабильная фаза $Ga_{90}In_{10}$ с ромбической решеткой типа αU (символ Пирсона *oC*4, пр. гр. *Cmcm*) с параметрами: a = 0,2770 нм, b = 0,8183 нм, c = 0,3306 нм (-193 °C).

Литература

1. **Anderson T.J., Ansara I.** // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 1. P. 64—72.
2. **Predel B., Stein D.W.** // J. Less-Common Met. 1969. V. 18. N 1. P. 49—57.
3. **Heubner U., Wincierz P.** // Metall. 1966. Bd. 20. N 7. S. 703—707.
4. **Яценко С.П., Кононенко В.И., Данилин В.И.** и др. // Тр. Ин-та химии Уральского научного центра АН СССР. 1966. Вып. 12. С. 51—56.
5. **Топчян Л.С., Захаров Д.М., Людвигов Р.Б.** и др. // Журнал физической химии. 1973. Т. 47. № 1. С. 273—274.
6. **Кикнадзе Г.И., Деспири А.И., Захаров Д.М.** и др. // Атомная энергия. 1965. Т. 19. № 2. С. 178.
7. **Захаров Д.М.** // Журнал физической химии. 1975. Т. 49. № 9. С. 2208—2209.
8. **Hayes F.H., Kubaschewski O.** // J. Inst. Metals. 1969. V. 97. P. 381—383.
9. **Кузнецова С.К., Шкаликова К.И., Кузнецов Г.М.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11. № 6. С. 1016—1019.
10. **Szymanski D., Barrick J.C., Giessen B.C.** // J. Solid State Chemistry. 1979. V. 30. N 1. P. 55—59.

Ю.Н. Гринь

Ga—Ir. ГАЛЛИЙ—ИРИДИЙ

Диаграмма состояния Ga—Ir не построена. В литературе [1—5] имеются сведения о существовании четырех интерметаллических соединений, температура и характер образования которых не указаны.

Кристаллографические характеристики соединений представлены в табл. 233.

Таблица 233. Кристаллическая структура соединений Ga—Ir

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ga_9Ir_2	Al_9Co_2	*mP*22, $P2_1/c$	0,6467	0,6409	0,8853	[1]
Ga_3Ir	$CoGa_3$	*tP*16, $P\bar{4}m2$	0,640	—	0,659	[2, 3]
Ga_5Ir_3	Ga_5Ir_3	*tP*32, $P\bar{4}n2$	0,5823	—	1,420	[4, 5]
GaIr	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,298 0,3004	— —	— —	[Э] [6]

Литература

1. Edshammar L.—E. // Acta Chim. Scandin. 1970. V. 24. N 4. P. 22—23.
2. Schubert K., Breimer H., Gohle R. u. a. // Naturwissenschaften. 1958. Bd 45. N 15. S. 360—361.
3. Schubert K., Lukas H.L., Meissner H.—G. u. a. // Z. Metallkunde. 1959. Bd 50. N 9. S. 534—540.
4. Völenkle H., Wittman A., Nowotny H. // Monatsh. Chemie. 1966. Bd. 97. N 2. S. 506—516.
5. Holleck H., Nowotny H., Benesowsky F. // Monatsh. Chemie. 1963. Bd. 94. N 5. S. 841—843.

Ю.Н. Гринь

Ga—K. ГАЛЛИЙ—КАЛИЙ

Диаграмма состояния Ga—K, представленная на рис. 325, построена в работе [1] на основе обобщения экспериментальных данных [2, 3]. Диаграмма состояния не установлена окончательно вследствие возможности окисления и испарения K. Установлено существование соединений $Ga_{13}K_3$ и Ga_3K, которые образуются по перитектическим реакциям. В системе существует область несмешиваемости в жидком состоянии, граница которой со стороны Ga не установлена с достаточной степенью точности, а со стороны K отвечает 99 % (ат.) K.

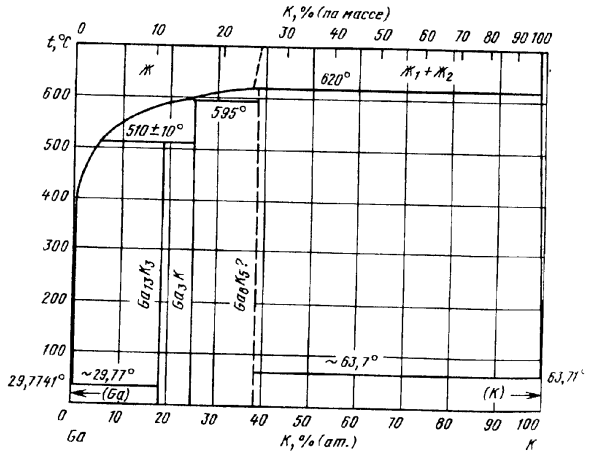


Рис. 325. Ga—K

Существование соединения Ga_8K_5 точно не установлено. В работе [2] заключение о его образовании было сделано на основе данных термического анализа. Согласно данным работы [3] соединение в этой области составов имеет формулу Ga_2K. Рентгенографическое исследование [4] не подтвердило существование соединения Ga_8K_5 и показало, что только два соединения — $Ga_{13}K_3$ и Ga_3K образуются в системе Ga—K. На рис. 328 условно показано, что соединение, близкое по составу к Ga_8K_5, образуется синтетически при температуре 620 °C.

Нонвариантные реакции в системе Ga—K приведены в табл. 234. В системе существуют две вырожденные эвтектики — со стороны Ga и K.

Таблица 234. Нонвариантные реакции в системе Ga—K [1]

Реакция	Содержание K в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж = (Ga) + $Ga_{13}K_3$	~0;	~0;	18,75	29,77
Ж + Ga_3K = $Ga_{13}K_3$	~5;	25;	18,75	510±10
Ж + Ga_8K_5 = Ga_3K	~21;	38,46;	25	~595
$Ж_1$ + $Ж_2$ = Ga_8K_5	~38;	>99,9;	38,46	~620
$Ж_2$ = Ga_8K_5 + (K)	~100;	38,47;	~100	63,7

Данные по кристаллической структуре соединений системы Ga—K приведены в табл. 235.

Существенная зависимость параметров решетки от состава, обнаруженная в работе [7], указывает на наличие заметной области гомогенности на основе соединения Ga_3K.

Таблица 235. Кристаллическая структура соединений системы Ga—K

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$Ga_{13}K_3$	—	*oC*128, *Cmcm*	0,6441	1,6143	2,8404	[5]
Ga_3K	Ga_3Rb	*tI*24, $I\bar{4}m2$	0,6278	—	1,4799	[4]
			0,6268	—	1,4782	[6]
Ga_3K*	—	—	0,6271	—	1,481	[7]
Ga_3K**	—	—	0,6126	—	1,480	[7]

*20 % (ат.) K.
**40 % (ат.) K.

Литература

1. Pelton A.D., Larose S. // Bull. Alloy Phase Diagr. 1990. V. 11. N 4. P. 343—347.
2. Feschotte P. // Ann. Chim. (Paris). 1961. V. 6. P. 1029—1070.
3. Яценко С.П., Чунтонов К.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 6. С. 182—187.
4. Belin C., Ling R.G. // Compt. Rend. (Paris). 1982. V. 294. P. 1083—1086
5. Belin C. // Acta Crystallogr. 1980. B V. 36. N 6. P. 1339—1343.
6. Яценко С.П., Гладышевский Е.И., Чунтонов К.А. и др. // Кристаллография, 1983. Т. 28. № 4. С. 809—810.
7. Van Vucht J.H.N. // J. Less-Common Met. 1985. V. 108. N 1. P. 163—175

Л.Е. Шелимова

Ga—La. ГАЛЛИЙ—ЛАНТАН

Диаграмма состояния Ga—La (рис. 326) построена в работе [1] на основе обобщения данных термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов [2—5]. В системе существуют пять промежуточных фаз: Ga_6La, Ga_2La, GaLa, Ga_3La_5 и $GaLa_3$, из которых только Ga_2La плавится конгруэнтно при 1450 °C [2, 3], а остальные соединения образуются по перитектическим реакциям. Соединение Ga_2La имеет широкую область гомогенности, простирающуюся от 18 до 33,3 % (ат.) La [5]. В работе [6] предложена модель, основанная на замещении атомов La парами атомов Ga, согласно которой дигаллиду лантана приписывается формула $Ga_{2(1+x)}La_{(1-x)}$.

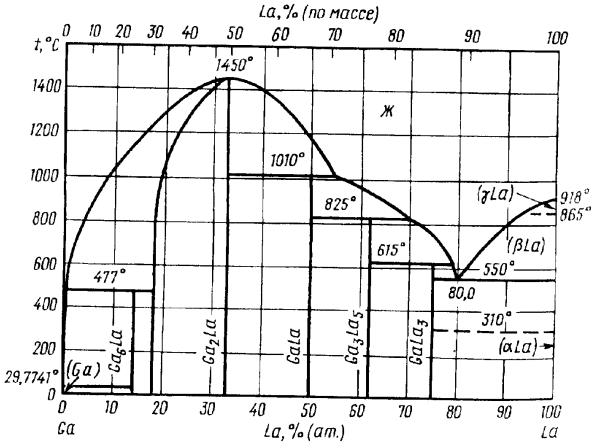


Рис. 326. Ga—La

В работе [7] сообщается об образовании соединения Ga_4La вследствие упорядочения в $Ga_{2(1+x)}La_{1-x}$. Соединение состава Ga_4La с ромбически деформированной структурой типа AlB_2 найдено также в работе [8] при температурах 400 и 600 °C.

Нонвариантные реакции в системе Ga—La представлены в табл. 236.

Таблица 236. Нонвариантные реакции в системе Ga—La

Реакция	Содержание La в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (Ga) + Ga_6La	<0,1;	0;	14,3	~29	[1]
Ж + Ga_2La ⇌ Ga_6La	0,5;	18;	14,3	477	[4, 5]
Ж + Ga_2La ⇌ GaLa	55,5;	33,3;	50	1010	[1]
Ж + GaLa ⇌ Ga_3La_5	70;	50;	62,5	825	[1]
Ж + Ga_3La_5 ⇌ $GaLa_3$	79;	62,5;	75	615	[1]
Ж ⇌ $GaLa_3$ + (βLa)	80;	75;	100	550	[1]
Ж + (γLa) ⇌ (βLa)	~94;	~100;	~100	<865	[1]

Кристаллическая структура соединений системы Ga—La представлена в табл. 237.

Таблица 237. Кристаллическая структура соединений системы Ga—La

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ga_6La	Ga_6Pu	*tP*14, *P*4/*nbm*	0,6094 0,6101 0,61041	— — —	0,7692 0,7696 0,77052	[4] [9] [10]
Ga_4La	—	—, *Cmcm*	0,434 0,4357	0,757 0,7540	0,441 0,4415	[7] [8]
Ga_2La	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,4320— —0,4352	— —	0,4427— —0,4408	[6]
GaLa	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,450 0,45226 0,4662	1,139 1,15876 1,154	0,423 0,42559 0,4181	[11] [12] [3]
Ga_3La_5	Cr_5B_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	0,8066 0,8056	— —	1,4733 1,468	[13] [14]
$GaLa_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,566	—	—	[3]

Литература

1. Palenzona A., Cirafici S. // Bull. Alloy Phase Diagr. 1990. V. 11. N 1. P. 72—77.
2. Yatsenko S.P. // J. Chimie Phys. 1977. V. 74. N 7—8. P. 836—843.
3. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G., Chuntonov K.A. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 2. P.185—199.
4. Pelleg J., Kimmel G., Dayan D. // J. Less-Common Met. 1981. V. 81. N 1. P. 33—44.
5. Dayan D., Atzmony U., Dariel M.P. // J. Less-Common Met. 1982. V. 87. N 1. P. 87—98.
6. Kimmel G., Dayan D., Zevin L., Pelleg J. // Metall. Trans. A. 1985. V. 16. N 1—6. P. 167—171.
7. Zevin L., Pelleg J., Kimmel G., Dayan D. // Scripta Metall. 1984. V. 18. P. 1257—1261.
8. Лапунова Р.Б., Гринь Ю.Н., Ярмолюк Я.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1983. № 2. С. 116—118.
9. Гринь Ю.Н., Чунтонов К.А., Ярмолюк Я.П. та ін // Доповіді АН УРСР. Сер. А. 1981. № 5. С. 86—89.
10. Lu S.S., Xie S., Liang J. // Acta Phys. Sin. (China). 1982. V. 31. P. 1635—1641.
11. Parthe E., Hohnke D., Jeitschko W., Schob O. // Naturwissenschaften 1965. Bd. 52. N 7. S. 155.
12. Dwight A.E., Downey J.W., Conner Jr. R.A. // Acta Crystallogr. 1967. V. 23. N 5. P. 860—862.
13. Palenzona A., Franceschi E. // J. Less-Common Met. 1968. V. 14. N 1. P. 47—53.
14. Дзяна Д.І., Крип'якевич П.І. // Доповіді АН УРСР. Сер. А. 1969. № 3. С. 247—250.

Л.Е. Шелимова

Ga—Li. ГАЛЛИЙ—ЛИТИЙ

Диаграмма состояния Ga—Li, представленная на рис. 327, построена в работе [1] на основе обобщения и оптимизации данных [2—4].

В системе обнаружено шесть соединений, из которых только GaLi плавится конгруэнтно при 730 °С по данным работы [2] и 740 °С по данным работы [3]. Соединение GaLi имеет широкую область гомогенности, простирающуюся от 46 до 54 % (ат.) Li при 400 °С по данным [2] или от 45 до 56 % (ат.) Li по данным работы [5] при той же температуре.

Соединению $Ga_{14}Li_3$ в работе [3] приписывалась формула Ga_4Li, однако более поздние рентгенографические исследования [6, 7] в сочетании с химическим анализом показали, что соединение имеет формулу $Ga_{14}Li_3$.

Существование соединения Ga_4Li_5 установлено авторами работы [8]. Предполагается, что Ga_4Li_5 разлагается по перитектоидной реакции, температура которой неизвестна.

Соединение Ga_2Li_3, которое также разлагается по перитектоидной реакции, имеет область гомогенности от 59,5 до 60,5 % (ат.) Li (415 °С) [5]. Соединение $GaLi_2$ образуется по перитектической

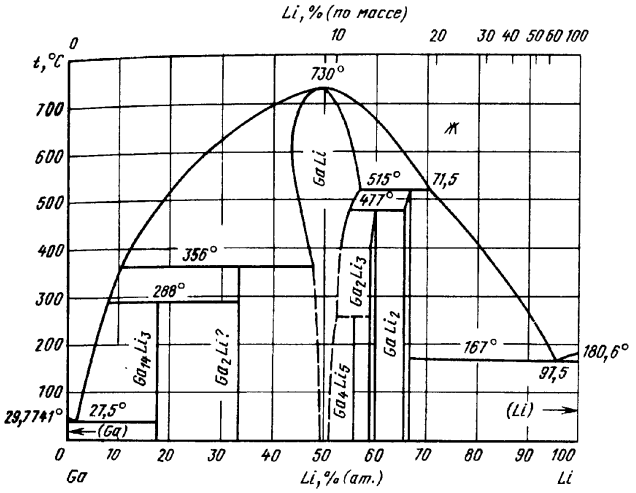


Рис. 327. Ga—Li

реакции при 510 °С по данным [3] или при 515 °С по данным работы [2] и имеет область гомогенности в пределах 66—67 % (ат.) Li (415 °С) [5].

Нонвариантные реакции в системе Ga—Li представлены в табл. 238.

Таблица 238. Нонвариантные реакции в системе Ga—Li

Реакция	Содержание Li в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж = (Ga) + $Ga_{14}Li_3$	~1,7;	~0;	17,6	27,5±2
Ж + Ga_2Li = $Ga_{14}Li_3$	8;	33,3;	17,6	288±5
Ж + GaLi = Ga_2Li	~11;	46;	33,3	356±10
GaLi + Ga_2Li_3 = Ga_4Li_5	53;	~59;	55,5	?
GaLi + $GaLi_2$ = Ga_2Li_3	56;	66,7;	60	477±10
Ж + GaLi = $GaLi_2$	71,5;	~58;	66,7	515±5
Ж = (Li) + $GaLi_2$	97,5;	~100;	66,7	167±1

Данные по кристаллической структуре соединений системы Ga—Li представлены в табл. 239.

Таблица 239. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Li

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$Ga_{14}Li_3$	—	*hR*51, $R\bar{3}m$	0,8441 0,8461	— —	1,6793 1,6845	[6] [7]
GaLi	NaTl	*cF*16, $Fd\bar{3}m$	0,6150 0,6213 0,6207* 0,6220** 0,6238***	— — — — —	— — — — —	[3] [5] [2] [2] [2]
Ga_4Li_5	—	*hR*9, $P\bar{3}m1$	0,4375	—	0,8257	[8]
Ga_2Li_3	Al_2Li_3	*hR*15, $R\bar{3}m$	0,4367	—	1,3896	[9]
$GaLi_2$	—	*oC*12, *Cmcm*	0,4562	0,9542	0,4364	[9]

*50 % (ат.) Li.
**51,8 % (ат.) Li.
***53,8 % (ат.) Li.

Параметр решетки GaLi растет линейно с увеличением содержания Li в пределах его области гомогенности (400 °C) [2].

Кристаллическая структура и точная формула соединения Ga_2Li не установлена.

Литература

1. Sangster J., Pelton A.D. // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 1. P. 33—37
2. Thümmel R., Klemm W. // Z. Anorg. All. Chem. 1970. Bd. 376. N 1. S. 44—63.
3. Яценко С.П., Чунтонов К.А., Аляновский С.И., Диева Э.Н. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. N 1. С. 185—188.
4. Яценко С.П., Салтыкова Е.А., Диев В.Н., Рыкова Л.Н. // Журнал физической химии. 1973. Т. 47. № 9. С. 2417—2419.
5. Wen C.J., Huggins R.A. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. N 8. P. 1636—1641.
6. Belin C., Ling R.G. // J. Solid State Chem. 1982. V. 45. N 2. P. 290—292
7. Stöhr J., Schäfer H. // Rev. Chim. Min. 1982. Bd. 19. N 2. S. 122—127
8. Stöhr J., Schäfer H. // Z. Anorg. All. Chem. 1981. Bd. 474. S. 221—225
9. Müller W., Stöhr J. // Z. Naturforsch. B. 1977. Bd. 32. N 6. S. 631—633

Л.Е. Шеламова

Ga—Lu. ГАЛЛИЙ—ЛЮТЕЦИЙ

Диаграмма состояния Ga—Lu (рис. 328) построена в работе [1] методами дифференциального термического, микроструктурного и рентгенофазового анализов. Образцы получали из компонентов: Ga чистотой не менее 99,9 % (по массе) и Lu чистотой не менее

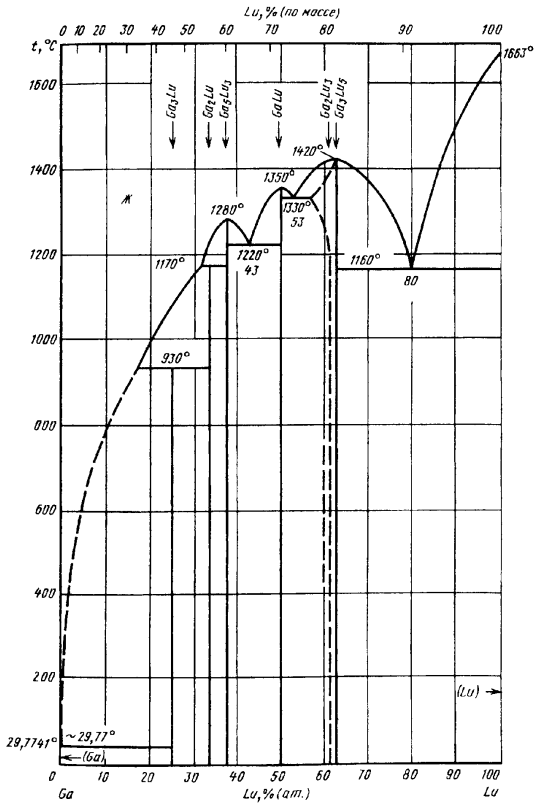


Рис. 328. Ga—Lu

99,71 % (по массе), дуговой плавкой или плавкой в запаянных танталовых тиглях.

В системе установлено шесть соединений, из которых Ga_5Lu_3, GaLu и Ga_3Lu_5 плавятся конгруэнтно при 1280, 1350 и 1420 °С. Фаза Ga_3Lu_5 имеет область гомогенности протяженностью ~3 % (ат.) [2].

Таблица 240. **Нонвариантные реакции в системе Ga—Lu [1]**

Реакция	Содержание Lu в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж ⇌ (Ga) + Ga_3Lu	~0;	~0;	25	~29,77
Ж + Ga_2Lu ⇌ Ga_3Lu	~17;	33,3;	25	930
Ж + Ga_5Lu_3 ⇌ Ga_2Lu	~32,7;	37,5;	33,3	1170
Ж ⇌ Ga_5Lu_3 + GaLu	43;	37,5;	50	1220
Ж ⇌ GaLu + Ga_3Lu_5	53;	50;	57	1330
Ж ⇌ Ga_3Lu_5 + (Lu)	80;	62,5;	~100	1160

Соединение Ga_2Lu_3 было найдено в работах [3, 4] при 600 °С. Температура реакции образования Ga_2Lu_3 точно не определена. Фазе Ga_5Lu_3 ранее приписывали формулу Ga_3Lu_2. Формула Ga_5Lu_3 была установлена при изучении кристаллической структуры [5, 6].

Нонвариантные реакции представлены в табл. 240.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 241.

Таблица 241. **Кристаллическая структура соединений системы Ga—Lu**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ga_3Lu	Cu_3Au	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4190	—	—	[7]
Ga_2Lu	Hg_2K	—, *Imma*	0,625	0,4185	0,8044	[8]
Ga_5Lu_3	Ga_5Tm_3	*oP*32, *Pnma*	1,124	0,9515	0,5960	[6]
GaLu	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,4217 0,42090	1,0532 1,05817	0,3995 0,40001	[1] [9]
Ga_2Lu_3	Ga_2Gd_3	—, *I*4/*mcm*	1,1211	—	1,438	[4]
Ga_3Lu_5	Si_3Mn_5	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8381 0,8382	— —	0,6369 0,6347	[1] [2]

Литература

1. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G. et al. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 2. P. 185—199.
2. Palenzona A., Franceschi E. // J. Less-Common Met. 1968. V. 14. N 1. P. 47—53.
3. Hladyschewsky E.I., Yarmolyuk Ya.P., Hryn' Yu.N. // Acta Crystallogr. A. 1985. V. 40. Suppl. N 5. P. C—243.
4. Yatsenko S.P., Hladyschewsky E.I., Sitschewitsch O.M. et al. // J. Less-Common Met. 1986. V. 115. N 1. P. 17—22.
5. Сичевич О.М., Гладышевский Р.Е., Гринь Ю.Н. и др. // Диаграммы состояния металлических систем: Тез. докл. на IV Всесоюзном совещании. М.: Наука. 1982. С. 99—100.
6. Yatsenko S.P., Hladyschewsky E.I., Tschuntonov K.A. et al. // L. Less-Common Met. 1983. V. 91. N 1. P. 21—32.
7. Cirafici S., Francheschi E. // J. Less-Common Met. 1981. V. 77. N 2. P. 269—280.
8. Гладышевский Е.И., Гринь Ю.Н., Яценко С.П. и др. // Доповіді АН УРСР. Сер. А. 1980. № 6. С. 81—84.
9. Dwight A.E., Downey J.W., Conner R.A. // Acta Crystallogr. 1967. V. 23. N 5. P. 860—862.

Ю.Н. Гринь

Ga—Mg. ГАЛЛИЙ—МАГНИЙ

Диаграмма состояния Ga—Mg приведена на рис. 329, в соответствии с работой [1], где она была исследована методами термического, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов. Ранее в работе [2] были обобщены экспериментальные данные [X, 3—5], а также проведен термодинамический анализ системы.

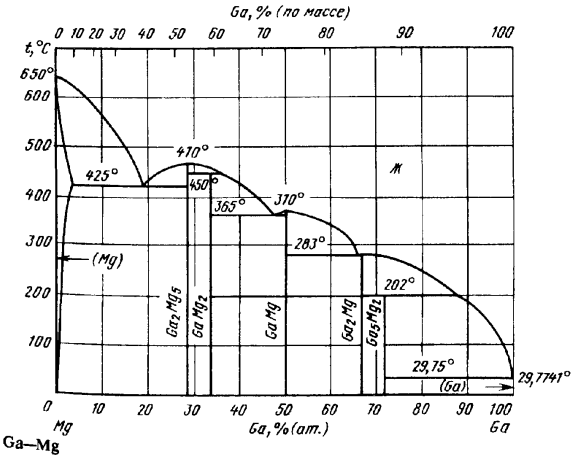


Рис. 329. Ga—Mg

В системе образуются пять соединений: Ga_2Mg_5, $GaMg_2$, GaMg, Ga_2Mg и Ga_5Mg_2, из которых Ga_2Mg_5, GaMg и Ga_2Mg плавятся, по данным работы [1], конгруэнтно при 470, 370 и ~283 °С соответственно.

Ранее в работе [X] полагали, что GaMg образуется по перитектической реакции Ж + $GaMg_2$ ⇌ GaMg при температуре 373 °С. Относительно характера образования соединения Ga_2Mg также имеются противоречивые данные: по данным работы [X], Ga_2Mg образуется по перитектической реакции Ж + GaMg ⇌ Ga_2Mg при температуре 285 °С, а, по данным работы [1], Ca_2Mg плавится конгруэнтно при ~283 °С.

Согласно работе [1] все соединения, образующиеся в системе Ga—Mg, имеют узкие области гомогенности — менее 0,1 % (ат.). Данные работы [3] о наличии широкой области гомогенности на основе соединения $GaMg_2$ не подтвердились.

Таблица 242. **Нонвариантные реакции в системе Ga—Mg**

Реакция	Содержание Ga в фазах, % (ат.)			Температура, °С	Источник
Ж ⇌ (Mg) + Ga_2Mg_5	19,1;	3,1;	28,58	425	[1, 3]
Ж + Ga_2Mg_5 ⇌ $GaMg_2$	~34;	28,58;	33,3	450	[1, 3]
Ж ⇌ $GaMg_2$ + GaMg	~46;	33,3;	50	365	[1, 3]
Ж ⇌ GaMg + Ga_2Mg	~66,6;	50;	66,6	283	[1]
Ж + Ga_2Mg ⇌ Ga_5Mg_2	~85;	66,6;	71,42	202	[1]
Ж ⇌ (Ga) + Ga_5Mg_2	~100;	~100;	71,42	29,75	[1]

Таблица 243. **Кристаллическая структура соединений системы Ga—Mg**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ga_5Mg_2	Ga_5Mg_2	*tI*28, *I*4/*mmm*	0,862(7)	—	0,711(1)	[6]
Ga_2Mg	Ga_2Mg	*oP*24, *Pbam*	0,680(2)	1,634(6)	0,411(1)	[7]
GaMg	GaMg	*tI*32, $I4_1/a$	1,053	—	0,553	[8]
$GaMg_2$	$GaMg_2$	*hP*18, *P*62*c*	0,7794	—	0,6893	[9]
Ga_2Mg_5	Ga_2Mg_5	*oI*28, *Ibam*	1,371 1,3708	0,702 0,7017	0,602 0,6020	[8] [10]

Нонвариантные реакции в системе Ga—Mg представлены в табл. 242.

Данные о кристаллической структуре соединений приведены в табл. 243.

Литература

1. Feschotte P., Yvon K. // J. Less-Common Met. 1990. V. 158. N 1. P. 89—97.
2. Nayeb—Hashemi A.A., Clark J.B. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 5. P. 434—439.
3. Predel B., Stein D.W. // J. Less-Common Met. 1969. V. 18. N 3. P. 203—213.
4. Stählin W. // J. Less-Common Met. 1973. V. 32. N 3. P. 395—397.
5. Ellner M., Gödecke T., Duddek G., Predel B. // Z. Anorg. All. Chem. 1980. Bd. 463. N 1—2. S. 170—178.
6. Smith G.S., Johnson Q., Wood D.H. // Acta Crystallogr. B. 1969. V. 25. N 3. P. 554—557.
7. Smith G.S., Mucker K.F., Johnson Q. et al. // Acta Crystallogr. B. 1969. V. 25. N 3. P. 549—553.
8. Schubert K., Gauzzi F., Frank K. // Z. Metallkunde. 1963. Bd. 54. N 7. S. 422—429.
9. Frank K., Schubert K. // J. Less-Common Met. 1970. V. 20. N 3. P. 215—221.
10. Schubert K., Frank K., Gohle R. u.a. // Naturwissenschaften. 1963. Bd. 50. N 2. S. 41.

Л.Е. Шелимова

Ga—Mn. ГАЛЛИЙ—МАРГАНЕЦ

Диаграмма состояния Ga—Mn, представленная на рис. 330, построена в работе [1]. Образцы готовили из компонентов: Ga чистотой 99,9 и Mn чистотой 99,99 % (по массе) по данным работы [1]; Ga чистотой 99,999 и Mn чистотой 99,9 % (по массе) по данным работ [2, 3], в алундовых тиглях и исследовали методами дифференциального термического, рентгеновского анализа и измерения магнитных свойств. Различия в числе промежуточных фаз в работе [1] и в более ранних работах [4, 5] наблюдаются в основном в области концентрации 60—100 % (ат.) Mn.

В системе существуют пять промежуточных фаз: ω, φ, κ, λ (η — низкотемпературная модификация λ) и ε. Фаза (γMn) претерпевает эвтектоидное превращение при температуре 620 °С: (γMn) ⇌ (βMn) + ε. Фаза ε образуется в результате твердофазного превращения при ~800 °С и имеет область гомогенности, простирающуюся от 70 до 73 % (ат.) Mn [1] или от 70,5 до 75 % (ат.) Mn [2, 3]. Фаза λ образуется по перитектической реакции Ж + (δMn) ⇌ λ при температуре 830 °С и превращается в фазу η в интервале температур 540—600 °С. Фаза η имеет область гомогенности, расположенную в пределах от 40 до 50 % (ат.) Mn. Фаза κ получается в результате перитектоидной реакции между фазами η и φ при температуре ~500 °С. Фазы ω и φ образуются по перитектическим реакциям при

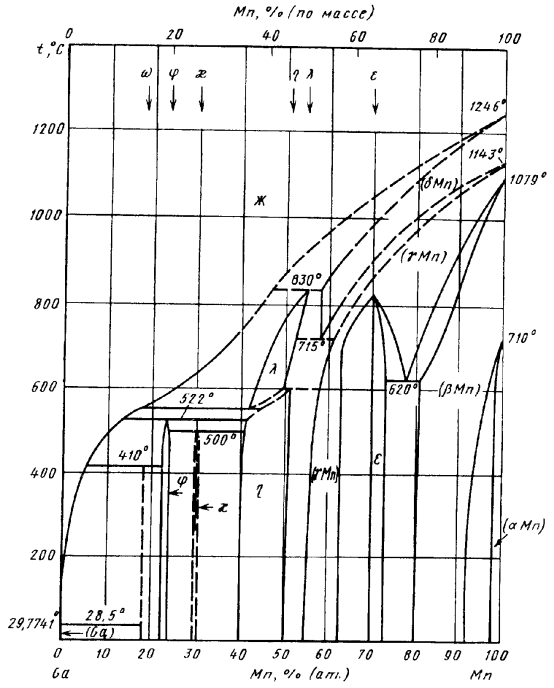


Рис. 330. Ga—Mn

410 и 522 °С. Состав фазы ω описывается формулой Ga_6Mn [5], $Ga_{5,2}Mn$ [6] или $Ga_5Mn(Ga_9Mn_2)$ [1].

Mn практически не растворяется в твердом Ga. В (αMn) растворяется 1,95 % (ат.) Ga. Добавление Ga стабилизирует (βMn) и (γMn) вплоть до комнатной температуры (область гомогенности (βMn) простирается от 80,8 до 91,4, а (γMn) от 55 до 63 % (ат.) Mn соответственно при комнатной температуре). Растворимость Ga в (δMn) достигает ~42 % (ат.) при температуре 830 °С.

Со стороны Ga наблюдается эвтектическое превращение Ж ⇄ ⇄ (Ga) + ω при температуре 28,5 °С.

Кристаллографические характеристики промежуточных фаз представлены в табл. 244.

Таблица 244. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Mn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$Ga_{5,2}Mn(\omega)$	—	—, *Ccc*2 или *Cccm*	0,8842	0,8974	0,9940	[6]
$Ga_{7,7}Mn_{2,3}(\varphi)$	Hg_4Ni	—, *I*432	0,5597	—	—	[1]
$Ga_5Mn_2(\kappa)$	Hg_5Mn_2	*tP*14, *P*4/*mbm*	0,880	—	0,269	[III]
$Ga_6Mn_7(\lambda)$	Al_8Cr_5	*hR*26, *R*3*m*	1,2588	—	1,6068	[5]
$Ga_{1,15}Mn_{2,85}(\varepsilon)$	Mg_3Cd	—, $P6_3/mmc$	0,536	—	0,432	[7]

В области существования (γMn), по данным работы [1], в зависимости от температуры и состава существуют три области — γ_1, γ_2 и γ_3, различающиеся по кристаллической структуре. Фаза γ_1 имеет ГЦК решетку с параметром a = 0,8992 нм [62 % (ат.) Mn] [8]. Фаза γ_2 имеет гранецентрированную тетрагональную решетку (пространственная группа $F4/mmm$) с параметрами a = 0,3810 нм, c = 0,3677 нм [1], фаза γ_3, по данным работы [1] — упорядоченную гранецентрированную тетрагональную решетку типа CuAu I с параметрами a = 0,27475 нм, c = 0,36756 нм.

Литература

1. Lu Xue-Shan, Liang Jing-kui, Shi Ting-jun et al. // Acta Physica Sinica. 1980. V. 29. N 4. P. 469—489.
2. Masumoto H., Watanabe K., Mitera M. // Jap. J. Inst. Metals. 1978. V. 42. N 5. P. 474—479.
3. Masumoto H., Watanabe K., Mitera M. // Trans. Jap. Inst. Metals. 1978. V. 19. N 3. P. 138—145.
4. Wachtel E., Nier K.J. // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 11. P. 779—789.
5. Meissner H.-G., Schubert K., Anantharaman T.R. // Proc. Ind. Acad. Sci. 1965. V. 61. N 6A. P. 340—367.
6. Girgis K., Schulz H. // Naturwissenschaften. 1971. Bd. 58. N 1. S. 95.
7. Kren E., Kadar G. // Solid State Commun. 1970. V. 8. N 20. P. 1653—1655.
8. Tsuboya J., Sugihara M. // J. Phys. Soc. Japan. 1963. V. 18. N 7. P. 1096.

Ю.Н. Гринь

Ga—Mo. ГАЛЛИЙ—МОЛИБДЕН

Обобщенная диаграмма состояния Ga—Mo представлена на рис. 331 по данным работы [1]. В системе образуются пять промежуточных фаз: Mo_3Ga, MoGa, $MoGa_2$, Mo_6Ga_{31} и Mo_8Ga_{41} [2—4]. Соединение Mo_3Ga образуется по перитектической реакции Ж + (Mo) ⇌ Mo_3Ga при 1820±20 °C; Mo_8Ga_{41} — по перитектической реакции Ж + Mo_3Ga ⇌ Mo_8Ga_4 при 835±5 °C [4]. Остальные три фазы разлагаются: Mo_6Ga_{31} при температурах выше 695 °C, а MoGa и $MoGa_2$ — выше 800 °C [3].

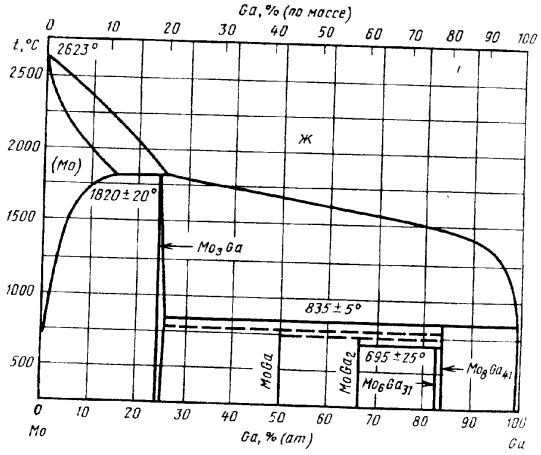


Рис. 331. Ga—Mo

Таблица 245. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Mo

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Mo_3Ga	Cr_3Si	cP8, $Pm\bar{3}n$	0,4944	—	—	[4]
Mo_6Ga_{31}*	—	mP148, $P2_1/c$	0,9517	1,6067	1,6995	[3]
Mo_8Ga_{41}	V_8Ga_{41}	hR49, $R\bar{3}$	1,404	—	1,505	[3]

* β = 95,09°.

Растворимость Ga в (Mo) составляет 1,75 % (ат.) при 1275 °C и 10,34 % (ат.) при 1700 °C.

Данные по кристаллической структуре промежуточных фаз системы Ga—Mo приведены в табл. 245.

Литература

1. Brewer L., Lamoreaux R.H. // Atomic Energy Review. Special Issue N 7 Molybdenum: Physico — Chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna.: Intern. Atomic Energy Agency, 1980. P. 249—251.
2. Yvon K. // Acta Crystallogr. B. 1974. V. 30. N 4. P. 853—856.
3. Yvon K. // Acta Crystallogr. B. 1975. V. 31. N 1. P. 117—120.
4. Bornand J.D., Siemens R.E., Oden L.L. // J. Less-Common Met. 1973. V. 30. N 2. P. 205—209.

К.Б. Поварова

Ga—N. ГАЛЛИЙ—АЗОТ

В системе Ga—N при взаимодействии Ga с NH_3 при температуре 1000 °C образуется мононитрид галлия GaN, сублимирующий при температурах выше 800 °C без диссоциации [1]. GaN имеет структуру типа вюртцита (символ Пирсона *hP*4, пр. гр. $P6_3mc$) с параметрами a = 0,3182 нм, c = 0,5173 нм [Ш]. Сообщается о существовании триазида $Ga(N_3)_3$ [Э].

Литература

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.

Ю.Н. Гринь

Ga—Na. ГАЛЛИЙ—НАТРИЙ

Диаграмма состояния Ga—Na построена в работе [1] на основе обобщения экспериментальных данных [X, Э, 2—4] и представлена на рис. 332.

В системе существуют два соединения: Ga_4Na и $Ga_{39}Na_{22}$ ($Ga_{13}Na_7$). Согласно диаграмме состояния [1] соединение Ga_4Na плавится конгруэнтно при 499 °C, а при температуре 498 °C существует эвтектика (Ga_4Na + $Ga_{39}Na_{22}$), содержащая 20,5 % (ат.) Na. Так как состав эвтектики в пределах точности эксперимента совпадает с составом соединения Ga_4Na, оно, возможно, плавится инконгруэнтно, как это представлено на диаграмме состояния в работе [4]. Соединение $Ga_{39}Na_{22}$ плавится конгруэнтно при 556 °C. Первоначально ему приписывалась формула Ga_8Na_5 [X], однако детальный кристаллографический анализ [5] показал, что соединение имеет формулу $Ga_{39}Na_{22}$ или $Ga_{13}Na_7$ [6].

В системе наблюдается область несмешиваемости в жидком состоянии, простирающаяся от 60 до 90 % (ат.) Na. Температура монотек-

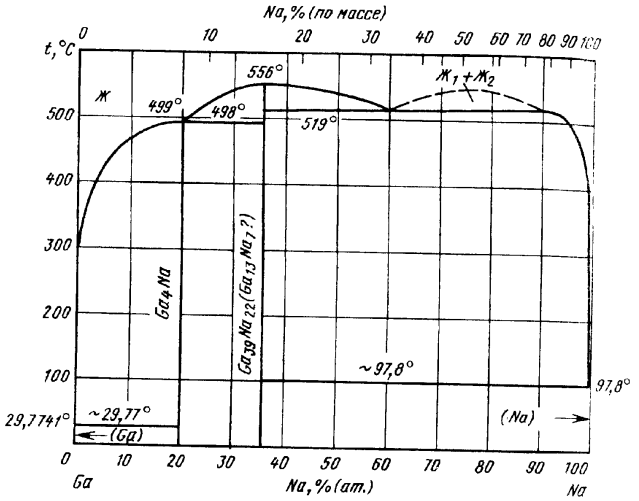


Рис. 332. Ga—Na

тической реакции отвечает 519 °С [1, 2]. Критическая температура, согласно работе [2], соответствует 550 °С, однако некоторые авторы полагают, что критическая точка может лежать ниже кривой ликвидуса [7].

Нонвариантные реакции в системе Ga—Na представлены в табл. 246.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 247.

Таблица 246. Нонвариантные реакции в системе Ga—Na [1]

Реакция	Содержание Na в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж ⇌ (Ga) + Ga_4Na	~0;	~0;	20	29,77
Ж ⇌ Ga_4Na + $Ga_{39}Na_{22}$	20,5;	20;	36,1	498
Ж ⇌ $Ga_{39}Na_{22}$ + $Ж_2$	~60;	36,1	~89,5	519
Ж ⇌ $Ga_{39}Na_{22}$ + (Na)	~100;	36,1;	~100	97,8

Таблица 247. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Na

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Ga_4Na	Al_4Ba	tI10, I4/mmm	0,4223 0,4230	— —	1,119 1,1272	[8] [9]
$Ga_{13}Na_7$*	—	hR360, $R\bar{3}m$	1,4965	—	3,893	[9]
$Ga_{13}Na_7$**	—	oP240, Pnma	1,5625	1,4979	2,1678	[6]
$Ga_{39}Na_{22}$	—	oP244, Pnma	1,5585	1,4948	2,1632	[5]

*Структура соответствует соединению, приготовленному с избытком Ga.
**Структура соответствует соединению, приготовленному с избытком Na.

Литература

1. Pelton A.D., Larose S. // Bull. Alloy Phase Diagr. 1990. V. 11. N 4. P. 347—353.
2. Жакупов Ш.Р., Чунтонов К.А., Угодников Г.Г. и др. // Журнал физической химии. 1980. Т. 54. № 4. С. 1023—1025.
3. Gambino M., Bros J.-P. // Thermochimica Acta. 1973. V. 6. N 1. P. 129—136.
4. Itami T., Shimoji M., Meijer J. et al. // Physica. B. 1986. V. 142. P. 145—151.
5. Ling R.G., Belin C. // Acta Crystallogr. B. 1982. V. 38. N 4. P. 1101—1104.
6. Frank-Cordier U., Cordier G., Schäfer H. // Z. Naturforsch. 1982. Bd. 37. N 2. S. 127—135.
7. Fescotte P. // J. Less-Common Met. 1991. V. 175. N 1. P. L5—L6.
8. Bruzzone G. // Acta Crystallogr. B. 1969. V. 25. N 6. P. 1206—1207.
9. Frank-Cordier U., Cordier G., Schäfer H. // Z. Naturforsch. B. 1982. Bd. 37. S. 119—126.

Л.Е. Шелимова

Ga—Nb. ГАЛЛИЙ—НИОБИЙ

Диаграмма состояния Ga—Nb построена на основании результатов металлографического, рентгеновского, термического, микрорентгеноспектрального анализов и измерения твердости в области концентраций от 0 до 60 % (ат.) Ga по данным работ [1, 2]; 60—100 % (ат.) Ga — по данным работы [3]. Линия солидуса построена по данным работы [4]. В обобщенном виде диаграмма состояния представлена на рис. 333.

В системе существуют пять соединений: Nb_3Ga, Nb_5Ga_3, Nb_5Ga_4, Nb_4Ga_5 и $NbGa_3$, из которых только Nb_5Ga_3 плавится конгруэнтно при 1950 °С, остальные соединения образуются по перитектическим реакциям. Соединение Nb_3Ga имеет область гомогенности [1, 2, 4, 5], положение границ которой зависит от температуры. Предполага-

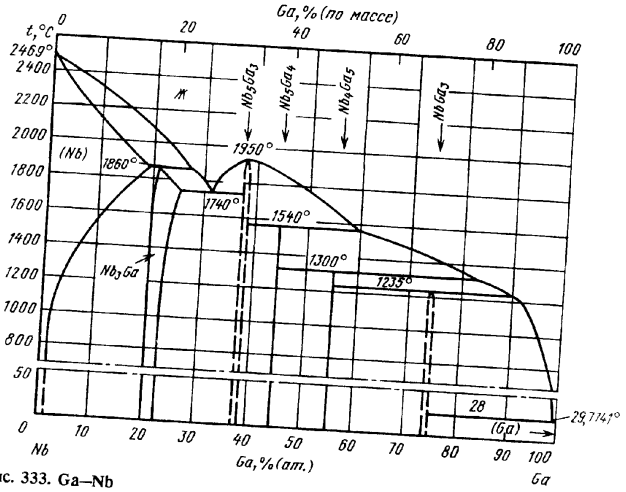


Рис. 333. Ga—Nb

ется наличие узкой области гомогенности у соединений Nb_5Ga_3 и $NbGa_3$.

Нонвариантные реакции в системе Ga—Nb представлены в табл. 248.

Температуры нонвариантных реакций несколько различаются по данным различных исследований [2—6].

Таблица 248. Нонвариантные реакции в системе Ga—Nb

Реакция	Содержание Ga в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж + (Nb) ⇌ Nb_3Ga	~27;	19;	25	1860	[1, 2]
Ж ⇌ Nb_3Ga + Nb_5Ga_3	~31,5;	25;	37,5	1740	[1, 2]
Ж + Nb_5Ga_3 ⇌ Nb_5Ga_4	~60;	37,5	44,4	1540	[1, 2]
Ж + Nb_5Ga_4 ⇌ Nb_4Ga_5	~83;	44,4;	55,6	1300	[1, 2]
Ж + Nb_4Ga_5 ⇌ $NbGa_3$	~90;	55,6;	75	1235	[3]
Ж ⇌ (Ga) + $NbGa_3$	~100;	~100;	75	28	[3]

Растворимость Ga в Nb составляет:

Температура, °C	700	1200	1500	1600	1700	1800	1850
Растворимость Ga % (ат.)	1,3	2,5	7,7	11,3	12,0	15,8	19,0
Источник	[1]	[1]	[2]	[1]	[4]	[2]	[1]

Кристаллическая структура фаз, существующих в системе Ga—Nb, представлена в табл. 249.

Таблица 249. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Nb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
(Nb)	W	cI2, $Im\bar{3}m$	0,3295—0,3289	—	[2]
Nb_3Ga	Cr_3Ga	cP8, $Pm\bar{3}n$	0,5181—0,5168	—	[2]
Nb_5Ga_3	W_5Si_3	tI32, I4/mcm	1,0306 1,028 1,032	0,5070 0,506 0,506	[2] [7] [3]
Nb_5Ga_4	Ca_4Ti_5	—, $P6_3/mcm$	0,7963 0,796	0,5411 0,545	[2] [7]
Nb_4Ga_5*	—	—	0,838	1,708	[V—C]
$NbGa_3$	$TiAl_3$	tI8, I4/mmm	0,379	0,874	[7]
$NbGa_3$	—	—	0,3803**	0,8731**	[3]
$NbGa_3$			0,379***	0,888***	[3]

*Тетрагональная сингония.
**80 % (ат.) Ga.
***73 % (ат.) Ga.

Литература

1. Ashby D.A., Rawlings R.D. // J. Less-Common Met. 1976. V. 50. N 1. P. 111—124.
2. Jorda J.L., Flukiger R., Muller J. // J. Less-Common Met. 1977. V. 55. N 2. P. 249—264.
3. Барон В.В., Мызенкова Л.Ф., Савицкий Е.М. // Металловедение и металлофизика сверхпроводников: Сб. статей. М.: Наука, 1965. С. 86—88.
4. Feschotte P., Spitz E.L. // J. Less-Common Met. 1974. V. 37. N 2. P. 233—246.
5. Oden L.L., Siemens R.F. // J. Less-Common Met. 1968. V. 14. N 1. P. 33—40.
6. Пан В.М., Латышева В.И. // Сверхпроводящие сплавы и соединения: Сб. статей. М.: Наука, 1972. С. 70—77.
7. Meissner H.—G., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 7. S. 475—484.

Е.Н. Шефтель

Ga—Nd. ГАЛЛИЙ—НЕОДИМ

Диаграмма состояния Ga—Nd построена в полном концентрационном интервале в работах [1—4]. Область составов с высоким содержанием Ga изучали в работах [5—7]. На рис. 334 представлен обобщенный вариант диаграммы состояния Ga—Nd. Исследования проводили методами дифференциального термического, рентгенофазового,

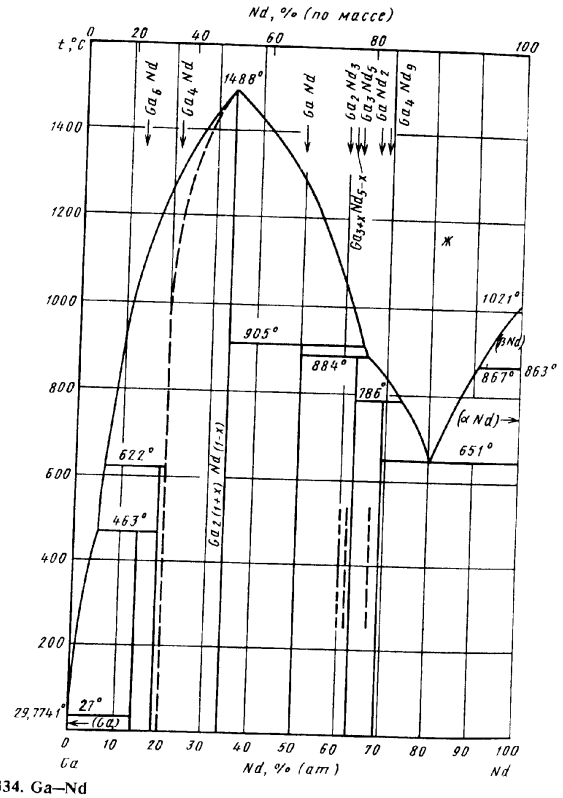


Рис. 334. Ga—Nd

микроструктурного и рентгеноструктурного анализов. Образцы получали из компонентов: Ga чистотой не менее 99,9 % (по массе) и Nd чистотой не менее 99,86 % (по массе), дуговой плавкой или плавкой в запаянных танталовых тиглях.

В системе образуется эвтектика Ga_4Nd_9 + (αNd) при температуре 651 °C и содержании 80 % (ат.) Nd и вырожденная эвтектика со стороны Ga при температуре 27 °C.

Фаза Ga_4Nd_9, которой первоначально приписывали состав $GaNd_3$, образуется по перитектической реакции Ж + Ga_3Nd_5($GaNd_2$?) ⇄ ⇄ Ga_4Nd_9 при температуре 786 °C.

В более поздних работах при изучении тройных систем (Co, Fe) — Ga — Nd [8] при температуре 400 °C в двойной системе Ga—Nd были найдены фазы: $GaNd_2$, $Ga_{3+x}Nd_{5-x}$ и Ga_2Nd_3 (на рис. 334 они показаны штриховыми линиями).

Соединения Ga_3Nd_5 и GaNd образуются по перитектическим реакциям: Ж + GaNd ⇄ Ga_3Nd_5 при 884 °C и Ж + $Ga_{2(1+x)}Nd_{1-x}$ ⇄ ⇄ GaNd при 905 °C соответственно.

Фаза $Ga_{2(1+x)}Nd_{(1-x)}$ плавится конгруэнтно при 1488 °C и имеет область гомогенности, простирающуюся от 66,7 до 80 % [5] или до 78 % (ат.) Ga [6] и образующуюся за счет статистического замещения части атомов Nd парами атомов Ga [9].

Соединения Ga_4Nd и Ga_6Nd образуются по перитектическим реакциям при 622 и 463 °C соответственно.

Кристаллическая структура соединений дана в табл. 250.

Таблица 250. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Nd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ga_6Nd	Ga_6Pu	*tP*14, *P*4/*nbm*	0,5991	—	0,7608	[10]
Ga_2Nd	B_2Al	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,4270—0,4305	—	0,4270—0,4283	[9]
GaNd	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,4421	1,122	0,4170	[2]
Ga_2Nd_3	Ga_2Gd_3	—, *I*4/*mcm*	1,1915	—	1,534	[11]
$Ga_{3+x}Nd_{5-x}$	Si_3W_5	*tI*32, *I*4/*mcm*	1,2227	—	0,5553	[12]
Ga_3Nd_5	B_3Cr_5	*tI*32, *I*4/*mcm*	0,7881	—	1,4395	[12]
Ga_4Nd_9	Ga_4Sm_9	—, *I*4/*m*	1,2001	—	0,5121	[13]

Литература

1. Yatsenko S.P. // J. Chim. Phys. 1977. V. 74. N 7—8. P. 836—843.
2. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G. et al. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 2. P. 185—199.
3. Яценко С.П., Семенов Б.Г., Чунтонов К.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1977. № 6. С. 185—187.
4. Manory K., Pelleg J., Grill A. // J. Less-Common Met. 1978. V. 61. N 2. P. 293—299.
5. Dayan D., Atzmony U., Dariel M.P. // J. Less-Common Met. 1982. V. 87. N 2. P. 87—98.
6. Kimmel G., Dayan D., Grill A. et al. // J. Less-Common Met. 1980. V. 75. N 1. P. 133—140.
7. Pelleg J., Kimmel G., Dayan D. // J. Less-Common Met. 1981. V. 81. N 1. P. 33—34.
8. Лапунова Р.В. Фазовые равновесия и кристаллические структуры в тройных системах редкоземельных металл—железо—галлий: Автореф. дис. канд. хим. наук. Львов. 1989. 24 с.
9. Kimmel G., Dayan D., Zevin L. et al. // Metall. Trans. A. 1985. V. 16. N 1—6. P. 167—171.
10. Гринь Ю.Н., Чунтонов К.А., Ярмолюк Я.П. и др. // Доповіді АН УРСР. Сер. А. 1981. № 5. С. 86—89.
11. Yatsenko S.P., Hladyschewsky R.E., Sitschewitsch O.M. et al. // J. Less-Common Met. 1986. V. 115. N 1. P. 17—22.
12. Гринь Ю.Н., Гладышевский Р.Е. Галлиды: Справочник. М.: Металлургия, 1989. 304 с.
13. Yatsenko S.P., Hryn'Yu.N., Sitschewitsch O.M. et al. // J. Less-Common Met. 1985. V. 106. N 1. P. 35—40.

Ю.Н. Гринь

Ga—Ni. ГАЛЛИЙ—НИКЕЛЬ

Диаграмма состояния Ga—Ni (рис. 335) построена в работе [1] на основе результатов дифференциального термического, микроструктурного, рентгеновского анализов и измерения электросопротивления. Образцы готовили из Ga и Ni чистотой 99,99 % (по массе) плавкой в алундовых тиглях в атмосфере аргона.

В системе образуются семь соединений: Ga_4Ni, Ga_3Ni_2, Ga_4Ni_3, GaNi, Ga_2Ni_3, Ga_3Ni_5 и $GaNi_3$, из которых только GaNi плавится конгруэнтно при составе $Ga_{36}Ni_{64}$ и температуре 1220 °С. Область гомогенности этой фазы простирается от 35,5 до 57 % (ат.) Ga при 950 °С.

Растворимость Ni в твердом Ga не найдена, растворимость Ga в Ni составляет 24,3; 18,3 и 15,8 % (ат.) при температуре 1212, 1000 и 800 °С соответственно.

Нонвариантные реакции в системе Ga—Ni даны в табл. 251.

Кристаллическая структура соединений дана в табл. 252.

Термодинамические характеристики сплавов Ga—Ni изучены в работах [4, 5].

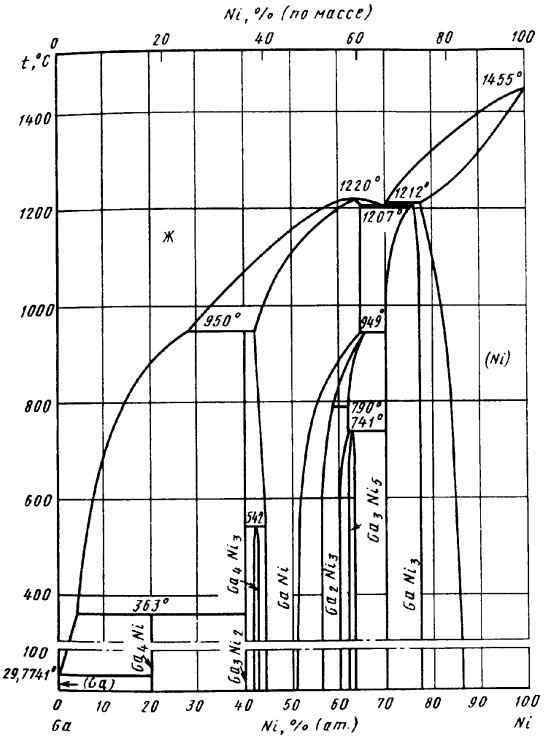


Рис. 335. Ga—Ni

Таблица 251. Нонвариантные реакции в системе Ga—Ni [1]

Реакция	Содержание Ni в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж = (Ga) + Ga_4Ni	~0;	~0;	20	30,2
Ж + Ga_3Ni_2 = Ga_4Ni	~4;	40;	20	363±2
Ж + GaNi = Ga_3Ni_2	28,5;	43;	40	950±2
GaNi + Ga_3Ni_2 = Ga_4Ni_3	45;	40;	42,8	542±1

Реакция	Содержание Ni в фазах, % (ат.)			Температура, °С
$GaNi + GaNi_3 = Ga_2Ni_3$	64,5;	70;	60	949±2
$Ga_2Ni_3 + GaNi_3 = Ga_3Ni_5$	64;	70;	62,5	741±1
Ж = $GaNi + GaNi_3$	70,5;	~65;	75	1207±3
Ж + (Ni) = $GaNi_3$	73;	75,7;	75	1212±2

Таблица 252. **Кристаллическая структура соединений системы Ga—Ni**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ga_4Ni	—	—, $Im\bar{3}m$	0,8424	—	—	[1]
Ga_3Ni_2	Al_3Ni_2	*hP5*, $P\bar{3}m1$	0,4054	—	0,4882	[1]
Ga_4Ni_3	Ga_4Ni_3	*cI*112, $Ia\bar{3}d$	1,1411	—	—	[2]
GaNi	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,28955 0,2887	— —	— —	[3] [1]
Ga_2Ni_3	AsNi	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,3995	—	0,4980	[1]
Ga_9Ni_{13}*	Ga_9Ni_{13}	—, $C2/m$	1,3822	0,7894	0,8478	[2]
Ga_3Ni_5	Ga_3Ni_5	—, $Cmmm$	0,7510	0,6708	0,3753	[1]
$GaNi_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,3585	—	—	[1]

* β = 35,88°С.

Литература

1. Feschotte P., Eggimann P.E. // J. Less-Common Met. 1979. V. 63. N 1. P. 15—30.
2. Ellner M., Best K.J., Jacobi H. et al. // J. Less-Common Met. 1969. V. 19. N 3. P. 294—296.
3. Ho K., Quader M.A., Lin F. // Scr. Met. 1977. V. 11. N 12. P. 1159—1163.
4. Katayama J., Igi Sh., Kozuka Z. // J. Jap. Inst. Metals. 1974. V. 38. N 4. P. 332—338.
5. Predel B., Vogelbein W., Schallner U. // Thermochimica Acta. 1975. V. 12. N 4. P. 367—375.

Ю.Н. Гринь

Ga—O. ГАЛЛИЙ—КИСЛОРОД

Диаграмма состояния Ga—O не построена. В системе существуют оксиды: Ga_2O_3, GaO и Ga_2O. Два последних соединения нестабильны при наличии влаги и нагреве [Ш]. В работе [Э] сообщается о существовании пяти модификаций Ga_2O_3, из которых только βGa_2O_3 стабильна в интервале температур от комнатной до температуры плавления 1725±15 °С [Э] или 1795±15 °С [Ш].

Кристаллическая структура βGa_2O_3 относится к моноклинной сингонии (пр. гр. $C2/m$) с параметрами решетки a = 0,580 (1) нм, b = 0,304 (1) нм, c = 1,223 (2) м, β = 103°42′ [Э]. Модификация αGa_2O_3 имеет ромбоэдрическую решетку типа αAl_2O_3 (символ Пирсона *hR*10, пр. гр. $R\bar{3}c$) с параметрами a = 0,499 нм, c = 1,347 нм [Э].

Растворимость кислорода в Ga в интервале температур 775—1125 °С изучена в работе [1] и выражается следующим уравнением: $\lg x = -7380/T + 4{,}264$ (±0,03), где x — концентрая O, % (ат.); T — температура, К.

Литература

1. Alcock G.B., Jacob K.T. // J. Less-Common Met. 1977. V. 53. N 2. P. 211—222.

Ю.Н. Гринь

Ga—Os. ГАЛЛИЙ—ОСМИЙ

Диаграмма состояния Ga—Os не построена. Известно лишь одно соединение αGa_3Os, стабильное при нормальных условиях [1, 2]. Кристаллическая структура αGa_3Os принадлежит к типу In_3Ir (символ Пирсона *tP*16, пр. гр. $P\bar{4}n2$) с параметрами a = 0,6475 нм, c = 0,6734 нм.

При давлении 2,5—2,7 ГПа и температурах 450—800 °С получено соединение Ga_2Os со структурой типа Si_2Ti (символ Пирсона *oF*24, пр. гр. *Fddd*), с параметрами a = 0,8242 нм, b = 0,4740 нм, c = 0,8747 нм при 65 % (ат.) Ga. Ромбическая модификация βGa_3Os с параметрами решетки a = 0,566 нм, b = 0,563 нм, c = 1,536 нм синтезирована при давлении 6,5—7,7 ГПа и температурах 300—500 °С при содержании 73 % (ат.) Ga [3].

Литература

1. Schubert K., Breimer H., Gohle R. u. a. // Naturwissenschaften. 1958. Bd. 45. N 15. S. 360—361.
2. Schubert K., Lukas H.L., Meissner H.—G. et al. // Z. Metallkunde. 1959. Bd. 50. N 9. S. 534—540.
3. Попова С.В., Фомичева Л.Н. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 2. С. 251—255.

Ю.Н. Гринь

Ga—P. ГАЛЛИЙ—ФОСФОР

Диаграмма состояния Ga—P приведена на рис. 336 по данным [Ш] в области концентраций от 0 до 50 % (ат.) P. В системе существует одно соединение Ga—P, плавящееся конгруэнтно при 1467 °C при давлении $(35\pm10)10^5$ Па. Со стороны Ga при температуре 29 °C существует вырожденная эвтектика.

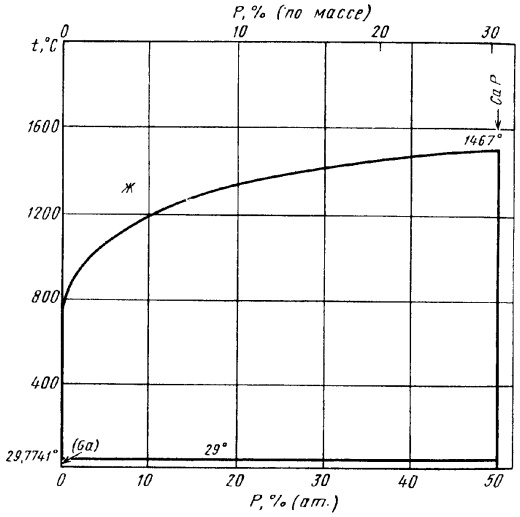


Рис. 336. Ga—P

Фосфид галлия имеет структуру типа сфалерита (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $F\bar{4}3m$) с параметром решетки a = 0,5436 нм [Ш] или a = = 0,54505 нм [Э].

Ю.Н. Гринь

Ga—Pb. ГАЛЛИЙ—СВИНЕЦ

Обобщение и оптимизация данных по фазовым равновесиям в системе Ga—Pb приведены в работе [1]. Диаграмма состояния, представленная на рис. 337, построена по данным дифференциального термического анализа в работах [2, 3]. В системе существует монотектическое рановесие при температуре 313 °C, положение монотек-

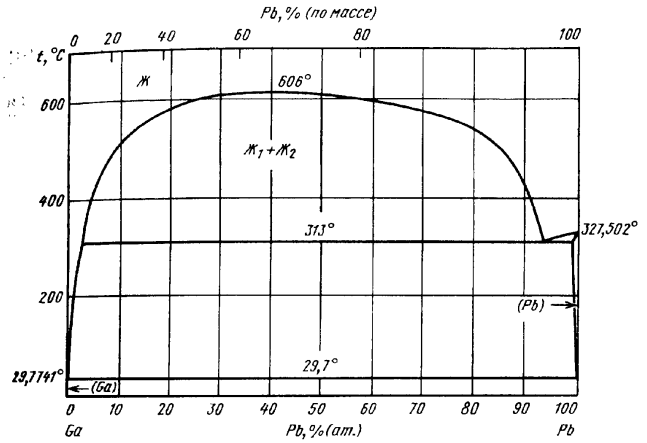


Рис. 337. Ga—Pb

тической точки отвечает 94,5 % (ат.) Pb [2] или 95,8 % (ат.) [3]. В работе [1] получено расчетное значение температуры монотектической реакции, равное 312,6 °C, при содержании 96,9 % (ат.) Pb. Область несмешиваемости в жидком состоянии простирается от 2,4 до 94,5 % (ат.) Pb, критическая точка находится при температуре 606 °C и содержании ~50 % (ат.) Pb.

Растворимость Ga в Pb увеличивается от 0,06 % при 110 °C до 0,5 % (ат.) при 311 °C [3].

При закалке из жидкого состояния сплава с содержанием 92,95 % (ат.) Pb метастабильные фазы получены не были [4].

Энтальпии смешения жидких сплавов Ga—Pb были измерены в работе [5] при температуре 327 °C во всем интервале концентраций.

Литература

1. Ansara I., Ajersch F. // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 1. P. 73—76.
2. Predel B. // Z. Metallkunde. 1959. Bd. 50. N 11. S. 663—667.
3. Greenwood J.N. // J. Inst. Metals. 1958—1959. V. 87. N 3. P. 91—93.
4. Srivastava P.K., Giessen B.C., Grant N.J. // Acta Metallurg. 1968. V. 16. N 10. P. 1199—1208.
5. Predel B., Stein D.W. // J. Less-Common Met. 1971. V. 24. N 2. P. 159—171.

Ю.Н. Гринь

Ga—Pd. ГАЛЛИЙ—ПАЛЛАДИЙ

Диаграмма состояния Ga—Pd изучена в полном концентрационном интервале в работе [1], а в области концентраций 25—50 % (ат.) Ga — в работе [2]. Обобщенный вариант диаграммы состояния представлен на рис. 338.

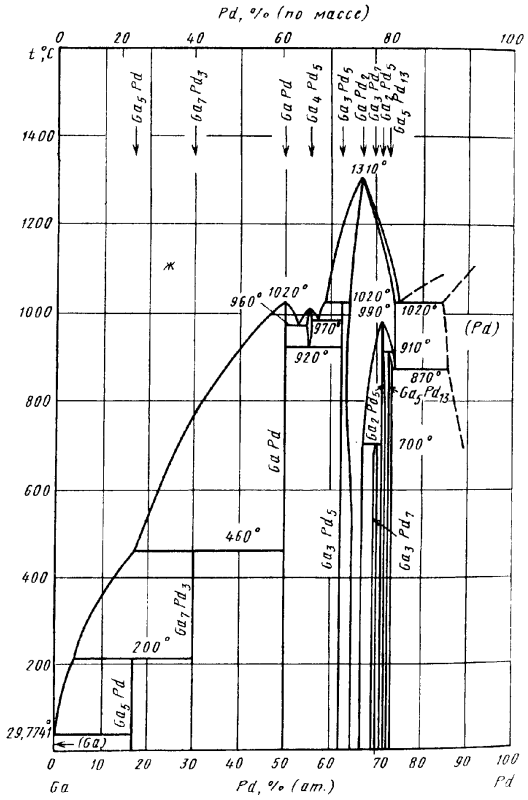


Рис. 338. Ga—Pd

Исследование проводили методами дифференциального термического, микроструктурного и рентгенофазового анализов. Образцы получали из компонентов дуговой плавкой [1, 2].

В системе обнаружено девять промежуточных фаз, из которых GaPd, Ga_4Pd_5 и $GaPd_2$ плавятся конгруэнтно при 1020, 1010 и 1310 °C соответственно. Соединение $GaPd_2$ имеет максимальную область гомогенности при температуре ~1020 °C [26—36 % (ат.) Ga], претерпевает эвтектоидный распад при 870 °C на Ga_5Pd_{13} и (Pd). Соединение Ga_2Pd_5 образуется в результате конгруэнтного твердофазного превращения $GaPd_2$ при 900 °C, а соединение Ga_3Pd_7 — по перитектоидной реакции при температуре 700 °C.

Таблица 253. Нонвариантные реакции в системе Ga—Pd

Реакция	Содержание Pd в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (Ga) + Ga_5Pd	~0;	~0;	~17	~29,77	[1]
Ж + Ga_7Pd_3 ⇌ Ga_5Pd	~4;	30:	~17	200	[1]
Ж + GaPd ⇌ Ga_7Pd_3	~17;	50;	30	460	[1]
Ж ⇌ GaPd + Ga_4Pd_5	46,5;	50;	55,6	960	[2]
Ga_4Pd_5 ⇌ GaPd + Ga_3Pd_5	55,6;	50;	62,5	920	[2]
Ж ⇌ Ga_4Pd_5 + Ga_3Pd_5	43;	55,6;	62,5	970	[2]
Ж + $GaPd_2$ ⇌ Ga_3Pd_5	~41,5;	66,7;	62,5	1020	[2]
$GaPd_2$ + Ga_2Pd_5 ⇌ Ga_3Pd_7	~68;	~71;	70	700	[2]
$GaPd_2$ + Ga_2Pd_5 ⇌ Ga_5Pd_{13}	~74;	~71;	72,2	~910	[2]
$GaPd_2$ ⇌ Ga_5Pd_{13} + (Pd)	~74;	72,2;	~83,5	870	[2]
Ж ⇌ $GaPd_2$ + (Pd)	75,5;	~74;	~83	1020	[2]

Растворимость Pd в Ga не обнаружена, а растворимость Ga в Pd достигает ~17 % (ат.) при температуре 1020 °C.

Нонвариантные реакции в системе Ga—Pd даны в табл. 253.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 254.

Таблица 254. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Pd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ga_5Pd	Ga_5Pd	*tI*24, *I*4/*mcm*	0,6448	—	1,0003	[3]
Ga_7Pd_3	Ir_3Sn_7	—, $Im\bar{3}m$	0,876	—	—	[2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
GaPd	FeSi	cP8, $P2_13$	0,4890	—	—	[2]
Ga_4Pd_5	CsCl	cP2, $Pm\bar{3}m$	0,3040	—	—	[2]
Ga_3Pd_5	Ga_3Rh_5	oP16, Pbam	1,051	0,542	0,403	[1]
$GaPd_2$	Co_2Si	oP12, Pnma	0,5493	0,4064	0,7814	[1]
Ga_2Pd_5	Ga_2Pd_5	oP28, Pnma	0,5485	0,4083	1,8396	[2]
Ga_5Pd_{13}*	—	—	2,358(6)	0,534(3)	0,405(9)	[2]

*Ромбическая сингония.

Литература

1. Schubert K., Lukas H.L., Meissner H.-G., Bhan S. // Z. Metallkunde. 1959. Bd. 50. N 9. S. 534—540.
2. Khalaff K., Schubert K. // J. Less-Common Met. 1974. V. 37. N 1. P. 129—140.
3. Bhan S., Schubert K. // Trans. Ind. Inst. Metals. 1960. V. 13. N 222. P. 333—336.
4. Schubert K., Pfisterer H. // Z. Metallkunde. 1950. Bd. 41. N 11. S. 433—441.

Ю. Н. Гринь

Ga—Pr. ГАЛЛИЙ—ПРАЗЕОДИМ

Диаграмма состояния Ga—Pr построена в полном концентрационном интервале в работах [1, 2], в области концентраций 0—50 % (ат.) Ga изучена в работе [3] и в области с высоким содержанием Ga — в работах [4, 5]. Растворимость Pr в жидком Ga изучена в работе [6]. Обобщенная диаграмма состояния представлена на рис. 339.

Исследование проводили методами дифференциального термического, микроструктурного и рентгенофазового анализов. Для получения сплавов использовали Ga чистотой не менее 99,9 % (по массе) и Pr чистотой не менее 99,86 % (по массе).

В системе существует шесть промежуточных фаз, из которых только $Ga_{2(1+x)}Pr_{1-x}$ плавится конгруэнтно при 1470 °С. Эта фаза имеет область гомогенности, простирающуюся от 21 до 33,3 % (ат.) Pr [5], которая образуется в результате статистического замещения части атомов Pr парами атомов Ga [7].

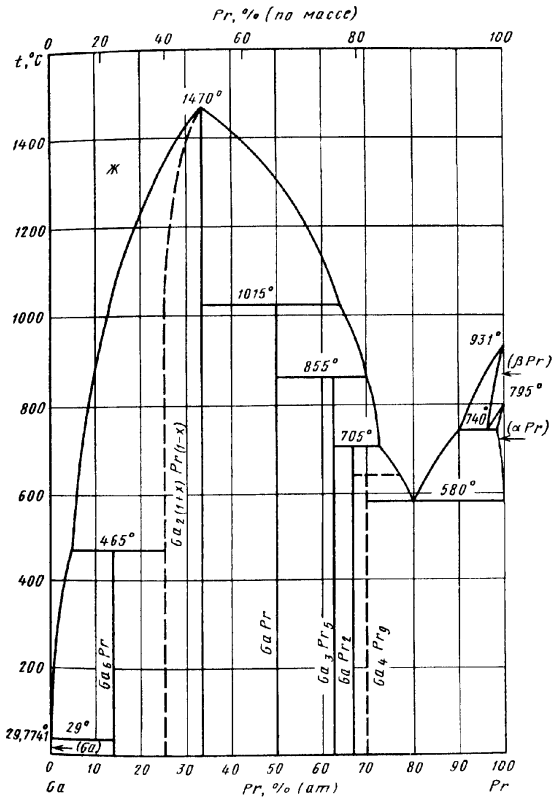


Рис. 339. Ga—Pr

Нонвариантные реакции в системе Ga—Pr даны в табл. 255.

Кристаллическая структура соединений системы Ga—Pr представлена в табл. 256.

Таблица 255. Нонвариантные реакции в системе Ga—Pr

Реакция	Содержание Pr в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (Ga) + Ga_6Pr	~0;	~0;	14,3	29	[1, 2]
Ж + $Ga_{2(1+x)}Pr_{(1-x)}$ ⇌ Ga_6Pr	~5;	~25;	14,3	465	[4]
Ж + $Ga_{2(1+x)}Pr_{(1-x)}$ ⇌ GaPr	~64;	33,3;	50	1015	[3]
Ж + GaPr ⇌ Ga_3Pr_5	~70;	50;	62,5	855	[3]
Ж + Ga_3Pr_5 ⇌ $GaPr_2$	~73;	62,5;	66,7	705	[3]
Ж + $GaPr_2$ ⇌ Ga_4Pr_9	~77;	66,7;	69,2	?	[10]
Ж ⇌ Ga_4Pr_9 + (αPr)	80;	69,2;	~100	580	[3]
(βPr) ⇌ Ж + (αPr)	~96;	~90;	~98	740	[3]

Таблица 256. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Pr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ga_6Pr	Ga_6Pu	*tP*14, *P*4/*nbm*	0,6015	—	0,7640	[8]
Ga_2Pr	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,4283—0,4318	—	0,4290—0,4302	[7]
GaPr	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,4432	1,1301	0,4194	[2]
Ga_3Pr_5	Ba_5Si_3 или	*tP*32, *P*4/*ncc*	0,7939	—	1,450	[3]
	Si_3W_5	*tI*32, *I*4/*mcm*	1,248	—	0,5488	[9]
$GaPr_2$	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,6690	0,5188	0,9714	[3]
Ga_4Pr_9	Ga_4Sm_9	—, *I*4/*m*	1,2008	—	0,5182	[10]

Литература

1. Yatsenko S.P. // J. Chimie Phys. 1977. V. 74. N 7—8. P. 836—843.
2. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G. et al. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 2. P. 185—199.
3. Cirafici S., Franceschi E. // J. Less-Common Met. 1979. V. 66. N 2. P. 137—143.
4. Pelleg J., Kimmel G., Dayan D. // J. Less-Common Met. 1981. V. 81. N 1. P. 33—34.
5. Dayan D., Atzmony U., Dariel M.P. // J. Less-Common Met. 1982. V. 87. N 1. P. 87—98.

6. Яценко С.П., Аникин Ю.А., Диева Э.Н. // Изв. АН СССР. Металлы. 1972. № 2. С. 213—214.
7. Kimmel G., Dayan D., Zevin L. et al. // Metall. Trans. A. 1985. V. 16. N 2. P. 167—171.
8. Гринь Ю.Н., Чунтонов К.А., Ярмолюк Я.П. и др. // Доповіді АН УРСР. Сер. А. 1981. № 5. С. 86—89.
9. Дзяна Д.И., Гладышевский Е.И., Крипякевич П.И. // Доповіді АН УРСР. Сер. А. 1968. № 3. С. 282—285.
10. Yatsenko S.P., Hryn' Yu.N., Sitschewitsch O.M. et al. // J. Less-Common Met. 1985. V. 106. N 1. P. 35—40.

Ю.Н. Гринь

Ga—Pt. ГАЛЛИЙ—ПЛАТИНА

Диаграмма состояния Ga—Pt изучена в полном концентрационном интервале в работе [1], в области высокого содержания Pt — в работе [2]. На рис. 340 представлена диаграмма состояния по данным работ [1, 2].

Исследование проводили методами дифференциального термического, микроструктурного, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов. Сплавы готовили из Ga чистотой 99,999 % (по массе) и Pt чистотой 99,9 % (по массе) дуговой плавкой.

Таблица 257. Нонвариантные реакции в системе Ga—Pt

Реакция	Содержание Pt в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (Ga) + Ga_6Pt	1;	~0;	14,3	28	[1]
Ж + Ga_7Pt_3 ⇌ Ga_6Pt	3;	30;	14,3	290	[1]
Ж + Ga_2Pt ⇌ Ga_7Pt_3	21;	33,3;	30	822	[1]
Ж + Ga_3Pt_2 ⇌ Ga_2Pt	32;	40;	33,3	922	[1]
Ga_2Pt ⇌ Ga_7Pt_3 + Ga_3Pt_2	33,3;	30;	40	153	[1]
Ж + GaPt ⇌ Ga_3Pt_2	34;	50;	40	937	[1]
Ж ⇌ GaPt + Ga_3Pt_5	56;	50;	62,5	1017	[1]
Ж + $GaPt_3$ ⇌ Ga_3Pt_5	61;	67;	62,5	1145	[2]
Ga_3Pt_5 + $GaPt_3$ ⇌ β$GaPt_2$	~65;	~68;	~66,7	~1140	[2]
β$GaPt_2$ ⇌ α$GaPt_2$ + $GaPt_3$	~66,7;	~66;	~67	~900	[2]
β$GaPt_2$ + Ga_3Pt_5 ⇌ α$GaPt_2$	~66,7;	~65;	~66	~910	[2]
Ж ⇌ $GaPt_3$ + (Pt)	78;	~75;	85	1361	[1]
(Pt) + $GaPt_3$ ⇌ γ_1'	~94;	~73;	~73,5	255	[2]
(Pt) + γ_1' ⇌ γ_2'	~94;	~73,5;	~74,8	210	[2]

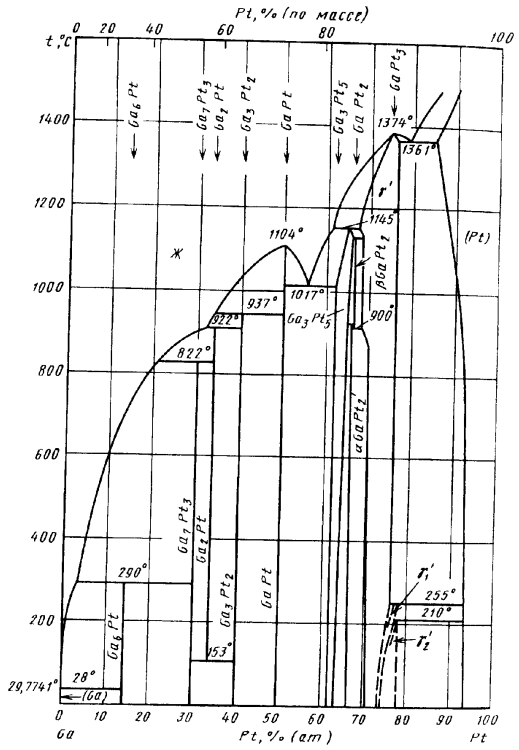


Рис. 340. Ga—Pt

В системе существуют восемь соединений, из которых GaPt и $GaPt_3$ плавятся конгруэнтно при 1104 и 1374 °С. Остальные соединения образуются по перитектическим и перитектоидным реакциям. Соединение $GaPt_3(\gamma')$ имеет область гомогенности протяженностью от 69 до 76 % (ат.) Pt (~910 °С) и вступает в твердофазное взаимодействие с (Pt) с образованием фаз γ_1' и γ_2'. Соединение Ga_3Pt_5 имеет область гомогенности протяженностью от 62 до 65,5 % (ат.) Pt.

Таблица 258. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Pt

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ga_6Pt*	—	—	1,5978	1,2058	0,8884	[3]
Ga_7Pt_3	Sn_7Ru_3	—, $Im\bar{3}m$	0,809	—	—	[3]
Ga_2Pt	CaF_2	$cF12$, $Fm\bar{3}m$	0,5923	—	—	[4]
Ga_3Pt_2	Al_3Ni_2	$hP5$, $P\bar{3}m1$	0,422	—	0,517	[3]
GaPt	FeSi	$cP8$, $P2_13$	0,4910	—	—	[5]
Ga_3Pt_5	Ga_3Pt_5	$oC16$, $Cmmm$	0,8047	0,3956	0,7455	[3]
$\beta GaPt_2$	Ge_3Rh_5	$oP16$, $Pbam$	1,0860	0,5484	0,3950	[4]
$\alpha GaPt_2$	$\alpha GaPt_2$	$oP24$, $Pmma$	1,6440	0,3922	0,5488	[4]
$GaPt_3(\gamma')$	$AuCu_3$	$cP4$, $Pm\bar{3}m$	0,3892	—	—	[2]
γ_1'	SiU_3	$tI16$, $I4/mcm$	0,54920	—	0,78102	[2]
γ_2'	$GaPt_3$	$tP16$, $P4/mbm$	0,54674	—	0,78916	[2]

*Ромбическая сингония.

Растворимость Pt в Ga не обнаружена, а растворимость Ga в Pt достигает ~15 % (ат.) при температуре 1361 °С.

Нонвариантные реакции в системе Ga—Pt представлены в табл. 257.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 258.

Литература

1. Guex P., Feschotte P. // J. Less-Common Met. 1976. V. 46. N 1. P. 101—116.
2. Oya Y., Mishima Y., Suzuki T. // Z. Metallkunde. 1987. Bd. 78. N 7. S. 485—490.
3. Bhan S., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1960. Bd. 51. N 6. S. 327—339.
4. Chattopadhyay T., Khalaff K., Schubert K. // Metall. 1974. Bd. 28. N 12. S. 1160—1168.
5. Bhargava M.K., Gadala A.A., Schubert K. // J. Less-Common Met. 1975. V. 42. N 1. P. 69—76.

Ю.Н. Гринь

Ga—Pu. ГАЛЛИЙ—ПЛУТОНИЙ

В литературе существуют два варианта диаграммы состояния системы Ga—Pu [1, 2], построенной методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа. Различия между ними в основном касаются области высокого содержания Ga. На рис. 341

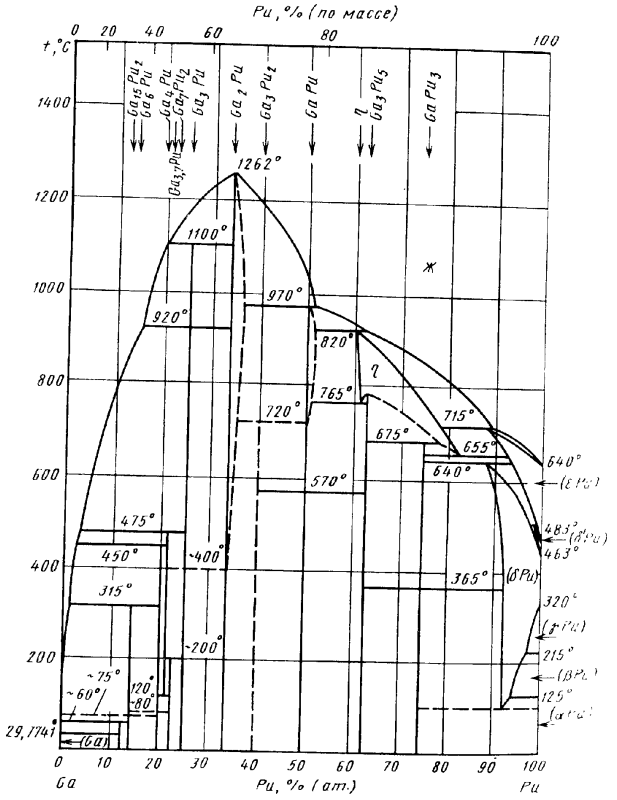


Рис. 341. Ga—Pu

представлена диаграмма состояния согласно работе [1], данные которой в основном согласуются с данными работы [3], где проведено обобщение литературных данных по фазовым равновесиям в системе Ga—Pu.

В системе образуются двенадцать промежуточных фаз. Фаза $GaPu_3$ получается в результате твердофазного взаимодействия Ga_3Pu_5 с фазой η при температуре 675 °C и претерпевает полиморфное превращение при температуре 365 °C [1] или 363 °C [2]. Соединение Ga_3Pu_5 образуется в результате конгруэнтного твердофазного превращения фазы η при ~780 °C. Фаза η образуется по перитектической реакции Ж + GaPu ⇄ η при 920 °C, имеет область гомогенности, простирающуюся от 60 до 82 % (ат.) Pu [1], и распадается с понижением температуры согласно двум реакциям: η ⇄ ⇄ (εPu) + $GaPu_3$ (координаты эвтектоидной точки 655 °C, 82 % (ат.) Pu) и η ⇄ Ga_3Pu_5 + GaPu (координаты эвтектоидной точки 765 °C и 61 % (ат.) Pu).

Фаза GaPu получается по перитектической реакции Ж + Ga_2Pu ⇄ ⇄ GaPu при 970 °C и претерпевает полиморфное превращение при 570 °C. Соединение Ga_2Pu плавится конгруэнтно при 1262 °C [1] или 1264 °C [2]. Соединение Ga_3Pu_2 образуется, вероятно, в результате твердофазной реакции между Ga_2Pu и GaPu при температуре ~720 °C. Соединения Ga_3Pu, $Ga_{3,7}Pu$, Ga_4Pu, Ga_6Pu и $Ga_{15}Pu_2$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 1100, 475, 450, 375 и 60 °C соответственно. При этом Ga_3Pu, Ga_4Pu и Ga_6Pu претерпевают, вероятно, полиморфные превращения при температурах 920, ~80 и ~75 °C соответственно. $Ga_{3,7}Pu$ распадается эвтектоидно при 120 °C.

Растворимость Pu в Ga не обнаружена, а растворимость Ga в δPu и εPu достигает ~12 % (ат.) при температуре 640 и 715 °C.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 259.

Таблица 259. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Pu

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$Ga_{15}Pu_2$*	—	—	0,6206	—	0,8332	[1]
Ga_6Pu	Ga_6Pu	tP14, P4/nbm	0,5942	—	0,7617	[4]
Ga_4Pu	Al_4U	oI20, Imma	0,4380	0,6290	1,3673	[4]
Ga_7Pu_2*	—	—	0,4257	—	0,9695	[1]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
βGa_3Pu	βGa_3Pu	$hR16$, $R\bar{3}m$	0,6178	—	2,8031	[5]
αGa_3Pu	Mg_3Cd	—, $P6_3/mmc$	0,6299	—	0,4513	[1]
Ga_2Pu	B_2Al	$hP3$, $P6/mmm$	0,4248—0,4258	— —	0,4107—0,4139	[1]
Ga_3Pu_2**	—	—	0,4378	—	0,3792	[1]
$\beta GaPu$	In	$tI2$, $I4/mmm$	0,331	—	0,403	[6]
$\alpha GaPu$	$\alpha GaPu$	$tI16$, $I4mm$	0,6641—0,6666	— —	0,8083—0,7985	[6]
Ga_3Pu_5	Si_3W_5	$tI32$, $I4/mcm$	1,1735	—	0,5511	[2]
$\alpha GaPu_3$	$SrPb_3$	—, $P4/mmm$	0,4471	—	0,4590	[6]
$\beta GaPu_3$	$AuCu_3$	$cP4$, $Pm\bar{3}m$	0,4507	—	—	[2]
η	—	—, $I2_13$	0,7207—0,7167	—	—	[1]

*Тетрагональная сингония.
**Гексагональная сингония.

Литература

1. Chebotarev N.T., Smotriskaya E.S., Andrianov M.A et al. // Plutonium 1975 and Other Actinides. Proc. of 5th Int. Conf. Amsterdam. 1976. P. 37—45.
2. Ellinger F.H., Land C.C., Struebing V.O. // J. Nucl. Materials. 1964. V. 12. N 2. P. 226—236.
3. Peterson D.E., Kassner M.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 3. P. 261—267.
4. Ellinger F.H., Zachariasen W.U. // Acta Crystallogr. 1965. V. 16. N 2. P. 281—283.
5. Larson A.C., Cromer D.T., Roof R.B. // Acta Crystallogr. 1965. V. 18. N 2. P. 294—295.
6. Hocheid H., Tanon A., Despres J. // J. Nucl. Materials. 1965. V. 15. N 3. P. 241—244.

Ю.Н. Гринь

Ga—Rb. ГАЛЛИЙ—РУБИДИЙ

Диаграмма состояния Ga—Rb, представленная на рис. 342, построена в работе [1] на основе обобщения экспериментальных данных [2—6].

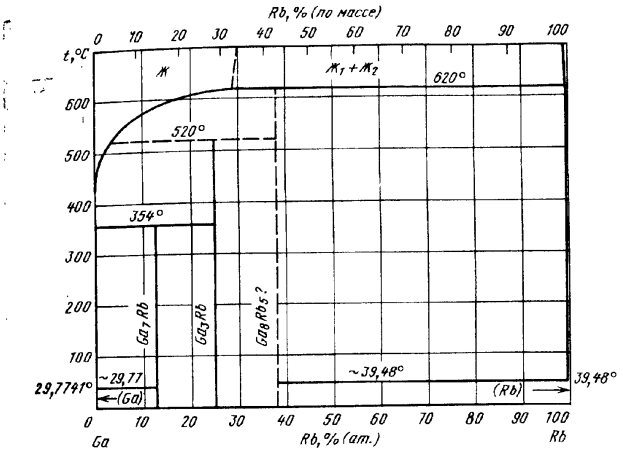


Рис. 342. Ga—Rb

Существование двух соединений: Ga_7Rb (ранеее приписывалась формула Ga_5Rb [3]) и Ga_3Rb достаточно надежно установлено рентгенографическими исследованиями [4—6]. Соединение Ga_7Rb образуется по перитектической реакции Ж + Ga_3Rb ⇌ Ga_7Rb при температуре 354 °С. Соединение Ga_3Rb также образуется по перитектической реакции, предположительно при температуре 520 °С [2]. Возможно в системе образуется еще соединение Ga_8Rb_5 [2], однако его существование не подтверждено рентгенографически [6].

В системе обнаружена область несмешиваемости в жидком состоянии, простирающаяся от 30 до 99 % (ат.) Rb. Как со стороны Ga, так и со стороны Rb существуют вырожденные эвтектики с температурами плавления, практически совпадающими с температурами плавления чистых компонентов.

Диаграмма состояния Ga—Rb не установлена достаточно надежно в связи с возможностью окисления и испарения Rb.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 260.

Соединению Ga_7Rb ранее приписывалась моноклинная структура [6], однако данные работы [5] показывают, что соединение имеет ромбоэдрическую решетку.

Таблица 260. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Rb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Ga_7Rb	—	$hR16$, $R\bar{3}m$	0,6600	—	2,8563	[5]
Ga_3Rb	Ga_3Rb	$tI24$, $I\bar{4}m2$	0,6315	—	1,5000	[6]
Ga_8Rb_5?* (Ga_2Rb)	—	—	0,610	1,113	0,616	[3]

*Ромбическая сингония.

Литература

1. Pelton A.D., Larose S. // Bull. Alloy Phase Diagrams. // 1990. V. 11. N 4. P. 354—356.
2. Thümmel R., Klemm W. // Z. Anorg. All. Chem. 1970. Bd. 376. N 1. S. 44—53.
3. Яценко С.П., Чунтонов К.А., Алямовский С.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 3. С. 233—235.
4. Belin C. // Acta Crystallogr. B. 1981. V. 37. N 11. P. 2060—2062.
5. Van Vucht J.H.N. // J. Less-Common Met. 1985. V. 108. N 1. P. 163—175.

Л.Е. Шелимова

Ga—Re. ГАЛЛИЙ—РЕНИЙ

Диаграмма состояния Ga—Re не построена. При атмосферном давлении получить сплавы и соединения этих металлов не удалось. Галлиды Re получены в условиях высокого давления (7,7 ГПа) и температуры. При температуре 400 °С кристаллизуется фаза, близкая по составу к фазе с формулой Ga_3Re [77 % (ат.) Ga], с ромбической решеткой и параметрами: a = 0,5747, b = 0,5728, c = 1,559 нм. При температуре выше 500 °С образуется соединение βGa_3Re (структурный тип Ga_3Co, символ Пирсона $tP16$, пр. гр. $P\bar{4}n2$) с параметрами решетки a = 0,6511 нм, c = 0,6790 нм [73 % (ат.) Ga]. При температуре выше 800 °С получена фаза переменного состава с содержанием Ga — 40—60 % (ат.), с гексагональной структурой и параметрами a = 0,2823 нм, c = 0,4238 нм [40 % (ат.) Ga].

Литература

1. Попова С.В., Фомичева Л.Н. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 2. С. 251—255.

М.А. Тылкина

Ga—Rh. ГАЛЛИЙ—РОДИЙ

Диаграмма состояния Ga—Rh не построена. Имеются сведения о существовании четырех интерметаллических соединений, данные о кристаллической структуре которых приведены в табл. 261.

Таблица 261. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Rh

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Ga_9Rh_2	Al_9Co_2	$mP22$, $P2_1/c$	0,6448	0,6405	0,8829	[1]
Ga_3Rh	Ga_3Co	$tP16$, $P\bar{4}n2$	0,648(8)	—	0,655(3)	[2, Э]
$Ga_{17}Rh_{10}$	$Ga_{17}Rh_{10}$	$tP108$, $P\bar{4}c2$	0,5813	—	4,746	[3, 4]
GaRh	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,301	—	—	[Ш]

Литература

1. Edshammar L.-E. // Acta Chim. Scand. 1970. V. 24, N 4. P. 22—23.
2. Schubert K., Lukas H.L., Meissner H.-G. et al. // Z. Metallkunde. 1959. Bd. 50. N 9. S. 534—540.
3. Völlenkle H., Wittmann A., Novotny H. // Monatsh. Chemie. 1967. Bd. 98. N 1. S. 176—183.
4. Völlenkle H., Wittmann A., Nowotny H. // Monatsh. Chemie. 1966. Bd. 97. N 2. S. 506—516.

Ю.Н. Гринь

Ga—Ru. ГАЛЛИЙ—РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния Ga—Ru не построена. Имеются сведения о существовании трех интерметаллических соединений, данные о кристаллической структуре которых приведены в табл. 262.

Таблица 262. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Ru

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Ga_3Ru	Ga_3Co	$tP16$, $P\bar{4}n2$	0,647	—	0,673	[Э]
Ga_2Ru	Si_2Ti	$oF24$, $Fddd$	0,8184	0,8184	0,4749	[1, Ш]
GaRu	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,3010	—	—	[Ш]

Литература

1. Evers J., Oehlinger G. // Mat. Res. Bull. 1984. V. 19. N 9. P. 1177—1180.

Ю.Н. Гринь

Ga—S. ГАЛЛИЙ—СЕРА

Диаграмма состояния Ga—S в полном концентрационном интервале не построена [X, Э, Ш]. На рис. 343 представлен участок диаграммы состояния в области концентраций 0—60 % (ат.) S по данным работы [1].

В системе образуется эвтектика GaS + Ga_4S_5 [930 °C 55 % (ат.) S] и вырожденная эвтектика со стороны Ga. Область несмешиваемости в жидком состоянии при температуре 933 °C простирается от ~3 до 17 % (ат.) S, критическая точка не определена.

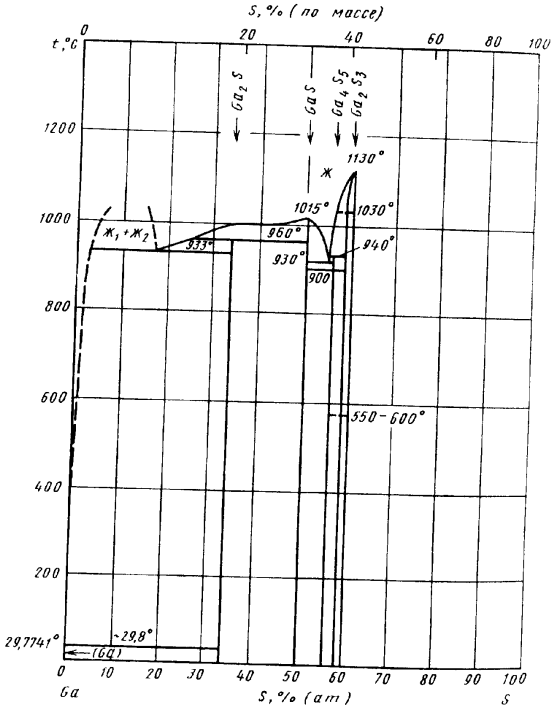


Рис. 343. Ga—S

Соединения GaS и Ga_2S_3 плавятся конгруэнтно при 1015 и 1130 °C соответственно. Предполагается, что соединение Ga_2S_3 имеет три полиморфные модификации, температуры фазовых переходов точно не установлены.

Соединения Ga_4S_5 и Ga_2S образуются по перитектическим реакциям при 940 и 960 °C соответственно. Предполагается, что соединение Ga_4S_5 имеет полиморфное превращение при ~900 °C.

Растворимость S в Ga не обнаружена.

Кристаллографические данные о сульфидах Ga приведены в табл. 263.

Таблица 263. Кристаллическая структура соединений системы Ga—S

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
GaS*1	—	—	0,357(8)	—	1,54(7)	[X]
αGa_2S3*2 (<550—600 °C)	SZn	*cF*8, $F\bar{4}3m$	0,517 0,5181	— —	— —	[2] [X]
βGa_2S_3*3 (>550—600 °C)	SZn	*hP*4, $P6_3mc$	0,3685	—	0,6028	[2]
γGa_2S_3*4	—	—	0,6370	—	1,805	[2]
или γGa_2S_3*5	—	—	1,1140	0,6411	0,7038	[3]

*1 Гексагональная сингония.
*2 Сфалерит.
*3 Вюртцит.
*4 Сверхструктура на базе вюртцита.
*5 β = 121,22°.

Литература

1. Рустамов П.Г., Мардахаев Б.Н., Сафаров М.Г. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. № 3. С. 479—483.
2. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая и др. М.: Наука, 1975. 220 с.
3. Goodyear J., Steigmann G.A. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. N 10. P. 946—949.

Ю.Н. Гринь

Ga—Sb. ГАЛЛИЙ—СУРЬМА

На рис. 344 представлена диаграмма состояния Ga—Sb, построенная в работе [1] на основе обобщения и оптимизации экспериментальных данных.

В системе существует одно конгруэнтно плавящееся соединение — GaSb с температурой плавления: 706 °C [X]; 712 °C [2]; 709,2 °C

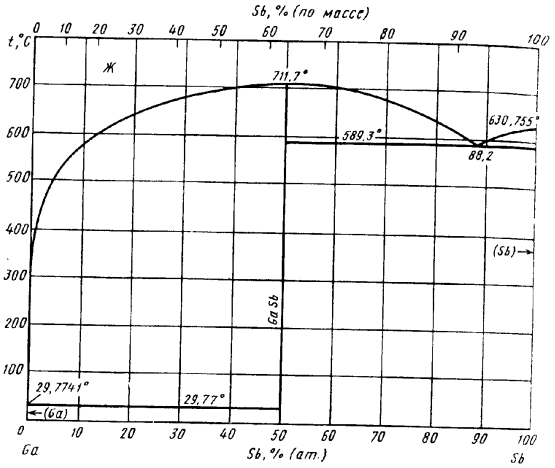


Рис. 344. Ga—Sb

[3]; 711,7 °C [1] — и протекают две эвтектические реакции, температура которых дана в табл. 264.

Соединение GaSb имеет структуру типа сфалерита. Данные по кристаллической структуре GaSb приведены в табл. 265.

Таблица 264. Эвтектические реакции в системе Ga—Sb

Реакции	Содержание Sb в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (Ga) + GaSb	~0;	~0;	50	29,8	[X]
	~0;	~0;	50	29,5	[4]
	~0;	~0;	50	29,5±0,3	[3]
	~0;	~0;	50	~29,77	[1]
Ж ⇌ GaSb + (Sb)	88,2;	50;	~100	589,8±0,5	[X]
	87,0;	50;	~100	583	[4]
	88,4;	50;	~100	588,5±0,5	[3]
	88,2;	50;	~100	589,3	[1]

При комнатной температуре и давлении 6—9 ГПа GaSb претерпевает фазовое превращение в тетрагональную фазу βGaSb (структурный тип βSn) [5]. На P-T-фазовой диаграмме имеется тройная точка Ж + GaSb + βGaSb при температуре 385 °C и давлении 5,65 ГПа [5].

В работе [7] измерен параметр решетки GaSb в интервале температур 10—70 °C.

Таблица 265. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Sb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
GaSb	ZnS	cF8, $F\bar{4}3m$	0,6105(6)	—	[X]
			0,609614	—	[6]
			0,609593	—	[7]
βGaSb	βSn	tI4, $I4_1/amd$	0,5348	0,2973	[1]

Литература

1. Ngai T.L., Sharma R.C., Chang Y.A. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 5. P. 586—591.
2. Глазов В.М., Петров Д.А. // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. 1958. № 4. С. 125—129.
3. Maglione M.H., Potier A. // J. Chim. Phys. 1968. V. 65. P. 1595—1598.
4. Köster W., Thoma B. // Z. Metallkunde. 1955. V. 46. N 4. P. 291—293.
5. Jayaraman A., Klement W., Kennedy G.C. // Phys. Rev. 1963. V. 130. N 2. P. 540—547.
6. Озолина Г.В., Аверкиева Г.К., Горюнова Н.А. и др. // Кристаллография. 1963. Т. 8. № 2. С. 272.
7. Straumanis M.E., Kim C.D. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. N 12. P. 3822—3825.

Л.Е. Шелимова

Ga—Sc. ГАЛЛИЙ—СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Ga—Sc представлена на рис. 345 в полном концентрационном интервале по данным работы [1], а на вставке — по данным работы [2]. Растворимость Sc в жидком Ga изучена в работе [3].

По данным работы [1], в системе образуются пять соединений: Ga_3Sc, Ga_2Sc, GaSc, Ga_4Sc_5, Ga_3Sc_5, из которых Ga_2Sc и Ga_3Sc_5 плавятся конгруэнтно при 1140 и 1430 °C соответственно.

Нонвариантные реакции в системе Ga—Sc приведены в табл. 266.

Согласно работе [2] в системе образуется еще одно соединение — Ga_5Sc_3, которое плавится конгруэнтно при 1130 °C. Соединение Ga_2Sc, по данным работы [2], образуется в результате перитектической реакции Ж + Ga_5Sc_3 ⇌ Ga_2Sc (см. вставку на рис. 345).

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 267.

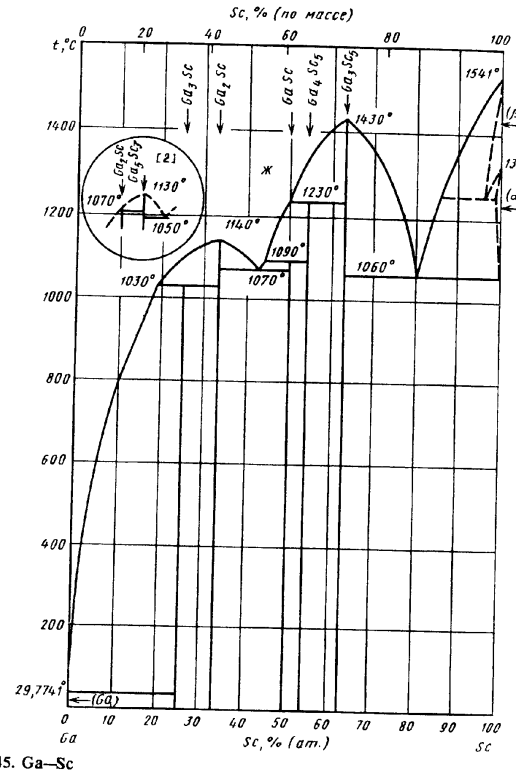


Рис. 345. Ga—Sc

Таблица 266. Нонвариантные реакции в системе Ga—Sc [1]

Реакция	Содержание Sc в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж ⇌ (Ga) + Ga_3Sc	~0;	~0;	25	30
Ж + Ga_2Sc ⇌ Ga_3Sc	~10;	33,3;	25	1030
Ж ⇌ Ga_2Sc + GaSc	43;	33,3;	50	1070
Ж + Ga_4Sc_5 ⇌ GaSc	~44;	55,6;	50	1090

Реакция	Содержание Sc в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж + Ga_3Sc_5 ⇌ Ga_4Sc_5	~50;	62,5;	55,6	1230
Ж ⇌ (αSc) + Ga_3Sc_5	80;	~100;	62,5	1060

Таблица 267. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Sc

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ga_3Sc	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4095 0,4092	— —	— —	[1] [2]
Ga_2Sc	Hg_2K	*oI*12, *Imma*	0,6614	0,4140	0,7914	[4, 5]
GaSc	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,4023	1,0212	0,3894	[1]
Ga_3Sc_5	Si_3Mn_5	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8067	—	0,6036	[1]

При давлении 0,77—7,7 ГПа и температуре 200—500 °C получена модификация соединения Ga_2Sc со структурой типа Si_2Zr (символ Пирсона *oC*12, пр. гр. *Cmmm*) с параметрами решетки: a = 1,331, b = 0,4098, c = 0,4242 нм [6].

Литература

1. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G. et al. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 2. P. 185—199.
2. Маркив В.Я., Гавриленко И.С., Петьков В.В. и др. // Доклады АН УРСР. Сер. А. 1977. № 2. С. 167—171.
3. Яценко С.П., Аникин Ю.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1970. № 4. С. 162—167.
4. Гладишевский Э.І., Гринь Ю.Н., Яценко С.П. и др. // Доповіді АН УРСР. Сер. А. 1980. № 6. С. 81—84.
5. Белявина Н.М., Маркив В.Я. // Доповіді АН УРСР. Сер. А. 1980. № 4. С. 87—88.
6. Попова С.В., Фомичева П.Н., Путро В.Г. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16. № 9. С. 1563—1567.

Ю.Н. Гринь

Ga—Se. ГАЛЛИЙ—СЕЛЕН

Диаграмма состояния Ga—Se, представленная на рис. 346, построена в интервале концентраций 0—60 % (ат.) Se по данным работы [1] и в интервале концентраций 60—100 % (ат.) Se по данным работы [2].

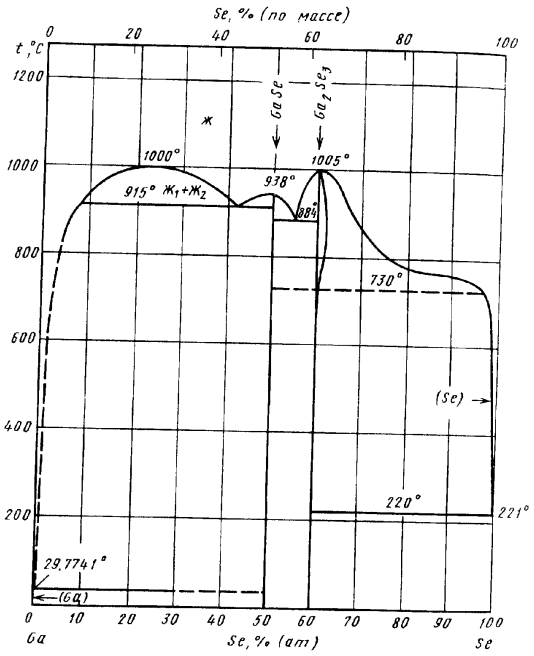


Рис. 346. Ga—Se

В системе существует область несмешиваемости в жидком состоянии, которая простирается от 7 до 42 % (ат.) Se при температуре 915 °C [1]. Критическая точка находится при температуре ~1000 °C и содержании ~22 % (ат.) Se. В системе имеются три эвтектических равновесия: два из них вырождены (со стороны Ga и Se), а третье протекает по реакции Ж ⇌ GaSe + Ga_2Se_3 при 884 °C и 55 % (ат.) Se.

В системе образуются два соединения — GaSe и Ga_2Se_3, плавящиеся конгруэнтно при 938 и 1005 °C соответственно. Существование соединения Ga_2Se [X] не было подтверждено.

Соединение GaSe имеет гексагональную решетку с параметрами a = 0,3759 нм и c = 1,602 нм [1], βGa_2Se_3 — моноклинную решетку с параметрами $a = b$ = 0,666 нм, c = 1,165 нм и β = 108,12 °, γGa_2Se_3 — кубическую решетку типа сфалерита (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $F\bar{4}3m$) с a = 0,5462 нм [2].

Литература

1. Suzuki H., Mori R. // Jap. J. Appl. Phys. 1974. V. 13. N 4. P. 417—423.
2. Mikkelsen, Jr., J.C. // J. Solid State Chem. 1981. V. 40. N 3. P. 312—317.

Ю.Н. Гринь

Ga—Si. ГАЛЛИЙ—КРЕМНИЙ

На рис. 347 представлена обобщенная диаграмма состояния Ga—Si, рассчитанная в работе [1] на основании оптимизации экспериментальных данных [X, Э].

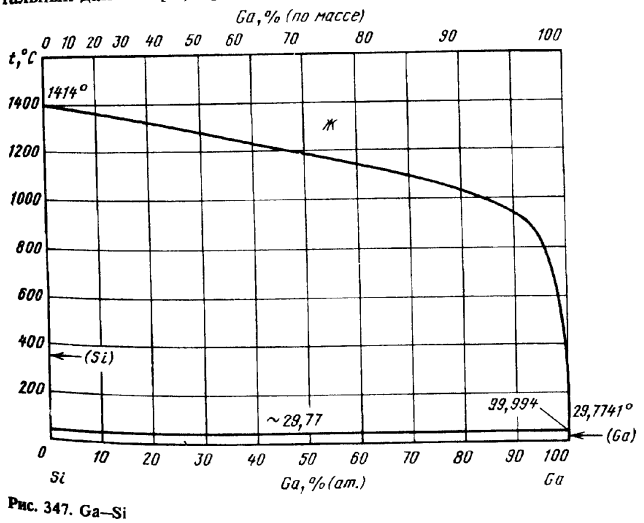


Рис. 347. Ga—Si

В системе имеется вырожденная эвтектика со стороны Ga, состав которой согласно работе [1] отвечает 99,994 % (ат.) Ga, а температура плавления ~29,77 °C.

Растворимость Si в жидком Ga составляет 0,25 и 0,01 % (ат.) при температурах 500 и 300 °С соотвественно [X]. Расстворимость Ga в Si, по данным работы [Э], составляет:

Температура, °С	805±10	982±10	1066±10
Растворимость Ga, % (ат.)	0,03	0,052	0,064

Термодинамический расчет [2] дает более высокие значения растворимости Ga в Si: ~0,23 % (ат.) при ~1170 °С (максимальная растворимость) и ~0,08 % (ат.) Ga при ~800 °С.

В работе [3] с использованием модели квазирегулярных растворов определен ликвидус в системе Ga—Si в области составов с малым содержанием Si.

Литература

1. Olesinski R.W., Kanani N., Abbaschian G.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 4. P. 362—364.
2. Козловская В.М., Рубинштейн Р.Н. // Физика твердого тела. 1961. Т. 3. № 3. С. 3354—3362.
3. Кожитов Л.В., Николаев А.Г., Кузнецов Г.М. и др. // Журнал неорганической химии. 1986. Т. 31. № 2. С. 444—447.

Ю.Н. Гринь

Ga—Sm. ГАЛЛИЙ—САМАРИЙ

Диаграмма состояния Ga—Sm построена в полном концентрационном интервале в работах [1—3]. Область составов с высоким содержанием Ga изучали в работах [4, 5], а растворимость Sm в жидком Ga — в работе [6]. На рис. 348 представлен обобщенный вариант диаграммы состояния.

Исследование проводили методами дифференциального термического, рентгенофазового, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов. Образцы получали из Ga чистотой не менее 99,9 % (по массе) и Sm чистотой 99,86 % (по массе) дуговой плавкой или плавкой в запаянных танталовых тиглях.

В системе образуются шесть соединений: Ga_6Sm, Ga_2Sm, GaSm, Ga_2Sm_3, Ga_3Sm_5, Ga_4Sm_9, из которых только одно соединение Ga_2Sm плавится конгруэнтно при 1390 °С, а остальные соединения образуются по перитектическим реакциям. Фаза $Ga_{2(1+x)}Sm_{1-x}$ имеет широкую область гомогенности, простирающуюся от 24 до 33,3 % (ат.) Sm [5] и образующуюся за счет статистического замещения части атомов Sm парами атомов Ga [7]. Фаза Ga_2Sm_3 найдена в работе [8] после отжига сплавов при 400 °С. Фазе Ga_4Sm_9 [9] в более ранних работах [1—3] приписывали формулу $GaSm_3$.

Нонвариантные реакции в системе Ga—Sm даны в табл. 268.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 269.

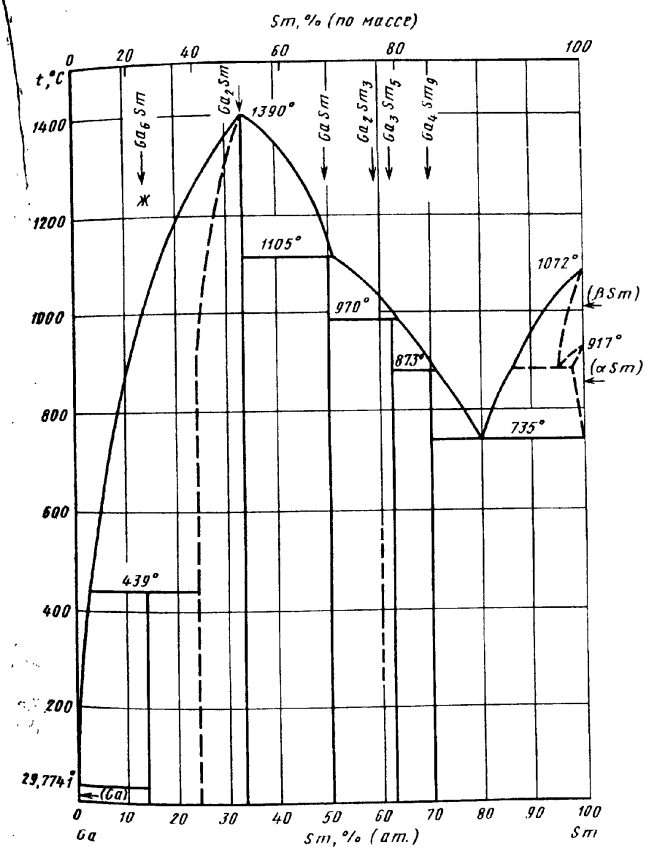


Рис. 348. Ga—Sm

Таблица 268. Нонвариантные реакции в системе Ga—Sm

Реакция	Содержание Sm в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (Ga) + Ga_6Sm	~0;	~0;	14,3	~30	[2]
Ж + Ga_2Sm ⇌ Ga_6Sm	~3;	24;	14,3	439	[4]
Ж + Ga_2Sm ⇌ GaSm	~52;	33,3;	50	1105	[2]
Ж + GaSm ⇌ Ga_3Sm_5	~63;	50;	62,5	970	[2]
Ж + Ga_3Sm_5 ⇌ Ga_4Sm_9	~70	62,5;	69	873	[2]
Ж ⇌ Ga_4Sm_9 + (αSm)	80;	69;	~100	735	[2]

Таблица 269. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Sm

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ga_6Sm	Ga_6Pu	*tP*14, *P*4/*nbm*	0,5963	—	0,7608	[4]
Ga_2Sm	B_2Al	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,4238—0,4274	—	0,4187—0,4206	[7]
GaSm	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,4162	1,1013	0,4095	[3]
Ga_2Sm_3	Ga_2Gd_3	—, *I*4/*mcm*	1,1713	—	1,517	[8]
Ga_3Sm_5	B_3Cr_5	*tI*32, *I*4/*mcm*	0,77796	—	1,428	[10]
Ga_4Sm_9	Ga_4Sm_9	—, *I*4/*m*	1,1940	—	0,5081	[9]

Литература

1. Yatsenko S.P. // J. Chemie Physique. 1977. V. 74. N 7—8. P. 836—843.
2. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G. et al. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 2. P. 185—199.
3. Яценко С.П., Семенов Б.Г., Чунтонов К.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1977. № 6. С. 185—187.
4. Pelleg J., Kimmel G., Dayan D. // J. Less-Common Met. 1981. V. 81. N 1. P. 33—34.
5. Dayan D., Atzmony U., Dariel M.P. // J. Less-Common Met. 1982. V. 87. N 1. P. 87—98.
6. Яценко С.П., Аникин Ю.А., Диева Э.Н. // Изв. АН СССР. Металлы. 1972. № 2. С. 213—214.
7. Kimmel G., Dayan D., Zevin L. et al. // Metal. Trans. A. 1985. V. 16. N 1—6. P. 167—171.
8. Yatsenko S.P., Hladyschewsky R.E., Sitschewitsch O.M. et al. // J. Less Common Met. 1986. V. 115. N 1. P. 17—22.

9. Yatsenko S.P., Hryn' Yu. N., Sitschewitsch O.M. et al. // J. Less-Common Met. 1985. V. 106. N 1. P. 35—40.
10. Palenzona A., Francheschi E. // J. Less-Common Met. 1986. V. 14. N 1. P. 47—53.

Ю.Н. Гринь

Ga—Sn. ГАЛЛИЙ—ОЛОВО

Диаграмма состояния Ga—Sn, представленная на рис. 349, построена в работах [1, III] на основе данных термического, рентгенофазового и дилатометрического анализов.

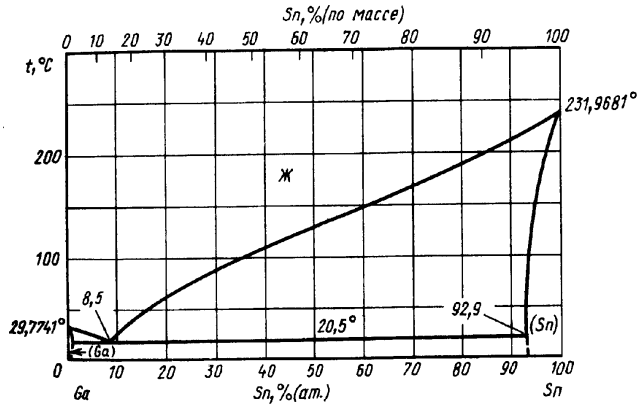


Рис. 349. Ga—Sn

Диаграмма состояния — эвтектического типа с температурой плавления эвтектики: 20,6 °C [1], 20,5 °C [2], 20,4 °C [3]. Эвтектической точке отвечает состав 8,5 % (ат.) Sn [1] или 7,9 % (ат.) Sn [3].

Растворимость Sn в Ga составляет 0,017 % (ат.) [2] при температурах 20,5 °C, растворимость Ga в (Sn) — 7,1 % (ат.) (параметры решетки (Sn) при этом уменьшаются: *a* от 0,5830 до 0,5786 нм, *c* от 0,3182 до 0,3168 нм) [1].

Диаграмма состояния GaII—Sn (GaII — метастабильная модификация, устойчивая при высоком давлении) также эвтектического типа [координаты эвтектической точки: -23,3 °C, 3,2 % (ат.) Sn] [3].

При закалке из жидкого состояния можно получить метастабильное соединение $GaSn_4$ со структурой типа $HgSn_6$ (пр. гр. $P6/mmm$) с параметрами: a = 0,3143, c = 0,2922 нм [4]. О других сплавах Ga—Sn, закаленных из расплава, сообщается в работе [5].

Литература

1. Predel B. // J. Less-Common Met. 1964. V. 7. N 5. P. 347—355.
2. Audit Ph., Epelboin I., Erny M. // Mem. Sci. Rev. Met. 1962. V. 59. N 3. P. 233—239.
3. Delcroix S., Defrain A., Epelboin I. // J. Physique. 1963. V. 24. N 1. P. 17—20.
4. Kane R.H., Giessen B., Grant N.J. // Acta Metall. 1966. V. 14. N 5. P. 605—609.
5. Jones H. // Rep. Prog. Phys. 1973. V. 36. N 11. P. 1425—1497.

Ю.Н. Гринь

Ga—Sr. ГАЛЛИЙ—СТРОНЦИЙ

Диаграмма состояния Ga—Sr (рис. 350) построена в работе [1] на основе данных термического, микроструктурного и рентгеновского анализов.

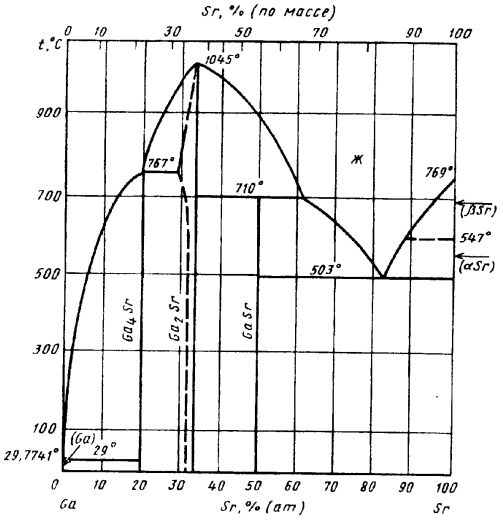


Рис. 350. Ga—Sr

В системе образуются три соединения, из которых Ga_2Sr плавится конгруэнтно при 1045 °С, а Ga_4Sr и GaSr образуются по перитектическим реакциям при 767 и 710 °С соответственно. При 503 °С кристаллизуется эвтектика GaSr + (αSr), а при ~29 °С — вырожденная эвтектика (Ga) + Ga_4Sr.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 270.

Таблица 270. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Sr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
Ga_4Sr	Al_4Ba	$tI10$, $I4/mmm$	0,4430	1,071	[1]
Ga_2Sr	AlB_2	$hP3$, $P6/mmm$	0,4345 0,4344	0,4736 0,4732	[1] [Э]
GaSr	AlSr	$cP64$, $P2_1/3$	1,2484	—	[2]

Литература

1. Bruzzone G.I. // Boll. Scient. Fac. Chim. Industr. Bologna. 1966. V. 24. N 4. P. 113—132.
2. Fornasini M.L., Merlo F. // Acta Crystallogr. 1976. V. 32. N 6. P. 1864—1867.

Л.Л. Зусман

Ga—Ta. ГАЛЛИЙ—ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Ga—Ta не построена. Рентгенографически установлено существование двух соединений: Ga_2Ta и Ga_3Ta_5.

Образцы получали из компонентов ступенчатым нагревом в алундовых тиглях в вакууме [1] либо дуговой плавкой [2].

Кристаллическая структура соединений дана в табл. 271.

В работе [1] отмечается, что на структуру соединений оказывают влияние микропримеси неметаллов, например кислорода.

Найденные ранее фазы $GaTa_2$, Ga_3Ta [2], Ga_3Ta_5 со структурой типа B_3Cr_5 [5], а также Ga_2Ta_3, Ga_5Ta_4 [4, 6, 7] не подтверждены в работе [1].

При давлении 7,7 ГПа были получены соединения: Ga_3Ta_5 со структурой типа Si_3W_5 или Si_3Mn_5, Ga_3Ta (структурный тип Al_3Ti), Ga_5Ta_6 (структурный тип Sn_5Ti_6) и Ga_2Ta_3 (структурный тип Si_2U_3) [8].

Таблица 271. **Кристаллическая структура соединений системы Ga–Ta**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Ga_2Ta*	—	—	1,6297	1,1178	[1]
Ga_3Ta_5	Si_3W_5	*tI*32, *I*4/*mcm*	1,0187	0,5101	[1]
			1,0208	0,5116	[2]
			1,0180	0,5090	[3]
			1,020	0,510	[4]

*Тетрагональная сингония.

Литература

1. Brown P.W. // J. Less-Common Met. 1977. V. 52. N 1. P. 77–80.
2. Гладышевский Е.М., Телегус В.С., Маркив В.Я. // Кристаллография. 1963. Т. 8. № 6. С. 921–923.
3. Schubert K., Frank K., Gohle R. u.a. // Naturwissenschaften. 1963. Bd. 50. N 2. S. 41.
4. Meissner H.-G., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 7. S. 475–484.
5. Holleck H., Rieger W., Nowotny H. u.a. // Monatsh. Chemie. 1964. Bd. 95. N 2. S. 552–557.
6. Holleck H., Nowotny H., Benesovsky F. // Monatsh. Chemie. 1963. Bd. 94. N 5. S. 841–843.
7. Havinga E.E., van Maaren M.H., Damsma H. // Phys. Rev. Letters. 1968. V 29A. N 3. P. 109–110.
8. Попова С.В., Путро В.Г. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. Т. 15. № 7. С. 1210–1213.

Ю.Н. Гринь

Ga–Tb. ГАЛЛИЙ–ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Ga–Tb построена в полном концентрационном интервале в работах [1, 2], а в области составов с высоким содержанием Ga — в работах [3, 4]. Растворимость Tb в жидком Ga изучена в работе [5]. На рис. 351 приведен обобщенный вариант диаграммы состояния Ga–Tb. Исследование проводили методами дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Образцы получали из Ga и Tb дуговой плавкой или плавкой в танталовых герметичных тиглях.

В системе обнаружено существование семи соединений, из которых только Ga_2Tb плавится конгруэнтно при 1380 °С. Соединение Ga_3Tb имеет две полиморфные модификации: высокотемпературную со структурой типа Cu_3Au и низкотемпературную со структурой типа Ni_3Sn [5]. При температуре 600 °С найдены фазы Ga_5Tb_3 [6] (первоначально приписывалась формула Ga_3Tb_2) и Ga_2Tb_3 [7].

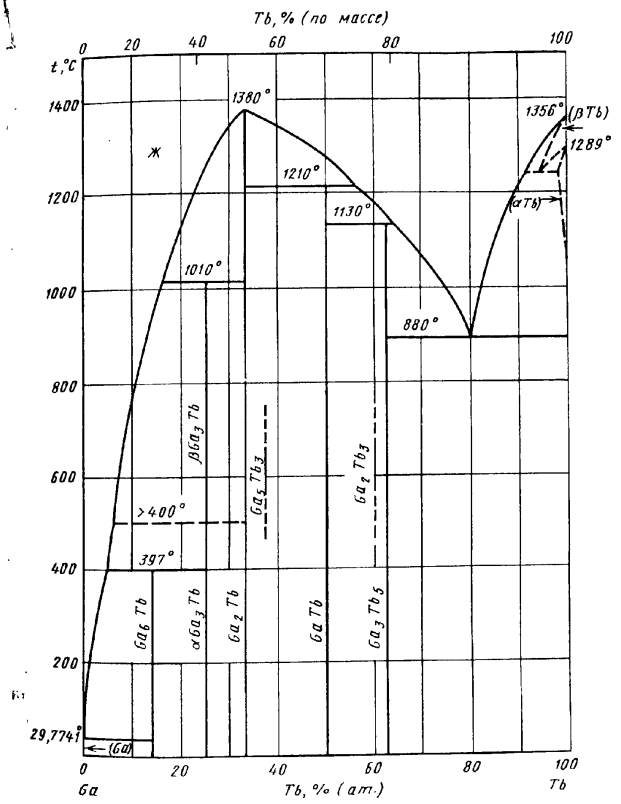


Рис. 351. Ga–Tb

Нонвариантные реакции в системе Ga–Tb представлены в табл. 272.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 273.

Таблица 272. Нонвариантные реакции в системе Ga—Tb

Реакция	Содержание Tb в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (Ga) + Ga_6Tb	~0;	~0;	14,3	~29	[1]
Ж + αGa_3Tb ⇌ Ga_6Tb	~4;	25;	14,3	397	[4]
Ж + Ga_2Tb ⇌ βGa_3Tb	~17;	33,3;	25	1010	[1]
Ж + Ga_2Tb ⇌ GaTb	~56;	33,3;	50	1210	[1]
Ж + GaTb ⇌ Ga_3Tb_5	~64;	50;	62,5	1130	[1]
Ж ⇌ Ga_3Tb_5 + (αTb)	80;	62,5;	~100	880	[1]

Таблица 273. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Tb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ga_6Tb	Ga_6Pu	*tP*14, *P*4/*mbm*	0,5924	—	0,7546	[4]
αGa_3Tb	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,6278	—	0,4507	[5]
βGa_3Tb	Cu_3Au	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4285	—	—	[5]
Ga_2Tb	B_2Al	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,4209	—	0,4095	[8]
Ga_5Tb_3	Ga_5Tm_3	*oP*32, *Pnma*	1,145	0,9666	0,6087	[6]
GaTb	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,43114	1,09394	0,40851	[9]
Ga_2Tb_3	Ga_2Gd_3	—, *I*4/*mcm*	1,1604	—	1,4862	[7]
Ga_3Tb_5	B_3Cr_5	*tI*32, *I*4/*mcm*	0,7681	—	1,4108	[10]

Литература

1. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G. et al. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 2. P. 185—199.
2. Yatsenko S.P. // J. Chim. Phys. 1977. V. 74. N 7—8. P. 836—843.
3. Dayan D., Atzmony U., Dariel M.P. // J. Less-Common Met. 1982. V. 87. N 1. P. 87—98.
4. Pelleg J., Kimmel G., Dayan D. // J. Less-Common Met. 1981. V. 81. N 1. P. 33—34.
5. Cirafici F., Francheschi E. // J. Less-Common Met. 1981. V. 77. N 2. P. 269—280.

6. Yatsenko S.P., Hladyschewsky E.I., Tschuntonow K.A. et al. // J. Less-Common Met. 1983. V. 91. N 1. P. 21—32.
7. Yatsenko S.P., Hladyschewsky R.E., Sitschewitsch O.M. et al. // J. Less-Common Met. 1986. V. 115. N 1. P. 17—22.
8. Haszko S.E. // Trans. AIME. 1961. V. 221. N 1. P. 201—202.
9. Dwight A.E., Downey J.W., Conner R.A. // Acta Crystallogr. 1967. V. 23. N 5. P. 860—862.
10. Palenzona A., Franceschi E. // J. Less-Common Met. 1968. V. 14. N 1. P. 47—53.

Ю.Н. Гринь

Ga—Te. ГАЛЛИЙ—ТЕЛЛУР

Исследование системы проводили методами термического, рентгенофазового [X, Э, 1—7] и рентгеноструктурного анализов [5, 8], а также рассчитывали, исходя из термодинамических параметров [9].

Диаграмма состояния Ga—Te приведена на рис. 352 по данным работ [7, 9]. В системе образуются четыре соединения: GaTe, Ga_3Te_4, Ga_2Te_3 и Ga_2Te_5, из которых GaTe и Ga_2Te_3 плавятся конгруэнтно при 848 и 812 °C [7] соответственно. Найденное в работе [1] соединение Ga_3Te_2 в более поздних работах не подтверждено.

В системе существует область несмешиваемости в жидком состоянии, простирающаяся от 11,2 до 36,3 % (ат.) Te [9].

Нонвариантные реакции в системе Ga—Te даны в табл. 274.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 275.

Таблица 274. Нонвариантные реакции в системе Ga—Te

Реакция	Содержание Te в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
$Ж_1$ ⇌ (Ga) + GaTe	~0;	~0;	50	29,8	[7]
$Ж_2$ ⇌ $Ж_1$ + GaTe	36,3;	11,2;	50	746	[7, 9]
Ж ⇌ GaTe + Ga_3Te_4	54,9;	50;	57,1	778	[7, 9]
Ж + Ga_2Te_3 ⇌ Ga_3Te_4	~56;	60;	57,1	784	[7]
Ж + Ga_2Te_3 ⇌ Ga_2Te_5	~80;	60;	71,4	488	[7]
	—	—	—	495	[3]
Ga_2Te_5 ⇌ Ga_2Te_3 + (Te)	71,4;	60;	~100	400	[7]
Ж ⇌ (Te) + Ga_2Te_5	95;	~100	71,4	436	[7]
	—	—	—	440	[3]

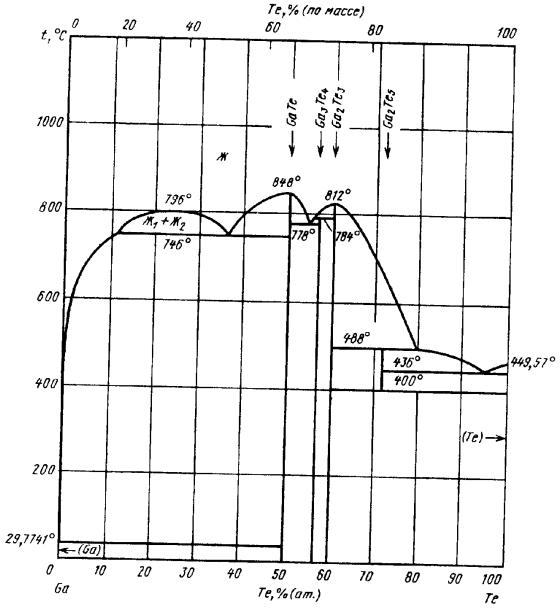


Рис. 352. Ga—Te

Таблица 275. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Te

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
GaTe*	GaTe	*mC*24, *C*2/*m*	1,7404	1,0456	0,4077	[5]
Ga_3Te_4**	—	—	0,8278	—	0,6906	[7]
Ga_2Te_3	—	—, $Fd\bar{3}m$	0,5909	—	—	[7]
Ga_2Te_5	Ga_2Te_5	*tI*14, *I*4/*m*	0,7913 0,7917	— —	0,6848 0,6869	[8] [7]

* β = 104,43°.
**Тригональная сингония.

Литература

1. Newman P.C., Brice J.C., Wright H.C. // Phil. Res. Report. 1961. V. 16. N 1. P. 41—50.
2. Wobst M. // Scripta Metall. 1971. V. 5. N 7. P. 583—586.
3. Alapini F., Guittard M., Julien-Pouzol M. et al. // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1976. V. 282. P. 543—545.
4. Глазов В.М., Павлова Л.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1977. Т. 13. № 1. С. 184—188.
5. Alapini F., Flahaut J., Guittard M. et al. // J. Solid State Chem. 1979. V. 28. N 3. P. 309—319.
6. Said H., Castanet R. // J. Less-Common Met. 1979. V. 68. N 2. P. 213—215.
7. Blachnik R., Irle E. // J. Less-Common Met. 1985. V. 113. N 1. P. L1—L3.
8. Joulien—Pouzol M., Jaulmes S., Alapini F. // Acta Crystallogr. B. 1977. V. 33. N 7. P. 2270—2272.
9. Irle E., Gather B., Blachnik R. u.a. // Z. Metallkunde. 1987. Bd. 78. N 8. S. 535—543.
10. Jones H. // Rep. Prog. Phys. 1973. V. 36. N 11. P. 1425—1497.

Ю.Н. Гринь

Ga—Th. ГАЛЛИЙ—ТОРИЙ

Диаграмма состояния Ga—Th не построена. Установлено существование четырех соединений: Ga_2Th, GaTh, Ga_2Th_3 и $GaTh_2$. В работе [2] в образце состава Ga_3Th наблюдали неизвестную фазу в равновесии с Ga_2Th, а в работе [1] сообщается о наличии одной или двух неизвестных фаз в области составов между Ga_2Th и Ga.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 276.

Таблица 276. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Th

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ga_2Th	αSi_2Th	*tI*12, $I4_1/amd$	0,4247 0,4243	— —	1,4701 1,4690	[1] [3]
GaTh	AgSr	*oP*16, *Pnma*	1,6346	0,4136	0,6053	[1]
Ga_2Th_3	Si_2U_3	*tP*10, *P*4/*mbm*	0,8000	—	0,4224	[1]
$GaTh_2$	$CuAl_2$	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,7471	—	0,5933	[1]

Литература

1. Palenzona A., Fornasini M.L., Manfrinetti P. // J. Less-Common Met. 1984. V. 104. N 2. P. L15—L18.
2. Holleck H., Nowothy H., Benesovsky F. // Monatsh. Chem. 1964. Bd. 95. N 4—5. S. 1386—1390.
3. Brown A. // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. N 8. P. 860—865.

Ю.Н. Гринь

Ga—Ti. ГАЛЛИЙ—ТИТАН

Диаграмма состояния Ga—Ti построена во всей области концентраций в [1, Ш]. Согласно [1] в системе существуют восемь соединений: Ga_3Ti, Ga_2Ti, Ga_3Ti_2, GaTi, Ga_4Ti_5, Ga_3Ti_5, $GaTi_2$ и $GaTi_3$, из которых Ga_4Ti_5, Ga_3Ti_5 и $GaTi_2$ плавятся конгруэнтно при температурах: ~1230, ~1425 и >1500 °C соответственно. Остальные соединения образуются по перитектическим или перитектоидным (Ga_3Ti_2) реакциям.

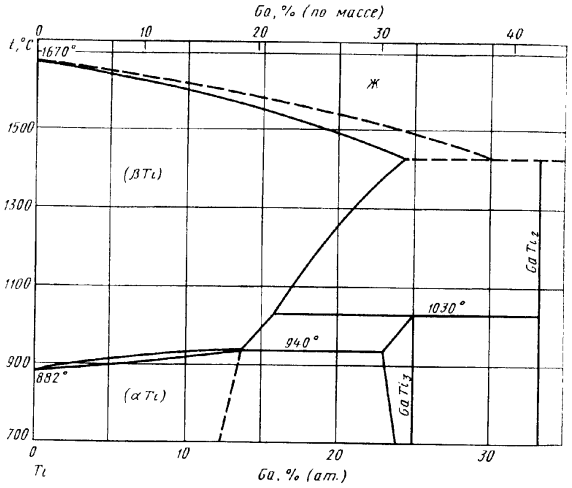


Рис. 353. Ga—Ti

В работе [2], где проведены оценка и обобщение экспериментальных данных по системе Ga—Ti, построенная в работах [1, Ш] диаграмма состояния подвергнута сомнению в связи с возможным окислением и неравновесностью исследованных сплавов. На рис. 353 представлен участок диаграммы состояния со стороны Ti, который согласно работе [2] считается надежно установленным и согласуется с данными работ [X, Э]. Введение Ga в Ti приводит к повышению температуры фазового превращения (βTi) ⇌ (αTi) вплоть до температуры 940 ± 10 °C, при которой происходит перитектоидная реакция (βTi) + $GaTi_3$ ⇌ (αTi). Соединение $GaTi_3$ образуется по

перитектоидной реакции (βTi) + $GaTi_2$ ⇌ $GaTi_3$ при температуре 1030 ± 20 °C. Соединение $GaTi_2$, вероятно, плавится конгруэнтно и образует эвтектику с (βTi). Область твердого раствора (αTi) и соединение $GaTi_3$ детально изучены рентгенографически в работах [3, 4].

В табл. 277 приведены данные по кристаллической структуре всех соединений, обнаруженных в системе Ga—Ti, однако не все эти соединения являются равновесными фазами.

Таблица 277. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Ti

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$GaTi_3$	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,57410	0,46350	[4]
$GaTi_2$	Ni_2In	*hP*6, $P6_3/mmc$	0,4514	0,5501	[1]
Ga_3Ti_5	W_5Si_3	*tI*32, $I4/mcm$	1,0218	0,5054	[5]
Ga_4Ti_5	Ga_4Ti_5	*hP*18, $P6_3/mcm$	0,7861	0,5452	[5]
GaTi	AuCu	*tP*4, $P4/mmm$	0,3967	0,3967	[5]
Ga_3Ti_2	Ga_3Ti_2	*tP*10, $P4/m$	0,6284	0,4010	[1]
Ga_5Ti_3	Al_5Ti_3	*tP*32, $P4/mbm$	1,117	0,399	[6]
Ga_2Ti	Ga_2Hf	*tI*24, $I4_1/amd$	0,3929	0,4061	[5]
Ga_3Ti	Al_3Ti	*tI*8, $I4/mmm$	0,3789	0,8734	[5]

Литература

1. Pötzschke M., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1962. Bd. 53. N 7. S. 474—488.
2. Murray J.L. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 4. P. 327—330.
3. Белоусов О.К. // Изв. АН СССР. Металлы. 1976. № 4. С. 190—196.
4. Белоусов О.К. // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 1. С. 195—197.
5. Schubert K., Meissner H.-G., Pötzschke M. et al. // Naturwissenschaften. 1962. Bd. 49. N 3. S. 57—58.
6. Miida R., Hashimoto S., Watanabe D. // Jap. J. Appl. Phys. 1982. V. 21. N 1. P. L59—L61.

Л.Е. Шелимова

Ga—Tl. ГАЛЛИЙ—ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Ga—Tl построена в работе [1] методом дифференциального термического анализа и приведена на рис. 354. Хотя растворимость Ga в Tl не определена, было установлено, что температура полиморфного превращения в Tl понижается от 230 до 224 °С. Это указывает на наличие эвтектоидного распада, что отражено предположительно на рис. 354.

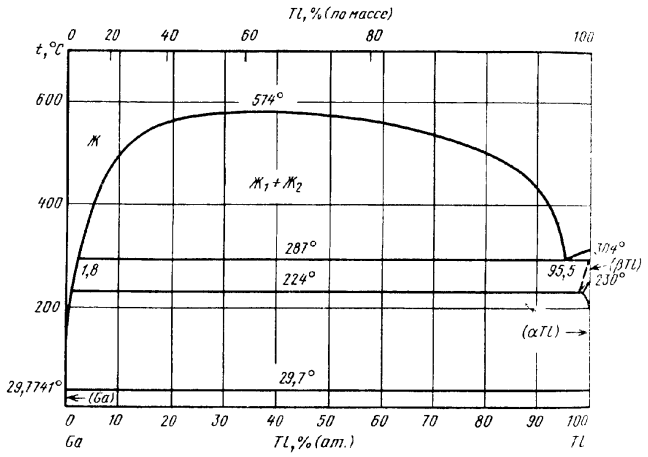


Рис. 354. Ga—Tl

Область несмешиваемости в жидком состоянии простирается от 1,8 до 95,5 % (ат.) Tl, критическая точка находится при температуре 574 °С и содержании ~40 % (ат.) Tl. Монотектическая реакция протекает при температуре 287 °С и концентрации 95,5 % (ат.) Tl.

Термодинамические характеристики жидких сплавов Ga—Tl изучены в работе [2].

Литература

1. Predel B. // Z. Metallkunde. 1959. Bd. 50. N 11. S. 663—667.
2. Predel B., Stein D.W. // J. Less-Common Met. 1971. V. 24. N 2. P. 159—171.

Ю.П. Гринь

Ga—Tm. ГАЛЛИЙ—ТУЛИЙ

Систему Ga—Tm исследовали методами дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов [1—3]. Образцы получали из компонентов дуговой плавкой [4—6] или в танталовых герметичных тиглях [1—3].

Диаграмма состояния построена в полном концентрационном интервале в работах [1—3] и представлена в обобщенном виде на рис. 355.

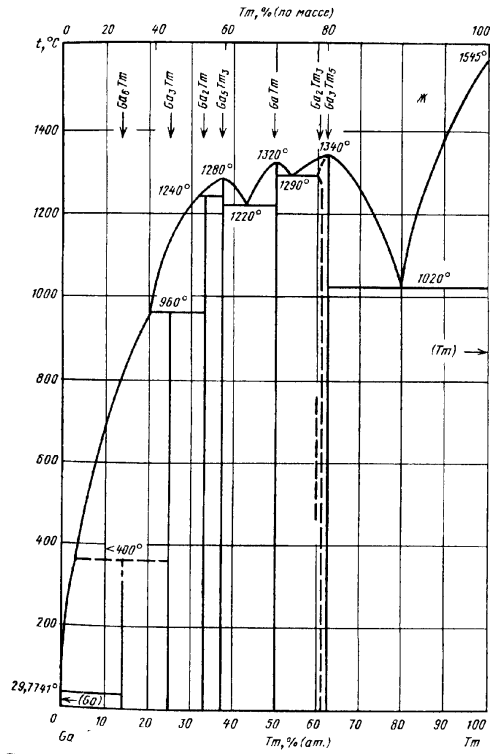


Рис. 355. Ga—Tm

Таблица 278. Нонвариантные реакции в системе Ga—Tm

Реакция	Содержание Tm в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (Ga) + Ga_6Tm	~0;	~0;	14,3	~30	[1]
Ж + Ga_3Tm ⇌ Ga_6Tm	~3;	25;	14,3	<400	[5]
Ж + Ga_2Tm ⇌ Ga_3Tm	~20;	33,3;	25	960	[1]
Ж + Ga_5Tm_3 ⇌ Ga_2Tm	~32;	37,5;	33,3	1240	[1]
Ж ⇌ Ga_5Tm_3 + GaTm	~43;	37,5;	50	1220	[1]
Ж ⇌ GaTm + Ga_3Tm_5	54;	50;	62,5	1290	[1]
Ж ⇌ (Tm) + Ga_3Tm_5	80;	~100;	62,5	1020	[1]

В системе существуют семь соединений, из которых Ga_5Tm_3, GaTm и Ga_3Tm_5 плавятся конгруэнтно при 1280, 1320 и 1340 °C [1]. Соединению Ga_5Tm_3 [4] в более ранних работах приписывали формулу Ga_3Tm_2. В работе [6] обнаружена новая фаза Ga_2Tm_3, существующая при 600 °C.

Таблица 279. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Tm

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ga_6Tm	Ga_6Pu	*tP*14, *P*4/*nbm*	0,5850	—	0,7510	[5]
Ga_2Tm	Hg_2K	—, *Imma*	0,6887	0,4201	0,8078	[7, 8]
Ga_5Tm_3	Ga_5Tm_3	*oP*32, *Pnma*	1,1293	0,9561	0,6001	[4]
GaTm	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,4245	1,0633	0,4017	[3]
Ga_2Tm_3	Ga_2Gd_3	—, *I*4/*mcm*	1,124	—	1,447	[6]
Ga_3Tm_5	Si_3Mn_5	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8452	—	0,6320	[3]

Нонвариантные реакции в системе Ga—Tm даны в табл. 278.

Данные по кристаллической структуре соединений системы Ga—Tm представлены в табл. 279.

Литература

1. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G. et al. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 2. P. 185—199.
2. Yatsenko S.P. // J. Chim. Phys. 1977. V. 74. N 7—8. P. 836—843.

3. Яценко С.П., Семянников А.А., Чунтонов К.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 3. С. 201—204.
4. Yatsenko S.P., Hladyschewsky E.I., Tschuntonov K.A. et al. // J. Less-Common Met. 1983. V. 91. N 1. P. 21—32.
5. Pelleg J., Kimmel G., Dayan D. // J. Less-Common Met. 1981. V. 81. N 1. P. 33—34.
6. Yatsenko S.P., Hladyschewsky R.E., Sitschewitsch O.M. et al. // J. Less-Common Met. 1986. V. 115. N 1. P. 17—22.
7. Гладишевский Э.И., Гринь Ю.Н., Яценко С.П. и др. // Доповіді АН УРСР. Сер. А. 1980. № 6. С. 81—84.
8. Lüscher H., Girgis K., Fischer P. // J. Less-Common Met. 1982. V. 83. N 1. P. 123—125.

Ю.Н. Гринь

Ga—U. ГАЛЛИЙ—УРАН

Диаграмма состояния системы Ga—U построена в работах [1, 2] по результатам термического, микроструктурного и рентгеновского анализов и представлена на рис. 356.

Таблица 280. Нонвариантные реакции в системе Ga—U

Реакция	Содержание U в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (Ga) + Ga_3U	~0;	~0;	25	29,7	[1]
Ж + Ga_2U ⇌ Ga_3U	~20;	33,3;	25	1250	[1]
Ж + Ga_2U ⇌ Ga_5U_3	~58;	33,3;	37,5	1260	[1, 2]
Ж ⇌ (γU) + Ga_5U_3	78;	~98,5;	37,5	1030	[1]
(γU) ⇌ (βU) + Ga_5U_3	~98,5;	~99;	37,5	735	[1]
(βU) ⇌ (αU) + Ga_5U_3	~98,5;	>99;	37,5	660	[1]

Таблица 281. Кристаллическая структура соединения Ga—U

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ga_3U	Cu_3Au	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,42475 0,4249	—	—	[X] [7]
Ga_2U	B_2Al	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,422	—	0,402	[8]
Ga_5U_3	Pd_5Pu_3	*oC*32, *Cmcm*	0,9396 0,940	0,7575 0,760	0,9387 0,942	[2] [7]

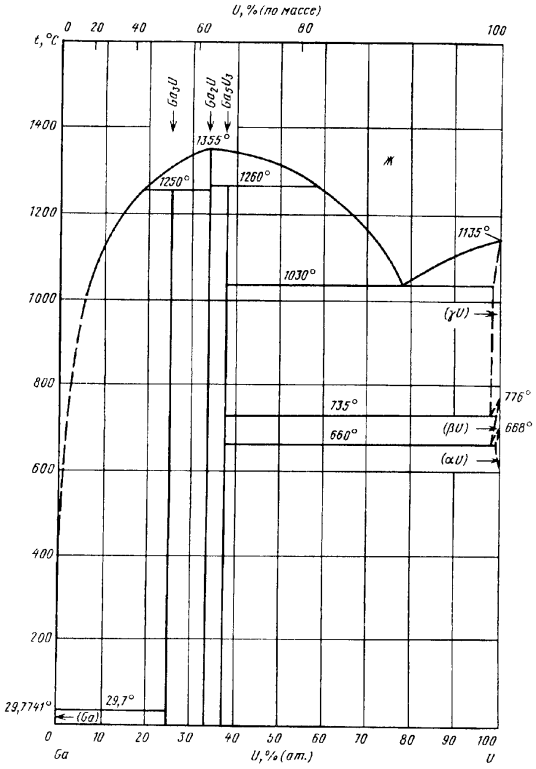


Рис. 356. Ga—U

В системе образуются три соединения: Ga_3U, Ga_2U и Ga_5U_3, из которых Ga_2U плавится конгруэнтно при 1355 °C, остальные соединения образуются по перитектическим реакциям. Соединение Ga_2U претерпевает полиморфное превращение при температурах ниже —173 °C [3, 4], низкотемпературная модификация обладает ромбически деформированной структурой типа AlB_2 [3, 4]. Соединению Ga_5U_3 [2] ранее приписывали формулу GaU [5] или Ga_3U_2 [1].

Нонвариантные реакции в системе Ga—U даны в табл. 280.

Метастабильные сплавы с малым содержанием Ga, полученные закалкой из расплава, изучали в работе [6].

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 281.

Литература

1. Buschow K.H.J. // J. Less-Common Met. 1973. V. 31. N 1. P. 165—168.
2. Dayan D., Kimmel G., Dariel M.P. // J. Nucl. Mater. 1985. V. 135. N 1. P. 40—45.
3. Andreev A.V., Belov K.P., Deriagin A.V. et al. // J. Phys. Collog. 1979. V. 40. N C-4. P. 82—83.
4. Scechovsky V., Smetana Z., Mehovsky A. // Phys. Status Solidi. (a). 1975. V. 28. N 1. P. K37—K40.
5. Марков Е.Г., Левдик В.А. // Кристаллография. 1956. Т. 1. N 6. С. 644—649.
6. Dayan D., Dariel D., Dapht M. // Actinides 85. Aix de Provence. 1985. P. 95.
7. Šternberk J., Ansorge V., Hrebik J. et al. // Crechoslov. J. Phys. 1971. V. B21. N 9. P. 969—977.
8. Misiuk A., Mulak J., Czopnik A. et al. // Bull. Acad. Palon. Sci., Chim. 1972. V. 20. N 4. P. 337—341.

Ю.Н. Гринь

Ga—V. ГАЛЛИЙ—ВАНАДИЙ

В литературе существует пять вариантов диаграммы состояния системы Ga—V [1—5]. В обобщенном варианте диаграммы состояния (рис. 357) область высокого содержания V представлена согласно работе [5], а область высокого содержания Ga — согласно работе [4], участок, прилегающий к монотектике, дан согласно работе [3]. Исследование системы проводили методами дифференциального термического, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов, а также измерения плотности.

Таблица 282. Нонвариантные реакции в системе Ga—V

Реакция	Содержание V в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж = (Ga) + $Ga_{41}V_8$	~0;	~0;	16,3	29,7	[4]
Ж + Ga_5V_2 = $Ga_{41}V_8$	~1;	28,6;	16,3	495	[4]
Ж + Ga_7V_6 = Ga_5V_2	~8;	46,2;	28,6	1050	[4]
$Ж_2$ = $Ж_1$ + Ga_7V_6	~32;	~9;	46,2	1085	[3]
Ж + (V) = Ga_7V_6	~41;	~60;	46,2	1155	[6]
Ga_7V_6 = Ga_5V_2 + Ga_5V_6	46,2;	28,6;	54,5	1020	[5]
(V) + Ga_7V_6 = Ga_5V_6	~62;	46,2;	54,5	1095	[3]
(V) = Ga_5V_6 + GaV_3	~63;	54,5;	75	1075	[5]

22 Зак. 2144

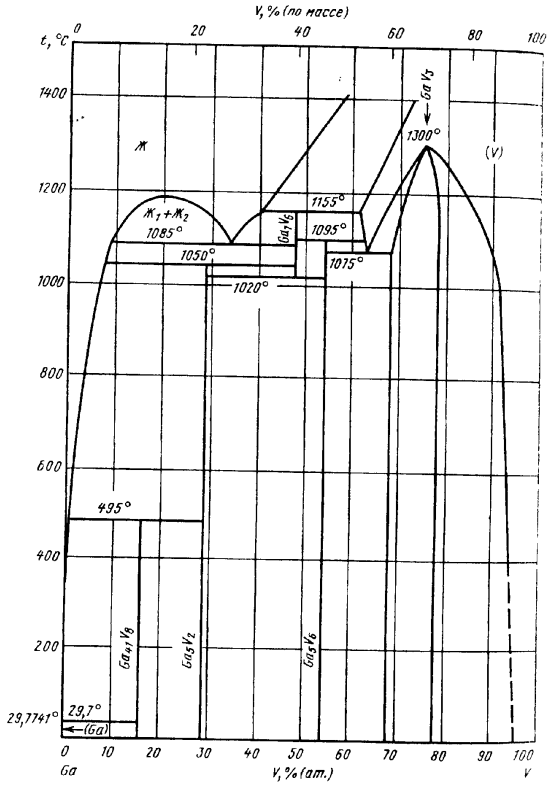


Рис. 357. Ga—V

В системе существуют пять промежуточных фаз. Фаза GaV_3 образуется при температуре 1300 °C в результате конгруэнтного твердофазного распада твердого раствора (V) и имеет область гомогенности в пределах 68—78 % (ат.) V в интервале температур 950—1100 °C [5]. Соединение Ga_5V_6 образуется по перитектоидной реак-

ции и при высоких температурах, по-видимому, имеет небольшую область гомогенности [1]. Фаза Ga_7V_6 образуется по перитектической реакции, имеет небольшую область гомогенности и распадается эвтектоидно при 1020 °C на Ga_5V_6 и Ga_5V_2.

Таблица 283. Кристаллическая структура соединений системы Ga—V

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$Ga_{41}V_8$	$Ga_{41}V_8$	*hR*49, $R\bar{3}$	1,3938	1,4892	[7]
Ga_5V_2	Hg_5Mn_2	*tP*14, *P*4/*mbm*	0,8968	0,2693	[5]
Ga_7V_6	Zn_8Cu_5	*cI*52, $I\bar{4}3m$	0,9197—0,9182	—	[8]
Ga_5V_6	αZn_5Ti_6	*hP*22, $P6_3/mmc$	0,846 0,8496	0,516 0,5174	[3] [5]
GaV_3	$SiCr_3$	*cP*8, $Pm\bar{3}n$	0,4821 0,482	— —	[5] [3]

Растворимость V в Ga не обнаружена, а растворимость Ga в V достигает ~40 % (ат.) вблизи температуры 1155 °C [6].

Нонвариантные реакции в системе Ga—V даны в табл. 282.

Данные по кристаллической структуре соединений системы Ga—V представлены в табл. 283.

Литература

1. Савицкий Е.М., Крипякевич П.И., Барон В.В. и др. // Журнал неорганической химии. 1964. Т. 9. N 5. С. 1155—1157.
2. Meissner H.-G., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 7. S. 475—484.
3. Meier R.G., Uzel Y., Kandler K. // Z. Naturforsch. A. 1966. Bd. 21. N 5. S. 531—540.
4. Савицкий Е.М., Крипякевич П.И., Барон В.В. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. N 1. С. 45—53.
5. Сажин Н.П., Воробьева Н.С., Кунаков Я.Н. и др. // Доклады АН СССР. 1968. Т. 178. N 2. С. 341—344.
6. Smith J.F. // Bull. Alloy Phase Diagr. 1981. V. 2. N 2. P. 23—27.
7. Girgis K., Petter M., Pupp G. // Acta Crystallogr. B. 1975. V. 31. N 1. P. 113—116.
8. Vucht J.H.N. Van, Bruning H.A.C.M., Donkersloot H.C. et al. // Phil. Res. Rep. 1964. V. 19. N 5. P. 407—421.

Ю.Н. Гринь

Ga—W. ГАЛЛИЙ—ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния Ga—W не построена. В обычных условиях Ga не взаимодействует с W ни в жидком, ни в твердом состоянии, по крайней мере при нагреве до 800 °С. Спектральным анализом установлено, что при температуре 815 °С растворимость W в Ga составляет 0,001—0,008 % (по массе).

В сплавах с 15—85 % (ат.) Ga, полученных при высоком давлении (7,7 ГПа) при 300—1400 °С, обнаружены следующие фазы: при 400—800 °С — твердый раствор на основе W с ОЦК решеткой и W_2Ga_5, а в ряде случаев дополнительно неизвестная фаза с 79—84 % (ат.) Ga; при температурах выше 800 °С образуется фаза с 53—61 % (ат.) Ga ($W_{1-x}Ga$ — W_2Ga_3). Все фазы метастабильны, разлагаются при нагреве в вакууме при 100 °С в течение 5 ч.

Фаза W_2Ga_5 имеет решетку типа Mn_2Hg_5 (символ Пирсона $tP14$, пр. гр. $P4/mbm$) с параметрами a = 0,8984 нм, c = 0,2674 нм для сплава с содержанием 69 % (ат.) Ga. Фаза $W_{1-x}Ga$ — W_2Ga_3 имеет гексагональную плотноупакованную решетку с параметрами a = = 0,3006 нм, c = 0,4738 нм для сплава с 60 % (ат.) Ga.

Литература

1. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз. 1962. Т. 2. 984 с.
2. Popova S.V., Fomitcheva L.N. // J. Less-Common Met. 1981. V. 77. N 1. P. 137—140.

К.Б. Поварова

Ga—Y. ГАЛЛИЙ—ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Ga—Y построена в полном концентрационном интервале в работах [1—3]. Растворимость Y в жидком Ga изучали в работе [4]. На рис. 358 приведен обобщенный вариант диаграммы состояния системы Ga—Y.

Исследование проводили методами дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов [1—3]. Образцы получали из компонентов дуговой плавкой [4] либо плавкой в танталовых герметичных тиглях [1—3].

В системе обнаружено шесть соединений: Ga_6Y, Ga_2Y, Ga_5Y_3, GaY, Ga_2Y_3 и Ga_3Y_5, из которых Ga_2Y и GaY плавятся конгруэнтно при 1350 и 1385 °С [1] соответственно. Соединения Ga_6Y и Ga_3Y_5 образуются по перитектическим реакциям при температурах >300 °С [5] и 1295 °С соответственно. Характер образования соединений Ga_5Y_3 и Ga_2Y_3 не определен, они обнаружены при температуре 600 °С [6, 7].

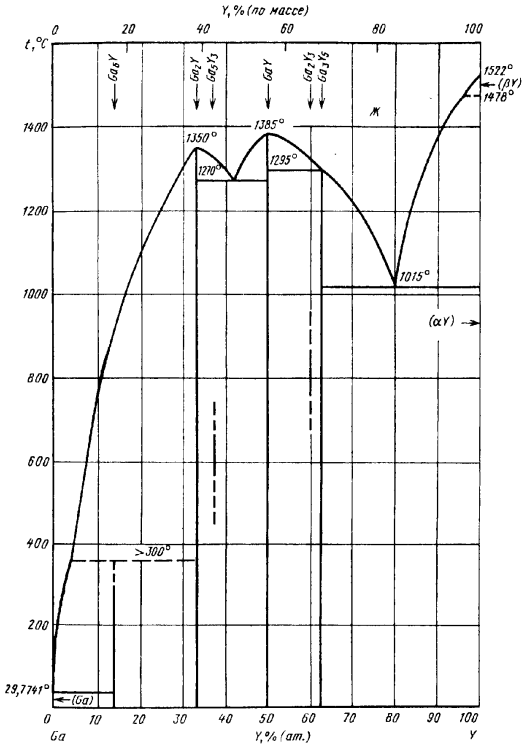


Рис. 358. Ga—Y

В системе найдены две эвтектики (αY) + Ga_3Y_5 при 1015 °С и 20 % (ат.) Ga; Ga_2Y + GaY при 1270 °С и 58 % (ат.) Ga и одна вырожденная эвтектика со стороны Ga.

Данные по кристаллической структуре соединений системы Ga—Y представлены в табл. 284.

Энтальпии образования соединений Ga_2Y, GaY и Ga_3Y_5 определены калориметрическим методом в работе [8].

Таблица 284. **Кристаллическая структура соединений системы Ga—Y**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ga_6Y	Ga_6Pu	*tP*4, *P*4/*nbm*	0,5947	—	0,7549	[5]
Ga_2Y	B_2Al	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,4217	—	0,4111	[2]
Ga_5Y	Ga_5Tm_3	*oP*32, *Pnma*	1,145	0,9674	0,6098	[6]
GaY	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,4304	1,0868	0,4065	[2]
Ga_2Y_3	Ga_2Gd_3	—, *I*4/*mcm*	1,162	—	1,486	[7]
Ga_3Y_5	Si_3Mn_5	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8567	—	0,6468	[2]

Литература

1. **Yatzenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G.** et al. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 2. P. 185—199.
2. **Yatzenko S.P.** // J. Chim. Phys. 1977. V. 74. N 7—8. P. 836—842.
3. **Яценко С.П., Семянников А.А., Чунтонов К.А.** // Тугоплавкие соединения редкоземельных элементов. Сб. статей. Душанбе: Дониш, 1979. С. 311—313.
4. **Яценко С.П., Аникин Ю.А., Диева Э.Н.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1972. № 2. С. 213—214.
5. **Гринив О.И., Гринив Ш.О., Гринь Ю.Н.** и др. // Доповіді АН УРСР. Сер. Б. 1985. N 5. С. 42—44.
6. **Yatzenko S.P., Hladyschewsky E.I., Tschuntonov K.A.** et al. // J. Less-Common Met. 1983. V. 91. N 1. P. 21—32.
7. **Yatzenko S.P., Hladyschewsky R.E., Sitschewitsch O.M.** et al. // J. Less-Common Met. 1986. V. 115. N 1. P. 17—22.
8. **Merker P.** // J. Less-Common Met. 1991. V. 169. N 2. P. L23—L24.

Ю.Н. Гринь

Ga—Yb. ГАЛЛИЙ—ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Ga—Yb построена в полном концентрационном интервале в двух вариантах: в работах [1—3] и в работе [4], различающихся по составу и характеру образования промежуточных фаз. Область составов вблизи Ga исследовали в работе [5], а интервал концентраций 20—32 % (ат.) Yb — в работе [6].

На рис. 359 представлена диаграмма состояния Ga—Yb по данным работы [6], построенная на основе обобщения и ревизии результатов работы [4, 5], а также собственного рентгенографического исследования. В системе обнаружено семь соединений: Ga_6Yb, Ga_4Yb,

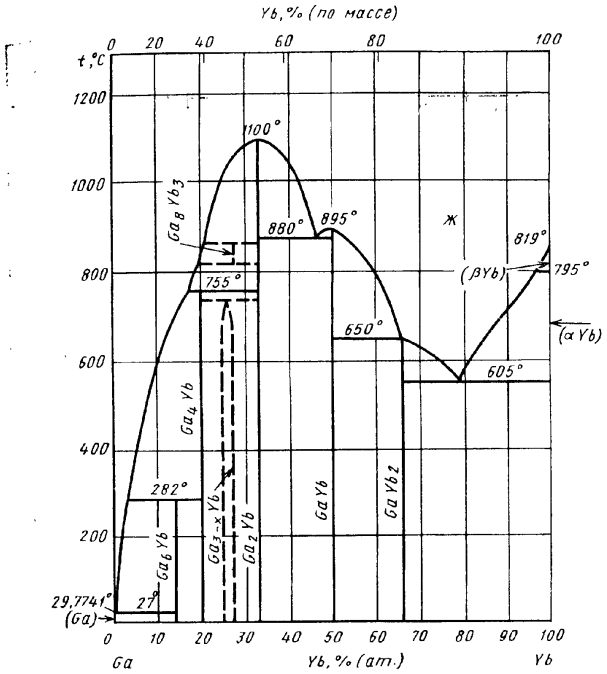


Рис. 359. Ga—Yb

$Ga_{3-x}Yb$, Ga_8Yb_3, Ga_2Yb, GaYb и $GaYb_2$, из которых Ga_2Yb и GaYb плавятся конгруэнтно при 1100 и 895 °С соответственно [4]. Фаза $Ga_{3-x}Yb$ образуется по перитектоидной реакции и имеет заметную область гомогенности ($0 < x < 0,36$). Фаза Ga_8Yb_3 существует в ограниченной области температур — ~830—870 °С.

Нонвариантные реакции в системе Ga—Yb даны в табл. 285.

Данные по кристаллической структуре соединений системы Ga—Yb представлены в табл. 286.

Реакция	Содержание Yb в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (Ga) + Ga_6Yb	~0;	~0;	14,3	27	[4]
Ж + Ga_4Yb ⇌ Ga_6Yb	~3,5;	20;	14,3	282	[5]
Ж + Ga_2Yb ⇌ Ga_4Yb	~17;	33,3;	20	755	[4]
Ga_4Yb + Ga_2Yb ⇌ $Ga_{3-x}Yb$	20;	33,3;	~25	~740	[6]
Ж + Ga_2Yb ⇌ Ga_8Yb_3	~20;	33,3;	27,3	~870	[6]
Ga_8Yb_3 ⇌ Ж + Ga_2Yb	27,3;	~20	33,3	~830	[6]
Ж ⇌ Ga_2Yb + GaYb	~46;	33,3;	50	880	[4]
Ж + GaYb ⇌ $GaYb_2$	~67;	50;	66,7	650	[4]
Ж ⇌ $GaYb_2$ + (αYb)	~80;	66,7;	~100	605	[1, 4]

Таблица 286. **Кристаллическая структура соединений системы Ga—Yb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ga_6Yb	Ga_6Pu	*tP*14, *P*4/*nbm*	0,5849	—	0,7601	[5]
Ga_4Yb*	Ga_4Ca	*m*10, *C*2/*m*	0,6148	0,6106	0,6084	[6]
$Ga_{3-x}Yb$	—	*hP*54.3, *P*6/*mmm*	1,3025	—	0,8360	[6]
Ga_8Yb_3	Ga_8Eu_3	*oI*22, *Immm*	0,4225	0,4340	2,5665	[6]
Ga_2Yb	$GaIn_2$	*hP*6, $P6_3/mmc$	0,4455	—	0,7199	[4]
GaYb	AuCu	*tP*4, *P*4/*mmm*	0,483	—	0,384	[4]
$GaYb_2$	$PbCl_2$	*oP*12, *Pnma*	0,7063	0,5050	0,9427	[4]

*Фаза $Ga_{3-x}Yb$ кристаллизуется в сверхструктуру типа AlB_2, сохраняющую пространственную группу *P*6/*mmm* с параметрами решетки *a* и *c* в 3 и 2 раза соответственно больше, чем параметры исходной структуры [6].

Литература

1. Yatzenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G. et al. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 2. P. 185—199.
2. Yatzenko S.P. // J. Chim. Phys. 1977. V. 74. N 7—8. P. 836—843.
3. Яценко С.П., Семянников А.А., Чунтонов К.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 1. С. 193—194.
4. Palenzona A., Cirafici S. // J. Less-Common Met. 1979. V. 63. N 1. P. 105—109.
5. Pelleg J., Kimmel G., Dayan D. // J. Less-Common Met. 1981. V. 81. N 1. P. 33-44.
6. Cirafici S., Fornasini M.L. // J. Less-Common Met. 1990. V. 163. N 2. P. 331-338.

Ю.Н. Гринь

Ga—Zn. ГАЛЛИЙ—ЦИНК

Диаграмма состояния Ga—Zn, представленная на рис. 360, построена в работе [1] на основе обобщения данных термического анализа и измерения электросопротивления сплавов [X, Э, 2—5].

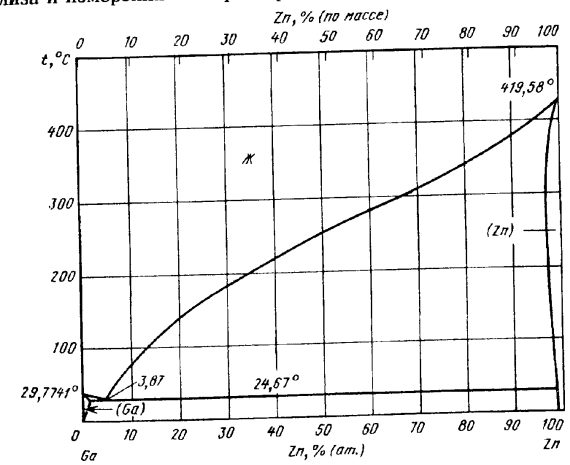


Рис. 360. Ga—Zn

Диаграмма состояния Ga—Zn — эвтектического типа, координаты эвтектической точки, по данным различных исследований, составляют: 5,3 % (ат.) Zn, 25 °C [X]; 3,7 % (ат.) Zn, 25,4 °C [Э]; 3,7 % (ат.) Zn, 25 °C [3, 4]. Согласно расчетным данным [1] состав эвтектики соответствует 3,87 % (ат.) Zn, температура плавления эвтектики 24,67 °C, что находится в хорошем согласии с экспериментальны-

ми данными [Э, 3, 4]. В работе [3] отмечалось, что положение линии ликвидуса в системе Ga—Zn чувствительно к скорости охлаждения при термическом анализе. При использовании скоростей охлаждения от 0,3 до 1,0 °С/мин линия ликвидуса сдвигается в сторону более низких температур примерно на 12 °С.

Растворимость Ga в Zn определена на основе рентгенографического исследования [5]. Согласно работе [5] максимальная растворимость Ga в Zn составляет 2,36 % (ат.) при температуре 260 °С. При 22 °С растворимость Ga в Zn равна 1,95 % (ат.). По данным работы [Э], растворимость Zn в Ga, полученная путем измерения микротвердости, составляет 0,8 % (ат.) при температуре 20 °С.

Термодинамические свойства жидких сплавов системы Ga—Zn исследовали в работах [6—8] методом ЭДС во всей области составов при температурах от 693 [7] до 1033 °С [8].

Литература

1. Dutkiewic J., Moser Z., Zabdyr L. et al. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 1. P. 77—82.
2. Valenti V., Fiorani M. // Gazz. Chim. Ital. 1955. V. 85. N 5—6. P. 620—635.
3. Шурай П.Е., Данилин В.Н., Стрывалин И.Т. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 5. С. 245.
4. Delcroix S., Defrain A., Epelboin I. // J. Phys. Rad. 1963. V. 24. N 1. P. 17—20.
5. Davis D.A. // J. Inst. Metals. 1965. V. 93. N 14. P. 515—516.
6. Genta V., Fiorani M., Valenti V. // Gazz. Chim. Ital. 1955. V. 85. N 1—2. P. 103—110.
7. Svirbley W.J., Read S.M. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. N 4. P. 658—662.
8. Рябов В.Г., Стрывалин И.Т. // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 2. С. 78—81.

Л.Е. Шелимова

Ga—Zr. ГАЛЛИЙ—ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Ga—Zr (рис. 361) построена в работе [1] по результатам термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Сплавы, богатые Zr (до 6 % (ат.) Ga), исследовали в работе [2].

Установлено существование девяти интерметаллических соединений [1]. Температура образования соединений ZrGa, Zr_5Ga_4, Zr_3Ga_2 и Zr_5Ga_3 находится выше 1500 °С и точно не установлена. Соединение Zr_5Ga_4 существует лишь при высоких температурах, при температуре около 1400 °С претерпевает эвтектоидный распад с образованием ZrGa и Zr_3Ga_2. В работе [2] и ранее в работе [Э] наиболее богатому Zr соединению приписывали формулу Zr_3Ga.

Нонвариантные реакции в системе Ga—Zr даны в табл. 287.

Максимальная растворимость Ga в βZr составляет 8 % (ат.). Ga несколько снижает температуру βZr ⇄ αZr превращения.

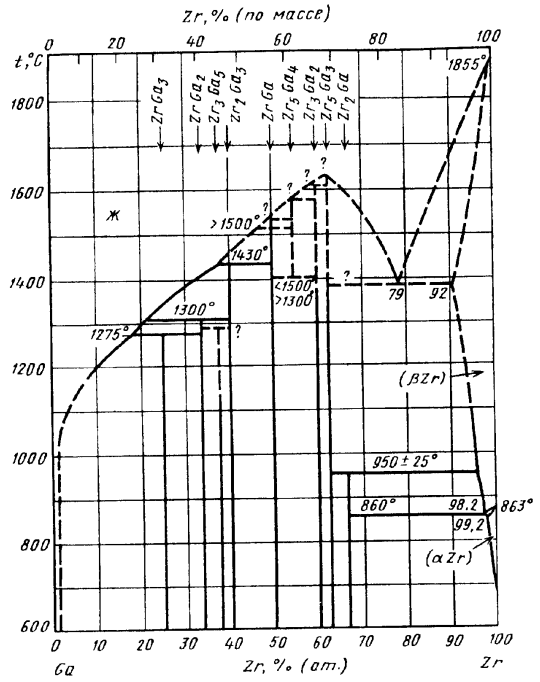


Рис. 361. Ga—Zr

В работе [3] определена растворимость Zr в жидком Ga. Кривая ликвидуса подчиняется зависимости $\lg x = 1{,}05 - 4220/T$, где x — концентрация Zr в расплаве, % (ат.); T — температура, К. При температурах 400 и 500 °С растворимость Zr в Ga равна $6{,}3 \cdot 10^{-4}$ и $4{,}0 \cdot 10^{-3}$ % (ат.) Zr соответственно.

Данные по кристаллической структуре соединений системы Ga—Zr представлены в табл. 288.

Таблица 287. Нонвариантные реакции в системе Ga—Zr

Реакция	Содержание Zr в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж + $ZrGa_2$ ⇌ $ZrGa_3$	~19;	33,3;	25	1275	[1]
Ж + Zr_2Ga_3 ⇌ $ZrGa_2$	~22;	40;	33,3	1300	[1]
$ZrGa_2$ + Zr_2Ga_3 ⇌ Zr_3Ga_5	33,3;	40;	62,5	?	[1]
Ж + ZrGa ⇌ Zr_2Ga_3	~38;	50;	40	1430	[1]
Zr_5Ga_4 ⇌ ZrGa + Zr_3Ga_2	55,5;	50;	60	~1400	[1]
(βZr) + Zr_5Ga_3 ⇌ Zr_2Ga	~96;	62,5;	66,7	950	[1]
Ж ⇌ Zr_5Ga_3 + (βZr)	79;	62,5;	~92	>1100	[2]
(βZr) ⇌ Zr_2Ga + (αZr)	98,2;	66,7;	99,2	860	[2]

Таблица 288. Кристаллическая структура соединений системы Ga—Zr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$ZrGa_3$	$ZrAl_3$	*tI*16, *I*4/*mmm*	0,3960	—	1,744	[1]
$ZrGa_2$	$ZrGa_2$	*oC*12, *Cmmm*	1,289	0,3994	0,4123	[1]
Zr_3Ga_5	Zr_3Ga_5	*oC*32, *Cmcm*	0,7111	0,8848	0,9084	[1]
Zr_2Ga_3	Zr_2Al_3	*oF*40, *F*2*dd*	0,5497	0,9444	1,3755	[1]
αZrGa	BMo	*tI*16, $I4_1/amd$	0,3865	—	2,056	[1]
Zr_5Ga_4	Ti_5Ga_4	*hP*18, $P6_3/mcm$	0,8350	—	0,5757	[1]
Zr_3Ga_2	U_3Si_2	*tP*10, *P*4/*mbm*	0,7349	—	0,3692	[1]
Zr_5Ga_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8076 0,8020	— —	0,5742 0,5678	[1] [5]
Zr_2Ga	$CuAl_2$	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,6712	—	0,5443	[1]

Соединение ZrGa претерпевает превращение в твердом состоянии Температура превращения и структура высокотемпературной фазы не установлены.

Литература

1. Pötzschke M., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1962. V. 53. N 7. S. 474—488.
2. Easton D.S., Betterton J.O. // Metall. Trans. 1970. V. 1. N 12. P 3295—3299.
3. Яценко С.П., Аникин Ю.А. // Физико-химическая механика материалов. 1970. Т. 6. № 3. С. 57—62.
4. Schubert K., Meissner H.-G., Pötzschke M. u.a. // Naturwissenschaften. 1962. Bd. 49. N 3. S. 57.
5. Boller H., Parthe E. // Monatsh. Chem. 1963. Bd. 94. N 1. S. 225—226.
6. Raman A., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 1. S. 40—43.

Л.А. Третьяченко

Gd—Ge. ГАДОЛИНИЙ—ГЕРМАНИЙ

Диаграмму состояния Gd—Ge исследовали в работах [1, 2] методами микроструктурного, термического и рентгенофазового анализов. Сплавы получали дуговой плавкой из Ge и Gd чистотой 99,99 % (по массе) и 99,76 % (по массе) соответственно.

На рис. 362 представлена диаграмма состояния по данным работы [2]. Эта диаграмма согласуется с приведенной в работе [3], где проведено обобщение экспериментальных данных по фазовым равновесиям в системе Gd—Ge.

В системе образуются шесть соединений: Gd_5Ge_3, Gd_5Ge_4, GdGe, Gd_2Ge_3, Gd_3Ge_5 и $GdGe_{2,57}$, из которых только Gd_5Ge_3 плавится конгруэнтно при 1790 °C. Не обнаружен германид $Gd_{11}Ge_{10}$, о котором сообщалось в работе [4]. Соединение $GdGe_{2,57}$ существует в узком интервале температур 850—890 °C. Соединение Gd_2Ge_3 имеет три полиморфные модификации. Фазовое превращение γ ⇌ β происходит при 1210—1070 °C (в зависимости от содержания Ge), а приращение β ⇌ α при 833 °C. Соединение Gd_3Ge_5 также претерпевает фазовое превращение при температуре < 600 °C.

Таблица 289. Нонвариантные реакции в системе Gd—Ge [2]

Реакция	Содержание Ge в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж ⇌ (αGd) + Gd_5Ge_3	~11;	~0;	37,5	1113
Ж + Gd_5Ge_3 ⇌ Gd_5Ge_4	46,5;	37,5;	44,5	1690
Ж + Gd_5Ge_4 ⇌ GdGe	~54;	44,4;	50	1570
Ж + GdGe ⇌ γGd_2Ge_3	64;	50;	60	1415
αGd_2Ge_3 + (Ge) ⇌ βGd_3Ge_5	61;	~100;	62,5	808
Ж + βGd_2Ge_3 ⇌ $GdGe_{2,75}$	~82;	61;	72	890
Ж ⇌ (Ge) + $GdGe_{2,57}$	85;	~100;	~72	860
$GdGe_{2,57}$ ⇌ (Ge) + βGd_2Ge_3	72;	~100;	61	850

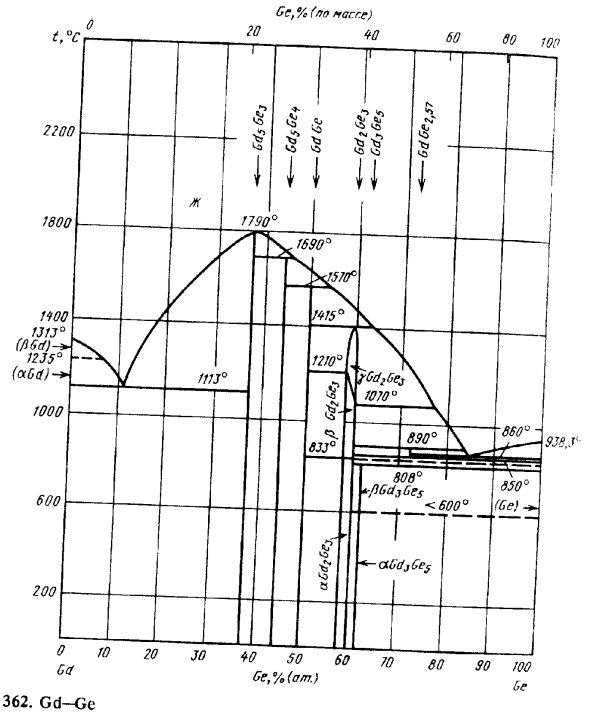


Рис. 362. Gd—Ge

Таблица 290. Кристаллическая структура соединений системы Gd—Ge

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Gd_5Ge_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,855	—	0,641	[2]
Gd_5Ge_4	Sm_5Ge_4	*oP*36, *Pnma*	0,775	1,476	0,775	[2]
GdGe	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,434	1,078	0,397	[2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
αGd_2Ge_3	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,3972	—	0,4203	[2]
βGd_3Ge_5	$\alpha GdSi_2$	—, *Imma*	0,4103	0,4096	1,376	[3]
αGd_3Ge_5	$\alpha ThSi_2$	*tI*12, $I4_1/amd$	0,410	—	1,373	[2]
$GdGe_{2,57}$	$YGe_{3,5}$	—, $C222_1$	2,093	0,410	0,394	[2]

Нонвариантные реакции в системе Gd—Ge даны в табл. 289.

Данные по кристаллической структуре соединений системы Gd—Ge представлены в табл. 290.

Литература

1. Еременко В.Н., Буянов Ю.И., Баталин В.Г. Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела. Киев: Наукова думка, 1975. С. 191—201.
2. Еременко В.Н., Баталин В.Г., Буянов Ю.И. // Порошковая металлургия, 1980. № 2. С. 40—45.
3. Gokhale A.B., Abbaschian G.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 2. P. 147—152.
4. Tharp A.G., Smith G.S., Johnson Q. // Acta Crystallogr. 1966. V. 20. N 4. P. 583—585.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—H. ГАДОЛИНИЙ—ВОДОРОД

Взаимодействие водорода с Gd (рис. 363) характерно для РЗМ (Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu) и отличается образованием гидридов GdH_2 и GdH_3 [1, Э]. Соединение GdH_2 имеет кубическую структуру типа CaF_2 (символ Пирсона *cF*12, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с a = = 0,530 нм. Соединение GdH_3 кристаллизуется в гексагональной структуре типа PuH_3 (символ Пирсона *hP*24, пр. гр. $P\bar{3}c1$) с параметрами a = 0,373 нм, c = 0,671 нм [Э]. Область (Gd) + GdH_2 при температуре 1000 °С расположена в интервале концентраций 36—52,4 % (ат.) H; при 900 °С — 33,5—58,0 % (ат.) H; при 800 °С — 29—62,5 % (ат.) H; при 700 °С — 25—65 % (ат.) H [Ш].

Давление диссоциации GdH_2 в интервале температур 600—800 °С выражается уравнением $\lg p = 11,84 - 10250/T$, где p — давление, Па; T — температура, К. Близкие значения p получены в работах [2, 3].

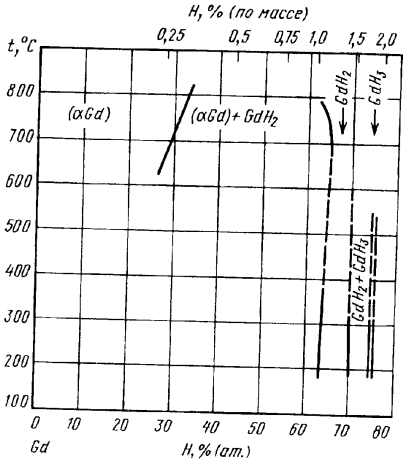


Рис. 363. Gd—H

Литература

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. Пер. с нем. / Под ред. Б.В Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
2. McQuillan A.D. // J. Less-Common Met. 1976. V. 49. N 1/2. P. 431—438.
3. Daou J.N., Chineb M., Lucasson P. // J. Less-Common Met. 1981. V. 79. N 1. P. 65—74.

С.П. Алисова

Gd—Hg. ГАДОЛИНИЙ—РТУТЬ

Диаграмма состояния Gd—Hg (рис. 364) построена в работе [1]. В системе обнаружены четыре соединения: $GdHg_4$, $GdHg_3$, $GdHg_2$ и GdHg. Соединения $GdHg_4$ и $GdHg_3$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 145 и 300 °С соответственно. Соединения $GdHg_2$ и GdHg образуются при температурах 515 и 615 °С соответственно по реакциям: Hg (Газ) + GdHg ⇄ $GdHg_2$ и Hg (Газ) + + (αGd) ⇄ GdHg.

В работе [2] уточнена стехиометрия соединения $GdHg_4$ [1], согласно работе [2] этому соединению соответствует формула $Gd_{11}Hg_{45}$.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 291.

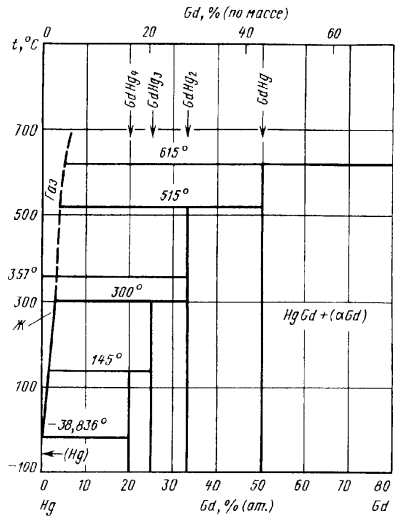


Рис. 364. Gd—Hg

Таблица 291. Кристаллическая структура соединений системы Gd—Hg

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$Gd_{11}Hg_{45}$	$Sm_{11}Cd_{45}$	cF448, $F\bar{4}3m$	2,1551	—	[2]
$GdHg_3$	$CdMg_3$	hP8, $P6_3/mmc$	0,6591	0,4889	[3]
$GdHg_2$	$CeCd_2$	hP3, $P\bar{3}m1$	0,4853	0,3477	[4]
GdHg	CsCl	cP2, $Pm\bar{3}m$	0,3672	—	[Ш]

Литература

1. Kirchmayr H.R., Lugscheider W. // Z. Metallkunde. 1966. Bd. 57. N 10. S. 725—731.
2. Merlo F., Fornasini M.Z. // J. Less-Common Met. 1979 V. 64. N 2. P. 221—231.
3. Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1966. V. 10. N 4. P. 290—292.
4. Iandelli A., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1968. V. 15. N 3. P. 273—284.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—Ho. ГАДОЛИНИЙ—ГОЛЬМИЙ

На рис. 365 приведена диаграмма состояния Gd—Ho по данным работы [M]. Представленная диаграмма плавкости исключает полиморфизм Ho и позволяет предположить возможность перитектической реакции [1].

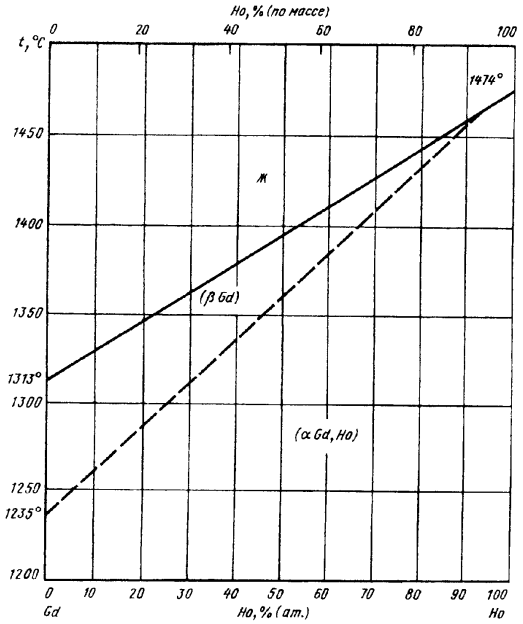


Рис. 365. Gd—Ho

Литература

1. Spedding F.H., Sanden B., Beaudry B.J. // J. Less-Common Met. 1973. V. 31. N 1. P. 1—13.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—In. ГАДОЛИНИЙ—ИНДИЙ

Диаграмму состояния Gd—In исследовали в работах [1—3]. На рис. 366 представлена диаграмма состояния согласно работе [3], которая согласуется с обобщенной диаграммой, приведенной в обзоре [4].

Исследование проводили методами дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Сплавы готови-

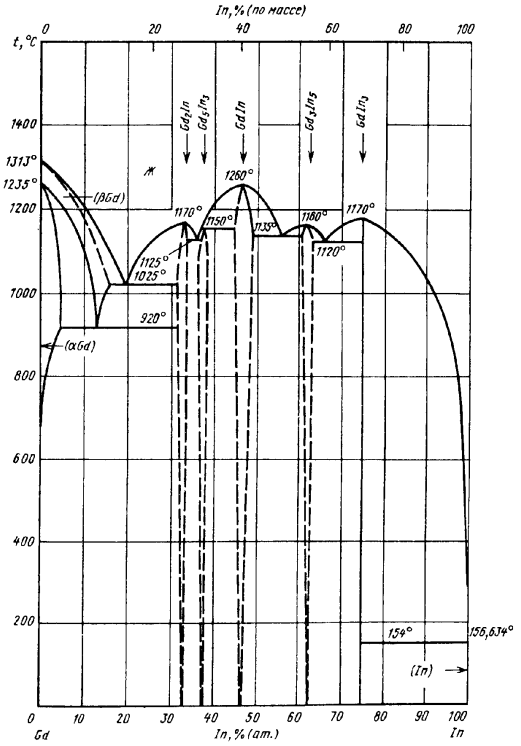


Рис. 366. Gd—In

ли индукционной плавкой из Gd и In чистотой 99,9 % (по массе) и 99,99 % (по массе) соответственно.

В системе обнаружено пять соединений: Gd_2In, Gd_5In_3, GdIn, Gd_3In_5 и $GdIn_3$. Соединения Gd_2In, GdIn, Gd_3In_5 и $GdIn_3$ плавятся конгруэнтно при 1170, 1260, 1160 и 1170 °C соответственно.

Таблица 292. Нонвариантные реакции в системе Gd—In [3]

Реакция	Содержание In в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж ⇌ (βGd) + Gd_2In	19,5;	15;	~32	1025
(βGd) ⇌ (αGd) + Gd_2In	~13;	6;	~32	920
Ж ⇌ Gd_2In + Gd_5In_3	36,5;	~34;	~36,5	1125
Ж + GdIn ⇌ Gd_5In_3	~37;	~45;	37,5	1150
Ж ⇌ GdIn + Gd_3In_5	56,5;	~49;	~61,5	1135
Ж ⇌ Gd_3In_5 + $GdIn_3$	66;	~63;	75	1120
Ж ⇌ $GdIn_3$ + (In)	>99,5;	75;	~100	154

Нонвариантные реакции в системе Gd—In даны в табл. 292.

Данные по кристаллической структуре соединений представлены в табл. 293.

Таблица 293. Кристаллическая структура соединений системы Gd—In

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Gd_2In	Ni_2In	*hP*6, $P6_3/mmc$	0,5414	—	0,6742	[3]
Gd_5In_3	W_5Si_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	1,2345		0,6065	[3]
GdIn	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3795	—	—	[3]
Gd_3In_5	Pu_3Pd_5	*oC*32, *Cmcm*	0,993	0,806	1,0345	[5]
$GdIn_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4609	—	—	[3]

Литература

1. Zhuang Y., Yuan S., Zheng J. // Acta Phys. Sin. (Chin. S. Pys.). 1982. V. 31. N 1. P. 121—125.
2. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Shakarov H.O. et al. // J. Less-Common Met. 1983. V. 90. N 1. P. 95—108.

3. Delfino S., Saccone A., Ferro R. // Z. Metallkunde. 1983. Bd. 74. N 10. P. 674—679.
4. Palenzona A., Cirafici S. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 3. P. 234—239.
5. Delfino S., Saccone A., Mazzone D., Ferro R. // J. Less-Common Met. 1981. V. 81. N 1. P. 45—53.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—Ir. ГАДОЛИНИЙ—ИРИДИЙ

Диаграмма состояния Gd—Ir не построена. В работах [1—6] имеются сведения о существовании следующих соединений: Gd_3Ir, Gd_5Ir_2, Gd_5Ir_3, Gd_3Ir_2 и $GdIr_2$.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 294.

Таблица 294. Кристаллическая структура соединений системы Gd—Ir [V-C]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Gd_3Ir	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,7247	0,9448	0,6392
Gd_5Ir_2*	Mn_2C_2	*mC*28, *C*2/*c*	1,5956	9,6493	0,7249
Gd_5Ir_3	Pu_5Rh_3	*tP*32, *P*4/*ncc*	1,0977	—	0,6348
Gd_3Ir_2	Y_3Rh_2	*tI*140, *I*4/*mcm*	1,1311	—	2,528
$GdIr_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7550	—	—

* β = 96,91°.

Литература

1. Le Roy J., Moreau J.M., Paccard D. et al. // Acta Crystallogr. B. 1979. V. 35. N 6. P. 1437—1439.
2. Le Roy J., Moreau J.M., Paccard D. et al. // Acta Crystallogr. A. 1978. V. 34. N 4. P. 180.
3. Paccard D., Le Roy J., Moreau J.M. // Acta Crystallogr. B. 1979. V. 35. N 6. P. 1315—1318.
4. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина Н.Е. // Редкоземельные металлы и сплавы: Сб. статей. М.: Наука, 1971. С. 63—67.
5. Le Roy J., Moreau J.M., Paccard D. // J. Less-Common Met. 1980. V. 76. N 2. P. 131—135.
6. Le Roy J., Paccard D., Moreau J.M. // J. Less-Common Met. 1980. V. 72. N 1. P. 11—15.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—La. ГАДОЛИНИЙ—ЛАНТАН

Диаграмму состояния Gd—La исследовали в работе [1]. Сведения об этой системе суммированы в работе [Э]. В системе существует непрерывный ряд твердых растворов между высокотемпературными модификациями компонентов.

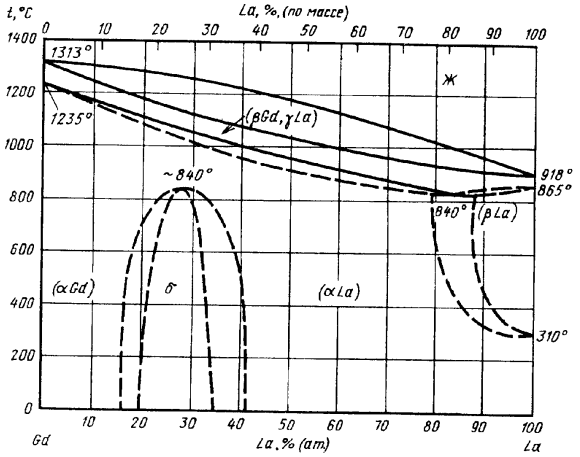


Рис. 367. Gd—La

Между низкотемпературными модификациями непрерывный ряд твердых растворов, по данным работы [1, Э], не существует. Согласно работе [Э] при температуре 1025 °С протекает перитектоидная реакция (αGd) + (βLa) ⇌ (αLa), а при температуре ~840 °С образуется фаза δ по реакции (αGd) + (αLa) ⇌ δ. Фаза δ имеет гексагональную структуру типа αSm (символ Пирсона $hP3$, пр. гр. $R\bar{3}m$) с параметрами a = 0,36623 нм, c = 2,6471 нм для сплава состава $La_{30}Gd_{70}$ [Ш].

На рис. 367 представлена компилятивная диаграмма состояния согласно работе [2], отличающаяся от приведенной в работе [Э]. По данным работы [2], непрерывный ряд твердых растворов существует и между α модификациями Gd и La, а фаза δ образуется в результате упорядочения этого твердого раствора при температуре ниже 840 °С.

Литература

1. Spedding F.H., Valletta R.M., Daane A.N. // Trans. ASM. 1962. V. 55. N 1. P. 1065—1068.
2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. Amsterdam. New-York. Oxford. Tokio: North-Holland. Physics. Publishing, 1986. V. 8. Chapt. 54. P. 1—161.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—Lu. ГАДОЛИНИЙ—ЛЮТЕЦИЙ

Диаграмма состояния Gd—Lu экспериментально не построена [1, М]. Gd и Lu имеют в металлическом состоянии идентичное электронное строение с тремя валентными электронами $5d^16s^2$, одинаковую кристаллическую ГПУ структуру типа Mg с близкими параметрами решетки [1] и атомными радиусами, отличающимися на 3,8 %. Кристаллические характеристики элементов системы Gd—Lu представлены в табл. 295.

Таблица 295. Кристаллическая структура и полиморфные превращения элементов системы Gd—Lu

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура превращения, °С	Реакция	Источник
			a	c			
64Gd	αGd βGd	Mg, ГПУ W, ОЦК	0,36336	0,57810	1313 1235	Ж ⇌ βGd αGd ⇌ βGd	[1] [1]
71Lu	—	Mg, ГПУ	0,35052	0,55494	1663 1790	Ж ⇌ Lu $Ж_{ГПУ}$ ⇌ $Ж_{ОЦК}$	[1] [2]

Исследование электросопротивления четырех сплавов Gd—Lu и определение параметров решетки показало, что αGd и Lu образуют непрерывный ряд твердых растворов с ГПУ структурой [3]. Параметры решетки ГПУ твердых растворов изменяются почти линейно от Gd к Lu, показывая лишь небольшое отклонение от правила Вегарда, положительное для a и отрицательное для c [1, 3].

Lu не имеет полиморфного превращения ГПУ ⇌ ОЦК в твердом состоянии вблизи температуры плавления [1, М], но испытывает аналогичное изменение ближнего порядка в жидком состоянии при температуре 1790 °С [2]. На основании этих данных и близости растворов к идеальным построена диаграмма состояния Gd—Lu (рис. 368). Линии ликвидус—солидус и сольвус—ликвус близки к прямым, но между ними существуют небольшие двухфазные области.

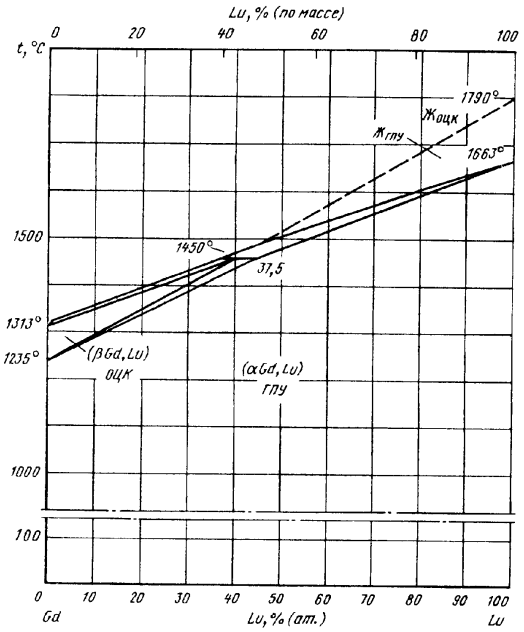


Рис. 368. Gd—Lu

Дистектическая точка отвечает 1450 °С и 37,5 % (ат.) Lu. Штриховая линия разделяет области $Ж_{ГПУ}$ и $Ж_{ОЦК}$ ближнего порядка в расплавах, содержащих более 37,5 % (ат.) Lu.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam., N.-Y., Oxford, Tokio: North-Holland Publ. 1986. V. 8. Chapt. 54. P. 1—161.

2. Григорович В.К., Григорович К.В. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докладов на VII Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250—252.

3. Smidt, Jr., F.A., Daane A.H. // J. Phys. Chem. Solids. 1963. V. 24. N 3. P. 361—370.

В.К. Григорович

Gd—Mg. ГАДОЛИНИЙ—МАГНИЙ

Диаграмма состояния Gd—Mg впервые была построена в работе [1]. В более поздних работах [2—4] в основном был подтвержден ее общий вид и уточнены отдельные элементы.

На рис. 369 приведена диаграмма состояния по данным работы [4], где был проведен критический анализ всех предыдущих исследований.

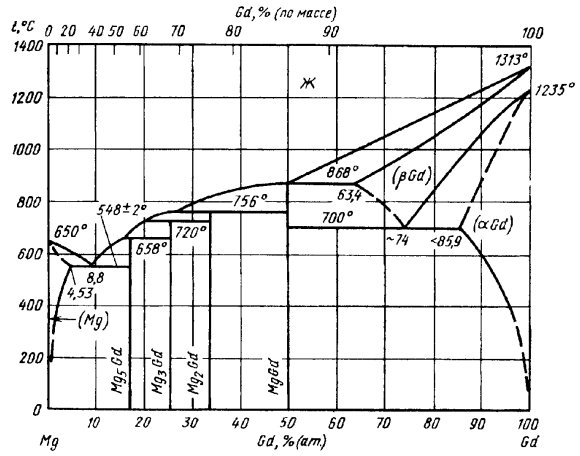


Рис. 369. Gd—Mg

В системе установлено существование четырех соединений: Mg_5Gd, Mg_3Gd, Mg_2Gd и MgGd. Все соединения образуются по перитектическим реакциям при температурах 658, 720, 756 и 868 °С соответственно. Со стороны Mg кристаллизуется эвтектика (Mg) + + Mg_5Gd [548 °С, 8,8 % (ат.) Gd]. При температуре 700 °С протекает эвтектоидная реакция (βGd) ⇌ (αGd) + MgGd.

Растворимость Mg в αGd при температуре эвтектоидного превращения равна 14,1 % (ат.), а при температуре 350 °С — 4 % (ат.) [5]. Растворимость Gd в твердом Mg составляет [2]:

Температура, °С	548	540	500	400	300	200
Растворимость Gd, % (ат.)	4,53	4,41	3,54	1,97	0,98	0,61

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 296.

Таблица 296. Кристаллическая структура соединений системы Gd—Mg

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	Источник
MgGd	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,3824 0,379	[6] [7]
Mg_2Gd	$MgCu_2$	$cF24$, $Fd\bar{3}m$	0,855 0,859	[7] [8]
Mg_3Gd	BiF_3	$cF16$, $Fm\bar{3}m$	0,7326 0,731 0,735	[9] [7] [8]
Mg_5Gd	—	—, $F\bar{4}3m$	0,2234	[10]

Литература

1. Савицкий Е.И., Терехова В.Ф., Буров И.В. и др. // Журнал неорганической химии. 1961. Т. 6. N 7. С. 1734—1737.
2. Рохлин Л.Л., Никитина Н.И. // Изв. Вузов. Цветная металлургия. 1977. N 1. С. 167—168.
3. Рохлин Л.Л., Никитина Н.И. // Легирование и обработка легких сплавов. Сб. статей. М.: Наука. 1981. С. 111—114.
4. Manfrinetti P., Gschneidner K.A. // J. Less-Common Met. 1986. V. 123. N 1–2. P. 267—275.
5. Joseph R.R., Gschneidner K.A. // Trans. AIME. 1965. V. 233. N 12. P. 2063—2069.
6. Miller A.E., Daane A.H. // Trans. AIME. 1964. V. 230. N 4. P. 568—572.
7. Крипякевич П.И., Терехова В.Ф., Заречнюк О.С. и др. // Кристаллография. 1963. Т. 8. N 2. С. 268.
8. Крипякевич П.И., Евдокименко В.И. // Вопросы применения редкоземельных металлов: Сб. статей. М.: Наука. 1964. С. 146—148.
9. Buschow K.H.J. // J. Less-Common Met. 1976. V. 44. N 1. P. 301—306.
10. Tanasini M.L., Manfrinetti P., Gschneidner K.A. // Acta Crystallogr. C. 1986. V. 42. N 2. P. 138—142.

Л.Л. Рохлин

Gd—Mn. ГАДОЛИНИЙ—МАРГАНЕЦ

На рис. 370 приведена диаграмма состояния Gd—Mn, построенная по данным дифференциального термического, рентгеновского и микроструктурного анализов, а также измерения магнитной восприимчивости [Ш]. Сплавы получали дистилляцией Hg из амальгам Gd—Mn—Hg.

В системе имеет место эвтектическое равновесие при температуре 830 °С и содержании 35,3 % (ат.) Mn. Обнаружено существование трех соединений: $GdMn_2$, Gd_6Mn_{23} и $GdMn_{12}$, которые образуются

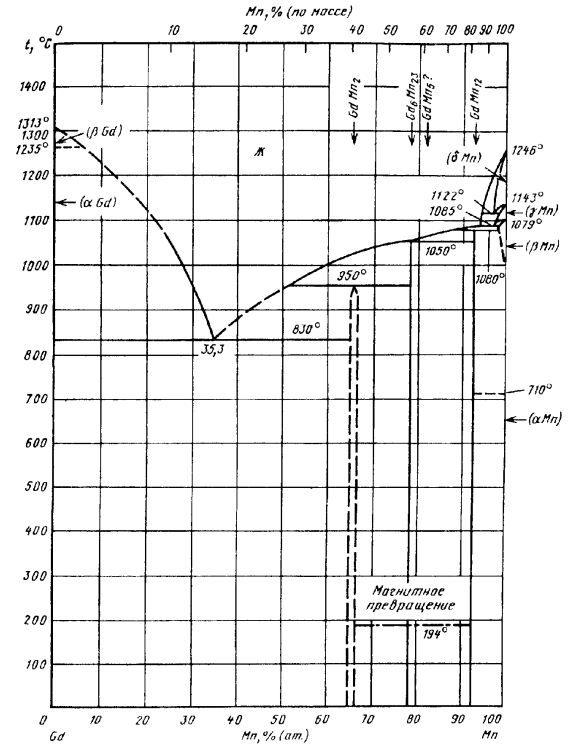


Рис. 370. Gd—Mn

по перитектическим реакциям при 950, 1050 и 1080 °С соответственно. В работе [Ш] предполагается, что формула Gd_6Mn_{23} отвечает истинной стехиометрии обнаруженного ранее соединения, которому приписывалась формула $GdMn_5$ [Э].

Температура превращений $\delta Mn \rightleftarrows \gamma Mn$ и $\gamma Mn \rightleftarrows \beta Mn$ снижаются до 1122 и 1085 °С соответственно при увеличении содержания Gd. Приведенные данные подтверждены в работе [1].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 297.

Таблица 297. Кристаллическая структура соединений системы Gd—Mn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$GdMn_2$	$MgCu_2$	$cF24$, $Fd\bar{3}m$	0,7724 0,7801	— —	[Э] [Ш]
Gd_6Mn_{23}	Th_6M_{23}	$cF116$, $Fm\bar{3}m$	1,2532	—	[Ш]
$GdMn_{12}$	YMn_{12}	$tI26$, $I4/mmm$	0,864	0,479	[Ш]

Литература

1. Kirchmayr H.R., Lugscheider W. // Z. Metallkunde. 1967. Bd. 58. N 5. S. 185—188.

Н.И. Никитина

Gd—Mo. ГАДОЛИНИЙ—МОЛИБДЕН

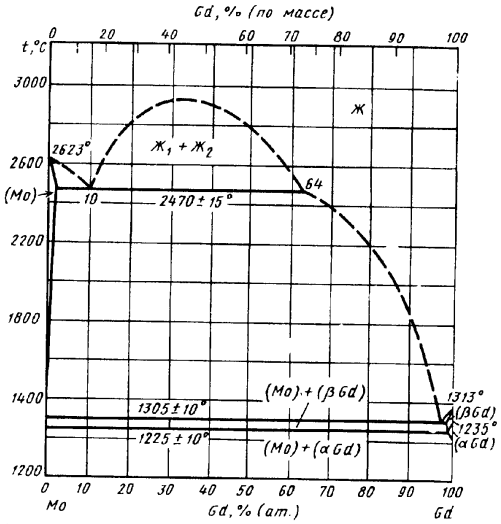


Рис. 371. Gd—Mo

Диаграмма состояния Gd—Mo построена на основании данных рентгеновского, микроструктурного и термического анализов сплавов, приготовленных из Gd и Mo чистотой 99,95 % (по массе) [1]. Диаграмма согласуется с данными более ранних работ об отсутствии в системе промежуточных фаз [2] и низкой [<0,1 % (по массе)] растворимости Gd в Mo [Э, Ш].

На рис. 371 приведена диаграмма состояния Gd—Mo, построенная в работе [3] на основе обобщения и термодинамической оптимизации данных, которая хорошо согласуется с результатами работы [1]. В системе обнаружена несмешиваемость в жидком состоянии в интервале концентраций 10—64 % (ат.) Gd, температура монотектической реакции соответствует 2470±15 °С. Введение Mo понижает температуру плавления Gd до 1305±10 °С (эвтектическое превращение) и полиморфного превращения Gd до 1225±10 °С (эвтектоидное превращение).

Растворимость Gd в Mo при температурах 2570 и 2510 °С равна 0,09 и 1,53 % (по массе) (солидус). В интервале температур 1600—2400 °С растворимость Gd в Mo составляет:

Температура, °С	2400	2200	2000	1800	1600
Растворимость Gd, % (по массе)	1,1	0,4	0,3	0,2	0,15

Литература

1. Ghuang Y., Li C., Chuang H., Kao L. // Acta Metall. Sin. (China). 1966. V. 9. P. 110—112.
2. Савицкий Е.М., Барон В.В., Тао Т.Т. // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. Металлургия и топливо. 1962. № 1. С. 156—159.
3. Brewer L., Lamoreaux R.H. // Atomic Energy Rewiew. Special Issue N 7 Molybdenum: Physico — Chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna. International Atomic Energy Agency, 1980. P. 251—253.

К.Б. Поварова

Gd—N. ГАДОЛИНИЙ—АЗОТ

В системе Gd—N существует соединение GdN с температурой плавления > 2500 °С с кубической структурой типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$), с параметром решетки a, равным 0,499 нм [X]; 0,4999 нм [Э] и 0,5086 нм [Ш].

Н.И. Никитина

Gd—Nb. ГАДОЛИНИЙ—НИОБИЙ

По данным работы [Ш] в системе наблюдается несмешиваемость компонентов в жидком состоянии. Соединения в системе не образуются [Э].

Е.Н. Шефтель

Gd—Nd. ГАДОЛИНИЙ—НЕОДИМ

На рис. 372 представлена обобщенная диаграмма состояния Gd—Nd по данным работы [М], учитывающая результаты более ранних исследований [Ш].

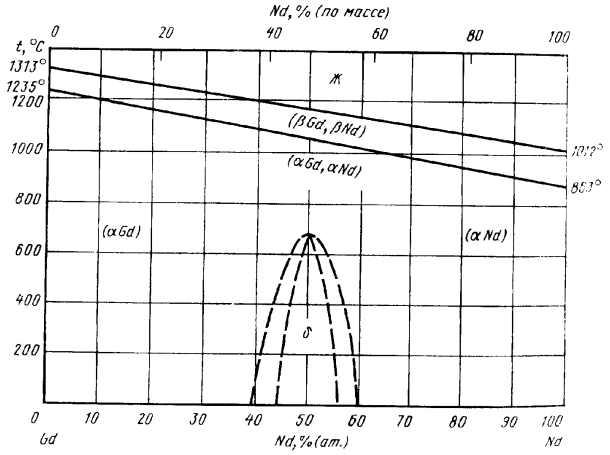


Рис. 372. Gd—Nd

Диаграмма характеризуется неограниченной взаимной растворимостью как высокотемпературных, так и низкотемпературных модификаций компонентов. При температурах ниже 700 °С в твердом состоянии образуется фаза δ, имеющая область гомогенности в пределах ~45—55 % (ат.) Nd и кристаллическую структуру типа αSm (символ Пирсона $hP3$, пр. гр. $R\bar{3}m$) с параметрами a = 0,3658 нм, c = 2,6045 нм [1].

Литература

1. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—Ni. ГАДОЛИНИЙ—НИКЕЛЬ

Диаграмму состояния Gd—Ni исследовали в работах [1—3] методами дифференциального термического и рентгеновского анализа с использованием для приготовления сплавов Gd и Ni чистотой 99,9 и

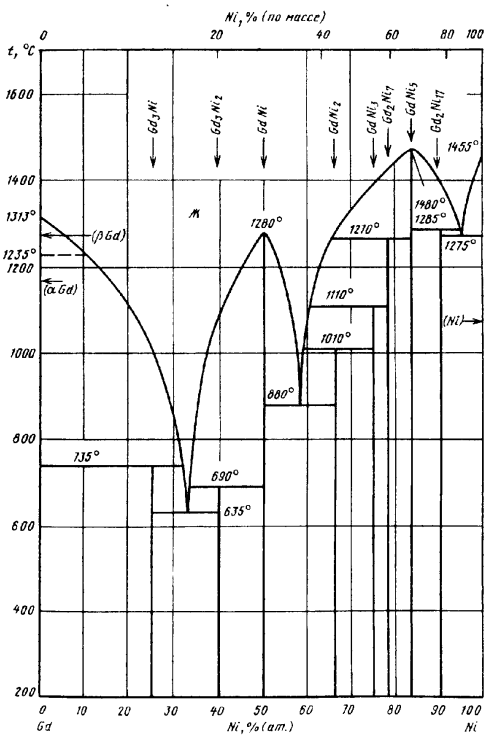


Рис. 373. Gd—Ni

99,99 % (по массе) соответственно. На рис. 373 приведена диаграмма состояния по данным работы [3].

В системе образуются восемь интерметаллических соединений, из которых $GdNi_5$ и GdNi плавятся конгруэнтно при 1480 и 1280 °C соответственно. Согласно данным структурных исследований [4] соединения Gd_2Ni_7 и $GdNi_3$ существуют в двух полиморфных модификациях, не отраженных на диаграмме состояния.

Таблица 298. **Нонвариантные реакции в системе Gd—Ni [3]**

Реакция	Содержание Ni в фазах, % (ат.)			Температура, C
Ж + (αGd) ⇌ Gd_3Ni	~31;	~0;	25	735
Ж ⇌ Gd_3Ni + Gd_3Ni_2	32;	25;	40	635
Ж + GdNi ⇌ Gd_3Ni_2	~33;	50;	40	690
Ж ⇌ GdNi + $GdNi_2$	56;	50;	66,7	880
Ж + $GdNi_3$ ⇌ $GdNi_2$	~58;	75;	66,7	1010
Ж + Gd_2Ni_7 ⇌ $GdNi_3$	~60;	77,8;	75	1110
Ж + $GdNi_5$ ⇌ Gd_2Ni_7	~65;	83,3;	77,8	1270
Ж + $GdNi_5$ ⇌ Gd_2Ni_{17}	~94;	83,3;	89,5	1285
Ж ⇌ Gd_2Ni_{17} + (Ni)	95;	89,5;	~100	1275

Таблица 299. **Кристаллическая структура соединений системы Gd—Ni [4]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Gd_3Ni	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,695	0,968	0,636
Gd_3Ni_2*	—	—	0,728	—	0,861
GdNi	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,3764	1,0329	0,4242
$GdNi_2$	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,72078	—	—
β$GdNi_3$	$PuNi_3$	—, $F\bar{3}m$	0,4987	—	2,448
α$GdNi_3$	$CeNi_3$	*hP*24, $P6_3/mmc$	0,4982	—	1,631
βGd_2Ni_7	Gd_2Co_7	—, $R\bar{3}m$	0,4954	—	3,627

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
αGd_2Ni_7	Ce_2Ni_7	*hP*36, $P6_3/mmc$	0,4937	—	2,418
$GdNi_4$**	—	—	0,535	—	0,583
$GdNi_5$	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,4904	—	0,3967
Gd_2Ni_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,843	—	0,804

*Тетрагональная сингония.
**Гексагональная сингония.

Нонвариантные равновесия в системе Gd — Ni приведены в табл. 298.

Данные по кристаллической структуре соединений системы Gd — Ni представлены в табл. 299.

Литература

1. **Virkar A.V., Raman A.** // J. Less-Common Met. 1969. V. 18. N 1. P. 59—66.
2. **Buschow K.H.J., Goot A.S.** // J. Less-Common Met. 1970. V. 22. N 3. P. 419—428.
3. **Pan Y., Zheng J., Li M., Yang H.** // Acta Phys. Sin. (Chin. J. Phys.). 1986. V. 35. N 5. P. 677—680.
4. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—O. ГАДОЛИНИЙ—КИСЛОРОД

В системе Gd—O известны два соединения: Gd_2O_3 с температурой плавления 2350±50 °C и GdO [Э]. Соединение Gd_2O_3 имеет три модификации [Э, Ш]. Согласно работе [1], превращение C-модификации в B-модификацию происходит в интервале температур 1000—1300 °C, а по данным работы [2] — при 1225 °C. Данные по кристаллической структуре Gd_2O_3 представлены в табл. 300.

Таблица 300. **Кристаллическая структура соединений системы Gd—O**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
A Gd_2O_3*	—	—	0,376	—	0,589	[Э]
B Gd_2O_3**	Sm_2O_3	*mC*30, *C*2/*m*	1,4061 1,397	0,3566 0,356	0,8760 0,925	[Э] [Ш]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
С Gd_2O_3***	Mn_2O_3	$cI80$, $Ia\bar{3}$	1,0813	—	—	[Ш]

*Гексагональная сингония.
** β = 100,1° [Э], β = 99,02° [Ш].
*** t < 1250 °С.

Литература

1. Портной К.И., Фадеева В.И., Тимофеева Н.И. // Атомная энергия. 1963. N 14 С. 559—562.
2. Warshaw J., Roy R. // J. Phys. Chem. 1964. V. 65. P. 2048—2051.

Н.И. Никитина

Gd—Os. ГАДОЛИНИЙ—ОСМИЙ

Диаграмма состояния Gd—Os не построена. Имеются сведения о существовании двух интерметаллических соединений: $GdOs_2$ и Gd_3Os, образующихся в этой системе [1, V-C].

Данные по кристаллической структуре этих соединений приведены в табл. 301.

Таблица 301. Кристаллическая структура соединений системы Gd—Os

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$GdOs_2$	$MgZn_2$	$hP12$, $P6_3/mmc$	0,5319	—	0,8838	[1, V-C]
Gd_3Os	Fe_3C	$oP16$, $Pnma$	0,7415	0,9217	0,6333	[1, V-C]

Литература

1. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—P. ГАДОЛИНИЙ—ФОСФОР

В системе Gd—P существует соединение GdP с ГЦК решеткой типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$), с параметром a = = 0,5723 нм [Ш].

Н.И. Никитина

Gd—Pb. ГАДОЛИНИЙ—СВИНЕЦ

Диаграмма состояния Gd—Pb построена в работе [1] и представлена на рис. 374. Образцы выплавляли в танталовых тиглях и исследовали в литом состоянии методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов.

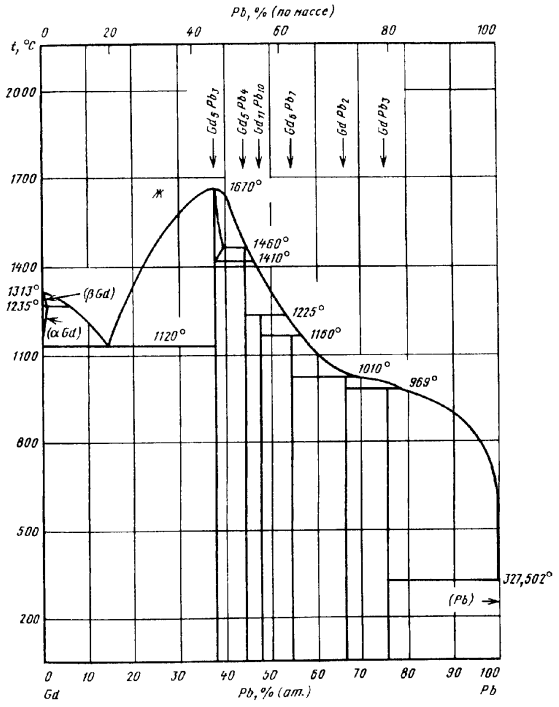


Рис. 374. Gd—Pb

В системе существует шесть промежуточных фаз, из которых Gd_5Pb_3 плавится конгруэнтно при 1670 °С. Остальные соединения образуются по перитектическим реакциям.

Таблица 302. **Нонвариантные реакции в системе Gd—Pb [1]**

Реакция	Содержание Pb в фазах, % (ат.)			Температура, °C
(βGd) ⇌ (αGd) + Ж	~1;	<1;	~5	1212
Ж ⇌ (αGd) + Gd_5Pb_3	14,5;	~0;	37,5	1120
Ж + Gd_5Pb_3 ⇌ Gd_5Pb_4	~45;	~40;	44,4	1460
Ж + Gd_5Pb_4 ⇌ $Gd_{11}Pb_{10}$	~53;	44,4;	47,6	1225
Ж + $Gd_{11}Pb_{10}$ ⇌ Gd_6Pb_7	~57;	47,6;	53,8	1160
Ж + Gd_6Pb_7 ⇌ $GdPb_2$	~68;	53,8;	66,7	1010
Ж + $GdPb_2$ ⇌ $GdPb_3$	~77;	66,7;	75	969
Ж ⇌ (Pb) + $GdPb_3$	~100;	~100;	75	~328

Таблица 303. **Кристаллическая структура соединений системы Gd—Pb [1]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$GdPb_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,48261	—	—
Gd_5Pb_4	Sm_5Ge_4	*oP*36, *Pnma*	0,8176	1,564	0,8293
Gd_5Pb_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,9078	—	0,6644

Нонвариантные равновесия в системе Gd—Pb представлены в табл. 302.

Температура 1410 °C отвечает полиморфному превращению в Gd_5Pb_4.

Данные по кристаллической структуре соединений системы Gd—Pb представлены в табл. 303.

Литература

1. Demel J.T., Gschneidner K.A. // J. Nucl. Mater. 1969. V. 29. N 1. P. 111—120.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—Pd. ГАДОЛИНИЙ—ПАЛЛАДИЙ

Диаграмма состояния Gd—Pd, представленная на рис. 375, построена в работе [1] методами дифференциального термического и микроструктурного анализа.

Сплавы выплавляли в дуговой печи в атмосфере Ar, использовали Pd чистотой 99,9 % (по массе) и Gd (переплавленный) с содержанием остальных РЗМ ~0,1 % (по массе).

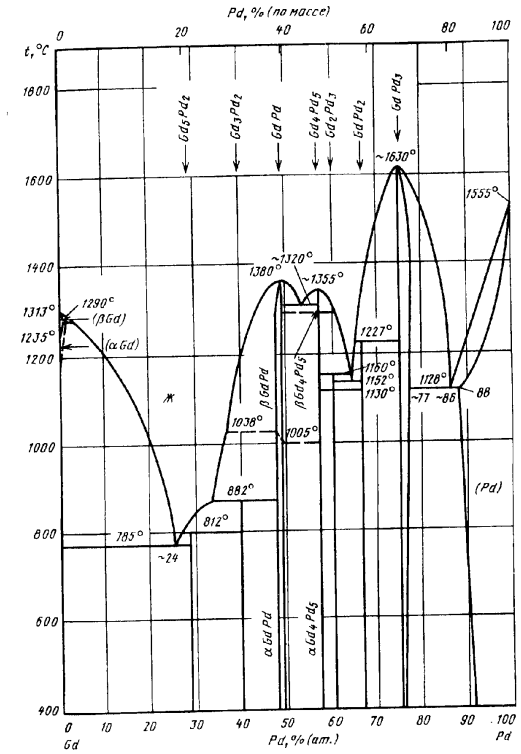


Рис. 375. Gd—Pd

В системе существуют семь интерметаллических соединений, из которых GdPd, Gd_4Pd_5 и $GdPd_3$ плавятся конгруэнтно при 1380, ~1355 и ~1630 °C соответственно. Остальные соединения образуются по перитектическим реакциям.

Нонвариантные реакции в системе Gd—Pd представлены в табл. 304.

Соединения GdPd и $GdPd_3$ имеют области гомогенности протяженностью 1—1,5 % (ат.) и ~6 % (ат.) (1128 °C) соответственно.

Соединение GdPd претерпевает полиморфное превращение в интервале температур 1038—1005 °С, Gd_4Pd_5 — при 1305 °С. Соединение Gd_2Pd_3 распадается эвтектоидно на Gd_4Pd_5 и $GdPd_2$ при 1130 °С.

Растворимость Gd в Pd при 1128 °С составляет 12 % (ат.).

Данные по кристаллической структуре соединений системы Gd—Pd представлены в табл. 305.

Таблица 304. **Нонвариантные реакции в системе Gd—Pd [1]**

Реакция	Содержание Pd в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж + (βGd) ⇌ (αGd)	~3;	~1;	~2	1290
Ж ⇌ (αGd) + Gd_5Pd_2	~24;	~0;	28,6	785
Ж + Gd_3Pd_2 ⇌ Gd_5Pd_2	~27;	40;	28,6	812
Ж + αGdPd ⇌ Gd_3Pd_2	~33;	50;	40	882
Ж ⇌ βGdPd + βGd_4Pd_5	~53;	~50;	56	1320
Ж + αGd_4Pd_5 ⇌ Gd_2Pd_3	~63;	56;	60	1160
Ж ⇌ Gd_2Pd_3 + $GdPd_2$	~64;	60;	66,7	1152
Ж + $GdPd_3$ ⇌ $GdPd_2$	~65;	75;	66,7	1227
Ж ⇌ $GdPd_3$ + (Pd)	~86;	~77;	88	1128

Таблица 305. **Кристаллическая структура соединений системы Gd—Pd [1]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Gd_3Pd_2	U_3Si_2	*tP*10, *P*4/*mbm*	0,784	—	0,389
αGdPd	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,3736	1,055	0,4548
Gd_3Pd_4	Pu_3Pd_4	*hR*14, $R\bar{3}$	1,3265	—	0,5738
$GdPd_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7577	—	—
$GdPd_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,40661	—	—

Литература

1. Loebich O., Raub E. // J. Less-Common Met. 1973. V. 30. N 1. P. 47—62.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—Pm. ГАДОЛИНИЙ—ПРОМЕТИЙ

Диаграмма состояния Gd—Pm экспериментально не построена [1, M]. Однако Gd и Pm имеют близкие атомные номера и идентичное электронное строение с тремя коллективизированными валентными электронами $5d^16s^2$, одинаковые кристаллические ОЦК структуры при высоких температурах и близкие ДГПУ и ГПУ плотные гексагональные упаковки при низких температурах с почти одинаковыми параметрами решетки [1]. Атомные радиусы Gd и Pm отличаются всего лишь на 0,5 %.

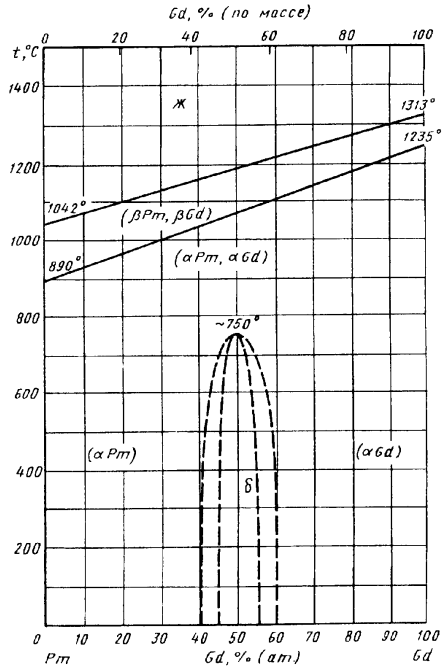


Рис. 376. Gd—Pm

Данные по кристаллической структуре Gd и Pm представлены в табл. 306.

В связи с этим можно предположить, что Gd и Pm образуют между собой непрерывные ряды твердых растворов α и β. Вследствие близости этих растворов к идеальным линии ликвидуса и солидуса практически сливаются в прямую, соединяющую температуры плавления Gd и Pm (рис. 376), с очень узкой двухфазной областью между ними. В другую прямую сливаются линии полиморфного превращения α ⇄ β. При температурах ниже ~750 °С образуется промежуточная упорядоченная фаза δ со структурой типа αSm (по аналогии с другими системами между легкими и тяжелыми лантанидами). Максимум области гомогенности этой фазы по аналогии с системой Gd—Nd [1] должен лежать вблизи 50 % (ат.). Область существования упорядоченной фазы типа αSm указана условно штриховыми линиями.

Таблица 306. **Кристаллическая структура и полиморфные превращения элементов системы Gd—Pm [1]**

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура превращения, °С	Реакция
			a	*c*		
61Pm	αPm	La, ДГПУ	0,365	1,165	890	αPm ⇄ βPm
	βPm	W, ОЦК	0,410	—	1042	Ж ⇄ βPm
64Gd	αGd	Mg, ГПУ	0,36336	0,57810	1235	αGd ⇄ βGd
	βGd	W, ОЦК	0,405	—	1313	Ж ⇄ βGd

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.A. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Amsterdam. New-York. Oxford. Tokyo: North-Holland Physics. Publishing. Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1–161.

В.К. Григорович

Gd—Po. ГАДОЛИНИЙ—ПОЛОНИЙ

Диаграмма состояния Gd—Po не построена. Сообщается об изучении взаимодействия паров Po с массивным образцом Gd. Продукт реакции, в котором соотношение Po : Gd = 3 : 2, плавится при 1635±50 °С. С увеличением времени реакции отношение Gd : Po уменьшалось. Это указывает на то, что продукты реакции не являются стабильными двойными фазами [Ш].

Н.И. Никитина

Gd—Pr. ГАДОЛИНИЙ—ПРАЗЕОДИМ

Диаграмма состояния Gd—Pr экспериментально не построена [1, М]. Однако Gd и Pr имеют довольно близкие атомные номера, идентичное электронное строение с тремя коллективизированными валентными электронами $5d^1 6s^2$, близкие плотные гексагональные α модификации ДГПУ типа (αPr) и ГПУ типа (αGd) и одинаковые ОЦК структуры высокотемпературных фаз β с близкими параметрами решетки. Их атомные радиусы отличаются всего лишь на 1,5 %.

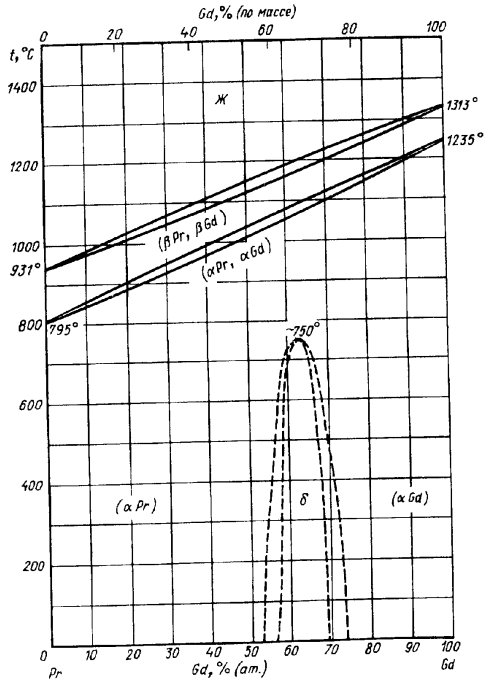


Рис. 377. Gd—Pr

Данные по кристаллической структуре Gd и Pr приведены в табл. 307.

На основании этого можно предположить, что Gd и Pr при высоких температурах образуют непрерывные ряды β твердых растворов, а при более низких температурах — непрерывные ряды α твердых растворов. При температурах ниже ~750 °С образуется промежуточная фаза со структурой типа αSm, как и в других системах между легкими и тяжелыми лантанидами. Вследствие близости строения и атомных радиусов растворы Pr и Gd близки к идеальным, поэтому на диаграмме состояния системы Gd—Pr (рис. 377) линии ликвидуса и солидуса, так же как и линии сольвуса, почти сливаются в прямые, соединяющие температуры плавления и превращения Pr и Gd с узкими двухфазными областями между ними.

Таблица 307. **Кристаллическая структура и полиморфные превращения элементов системы Gd—Pr [1]**

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура превращения, °С	Реакция
			a	*c*		
59, Pr	αPr	La, ДГПУ	0,36721	1,18326	795	αPr ⇄ βPr
	βPr	W, ОЦК	0,413	—	931	Ж ⇄ βPr
64, Gd	αGd	Mg, ГПУ	0,36336	0,57810	1235	αGd ⇄ βGd
	βGd	W, ОЦК	0,405	—	1313	Ж ⇄ βGd

Рентгеноструктурные исследования сплавов системы Gd—Pr [2, 3] показали, что отожженные сплавы с содержанием до 50 % (ат.) Gd имеют ДГПУ структуру, сплавы с содержанием 80—100 % (ат.) Gd — ГПУ структуру, а сплавы с 58,5—70 % (ат.) Gd — структуру типа αSm. Сплавы с содержанием 55 и 75 % (ат.) Gd были двухфазными. На основании этих данных на диаграмме состояния изображена область существования фазы δ со структурой типа αSm.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Amsterdam. New-York. Oxford. Tokyo: North-Holland Physics Publishing. Co. 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.
2. Harris I.R., Koch C.C., Raynor G.V. // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 6. P. 436—454.
3. Tissot L., Blaise A. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 3. P. 1180—1182.

В.К. Григорович

Gd—Pt. ГАДОЛИНИЙ—ПЛАТИНА

Диаграмма состояния Gd—Pt построена в области концентраций 0—50 % (ат.) Gd в работе [1] по результатам дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, измерения микротвердости, удельного электросопротивления и магнитной восприимчивости и представлена на рис. 378.

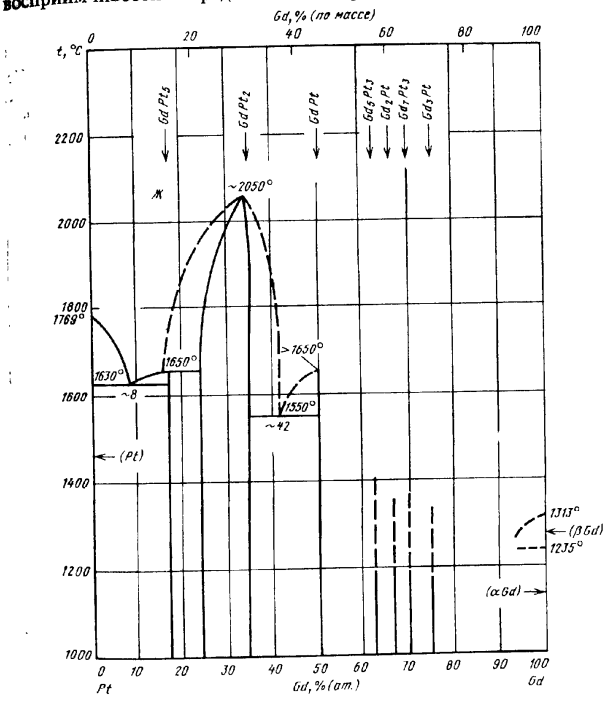


Рис. 378. Gd—Pt

Сплавы синтезировали методом дуговой плавки в атмосфере очищенного He с использованием в качестве исходных материалов Pt чистотой 99,99 % (по массе) и Gd чистотой 99,98 % (по массе).

В системе в исследованном интервале существуют три соединения: $GdPt_5$, $GdPt_2$ и GdPt, из которых два последние плавятся конгруэнтно при ~2050 и >1650 °C соответственно. Соединение $GdPt_5$ образуется по перитектической реакции Ж + $GdPt_2$ ⇄ $GdPt_5$ при 1650 °C. Соединение $GdPt_2$ имеет широкую область гомогенности, простирающуюся от 21 до 34 % (ат.) Gd.

Максимальная растворимость Gd в Pt составляет менее 0,7 % (ат.), при этом Gd понижает температуру ее плавления.

Таблица 308. **Кристаллическая структура соединений системы Gd—Pt [V-C]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Gd_3Pt	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,7125	0,9631	0,6460
Gd_7Pt_3	Th_7Fe_3	*hP*20, $P6_3mc$	0,9977	—	0,6275
Gd_2Pt	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,7186	0,4813	0,8854
Gd_5Pt_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8479	—	0,6275
GdPt	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,7088	0,4502	0,5590
$GdPt_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7635—0,7574	—	—
$GdPt_5$*	—	—	0,5289	0,9071	2,643

*Ромбическая сингония.

Имеются сведения о существовании соединений Gd_3Pt, Gd_7Pt_3, Gd_2Pt и Gd_5Pt_3 в области концентраций 50—100 % (ат.) Gd [V-C]. Кристаллическая структура соединений системы Gd—Pt представлена в табл. 308.

Литература

1. Воронова М.И., Полякова В.П., Савицкий Е.М. // Изв. АН СССР. Металлы 1983. № 4. С. 176—179.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Пецарский

Gd—Pu. ГАДОЛИНИЙ—ПЛУТОНИЙ

Диаграмма состояния Gd—Pu изучена частично и представлена на рис. 379 по данным работы [1]. Исследование выполнено методами микроструктурного, рентгеновского, термического анализов, а также измерением электропроводности и магнитных свойств. Gd снижает

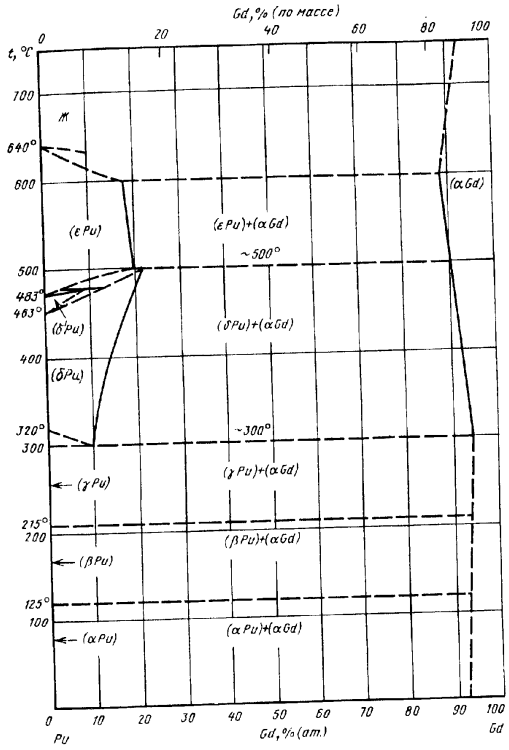


Рис. 379. Gd—Pu

температуру плавления Pu и при температуре 600 °C, по-видимому, протекает эвтектическая реакция Ж ⇄ (εPu) + (αGd). Gd повышает температуру ε ⇄ δ полиморфного превращения Pu и при температуре ~500 °C протекает перитектоидная реакция (εPu) + (αGd) ⇄ (δPu). При температуре ~300 °C имеет место эвтектоидная реакция (δPu) ⇄ (γPu) + (αGd).

Максимальная растворимость Gd в εPu и δPu достигает ~20 % (ат.), а Pu в αGd — ~10 % (ат.) (600 °C).

Литература

1. Кутайцев В.И., Чеботарев Н.Т., Андрианов М.А. и др. // Атомная энергия. 1967. Т. 23. № 6. С. 511—519.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—Re. ГАДОЛИНИЙ—РЕНИЙ

Диаграмма состояния Gd—Re, представленная на рис. 380 по данным работы [1], построена по результатам дифференциального термического, рентгеновского, микроструктурного анализов, а также измерения твердости, микротвердости, удельного электросопротивления и коэффициента термоэлектродвижущей силы. Сплавы синтезировали методом дуговой плавки в атмосфере очищенного He с использованием в качестве исходных компонентов Re чистотой

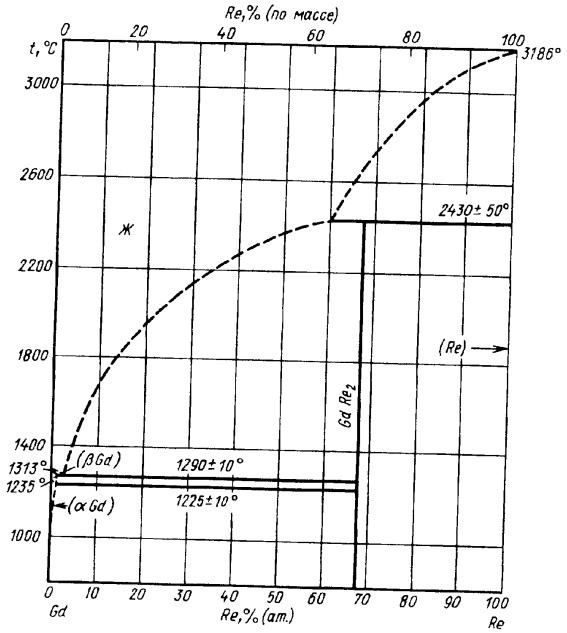


Рис. 380. Gd—Re

99,98 % (по массе) и дистиллированного Gd чистотой 99,5 % (по массе).

В системе образуется одно соединение $GdRe_2$ (фаза Лавеса) по перитектической реакции Ж + (Re) ⇄ $GdRe_2$ при температуре 2430 °C. При температуре 1290 °C имеет место эвтектическая реакция Ж ⇄ (βGd) + $GdRe_2$, а при температуре ~1225 °C — эвтектоидная реакция (βGd) ⇄ (αGd) + $GdRe_2$.

Растворимость Re в Gd составляет менее 1 % (ат.), а Gd в Re — 0,4 % (ат.).

Соединение $GdRe_2$ имеет структуру типа $MgZn_2$ (символ Пирсона $hP12$, пр. гр. $P6_3/mmc$) с параметрами a = 0,5412 нм, c = 0,8827 нм по данным работы [1] и a = 0,5455 нм, c = 0,8841 нм по данным работы [Ш].

Литература

1. Савицкий Е.М., Хамидов О.Х. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. № 4. С. 649—655.

М.А. Тылкина

Gd—Rh. ГАДОЛИНИЙ—РОДИЙ

Диаграмма состояния Gd—Rh (рис. 381) построена в работе [1] на основе данных дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Сплавы выплавляли методом дуговой плавки в атмосфере Ar.

Таблица 309. Нонвариантные реакции в системе Gd—Rh [1]

Реакция	Содержание Rh в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж ⇄ (αGd) + Gd_3Rh	18;	~0;	25;	920
Ж + Gd_7Rh_3 ⇄ Gd_3Rh	~22;	30;	25	960
Ж + Gd_5Rh_3 ⇄ Gd_7Rh_3	~28;	37,5;	30	1035
Ж + Gd_3Rh_2 ⇄ Gd_5Rh_3	~36;	40;	37,5	1110
Ж + Ga_4Rh_3 ⇄ Gd_3Rh_2	~38;	42,8;	40	1190
Gd_3Rh_2 ⇄ Gd_5Rh_3 + Gd_4Rh_3	40;	37,5;	42,8	1080
Ж + GdRh ⇄ Gd_4Rh_3	~43;	50;	42,8	1230
Ж ⇄ GdRh + $GdRh_2$	~55;	50;	66,7	1395
Ж + $GdRh_2$ ⇄ $GdRh_3$	~78;	66,7;	75	1560
Ж ⇄ $GdRh_3$ + $GdRh_5$	~80;	75;	83,3	1460
$GdRh_5$ ⇄ $GdRh_3$ + (Rh)	83,3;	75;	~100	1320
Ж ⇄ $GdRh_5$ + (Rh)	~87;	83,3;	~100	1470

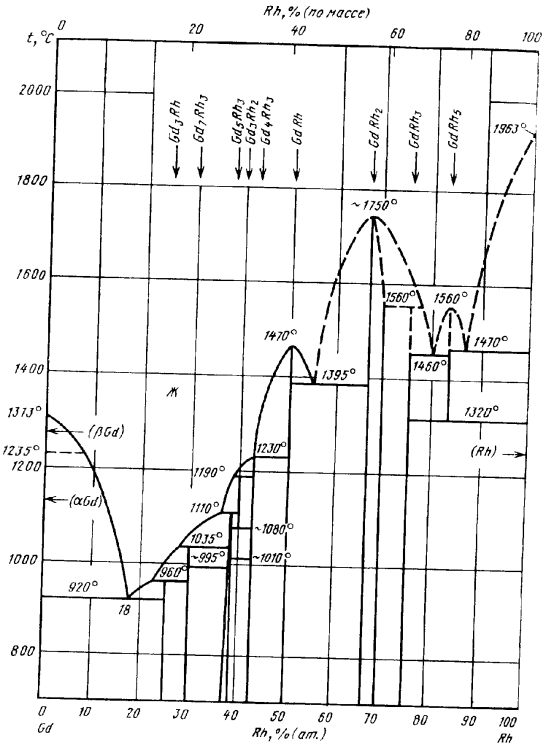


Рис. 381. Gd—Rh

В системе образуются девять соединений, из которых GdRh, $GdRh_2$ и $GdRh_5$ плавятся конгруэнтно при температурах 1470, ~1750 и 1560 °C соответственно. Остальные соединения образуются по перитектическим реакциям.

Нонвариантные реакции в системе Gd—Rh даны в табл. 309.

Соединения Gd_3Rh_2 и $GdRh_5$ распадаются эвтектоидно при ~1080 и 1320 °C соответственно. Соединение Gd_5Rh_3 претерпевает полиморфное превращение при температуре ~995 — ~1010 °C.

Таблица 310. Кристаллическая структура соединений системы Gd—Rh [V-C]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Gd_3Rh	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,7195	0,9540	0,6328
Gd_7Rh_3	Th_7Fe_3	*hP*20, $P6_3mc$	0,9854	—	0,6178
Gd_5Rh_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8244	—	0,6455
Gd_3Rh_2	Y_3Rh_2	*tI*140, *I*4/*mcm*	1,127	—	2,532
Gd_5Rh_4	Sm_5Ge_4	*oP*36, *Pnma*	0,7343	1,457	0,7527
GdRh	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,34425	—	—
$GdRh_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7514	—	—
$GdRh_3$	$CeNi_3$	*hP*24, $P6_3/mmc$	0,5235	—	1,740
$GdRh_5$	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5168	—	0,4306

Данные по кристаллической структуре соединений системы Gd—Rh представлены в табл. 310.

Литература

1. Loebich O., Raub E. // J. Less-Common Met. 1976. V. 46. N 1. P. 1—6.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—Ru. ГАДОЛИНИЙ—РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния Gd—Ru (рис. 382) построена в работе [1] на основании данных дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов.

Кроме известной фазы Лавеса $GdRu_2$ [2, 3] обнаружены еще три промежуточные фазы: Gd_3Ru, Gd_5Ru_2 и Gd_5Ru_3. Соединения Gd_5Ru_2 и $GdRu_2$ плавятся конгруэнтно при 1100 и 1700 °C соответственно. Соединения Gd_3Ru и Gd_5Ru_3 образуются по перитектическим реакциям при 1055 и 1065 °C соответственно. В системе имеются три эвтектических равновесия:

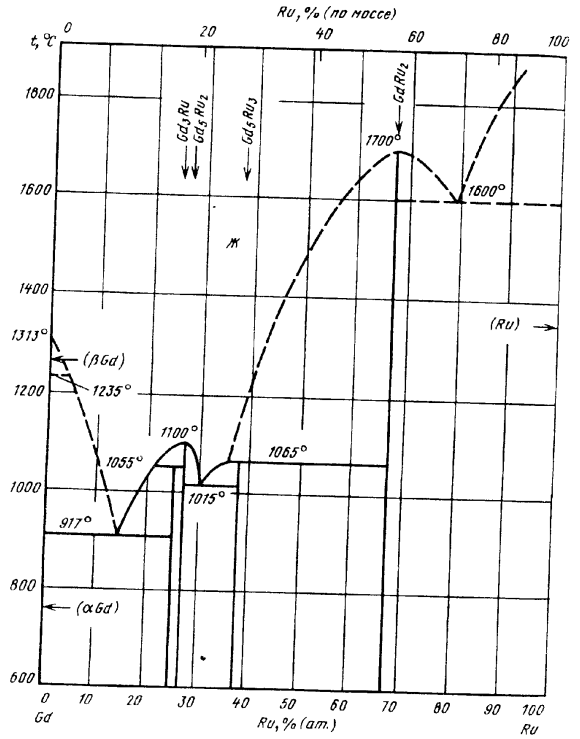


Рис. 382. Gd—Ru

Ж ⇄ (αGd) + Gd_3Ru при 917 °C и ~85 % (ат.) Gd,
Ж ⇄ Gd_5Ru_2 + Gd_5Ru_3 при 1015 °C и ~70 % (ат.) Gd,
Ж ⇄ $GdRu_2$ + (Ru) при ~1600 °C и ~20 % (ат.) Gd.

Полиморфизм фазы Лавеса, о котором сообщалось в работе [3], в работе [1] не подтвержден. Данные по кристаллической структуре соединений системы Gd—Ru представлены в табл. 311.

Таблица 311. Кристаллическая структура соединений системы Gd—Ru

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Gd_3Ru	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,7310	0,9350	0,6317	[4]
Gd_5Ru_2*	Mn_5C_2	*mC*28, *C*2/*c*	1,5939	0,6391	0,7324	[4]
$GdRu_2$	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,5276 0,5274 0,5277(6)	— — —	0,8904 0,8904 0,8886	[2] [5] [6]
$GdRu_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,756	—	—	[3]

* β = 97,05°

Литература

1. Loebich O., Raub E. // J. Less-Common Met. 1976. V. 46, N 1. P. 7—15.
2. Dwight A.E., Downey J.W., Conner R.A. // Trans. AIME. 1966. V. 236. N 10. P. 1509—1510.
3. Крипякевич П.И., Терехова В.Ф., Заречнюк О.С., Буров И.В. // Кристаллография. 1963. Т. 7. № 2. С. 268.
4. Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1979. V. 66. N 2. P. 27—33.
5. Compton V.B., Matthias B.T. // Acta Crystallogr. 1959. V. 12. N 9. P. 651—654.
6. Cannon J.F., Robertson D.L., Hall H.T. // J. Less-Common Met. 1972. V. 29. N 2. P. 141—146.

В.П. Полякова

Gd—S. ГАДОЛИНИЙ—СЕРА

Диаграмма состояния Gd—S полностью не построена. Имеются сведения о существовании четырех соединений: GdS, Gd_2S_3, Gd_3S_4 и GdS_2 [Э]. Участок диаграммы состояния в области концентраций 50—60 % (ат.) S, приведенный на рис. 383, построен в работах [1, 2]. Соединения GdS и Gd_2S_3 плавятся конгруэнтно при ~2300 и 1850 °C соответственно и образуют между собой эвтектику при температуре 1750 °C и содержании 57,6 % (ат.) S.

Область гомогенности моносульфида Gd описывается формулой $GdS_{0,75-1,0}$ или $GdS_{0,71-1,0}$ [3]. В области существования соединения Gd_2S_3 при низких температурах обнаружены четыре фазы: α, α^1, α^2, α^3, рентгенограммы которых подобны, однако отличаются интенсивностями линий, на этом основании сделано предположение о фазовых превращениях в этой области [4]. Дисульфид Gd устойчив в области составов $GdS_{1,7-1,8}$ [3]. В работах [5, 6] сообщается о полиморфиз-

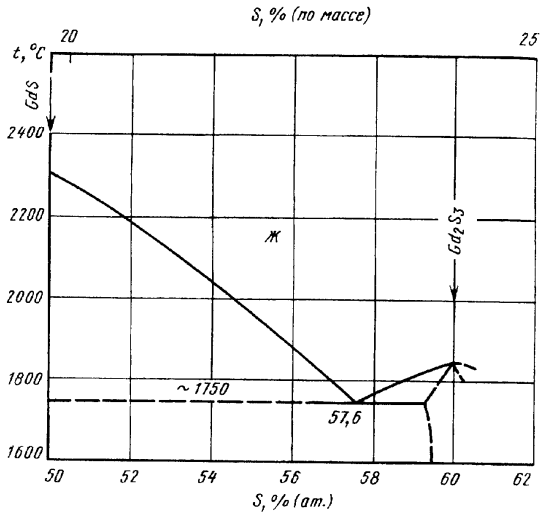


Рис. 383. Gd—S

ме GdS_{2-x}. Данные работы [7] о существовании соединения Gd_3S_4 с гексагональной структурой требуют подтверждения.

Данные по кристаллической структуре соединений системы Gd—S приведены в табл. 312.

Таблица 312. **Кристаллическая структура соединений системы Gd—S**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
GdS	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,5574 0,5563	— —	— —	[8] [9]
αGd_2S_3	La_2S_3	*oP*20, *Pnma*	0,7334	0,3937	1,5200	[4]
γGd_2S_3	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,8387	—	—	[8]
GdS_2*	—	—	0,783 0,785	— —	0,796 0,796	[9] [8]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
GdS_2**	EuS_2	*tP*24, $P4_2/n$	0,7796	—	0,7961	[5]
GdS_2***	—	—	0,7882	—	—	[5]

*Тетрагональная сингония.
**Высокотемпературная модификация.
***Низкотемпературная кубическая модификация.

Литература

1. Васильев И.Г., Миронов К.Е., Соколов В.В. и др. // Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов: Сб. статей. Новосибирск: Наука. 1979. С. 183—186.
2. Kamarzin A.A., Mironov K.E., Sokolov V.V. et al. // J. Crystal Growth. 1981. V. 52. N 2. P. 619—622.
3. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука. 1975. 258 с.
4. Елисеев А.А., Гризик А.А., Толстова В.А. и др. // Журнал неорганической химии. 1975. Т. 20. № 5. С. 1159—1162.
5. Webb A.W., Hall H.T. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. N 5. P. 1084—1087.
6. Елисеев А.А., Толстова В.А., Кузьмичева Г.М. // Журнал неорганической химии. 1978. Т. 23. № 12. С. 3171—3180.
7. Yaguchi K. // J. Phys. Soc. Japan. 1967. V. 22. N 4. P. 673—675.
8. Flahaut J., Guittard M., Loriers J., Partrie M. // Compt. Rend. 1957. V. 245. N 25. P. 2291—2293.

Ю.Б. Кузьма

Gd—Sb. ГАДОЛИНИЙ—СУРЬМА

Диаграмма состояния Gd—Sb (рис. 384) построена в работе [1] по данным дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, а также измерением микротвердости. Сплавы готовили методом "ампульного" синтеза с использованием Sb чистотой 99,9999 % (по массе) и Gd, полученного двойной дистилляцией.

Результаты работы [1] хорошо согласуются с данными более ранней работы [2]. В системе существуют четыре соединения, из которых только GdSb плавится конгруэнтно при 2130 °С. GdSb существует в двух модификациях, температура полиморфного превращения 1840 °С [1]. Соединения Gd_5Sb_3, Gd_4Sb_3 и $GdSb_2$ образуются по перитектическим реакциям при 1640, 1770 и 780 °С соответственно. В системе имеют место два эвтектических равновесия:

Ж ⇄ (αGd) + Gd_5Sb_3 при 1120 °С и 13 % (ат.) Sb,
Ж ⇄ ($GdSb_2$) + (Sb) при 624 °С и 99 % (ат.) Sb.

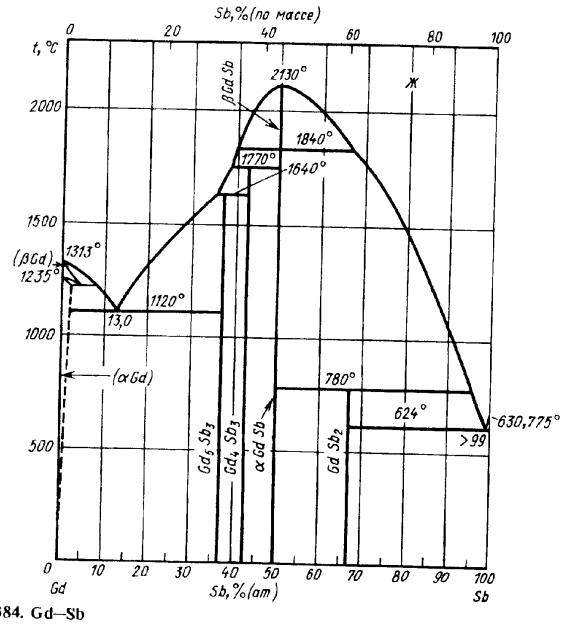


Рис. 384. Gd—Sb

Таблица 313. Кристаллическая структура соединений системы Gd—Sb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Gd_5Sb_3	Mn_5Si_3	hP16, $P6_3/mcm$	0,8974	—	0,6342	[1]
Gd_4Sb_3	Анти-Th_3P_4	cI28, $I\bar{4}3d$	0,9224 0,9220	— —	— —	[III] [1]
αGdSb	NaCl	cF8, $Fm\bar{3}m$	0,6210	—	—	[1]
$GdSb_2$	$SmSb_2$	oC24, Cmca	0,615	0,598	1,783	[3]

Растворимость Sb в Gd невелика [~1 % (ат.)] [1]. Согласно работе [1] Sb снижает температуру фазового перехода αGd ⇄ βGd.

Данные по кристаллической структуре соединений системы Gd—Sb представлены в табл. 313.

Литература

1. Abdusalyamova M.N., Burnashev O.R., Mironov K.Y. / J. Less-Common Met. 1986. V. 125. N 1—2. P. 1—6.
2. Gambino R.J. // J. Less-Common Met. 1967. V. 12. N 5. P. 344—352.
3. Абдусалямова М.Н. // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. 1981. Т. 26. № 6. С. 673—678.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—Sc. ГАДОЛИНИЙ—СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Gd—Sc (рис. 385) построена в работе [1] по данным дифференциального термического и рентгеновского анализов.

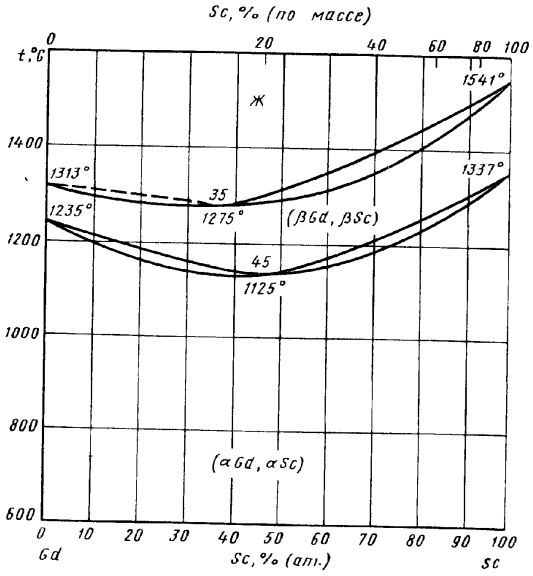


Рис. 385. Gd—Sc

Сплавы, выплавленные в дуговой печи, гомогенизировали при 1100 °С. Порошки гомогенизированных сплавов для рентгеновского анализа дополнительно отжигали в танталовых ампулах в атмосфере He.

Система Gd—Sc характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов между низкотемпературными и высокотемпературными модификациями компонентов.

Литература

1. Beaudry B.J., Daane A.H. // J. Less-Common Met. 1964. V. 6. N 4. P. 322—325.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—Se. ГАДОЛИНИЙ—СЕЛЕН

Диаграмма состояния Gd—Se (рис. 386) построена в работе [1] в области концентраций 0—60 % (ат.) Se по результатам визуально-термического, рентгеновского, микроструктурного анализов, а также измерения твердости и магнитных свойств.

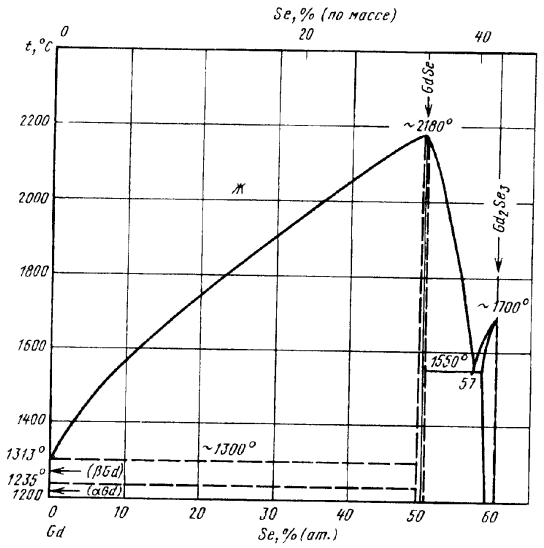


Рис. 386. Gd—Se

В качестве исходных материалов использовали Gd чистотой 99,9 % (по массе) и Se высокой чистоты. При изготовлении сплавов особое внимание уделяли их защите от окисления.

В области концентраций 0—60 % (ат.) Se образуются два соединения: GdSe и Gd_2Se_3, плавящиеся конгруэнтно при ~2180 и ~1700 °С соответственно. Область гомогенности соединения GdSe простирается от 49,2 до 50,8 % (ат.) Se при 1550 °С. Границы области гомогенности соединения Gd_2Se_3 [1] приведены ниже:

Температура, °С	1300	1480	1550
Растворимость Se, % (ат.)	58,2—60	58,0—60	57,9—60

В системе в указанном интервале концентраций имеют место два эвтектических равновесия: вырожденная эвтектика со стороны Gd и эвтектика между GdSe и Gd_2Se_3 с температурой плавления 1550 °С.

Таблица 314. Кристаллическая структура соединений системы Gd—Se

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
GdSe	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,5772 0,5758	— —	— —	[2] [Э]
Gd_3Se_4?	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,8717	—	—	[Э]
Gd_3Se_4?	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,472	—	0,756	[3]
Gd_2Se_3 (BT)	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,872 0,8718 0,8716* 0,8709**	— — —	— — —	[Э] [Ш] [1] [1]
Gd_2Se_3 (HT)	Sb_2S_3	*oP*20, *Pnma*	1,118	0,405	1,098	[2]
$GdSe_2$	$ThSe_2$	—, *Pnma*	0,727	0,403	0,830	[2]
($GdSe_{1,8}$)	$LaSe_2$	—	0,815	—	0,836	[Э]
	$ErSe_2$	—, *Cmma*	1,647	1,608	1,206	[4]

*Параметр решетки при 1600 °С.
**Параметр решетки при 1300 °С.

В работах [Э, Ш, 2] сообщается о существовании, кроме GdSe и Gd_2Se_3, соединений Gd_3Se_4 и $GdSe_2$ ($GdSe_{1,8}$). Данные по кристаллической структуре соединения $GdSe_2$ противоречивы: имеются сведе-

ния о принадлежности $GdSe_2$ к тетрагональной или ромбической сингонии. Согласно работе [2] соединение Gd_2Se_3 существует в двух модификациях.

Данные по кристаллической структуре соединений системы Gd—Se представлены в табл. 314.

Литература

1. Pribylskii N.Yu., Vasilieva I.G., Gamidow R.S. // Mater. Res. Bull. 1982. V. 17. N 9. P. 1147—1153.
2. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. // Халькогениды редкоземельных элементов. М. Наука. 1975. 258 с.
3. Koichi Yaguchi // J. Phys. Soc. Japan. 1967. V. 22. N 2. P. 673—674.
4. Wang R., Steinfink H. // Inorg. Chem. 1967. V. 6. N 8. P. 1685—1691

Ю.Б. Кузьма

Gd—Si. ГАДОЛИНИЙ—КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния Gd—Si полностью не построена. Имеются сведения о существовании шести соединений: Gd_5Si_3, Gd_5Si_4, GdSi, Gd_5Si_7, Gd_3Si_5 и $GdSi_2$ [Э, Ш, 1, 2].

В работе [3] определена растворимость Si в жидком Gd. Установлено, что Gd понижает температуру плавления Si. Температура плавления эвтектики со стороны Si составляет 1140 °C [81 % (ат.) Si]. Ранее сообщалось о существовании в системе Gd—Si эвтектики со стороны Gd при температуре 1070 °C [Ш]. Растворимость Si в Gd составляет ~1,1 % (ат.) [Ш]. Предполагается, что соединение Gd_5Si_3 плавится конгруэнтно. Согласно работе [4] соединение $GdSi_2$ плавится конгруэнтно при 1540 °C.

Таблица 315. Кристаллическая структура соединений системы Gd—Si

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Gd_5Si_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8517	—	0,6404	[V C]
Gd_5Si_4	Sm_5Ge_4	*oP*36, *Pnma*	0,74738	1,47240	0,77362	[V C]
GdSi	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,800	0,385	0,573	[III]
Gd_3Si_5	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,3873	—	0,4183	[V C]
Gd_5Si_5	$ThSi_2$	*tI*12, $I4_1/amd$	0,410	—	1,361	[V C]
$GdSi_2$	$GdSi_2$	*oI*12, *Imma*	0,409	0,401	1,344	[V C]

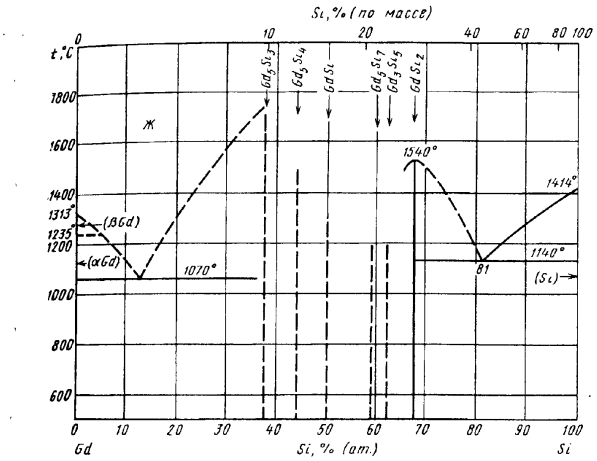


Рис. 387. Gd—Si

На рис. 387 представлена ориентировочная диаграмма состояния Gd—Si, основанная на данных работ [Э, Ш, 1—4].

Данные по кристаллической структуре соединений системы Gd—Si представлены в табл. 315.

Литература

1. Матюшенко Н.Н. Кристаллические структуры двойных соединений М.: Металлургия, 1969. 303 с.
2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 255 с.
3. Лозовский В.М., Колесниченко А.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1981. Т. 17. № 3. С. 554—555.
4. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения: М.: Металлургия, 1976. 558 с.

В.П. Полякова

Gd—Sm. ГАДОЛИНИЙ—САМАРИЙ

На рис. 388 приведена диаграмма состояния Gd—Sm, построенная в работе [1]. Согласно работе [1] в системе существуют непрерывные ряды твердых растворов между высокотемпературными (γSm и βGd) и низкотемпературными (βSm и αGd) модификациями Gd и Sm. На основании близости физико-химических параметров Gd и Sm сделано

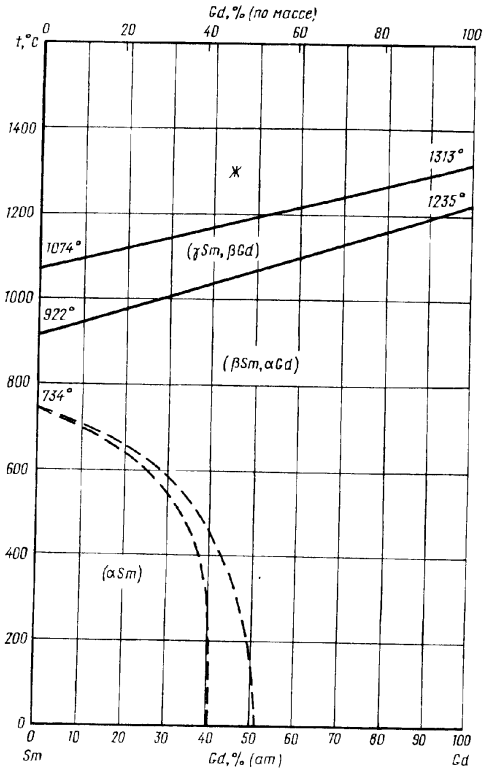


Рис. 388. Gd—Sm

заключение, что образование идеальных твердых растворов приводит к слиянию линий ликвидуса и солидуса и образованию прямолинейного сольвуса. При понижении температуры происходит полиморфное превращение βSm ⇄ αSm и образование твердого раствора на основе Sm со стуктурой типа αSm.

Промежуточные фазы в системе не обнаружены [1, 2].

Параметры решетки твердого раствора со структурой типа Mg (символ Пирсона $hP2$, пр. гр. $P6_3/mmc$) изменяются от a = = 0,36336 нм, c = 0,57810 нм для αGd до a = 0,3638 нм, c = 0,5779 нм для сплава с содержанием 20 % (ат.) Sm. В области твердого раствора со структурой типа αSm (символ Пирсона $hP3$, пр. гр. $R\bar{3}m$) параметры решетки изменяются от a = 0,36290 нм, c = 2,6207 нм для αSm до a = 0,3615 нм, c = 2,610 нм для сплава с содержанием 20 % (ат.) Gd [V-C].

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New York. Oxford. Tokyo: North-Holland Physics Publishing. Co. 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.

2. Терехова В.Ф., Савицкий Е.М., Торчинова Р.С. // Диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 200—206.

В.П. Полякова

Ga—Sn. ГАДОЛИНИЙ—ОЛОВО

Диаграмма состояния Gd—Sn полностью не построена. Диаграмма состояния в области концентраций 0—25 % (ат.) Gd, приведенная на рис. 389, построена в работе [1] по данным термического, микроструктурного анализов, а также измерения микротвердости.

В системе существует вырожденная эвтектика со стороны Sn. Соединение $GdSn_3$ плавится конгруэнтно при 1115±4 °С.

В работах [2—4, V-C] указывается на существование в системе Gd—Sn, кроме соединения $GdSn_3$, промежуточных фаз: Gd_5Sn_3, Gd_5Sn_4, $Gd_{11}Sn_{10}$, $GdSn_2$, Gd_3Sn_7 и $GdSn_{2,75}$. Состав и характер образования этих фаз нуждается в уточнении.

Данные по кристаллической структуре соединений системы Gd—Sn представлены в табл. 316.

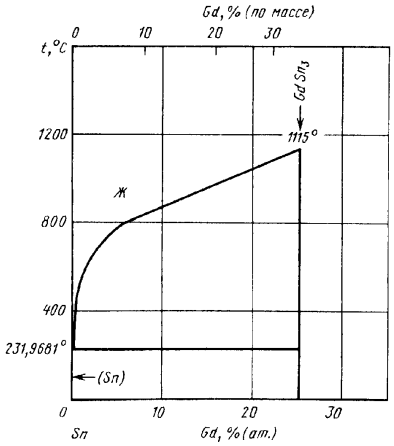


Рис. 389. Gd—Sn

Таблица 316. Кристаллическая структура соединений системы Gd—Sn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Gd_5Sn_3	Mn_5Si_3	hP16, $P6_3/mcm$	0,9032 0,9020	— —	0,6595 0,6568	[2] [4]
Gd_5Sn_4	Sm_5Ge_4	oP36, Pnma	0,8046	1,553	0,8193	[V-C]
$Gd_{11}Sn_{10}$	$Ho_{11}Ge_{10}$	tI84, $I4/mmm$	1,167	—	1,715	[V-C]
$GdSn_2$	$ZrSi_2$	oC12, Cmcm	0,4428	1,6410	0,4322	[4]
Gd_3Sn_7	Gd_3Sn_7	—, Cmmm	0,44597	2,65163	0,43823	[V-C]
$GdSn_{2,75}$	$GdSn_{2,75}$	—, Amm2	0,43552	0,44039	2,2044	[V-C]
$GdSn_3$	AuCu	cP4, $Pm\bar{3}m$	0,4678	—	—	[4]

Литература

1. Кулагина Н.Г., Баянов А.П., Кулагин Н.М. // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 3. С. 211—216.
2. Jeitschko W., Parthe E. // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. N 4. P. 551—555.
3. Сколоздра Р.В., Аксельруд Л.Г., Печарский В.К., Корецкая О.Э. // Доклады АН УССР. Сер. Б. 1986. № 12. С. 51—54.
4. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 253 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—Ta. ГАДОЛИНИЙ—ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Gd—Ta не построена. В работе [1] с помощью ДТА изучена растворимость Ta в жидком Gd в интервале температур 1381—1772 °С. Образцы готовили индукционным нагревом в запаянных танталовых тиглях с использованием Gd, полученного металлотермическим восстановлением, и Ta в прутке чистотой >99,9 % (по массе).

Установлено, что в системе не существует промежуточных фаз. Со стороны Gd имеется эвтектическое равновесие Ж ⇄ (βGd) + (Ta) при температуре 1311±5 °С и содержании 0,06±0,02 % (ат.) Ta. При температуре 1236±5 °С происходит эвтектоидная реакция (βGd) ⇄ ⇄ (αGd) + (Ta). Растворимость Ta в жидком Gd не превышает 0,4 % (ат.) при температуре 1772 °С.

Литература

1. Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner K.A. // J. Less-Common Met. 1965. V. 10. N 2. P. 108—115.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—Tb. ГАДОЛИНИЙ—ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Gd—Tb, представленная на рис. 390, построена в работе [1] по данным дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Сплавы готовили в дуговой печи с нерасходуемым W-электродом на медном поду с использованием Gd и Tb чистотой 98,5 и 99,0 % (по массе) соответственно.

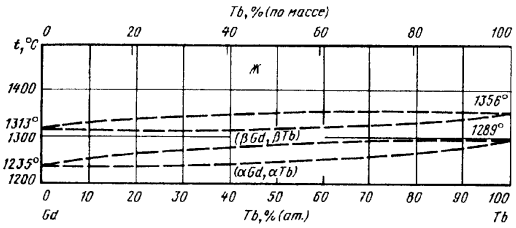


Рис. 390. Gd—Tb

В системе образуются непрерывные ряды твердых растворов между изоморфными модификациями. Не исключается возможность существования минимума или максимума на кривых ликвидуса и солидуса, что характерно для непрерывных рядов твердых растворов между редкоземельными металлами [Ш].

Литература

1. Буров И.В., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. // Журнал неорганической химии. 1964. Т. 9. № 8. С. 2036—2038.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—Tc. ГАДОЛИНИЙ—ТЕХНЕЦИЙ

Диаграмма состояния Gd—Tc не построена. В системе обнаружено одно соединение $GdTc_2$ с гексагональной решеткой типа $MgZn_2$ (символ Пирсона hP12, пр. гр. $P6_3/mmc$) с параметрами a = 0,5397 нм, c = 0,8883 нм [1].

Литература

1. Darby J.B., Norton L.J., Downey J.W. // J. Less-Common Met. 1964. V. 6. N 2. P. 165—167.

Н.И. Никитина

Gd—Te. ГАДОЛИНИЙ—ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Gd — Te (рис. 391) построена в работе [1] по данным термического и микроструктурного анализов, а также измерения электрофизических свойств. Сплавы синтезировали в вакуумированных кварцевых ампулах. Gd и Te содержали соответственно 0,15 и 0,06 % (по массе) примесей.

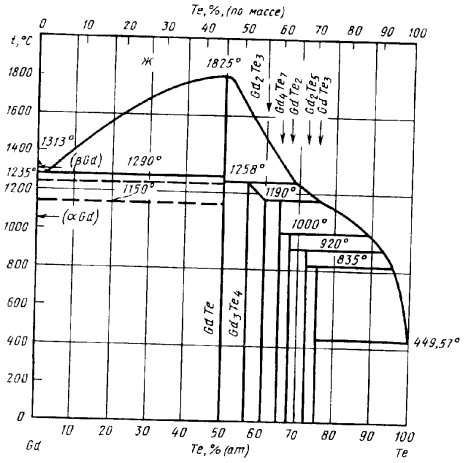


Рис. 391. Gd—Te

В системе найдено семь соединений GdTe, Gd_3Te_4, Gd_2Te_3, Gd_4Te_7, $GdTe_2$, Gd_2Te_5, $GdTe_3$. Соединение GdTe плавится конгруэнтно при 1825 °C. Соединения Gd_3Te_4, Gd_4Te_7, $GdTe_2$, Gd_2Te_5 и $GdTe_3$ образуются по перитектическим реакциям при 1258, 1190, 1000, 920 и 835 °C соответственно. Авторы [1] указывают, что соединение Gd_2Te_3 также образуется по перитектической реакции при ~1215 °C, однако на рис. 391 эта реакция не показана. Обнаружена область твердых растворов между соединениями Gd_3Te_4 и Gd_2Te_3.

Со стороны Gd существует эвтектика (βGd) + GdTe при температуре 1290 °C и содержании ~3 % (ат.) Te. Со стороны Te имеется вырожденная эвтектика (Te) + $GdTe_3$. При температуре 1150 °C по-видимому, протекает эвтектоидная реакция: (βGd) ⇌ (αGd) + GdTe, однако характер взаимодействия Te с αGd и βGd, как и растворимость компонентов друг в друге, нуждаются в уточнении.

Таблица 317. Кристаллическая структура соединений системы Gd—Te

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
GdTe	NaCl	cF8, $Fm\bar{3}m$	0,6139 0,614	— —	— —	[2] [Ш]
Gd_3Te_4	Sb_2S_3	oP20, Pnma	0,428	1,183	1,206	[3]
Gd_2Te_3	Sb_2S_3	oP20, Pnma	0,429	1,175	1,198	[Ш]
$GdTe_2$*	—	—	0,910	—	0,930	[Э]
Gd_2Te_5	Nd_2Te_5	oC28, Cmcm	0,4336	—	4,36	[4]
$GdTe_3$	$NdTe_3$	oC16, Cmcm	0,4326	—	2,558	[5]
$GdTe_4$?**	—	—	1,30	—	—	[Э]

*Тетрагональная сингония.
**Тригональная сингония, α = 25,5°.

Имеются сведения о существовании соединения $GdTe_4$ [Э], которое не было обнаружено в работе [1].

Данные по кристаллической структуре соединений системы Gd — Te представлены в табл. 317. Результаты определения кристаллической структуры GdTe противоречивы; по данным различных исследователей, GdTe имеет либо кубическую структуру типа NaCl, либо моноклинную решетку [Э, Ш]. Данные о кубической структуре GdTe являются более надежными.

Литература

1. Заргарян В.Ш., Абрикосов Н.Х. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. № 5. С. 769—776.
2. Iandelli A. // Atti Accad. Naz. Linc. Rend. Sci. Fiz. Mat. Nat. 1960. V. 29. N 1. P. 62—69.
3. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука. 1975. 258 с.
4. Pardo M.R., Flahaut J. // Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris). 1966. V. 263 C. N 18. P. 1058—1060.
5. Pardo M.R., Gorochov O., Flahaut J., Domange L. // Compt. Rend. Acad. Sci (Paris) 1965. V. 260. N 6. P. 1666—1669.

Н.И. Никитина

Gd—Th. ГАДОЛИНИЙ—ТОРИЙ

Диаграмма состояния Gd—Th (рис. 392) построена в работе [1] по данным дифференциального термического и микроструктурного анализов. В качестве исходных компонентов использовали Th чистотой 99,5 % (по массе) и Gd с содержанием примесей Cu, Ca, Fe — 0,16 % (по массе) [2].

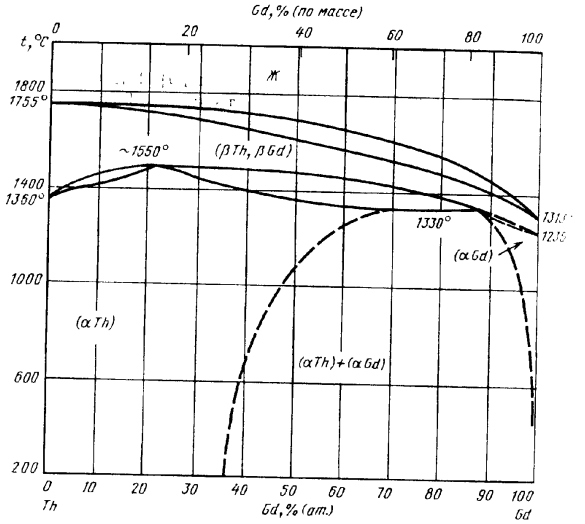


Рис. 392. Gd—Th

В системе образуются непрерывные ряды твердых растворов между изоморфными высокотемпературными модификациями Th и Gd. При 1330 °C наблюдается перитектоидная реакция (βTh, βGd) + (αTh) ⇄ ⇄ (αGd). При содержании ~20 % (ат.) Gd наблюдается максимум кривой превращения αTh ⇄ (βTh, βGd) [1, 3].

В работе [4] на основании изменения параметров решетки установлена растворимость Gd в Th, составляющая ~60 % (ат.) при 900 °C. Параметр решетки изменяется от a = 0,50749 нм для Th до a = 0,50693 нм в сплавах, содержащих 59,97 и 65,02 % (ат.) Gd.

Литература

1. Бадаева Т.А., Кузнецова Р.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 5. С. 156—163.
2. Бадаева Т.А. Строение сплавов тория. М.: Наука, 1968. 178 с.
3. Бадаева Т.А., Кузнецова Р.И. // Физико-химия сплавов и тугоплавких соединений с торием и ураном: Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 5—10.
4. Norman M., Harris J.R., Raynor G.V. // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. P. 395—399.

В.П. Полянова

Gd—Ti. ГАДОЛИНИЙ—ТИТАН

Диаграмма состояния Gd—Ti является диаграммой эвтектического типа с температурой плавления эвтектики 1120±5 °C по данным работы [1] и 1240±10 °C по данным работы [Э]. Растворимость Ti в αGd составляет ~1 % (ат.) и требует уточнения. Растворимость Gd в αTi также равна ~1 % (ат.) при температуре 600 °C [1].

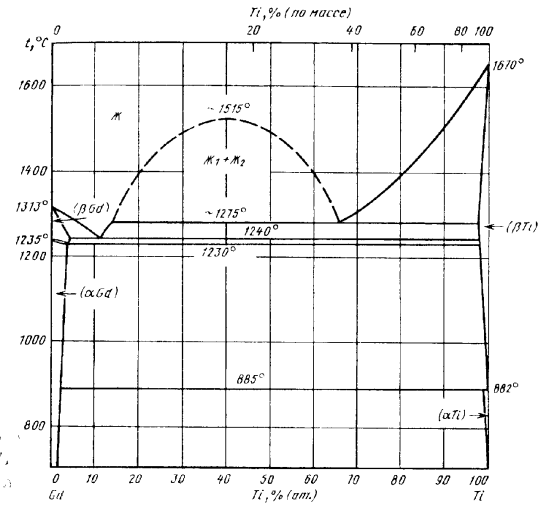


Рис. 393. Gd—Ti

Диаграмма состояния Gd—Ti (рис. 393) представлена по данным работы [M] и построена на основании критического анализа работ по фазовым равновесиям в системе Gd—Ti. Представленная диаграмма состояния существенно отличается от приведенной в работе [1].

Согласно работе [M] в системе существует область расслаивания в жидком состоянии в интервале концентраций 13—65 % (ат.) Ti. Температура монотектической реакции соответствует ~1275 °C. Эвтектическое равновесие со стороны Gd имеет место при температуре 1240 °C и содержит 11 % (ат.) Ti. При температуре 1230 °C происходит эвтектоидная реакция (βGd) ⇄ (αGd) + (βTi). Со стороны Ti протекает перитектоидная реакция (βTi) + (αGd) ⇄ (αTi) при температуре 885 °C.

Литература

1. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. // Журнал неорганической химии. 1962. Т. 7. № 3. С. 699—701.

В.П. Полякова

Gd—Tl. ГАДОЛИНИЙ—ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Gd—Tl (рис. 394) построена в работе [1] по данным дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Сплавы получены плавкой в индукционной печи в герметичных танталовых тиглях. В качестве исходных компонентов использовали Gd и Tl чистотой 99,9 и 99,99 % (ат.) соответственно.

В системе обнаружено пять соединений, из которых GdTl и $GdTl_3$ плавятся конгруэнтно при 1270 и 990 °С соответственно. Остальные соединения образуются по перитектическим реакциям.

Нонвариантные реакции в системе Gd—Tl приведены в табл. 318.

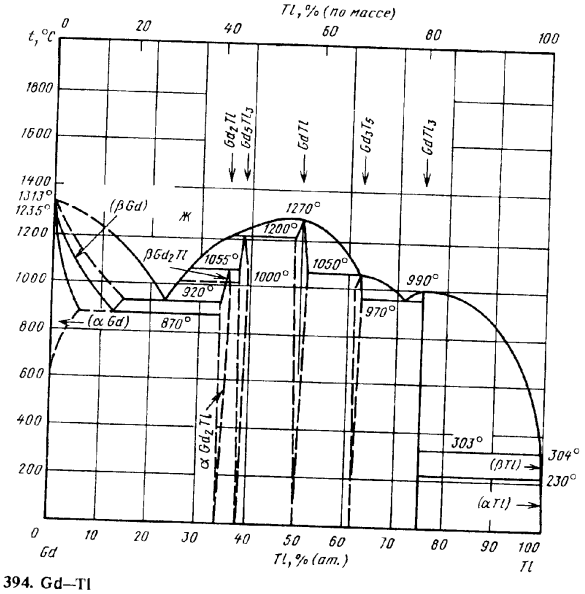


Рис. 394. Gd—Tl

Таблица 318. Нонвариантные реакции в системе Gd—Tl [1]

Реакция	Содержание Tl в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж ⇌ (βGd) + αGd_2Tl	23;	~13;	~33,3	920
(βGd) ⇌ (αGd) + αGd_2Tl	~12;	~5;	~33,3	870
Ж + Gd_5Tl_3 ⇌ βGd_2Tl	~28;	37,5;	~33,3	1055
Ж + GdTl ⇌ Gd_5Tl_3	~36,5;	~50;	37,5	1200
Ж + GdTl ⇌ Gd_3Tl_5	~63;	~50;	62,5	1050
Ж ⇌ Gd_3Tl_5 + $GdTl_3$	71,5;	62,5;	75	970
Ж ⇌ (βTl) + $GdTl_3$	~100;	~100;	75	303

Таблица 319. Кристаллическая структура соединений системы Gd—Tl

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Gd_2Tl	Ni_2In	*hP*6, $P6_3/mmc$	0,536—0,542	—	0,670—0,680	[1]
			0,5399	—	0,6735	[V-C]
Gd_5Tl_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,9042	—	0,6664	[2]
GdTl	AuCuI	*tP*4, *P*4/*mmm*	—	—	—	[1]
GdTl	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,37797	—	—	[3]
Gd_3Tl_5	Pu_3Pd_5	*oC*32, *Cmcm*	1,0035	0,8105	1,039	[V-C]
$GdTl_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4696	—	—	[3]
			0,4694	—	—	[1]

Растворимость Tl в αGd и βGd и области гомогенности промежуточных фаз требуют уточнения.

Данные по кристаллической структуре соединений системы Gd—Tl приведены в табл. 319.

Литература

1. Delfino S., Saccone A., Ferro R. // Z. Metallkunde. 1983. Bd. 74. N 10. S. 674—679.
2. Franceschi E., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1969. V. 18. N 2. P. 93—98.
3. Baenziger N.C., Moriarty J.L. // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. N 9. P. 948—950.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—Tm. ГАДОЛИНИЙ—ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Gd—Tm экспериментально не построена. Однако Gd и Tm имеют идентичное электронное строение с тремя коллективизированными электронами $5d^1 6s^2$ и одинаковую кристаллическую структуру с близкими параметрами решетки и атомными радиусами [1]. Данные по кристаллической структуре Gd и Tm приведены в табл. 320.

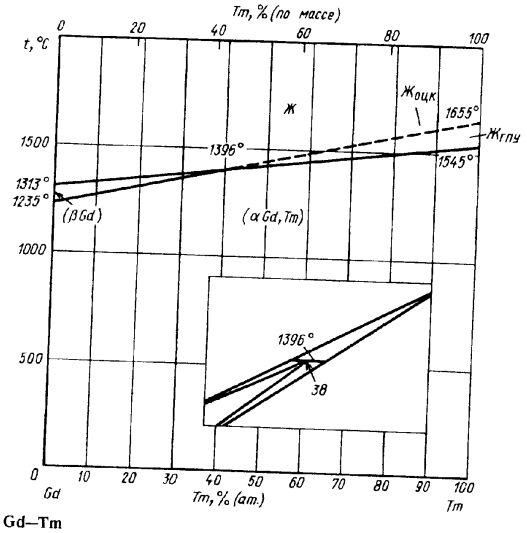


Рис. 395. Gd—Tm

На основании изоэлектронности, изоструктурности, близости атомных радиусов, отличающихся на 3,1 %, и близкого расположения в Периодической системе можно предположить, что Gd и Tm образуют непрерывные ряды идеальных растворов. Вследствие идеальности, как и в системе Gd—Er, наблюдается слияние ликвидуса—солидуса в прямую линию и образование прямолинейного сольвуса. Наклон прямой сольвуса определяется превращением ближнего порядка в расплаве Tm при 1655 °C [2]. В системе Gd—Tm существует перитектика при температуре 1396 °C и содержании 38 % (ат.) Tm (рис. 395).

Таблица 320. Кристаллическая структура и полиморфные превращения элементов системы Gd—Tm

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура превращения, °C	Реакция	Источник
			a	c			
64Gd	αGd	Mg, ГПУ	0,36336	0,57810	1235	αGd ⇌ βGd	[1]
	βGd	W, ОЦК			1313	Ж ⇌ βGd	[1]
69Tm	—	Mg, ГПУ	0,35375	0,55040	1545	Ж ⇌ Tm	[1]
					1655	$Ж_{ГПУ} = Ж_{ОЦК}$	[2]

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Eyring L.R. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New York. Oxford. Tokyo: North-Holland Physics Publishing. Co., 1986. V. 8. P. 409—484.

2. Григорович В.К., Григорович К.В. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докладов на VII Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250—252.

В.К. Григорович

Gd—U. ГАДОЛИНИЙ—УРАН

Диаграмма состояния Gd—U не построена. Gd и U не смешиваются в жидком состоянии. Растворимость Gd в жидком U при температурах 1250, 1200 и 1150 °C составляет 0,23; 0,15 и 0,11 % (ат.) соответственно; растворимость Gd в αU — менее 0,08 % (ат.) [Э].

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—V. ГАДОЛИНИЙ—ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Gd—V экспериментально не построена. Согласно работе [Э] для системы характерна крайне ограниченная растворимость компонентов друг в друге в жидком и твердом состоянии.

В работе [1] рассчитаны температуры трех нонвариантных равновесий и составы участвующих в этих равновесиях фаз. Нонвариантные равновесия в системе Gd—V представлены в табл. 321.

Таблица 321. **Нонвариантные реакции в системе Gd—V [1]**

Реакция	Содержание V в фазах, % (ат.)			Температура, °C
$Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 + (V)$	98,8;	8,7;	99,9	1890
$Ж \rightleftharpoons (\beta Gd) + (V)$	1,8;	0,9;	~100	1289
$(\beta Gd) \rightleftharpoons (\alpha Gd) + (V)$	0,5;	0,2;	~100	1223

Литература

1. Smith J.F., Lee K.J., Martin D.M. // Calphad. 1988. V. 12. N 1. P. 89—96

В.П. Полякова

Gd—W. ГАДОЛИНИЙ—ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния системы Gd—W не построена. Соединения в системе не обнаружены [1].

В работе [2] исследована растворимость W в жидком Gd. При синтезе сплавов использованы W чистотой 99,9 % (по массе) и Gd металлотермический.

Растворимость W в жидком Gd приведена ниже:

Температура, °C	1662	1708	1868	1935	2022
Растворимость W					
% (ат.)	0,067	0,105	0,137	0,172	0,225
% (по массе)	0,078	0,123	0,160	0,202	0,264

Эта растворимость описывается уравнением

$$\lg x = -6{,}345 \cdot 10^3\, T^{-1} + 0{,}127,$$

где x — атомная доля W в жидком Gd; T — температура, K. Рассчитанная по этому уравнению растворимость W в жидком Gd при температуре его плавления составляет 0,0133 % (ат.) [2].

Литература

1. Baenziger N.C., Moriarty J.L. // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. N 9. P. 948—950.
2. Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner, Jr., K.A. // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 6. P. 423—435.

К.Б. Поварова

Gd—Y. ГАДОЛИНИЙ—ИТТРИЙ

Диаграмма состояния системы Gd—Y приведена на рис. 396 по данным работы [1]. Исследование выполнено методами термического, рентгеновского и микроструктурного анализов.

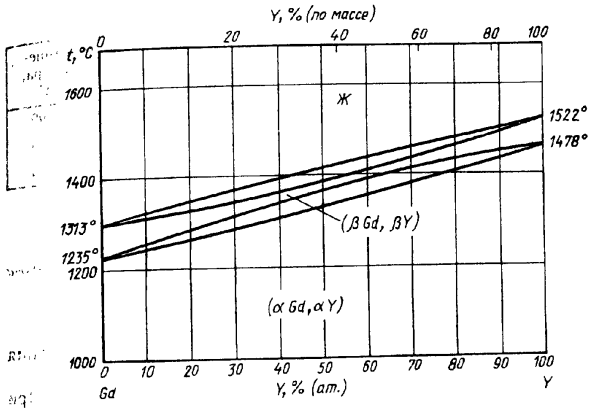


Рис. 396. Gd—Y

В системе образуются непрерывные ряды твердых растворов между высокотемпературными и низкотемпературными модификациями Gd и Y.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New-York. Oxford. Tokyo: North-Holland Physics. Publishing. Co., 1986. V. 8. P. 1—161.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—Yb. ГАДОЛИНИЙ—ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Gd—Yb, приведенная на рис. 397, построена в работе [1] по данным дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, а также на основе электронографического и микрорентгеноспектрального исследования.

Сплавы выплавляли в индукционной печи в атмосфере He в танталовых тиглях. В качестве исходных материалов использовали дистиллированные Gd и Yb.

Система Gd—Yb характеризуется расслаиванием в жидком состоянии в интервале концентраций 49—71 % (ат.) Yb, температура монотектической реакции 1183 °C. Промежуточные фазы в системе не обнаружены. Твердый раствор на основе αGd образуется по реакции $(\beta Gd) \rightleftharpoons (\alpha Gd) + Ж$ при температуре 1161 °C. Согласно работе [1] (βYb) образуется по перитектической реакции при 819 °C Ж +

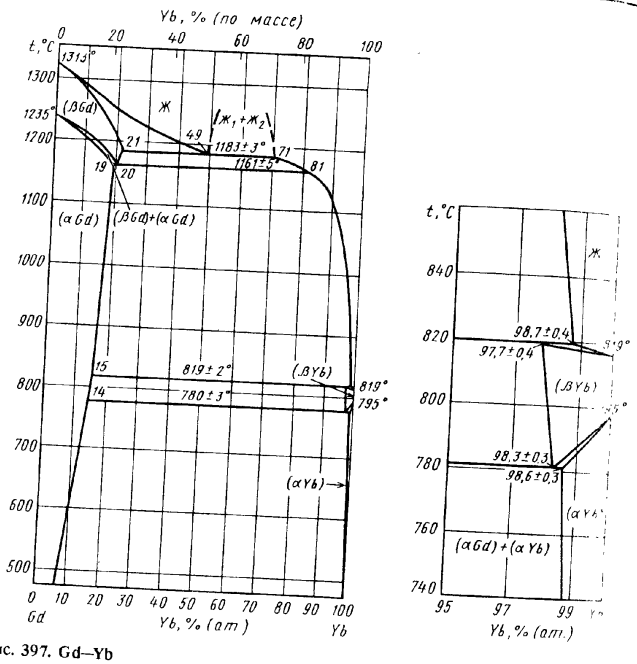


Рис. 397. Gd—Yb

+ (αGd) ⇄ (βYb). При 780 °C происходит эвтектоидная реакция (γYb) ⇄ (αGd) + (αYb).

Максимальная растворимость Yb в βGd составляет 21 % (ат.). Растворимость Yb в αGd приведена ниже:

Температура, °C	500	650	700	780	820	850	1000	1161
Растворимость Yb, % (ат.)	6,5	10,4	11,8	14,0	14,6	15,8	17,0	19,0±0,5

Максимальная растворимость Gd в βYb и αYb составляет 2,3 и 1,4 % (ат.) соответственно.

Растворимость Gd в жидком Yb указана ниже:

Температура, °C	850	900	950	1000	1050	1100	1150
Растворимость Gd, % (ат.)	1,6	2,2	3,0	5,1	5,8	8,1	12,3

Литература

1. Beaundry B.J., Spedding F.H. // Metal. Trans. 1974. V. 5. N 7. P. 1631—1636.

В.П. Полякова

Gd—Zn. ГАДОЛИНИЙ—ЦИНК

Диаграмма состояния Gd—Zn не построена. В работах [Э, Ш] сообщено, что GdZn имеет кубическую структуру типа CsCl. Кристаллическая структура остальных соединений системы Gd—Zn (табл. 322) приведена по данным работ [V-C]

Таблица 322. Кристаллическая структура соединений системы Gd—Zn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
GdZn	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3602	—	—
$GdZn_2$	$CeCu_2$	*cI*12, *Imma*	0,4513	0,7214	0,7606
$GdZn_3$	YZn_3	*cP*16, *Pnma*	0,6718	0,4439	1,0158
Gd_3Zn_{11}	La_3Zn_{11}	—, *Immm*	0,4423	1,3063	0,8842
Gd_6Zn_{23}	Th_6Mn_{23}	*cF*116, $Fm\bar{3}m$	1,275	—	—
$Gd_{13}Zn_{55}$	$Gd_{13}Zn_{55}$	—, $P6_3mc$	1,4352	—	1,4218
$GdZn_5$	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5383	—	0,4215
Gd_3Zn_{22}	Pu_3Zn_{22}	*tI*100, $I4_1/amd$	0,8831	—	2,1118
Gd_2Zn_{17}	Th_2Ni_{17} или	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8987	—	0,8828
	Nb_2Be_{17}	*hR*19, $R\bar{3}m$	0,8994	—	1,3169
$GdZn_{12}$	$ThMn_{12}$	*tI*26, *I*4/*mmm*	0,8898	—	0,5210

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Gd—Zr. ГАДОЛИНИЙ—ЦИРКОНИЙ

Диаграмму состояния Gd—Zr исследовали в работе [1], богатую Gd часть исследовали дополнительно [2] (рис. 398). Сплавы готовили из йодистого Zr и Gd чистотой более 99 % (по массе) плавлением в вакуумной дуговой печи. Исследование проводили методами микроскопического, термического и рентгеновского анализов.

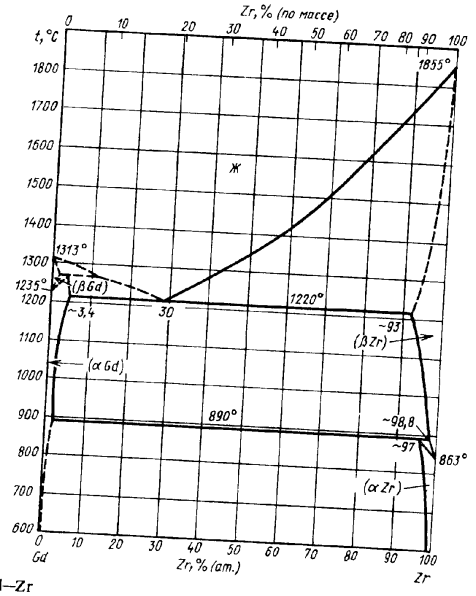


Рис. 398. Gd—Zr

В системе Gd—Zr существует эвтектика Ж ⇄ (αGd) + (βZr) при температуре 1220 °C и содержании 30 % (ат.) Zr. Растворимость Zr в αGd при эвтектической температуре составляет около 3,4 % (ат.) [2], в βZr при той же температуре растворяется до 7 % (ат.) Gd [1]. Добавки Gd повышают температуру превращения αZr ⇄ βZr, в результате чего перитектоидная реакция (βZr) + (αGd) ⇄ (αZr) происходит при температуре 890 °C. Растворимость Gd в Zr уменьшается от 5 % (по массе) при 890 °C до 2—3 % (по массе) при 600 °C [2].

При закалке сплавов Gd—Zr из жидкого состояния (скорость охлаждения 10^7 °C/c) наблюдается образование метастабильных твердых растворов на основе αZr при содержании Gd до 12 % (ат.), и на основе αGd — при содержании Zr до 19 % (ат.) [4, 5].

Литература

1. Copeland M.I., Armantrout C.E., Kato H. U.S. Bur. Mines. Rept. Invest. N 5850. 1961. 13 p.
2. Copeland M.I., Kato H. // Physics and Material Problems of Reactor Control Rods. Vienna: IAEA, 1964. P. 295—317.
3. Chase M.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. N 1. P. 124—125.
4. Wang R. // Metall. Trans. 1972. V. 3. N 5. P. 1213—1221.
5. Wang R., Kim J.B. // Metall. Trans. 1974. V. 5. N 9. P. 1973—1977.

Л.А. Третьяченко

Ge—H. ГЕРМАНИЙ—ВОДОРОД

Известные литературные данные по взаимодействию этих элементов связаны в основном с технологическими особенностями получения чистого (полупроводникового) Ge. Однако имеющаяся информация довольно противоречива. Так, в работе [1] сообщается о возможности поглощения Ge значительных количеств H. В то же время в работе [2] приводятся данные о крайне малой растворимости H в Ge.

Химическое взаимодействие Ge с H приводит к образованию соединений GeH_4, Ge_5H_{12}, Ge_4H_{10}, Ge_3H_8, Ge_2H_6, а также $(GeH)_x$ и $(GeH)_{2-x}$ [Э].

Растворимость H в жидком Ge в интервале температур 1500—1700 °C описывается выражением [3]

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 2{,}97 - 750/T,$$

где x — концентрация H, % (ат.), p — давление, Па; T — температура, K.

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия: 1980. 712 с.
3. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 323—325.

В.И. Шаповалов

Ge—Hf. ГЕРМАНИЙ—ГАФНИЙ

Диаграмма состояния Ge—Hf исследована в работах [1, 2] рентгеновским методом. Обнаружено шесть соединений. Соединения $GeHf_3$, $GeHf_2$, Ge_2Hf_3, Ge_4Hf_5, GeHf и Ge_2Hf образуются по перитектическим реакциям. При этом температура образования установлена только для Ge_2Hf и $GeHf_2$, соответственно равная 1744 и 2026 °C. Соединение Ge_3Hf_5 плавится конгруэнтно при ~ 2220 °C. В системе кристаллизуются две эвтектики и имеет место одна перитектоидная реакция. Диаграмма состояния Ge—Hf приведена на рис. 399 по данным работы [M]. Эвтектические реакции приведены ниже:

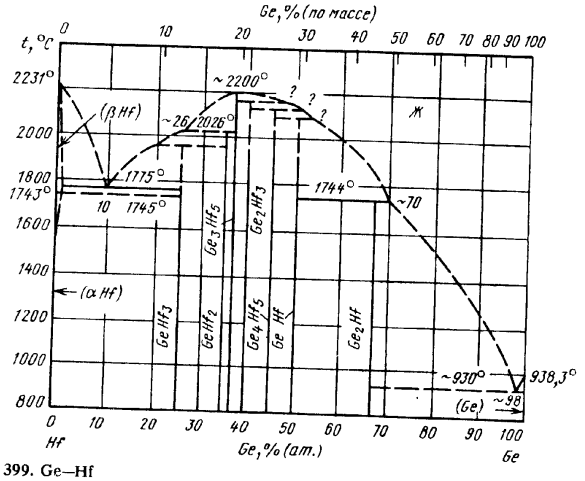


Рис. 399. Ge—Hf

Ж ⇄ Ge_2Hf + (Ge) при ~ 930 °C и 98 % (ат.) Ge;

Ж ⇄ (βHf) + $GeHf_3$ при 1775 °C и 10 % (ат.) Ge.

При температуре 1745 °C протекает превращение, связанное с полиморфизмом Hf : (βHf) + $GeHf_3$ ⇄ (αHf). В табл. 323 дана информация о кристаллической структуре двойных соединений системы Ge—Hf [2, 3].

Таблица 323. Кристаллическая структура соединений системы Ge—Hf

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
$GeHf_3$	Ti_3P	*tP*32, $P4_2/n$	0,656	0,525
$GeHf_2$	Al_2Cu	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,6587	0,537
Ge_3Hf_5	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,787	0,555
Ge_2Hf_3	U_3Si_2	*tP*10, *P*4/*mbm*	0,708	0,359
GeHf	FeB	*oP*8, *Pnma*	—	—
Ge_2Hf	Si_2Zr	*oC*12, *Cmcm*	—	—
Ge_4Hf_5	Si_4Zr_5	—, $P4_12_12$	—	—

Литература

1. Nowotny H., Braun H., Benesovsky F. // Radex Rundsch. 1960. Bd. 16. S. 367—372.
2. Nowotny H., Benesovsky F., Schob O. // Monatsh. Chem. 1960. Bd. 91. S. 270—275.
3. Schubert K., Meissner H.G., Rossteutscher W. // Naturwissenschaften. 1964. Bd. 51. S. 506—507.

С.П. Алисова

Ge—Hg. ГЕРМАНИЙ—РТУТЬ

Диаграмма состояния Ge—Hg не построена. В работе [X] сообщено о растворимости Ge в жидкой Hg, которая становится заметной лишь при температуре выше 250 °C и при температуре 300 °C достигает не менее 0,027 % (по массе).

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—Ho. ГЕРМАНИЙ—ГОЛЬМИЙ

Диаграмма состояния Ge—Ho (рис. 400) построена в работе [1]. Сплавы для исследования готовили в дуговой печи в инертной атмосфере из Ge чистоты 99,99 % (по массе) и Ho чистоты 99,8 % (по массе). Исследование сплавов осуществляли методами дифференциального термического, микроскопического, рентгеноструктурного анализов и измерения плотности.

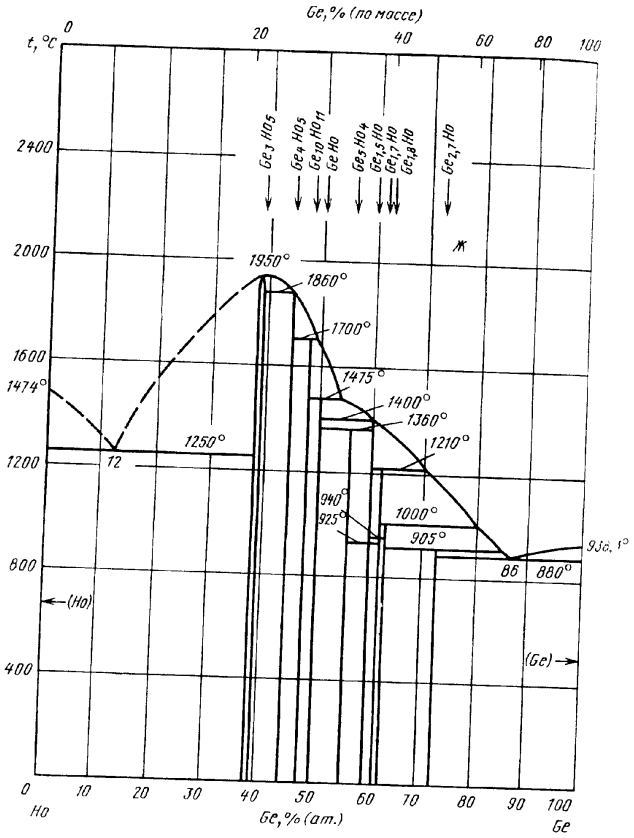


Рис. 400. Ge—Ho

В системе обнаружено девять соединений, из которых только Ge_3Ho_5 плавится конгруэнтно при 1950 °C; реакции образования остальных соединений приведены в табл. 324.

Таблица 324. Нонвариантные реакции в системе Ge—Ho

Реакция	Содержание Ge в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж + Ge_3Ho_5 ⇌ Ge_4Ho_5	—;	37,5	43,8;	1860
Ж + Ge_4Ho_5 ⇌ $Ge_{10}Ho_{11}$	—;	43,8;	47,9	1700
Ж + $Ge_{10}Ho_{11}$ ⇌ GeHo	—;	47,9;	50	1475
Ж + GeHo ⇌ $Ge_{1,5}Ho$	53;	50;	60	1400
Ж + $Ge_{1,5}Ho$ ⇌ $Ge_{1,7}Ho$	70;	60;	62,5	1210
Ж + $Ge_{1,7}Ho$ ⇌ $Ge_{1,8}Ho$	77;	62,5;	63,5	1000
Ж + $Ge_{1,8}Ho$ ⇌ $Ge_{2,7}Ho$	82;	63,5;	72,5	905
GeHo + $Ge_{1,5}Ho$ ⇌ Ge_5Ho_4	50;	60;	54,9	1360
Ж ⇌ Ge_3Ho_5 + (Ho)	12;	36,7;	~99,5	1250
Ж ⇌ $Ge_{2,7}Ho$ + (Ge)	86;	72,5;	~99	880

Таблица 325. Кристаллическая структура соединений системы Ge—Ho

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ge_3Ho_5	Si_3Mn_5	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8391	—	0,6295
Ge_4Ho_5	Ge_4Sm_5	*oP*36, *Pnma*	0,7568	1,4569	0,7648
$Ge_{10}Ho_{11}$	$Ge_{10}Ho_{11}$	*tI*84, $I4/mmm$	1,0818	—	1,6247
GeHo	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,4242	1,0612	0,3916
Ge_5Ho_4	—	—	—	—	—
α$Ge_{1,5}Ho$	$Ge_{1,5}Ho$	—	0,6783	0,8234	0,7864
β$Ge_{1,5}Ho$	B_2Al	*hP*3, $P6/mmm$	0,3926	—	0,4113
α$Ge_{1,7}Ho$	—	—	—	—	—
β$Ge_{1,7}Ho$	αSi_2Th	*tI*12, $I4_1/amd$	0,4044	—	1,478
$Ge_{1,8}Ho$	Ge_2Dy	—	0,7810	0,798	1,478
$Ge_{2,7}Ho$	$Ge_{3,5}Y$	—	2,0722	0,3972	0,3898

Соединение Ge_3Ho_5 имеет небольшую область гомогенности. Соединения $Ge_{1,5}Ho$ и $Ge_{1,7}Ho$ претерпевают полиморфные превращения соответственно при температурах 940 и 925 °С.

Растворимость Ho в (Ge) при эвтектической температуре 880 °С составляет менее 1 % (ат.); растворимость Ge в (Ho) при 1250 °С — 0,5 % (ат.).

Сведения о кристаллической структуре двойных соединений системы Ge—Ho [2] даны в табл. 325.

Литература

1. Еременко В.Н., Обушенко И.М., Буянов Ю.И. // Доклады АН УССР. Сер. А. 1980. № 7. С. 91—95.

2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—In. ГЕРМАНИЙ—ИНДИЙ

Сплавы системы Ge—In исследовались многократно [X, Э, Ш]. По расчету [Э] вырожденная эвтектика имеет место при температуре 156,29 °С и содержании 0,05 % (ат.) Ge. Диаграмма состояния Ge—In представлена на рис. 401 [X].

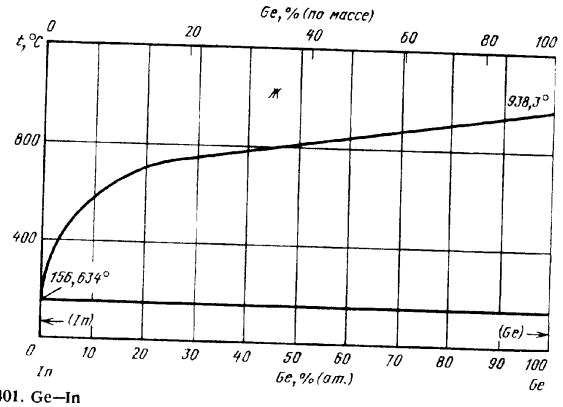


Рис. 401. Ge—In

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—Ir. ГЕРМАНИЙ—ИРИДИЙ

Диаграмма состояния Ge—Ir не построена. Однако в работах [X, Э] имеются сведения о взаимодействии этих элементов. В работе [1] сообщено, что сплав Ir с 40 % (ат.) Ge имеет эвтектическую или эвтектоидную структуру. В структуре сплавов Ir с 80 и 56 % (ат.) Ge наблюдаются две фазы. Соединение Ge_7Ir_3 находится в равновесии с Ge_4Ir в сплаве с 80 % (ат.) Ge, а Ge_7Ir_3 — в равновесии с GeIr в сплаве с 56 % (ат.) Ge.

Сведения о кристаллической структуре известных двойных фаз системы Ge—Ir, по данным работы [V-C], приведены в табл. 326.

Таблица 326. Кристаллическая структура соединений системы Ge—Ir

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
GeIr	MnP	*oP*8, *Pnma*	0,6281	0,5611	0,3490
Ge_4Ir_3	—	—	—	—	—
Ge_5Ir_4	Ge_5Ir_4	*tP*36, $P\bar{4}c2$	0,56123	—	1,8361
Ge_7Ir_3	Ge_7Ir_3	*cI*40, *Pm*3*m*	0,8735	—	—
Ge_4Ir	Ge_4Ir	*hP*15, $P3_1$	0,6215	—	—

Литература

1. Bhan S., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1960. Bd. 51. S. 327—339.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—K. ГЕРМАНИЙ—КАЛИЙ

Диаграмма состояния Ge—K (рис. 402) построена в работе [1] с помощью дифференциального термического анализа. Сплавы получены сплавлением Ge полупроводниковой чистоты и K чистотой 98,5 % (по массе) в герметичных тиглях из Nb с внутренними вставками из Al_2O_3 или полукристаллического фианита (ZrO_2:Y_2O_3 = 3:1).

В системе обнаружено три соединения: Ge_4K, GeK и GeK_3, плавящиеся конгруэнтно соответственно при 1130, 1090 и 890 °С. Эвтектические равновесия приведены в табл. 327.

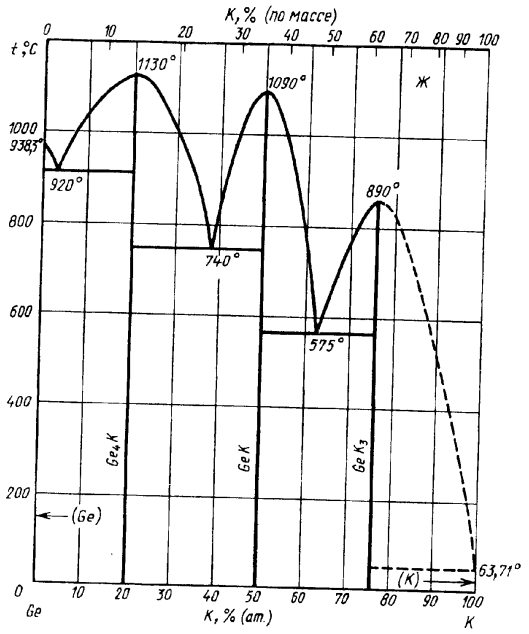


Рис. 402. Ge—K

Таблица 327. Нонвариантные реакции в системе Ge—K

Реакции	Содержание K в жидкой фазе, % (ат.)	Температура, °C
Ж ⇌ (Ge) + Ge_4K	5	920
Ж ⇌ Ge_4K + GeK	35	740
Ж ⇌ GeK + GeK_3	62	575
Ж ⇌ GeK_3 + K	100	-64

Соединение GeK имеет кубическую структуру (пр. гр. $P\bar{4}3m$, параметр решетки a = 1,28 нм [2]; соединение KGe_4 также относится к кубической сингонии (пр. гр. $Pm\bar{3}n$, параметр решетки a = = 0,644 нм) [3].

Литература

1. Дриц М.Е., Потемкин В.Ф., Зусман Л.Л. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 7. С. 367—372.
2. Donald E. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. N 7. P. 1513—1515.
3. Потемкин В.Ф., Сизов Р.А., Зусман Л.Л., Дриц М.Е. // Изв. АН СССР. Металлы. 1989. № 3. С. 197—199.

Л.Л. Зусман

Ge—La. ГЕРМАНИЙ—ЛАНТАН

Диаграмма состояния системы Ge—La (рис. 403) построена в работе [1]. Сплавы готовили дуговой плавкой в среде чистого Ar, используя Ge чистотой 99,99 % (по массе) и La чистотой 99,79 % (по массе). Гомогенизирующий отжиг проводили в запаянных кварцевых ампулах, наполненных He, или в печи ТГВ в среде Ar. Иссле-

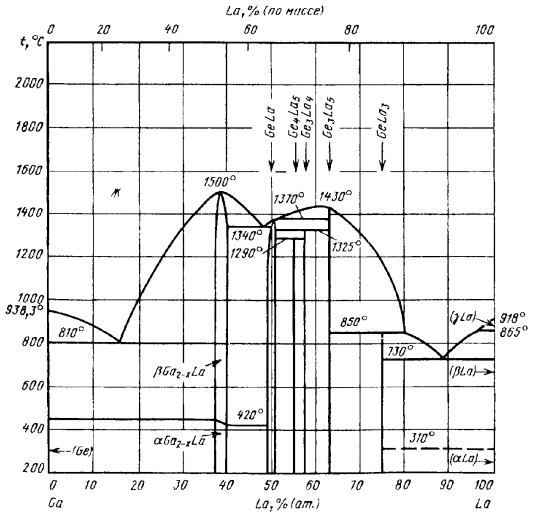


Рис. 403. Ge—La

дование выполняли методами микроструктурного, дифференциального термического, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов.

В системе обнаружено шесть соединений, два из которых Ge_3La_5 и $Ge_{2-x}La$ ($x = 0,4$) плавятся конгруэнтно соответственно при 1430 и 1500 °С. Соединения GeLa и $Ge_{2-x}La$ имеют небольшие области гомогенности, причем последнее соединение имеет две полиморфные модификации. Нонвариантные реакции в системе Ge—La приведены ниже:

Ж + Ge_3La_5 ⇄ GeLa	при 1370 °С;
Ж + Ge_3La_5 ⇄ $GeLa_3$	при 850 °С;
Ge_3La_5 + GeLa ⇄ Ge_3La_4	при 1325 °С;
Ge_3La_4 + GeLa ⇄ Ge_4La_5	при 1290 °С;
Ж ⇄ $GeLa_3$ + (βLa)	при 730 °С;
Ж ⇄ $\beta Ge_{2-x}La$ + (Ge)	при 810 °С;
Ж ⇄ GeLa + $\beta Ge_{2-x}La$	при 1340 °С;.
$\beta Ge_{2-x}La$ + (Ge) ⇄ $\alpha Ge_{2-x}La$	при 445 °С;
$\beta Ge_{2-x}La$ ⇄ $\alpha Ge_{2-x}La$ + GeLa	при 420 °С.

Взаимная растворимость компонентов при эвтектической температуре составляет менее 2 % (ат.).

Сведения о кристаллической структуре двойных соединений системы Ge—La [1, 2] даны в табл. 328.

Таблица 328. Кристаллическая структура двойных соединений системы Ge—La

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$\alpha Ge_{2-x}La$	αSi_2Cd	*oI*12, *Imma*	0,4408	0,4299	1,4095	[1]
$\beta Ge_{2-x}La$	αSi_2Th	*tI*12, $I4_2/amd$	0,4382	—	1,4396	[1]
GeLa	BFe	*oP*8, *Pnma*	0,848	0,413	0,613	[1]
Ge_4La_5	Ge_4Sm_5	*oP*36, *Pnma*	0,803	1,550	0,813	[1]
Ge_3La_4	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,9349	—	—	[1]
Ge_3La_5	Si_4Mn_5	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,896	—	0,676	[2]
$GeLa_3$	PTi_3	*tP*32, $P4_2/n$	1,2739	—	0,6294	[1]

Литература

1. Еременко В.Н., Зионг Куок Ши, Буянов Ю.И. // Доповіді АН УРСР. Сер. Б. 1972. № 9. С. 819—823.
2. Грынив И.А., Печарский В.К., Ярмолюк Я.П. и др. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 3. С. 781—782.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—Li. ГЕРМАНИЙ—ЛИТИЙ

Экспериментальная диаграмма состояния Ge—Li построена в интервале концентраций 0—4,5 % (ат.) Ge и 42—100 % (ат.) Ge в работе [1]. В качестве исходных материалов были использованы Li чистотой 99,8 % (по массе) и Ge чистотой 99,99 % (по массе). Сплавы готовили в тиглях из Fe в атмосфере Ar и исследовали методами дифференциального термического анализа, металлографии и рентгеновской дифракции. В работе [2] синтезировано два соединения $Li_{4n}Ge_n$ и $Li_{3n}Ge_n$ с температурами плавления 750 ± 10 и 800 ± ± 10 °С соответственно и рассчитана линия ликвидуса. В работе [3] предполагается существование соединений $Li_{22}Ge_5$ (18,5 % (ат.) Ge), $Li_{16}Ge_4$ (21 % (ат.) Ge), Li_2Ge и неизвестного соединения в концентрационном интервале 21—25 % (ат.) Ge.

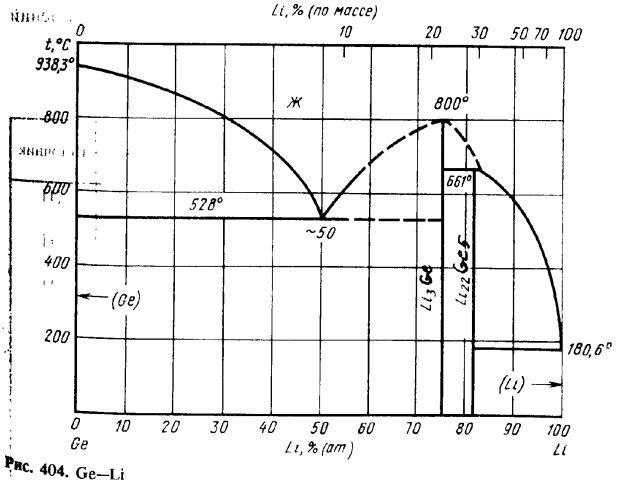


Рис. 404. Ge—Li

Диаграмма состояния Ge—Li (рис. 404) построена по данным работы [1] с учетом сведений из работ [2, 3]. Соединение Li_3Ge плавится конгруэнтно [2], характер плавления другого соединения не установлен. В системе установлено две эвтектики: при содержании 50 % (ат.) Ge и температуре 528 ± 10 °C [1] и на стороне Li с температурой, близкой к точке плавления Li. В работе [5] сообщено о двух новых соединениях Li_7Ge_2 [4] и $Li_{11}Ge_6$ [5]. Растворимость Li в (Ge) при температуре 800 °C составляет $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ % (ат.) [2]. Соединение $Li_{22}Ge_5$ имеет кубическую структуру типа $Li_{22}Pb_5$ с параметром решетки a = 1,886 нм [3], соединение Li_7Ge_2 — ромбическую структуру (пр. гр. *Cmmm*) с параметрами решетки a = 0,924 нм, b = 1,321 нм, c = 0,463 нм [4]. Соединение $Li_{11}Ge_6$ обладает ромбической структурой (пр. гр. *Cmcm*) с параметрами решетки a = 0,438 нм, b = 2,455 нм, c = 1,064 нм [5].

Литература

1. Федоров П.И., Молочко В.А. // Изв. Ан СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2. № 10. С. 1870—1871.
2. Pell E.M. // J. Phys. Chem. Solids. 1957. V. 3. P. 74—76.
3. Гладышевский Е.И., Олексеев Г.И., Крипякевич Р.И. // Кристаллография. 1964. № 9. С. 338—341.
4. Hopf V., Müller W., Schäfer H. // Z. Naturforsch. 1972. Bd. 27. N 10. S. 1157—1160.
5. Frank U., Müller W. // Z. Naturforsch. 1975. Bd. 30. N 3. S. 313—315.

Л.Л. Зусман

Ge—Lu. ГЕРМАНИЙ—ЛЮТЕЦИЙ

Диаграмма состояния Ge—Lu (рис. 405) построена в работе [1] по данным дифференциального термического, микроскопического и рентгеноструктурного анализов. Сплавы для исследования готовили в дуговой печи в атмосфере Ar. Исходными материалами служили Lu чистотой 99,71 % (по массе) и Ge чистотой 99,99 % (по массе).

В системе обнаружено шесть соединений. Соединение Ge_3Lu_5 плавится конгруэнтно при 2040 °C; соединение Ge_5Lu_4 образуется по перитектоидной реакции, остальные — по перитектическим реакциям.

Нонвариантные реакции в системе Ge—Lu приведены ниже:

Ж + Ge_3Lu_5 ⇄ Ge_4Lu_5	при 1940 °C;
Ж + Ge_4Lu_5 ⇄ $Ge_{10}Lu_{11}$	при 1720 °C;
Ж + $Ge_{10}Lu_{11}$ ⇄ $Ge_{2-x}Lu$	при 1330 °C;
Ж + $Ge_{2-y}Lu$ ⇄ $Ge_{2-x}Lu$	при 1065 °C;
$Ge_{10}Lu_{11}$ + $Ge_{2-y}Lu$ ⇄ Ge_5Lu_4	при 1310 °C;
Ge_4Lu_5 ⇄ $Ge_{10}Lu_{11}$ + Ge_3Lu_5	при 1660 °C;
Ж ⇄ Ge_3Lu_5 + (Lu)	при 1400 °C;
Ж ⇄ $Ge_{2-x}Lu$ + (Ge)	при 860 °C.

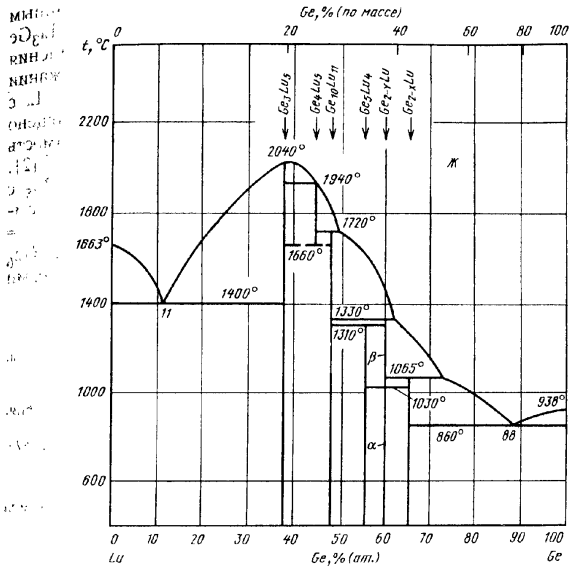


Рис. 405. Ge—Lu

Соединение $Ge_{2-y}Lu$ претерпевает полиморфное превращение при 1030 °C. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии не превышает 1 % (ат.).

В табл. 329 приведены данные о кристаллической структуре соединений системы Ge—Lu [1, 2].

Таблица 329. Кристаллическая структура соединений системы Ge—Lu

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Ge_3Lu_5	Si_3Mn_5	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,824	—	0,617	[2]
Ge_4Lu_5	Ge_4Sm_5	*oP*36, *Pnma*	0,745	1,428	0,748	[2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$Ge_{10}Lu_{11}$	$Ge_{10}Ho_{11}$	*tI*84, *I*4/*mmm*	1,063	—	1,578	[2]
$Ge_{2-x}Lu$	Si_2Zr	*oC*12, *Cmcm*	0,3987	1,5558	0,3851	[2]
$\alpha Ge_{2-y}Lu$	$Ge_{1,5}Th$	—	0,6629	0,8069	0,7585	[1]

Литература

1. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И. // Доклады АН УССР. Сер. А. 1987. № 5. С. 78—82.
2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—Mg. ГЕРМАНИЙ—МАГНИЙ

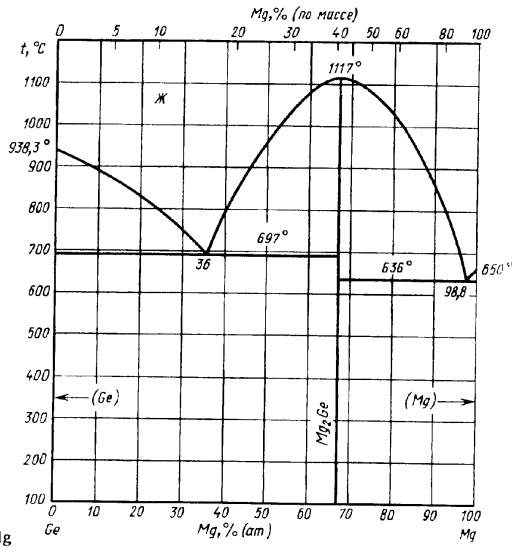


Рис. 406. Ge—Mg

Имеющиеся сведения о диаграмме состояния системы Ge—Mg хорошо согласуются между собой [1]. Диаграмма состояния (рис. 406) построена по данным работы [2] и дополнена в богатой Mg области (более 90 % (по массе) Mg) данными работы [3].

В системе образуется одно промежуточное соединение — Mg_2Ge, плавящееся конгруэнтно при 1117 °C и образующее эвтектики с исходными элементами. Эвтектика (Ge) + Mg_2Ge имеет место при температуре 697 °C и содержании 35,7 % (ат.) Mg, другая эвтектика (Mg)+ Mg_2Ge образуется при температуре 636 °C и содержании 1,15 % (ат.) Ge [3] или 1,2—1,5 % (ат.) Ge [1].

Взаимная растворимость компонентов незначительна. По данным рентгеновского исследования, растворимость Ge в (Mg) при температуре 602 °C составляет 0,003 % (ат.) [1].

Соединение Mg_2Ge имеет кубическую структуру типа CaF_2 с параметром решетки по данным различных работ, колеблющимся от 0,6370 до 0,6393 нм [1].

Литература

1. Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B., Olenski R.W., Abbaschian G.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 4. P. 359—365.
2. Geffken R., Miller E. // Trans. AIME 1968. V. 242. N 11. P. 2323—2328.
3. Klemm W., Westlinning H. // Z. Anorg. All. Chem. 1941. Bd. 245. N 4. S. 365—380.

Л.Л. Рохлин

Ge—Mn. ГЕРМАНИЙ—МАРГАНЕЦ

Диаграмма состояния Ge—Mn (рис. 407) представлена в обзорной работе [1], в которой проанализировано 47 источников.

В системе установлено шесть соединений. Соединения $Mn_{3,4}Ge$, Mn_5Ge_2, Mn_2Ge, Mn_5Ge_3 плавятся конгруэнтно при 930, 953, 965 и 966 °C соответственно. Соединение Mn_3Ge_2 образуется по перитектической реакции, соединение Mn_7Ge_3 — по перитектоидной реакции, однако относительно последнего соединения автор настоящего обзора разделяет мнение, изложенное в работах [2, 3], о том, что оно, скорее, является низкотемпературной модификацией фазы Mn_5Ge_2. Реакции образования остальных соединений, а также эвтектические равновесия, имеющие место в системе, приведены в табл. 330.

Максимальная растворимость Ge в δMn составляет около 5 % (ат.) при температуре перитектической реакции; максимальная растворимость Ge в γMn не превышает 13 % (ат.); максимальная растворимость Ge в βMn и αMn составляет соответственно ~9 и ~1,3 % (ат.).

В табл. 331 приведены сведения о кристаллической структуре двойных соединений.

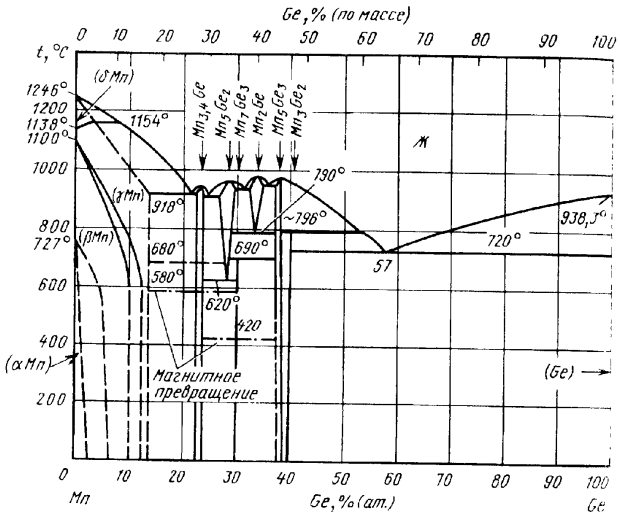


Рис. 407. Ge—Mn

Таблица 330. Нонвариантные реакции в системе Ge—Mn [1]

Реакции	Содержание Ge в жидкой фазе, % (ат.)			Температура, °C
Ж + Mn_5Ge_3 ⇄ Mn_3Ge_2	52;	38;	40	796
Ж ⇄ (Ge) + Mn_3Ge_2	57;	~100;	40	720
Ж ⇄ Mn_5Ge_3 + Mn_2Ge	35,6;	37;	34	948
Ж ⇄ GeMn + Mn_5Ge_2	30,5;	30,0;	~32	935
Ж ⇄ Mn_5Ge_2 + $Mn_{3,4}Ge$	24;	28;	~23,5	912
Ж ⇄ (γMn) + $Mn_{3,4}Ge$	22,4;	13,5;	22,5	918
Mn_2Ge ⇄ Mn_5Ge_3 + Mn_5Ge_2	33,4;	~37;	29,5	790
Mn_5Ge_3 + Mn_5Ge_2 ⇄ Mn_7Ge_3	~37;	~29;	30	690
Mn_5Ge_2 ⇄ $Mn_{3,4}Ge$ + Mn_7Ge_3	28,6;	23,5;	30	620

Таблица 331. Кристаллическая структура двойных соединений системы Ge—Mn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Mn_5Ge_3	Mn_5Si_3	hP16, $P6_3/mcm$	0,7188 0,7184	— —	0,5037 0,5053	[4] [5]
$Mn_{11}Ge_8$ (Mn_3Ge_2)	$Cr_{11}Ge_8$	oP76, Pnma	1,322	1,583	0,509	[6]
$Mn_{3,4}Ge$(BT)*	Ni_3Sn	hP8, $P6_3/mmc$	0,2668	—	0,43309	[4]
$Mn_{3,4}Ge$(HT)	Al_3Ti	tI8, $I4/mmm$	0,3803	—	0,3618	[4]
Mn_5Ge_2	—	hP128, $P\bar{3}c1$	0,7186	—	1,30	[4]

*При концентрации 22,7 % (ат.) Ge.

Литература

1. Gokhale A.B., Abbaschian R. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 5. P. 460—468.
2. Zwicker U., Jahn E., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1949. Bd. 40. S. 433—436.
3. Laridjani M., Bigare M., Guiner A. // Mem. Sci. Rev. Met. 1970. V. 76. N 10. P. 675—679.
4. Ohoyama T. // J. Phys. Soc. Japan. 1961. V. 16. P. 1995—2002.
5. Castelliz L. // Z. Metallkunde. 1955. Bd. 46. N 3. S. 198—203.
6. Vollenkle H., Wittmann A., Nowotny H. // Monatsh. Chem. 1964. Bd. 95. S. 1544—1549.

З.М. Алексеева

Ge—Mo. ГЕРМАНИЙ—МОЛИБДЕН

Диаграмма состояния Ge—Mo (рис. 408) построена в работе [1] по данным металлографического и рентгеновского анализов. Сплавы для исследования готовили из Ge и Mo чистотой 99,95 % (по массе).

В системе обнаружено четыре соединения $GeMo_3$, Ge_3Mo_5, $Ge_{23}Mo_{13}$ [2] (в работе [1] оно обозначено как Ge_3Mo_2) и Ge_2Mo, образующиеся по перитектическим реакциям соответственно при 1800, 1730, 1520 и < 1100 °C (или 1080±15 °C [3]). Реакции образования этих соединений и другие нонвариантные равновесия, имеющие место в системе, приведены в табл. 332.

Соединение $Ge_{23}Mo_{13}$ имеет небольшую область гомогенности от 36 до 37 % (ат.) Mo.

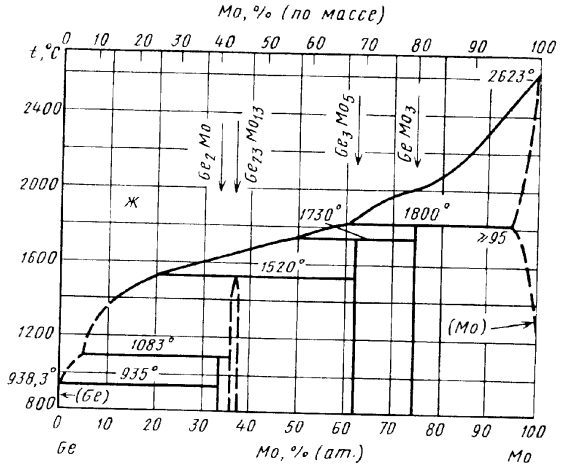


Рис. 408. Ge—Mo

Таблица 332. Нонвариантные реакции в системе Ge—Mo [1]

Реакции	Содержание Mo в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж + (Mo) ⇄ $GeMo_3$	60;	~95;	75	1800
Ж + $GeMo_3$ ⇄ Ge_3Mo_5	50;	75;	62,5	1730
Ж + Ge_3Mo_5 ⇄ $Ge_{23}Mo_{13}$	~20;	62,5	36,1	1520
Ж + $Ge_{23}Mo_{13}$ ⇄ Ge_2Mo	~5;	36,1;	33,3	1083
Ж ⇄ (Ge) + Ge_2Mo	—;	—;	33,3	935

Растворимость Mo в твердом Ge незначительна; растворимость Ge в (Mo) при перитектической температуре (1800 °C) составляет не менее 5 % (ат.).

В табл. 333 сведена также информация о кристаллической структуре двойных соединений [1, V-C].

Соединение βGe_2Mo образуется при давлении выше 2,0 ГПа и нагреве выше 1000 °C в течение 5 ч [6]. По другим сведениям [4] соединение βGe_2Mo было получено путем быстрой закалки от 1350 °C сплава с 40 % (ат.) Mo при атмосферном давлении.

Таблица 333. Кристаллическая структура двойных соединений системы Ge—Mo

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$GeMo_3$	W_3O	*oP*32, *Pm*3*n*	0,49330	—	—	[1]
Ge_3Mo_5	W_5Si_3	*tI*32, $P6_3/mcm$	0,9837	—	0,4973	[1]
			0,982	—	0,497	[4]
$Ge_{23}Mo_{13}$	$Ge_{23}Mo_{13}$	*tP*144, $P\bar{4}n2$	0,599	—	6,354	[2]
Ge_2Mo	$PbCl_2$	*oP*12, *Pnma*	0,6342(2)	0,3451(1)	0,8582(2)	[5]
βGe_2Mo	—	—, $I4/mmm$	0,3322(3)	—	0,8219(3)	[6]

В работе [7] установлено, что переход из аморфного состояния в кристаллическое пленок сплавов Ge—Mo происходит при температуре выше 3000 °C.

Термодинамические свойства сплавов системы Ge—Mo обобщены в работе [8].

Литература

1. Stecher P., Benesovsky F., Nowotny H. // Monatsh. Chem. 1963. Bd. 94. S. 1154—1162.
2. Völlenkle H., Wittmann A., Nowotny H. // Monatsh. Chem. 1964. Bd. 95. S. 1544—1549.
3. Peavler R.J., Beck C.G. // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. P. 2058—2059.
4. Searcy A.W., Pealver R.J. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 566—567.
5. Brown A. // Nature. 1965. V. 206. P. 502—503.
6. Агошков В.М., Горбатенков В.Д., Попова В.С., Фомичева Л.Н. // J. Less-Common Met. 1981. T. 78. C. 235—243.
7. Bosnell J.R., Voisey U.C. // Thin Solid Films. 1970. V. 6. P. 161—166.
8. Olesinski R.W., Abbaschian G.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 1. P. 53—56.

К.Б. Поварова

Ge—N. ГЕРМАНИЙ—АЗОТ

Диаграмма состояния Ge—N не построена.

Достоверно установлено соединение Ge_3N_4, существующее в двух полиморфных модификациях. При нагреве до 900 °С при атмосферном давлении Ge_3N_4 разлагается на элементы [1]. В работе [X] сообщено о существовании соединения Ge_3N_2. Методы получения и свойства нитридов германия изложены в [2].

Обе модификации соединения Ge_3N_4 имеют гексагональную структуру: αGe_3N_4 — типа αSi_3N_4 (символ Пирсона $hP28$, пр. гр. $P31c$, параметры решетки a = 0,8202(4) нм, c = 0,5941(3) нм), βGe_3N_4 — собственного типа (пр. гр. $P6_3/m$, параметры решетки a = = 0,8038(4) нм, c = 0,3074(2) нм) [3]. Данные о ромбической структуре соединения Ge_3N_4, приведенные в работе [3], в более поздних работах не подтверждены.

Литература

1. Лютая М.Д., Самсонов Г.В., Хохряков О.Т. // Журнал неорганической химии. 1964. Т. 9. С. 831—833.
2. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наукова думка, 1969. 380 с.
3. Ruddlesden S.N., Popper P. // Acta Crystallog. 1958. V. 11. C. 465—468.

Ю.Б. Кузьма

Ge—Na. ГЕРМАНИЙ—НАТРИЙ

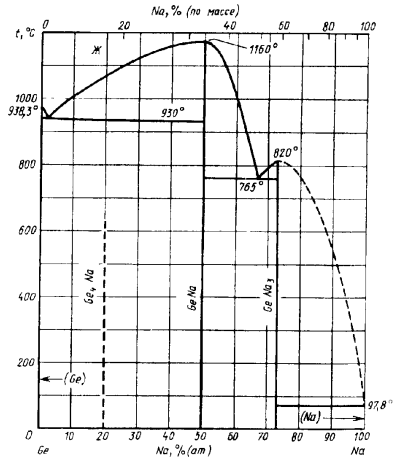


Рис. 409. Ge—Na

Диаграмма состояния Ge—Na (рис. 409) построена в работе [1]. Сплавы для исследования синтезировали в инертной атмосфере в герметизированных ниобиевых тиглях с внутренними вставками из Al_2O_3 или поликристаллического фианита, в качестве исходных материалов служили Ge полупроводниковой чистоты и Na чистотой 99,8 % (по массе). Сплавы исследовали методом дифференциального термического анализа.

В системе обнаружено два соединения GeNa и $GeNa_3$, плавящиеся конгруэнтно соответственно при 1160 и 820 °С. В работе [2] обнаружено еще одно химическое соединение Ge_4Na, показанное на рис. 409 штриховой линией.

Соединение GeNa имеет моноклинную структуру (пр. гр. $P2_1/c$, параметры решетки a = 1,233 нм, b = 0,670 нм, c = 1,142 нм, β = = 119,9 °) [3]. Структура $GeNa_3$ не определена. Соединение Ge_4Na имеет кубическую структуру (символ Пирсона $cP8$, пр. гр. $Pm\bar{3}n$, параметр решетки a = 0,640 нм).

Литература

1. Дриц М.Е., Потемкин В.Ф., Зусман Л.Л. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 7. С. 1148—1150.
2. Потемкин В.Ф., Сизов Р.А., Зусман Л.Л., Дриц М.Е. // Изв. АН СССР. Металлы. 1989. № 3. С. 197—199.
3. Witte J., Schnering H.G. // Z. Anorg. All. Chem. 1964. Bd. 327. S. 260—273.

Л.Л. Зусман

Ge—Nb. ГЕРМАНИЙ—НИОБИЙ

Диаграмма состояния Ge—Nb построена в широком интервале концентраций в работах [1, 2]. Сплавы плавили в дуговой печи в атмосфере Ar, используя Nb чистотой 99,6 % (по массе) и Ge чистотой 99,995 % (по массе) [1]; в работе [2] использовали порошкообразный Nb чистотой 99,95 % (по массе) и спектрально-чистый Ge. Исследования сплавов выполняли методами микроструктурного, рентгеновского и дифференциального термического анализов, в работе [2] использовали также микрорентгеноспектральный анализ и измерение твердости.

Диаграмма состояния Ge—Nb (рис. 410) характеризуется наличием трех интерметаллических соединений, два из которых Nb_5Ge_3 и $NbGe_2$ плавятся конгруэнтно соответственно при 2180 ± 10 °С [2] (или 2150 °С [1]) и 1680 °С [2]. Реакция образования соединения Nb_3Ge, а также эвтектические реакции, имеющие место в системе, приведены в табл. 334.

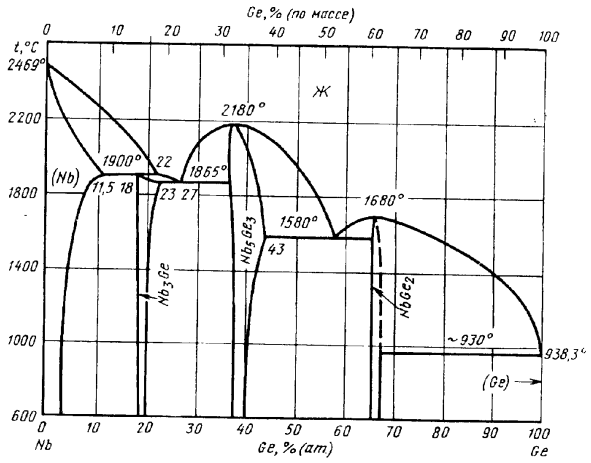


Рис. 410. Ge—Nb

Таблица 334. Нонвариантные реакции в системе Ge—Nb

Реакция	Содержание Ge в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж + (Nb) ⇌ Nb_3Ge	22;	11,5;	18	1900
Ж ⇌ (Nb_3Ge) + Nb_5Ge_3	27;	23;	38	1865
Ж ⇌ (Nb_5Ge_3) + $NbGe_2$	58;	43;	—	1580
Ж ⇌ ($NbGe_2$) + Ge	~100;	—	—	~930*

*Температура эвтектики скорректирована в соответствии с температурой плавления Ge, в работе [1] приводится значение 950 °C.

Растворимость Ge в Nb составляет 11,5 ± 1 % (ат.) при 1900 °C (при этом параметр решетки уменьшается от 0,3300 нм — чистый Nb — до 0,3294 нм) и 4 ± 1 % (ат.) при 1000 °C [2]. Растворимость Nb в Ge крайне мала [1]. Протяженность области гомогенности соединения Nb_3Ge изменяется с температурой следующим образом:

Температура, °C	1865	1650	1600	1600
Содержание Ge, % (ат.)	18 ± 0,5 ÷ 23 ± 1	16—21	18—20	15—22
Источник	[2]	[1]	[2]	[3]

При 1000 °C протяженность области гомогенности соединения $GeNb_3$ не превышает 1 % (ат.) [2]. В табл. 335 приведены сведения о кристаллической структуре двойных соединений [2, 3, 4, 5].

Таблица 335. Кристаллическая структура двойных соединений системы Ge—Nb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	c	
Ge_2Nb	$CrSi_2$	hP9, $P6_222$	0,4966 0,4943	0,6787 0,6778	[2] [4]
Ge_3Nb_5	W_5Si_3	tI32, I4/mcm	1,0165 1,0127	0,5138 0,5168	При концентрации Ge, % (ат.) [2]: 38 44
$GeNb_3$	Cr_3Si	cP8, $Pm\bar{3}n$	0,5156 0,5172 0,5177 0,5167	— —	При концентрации Ge, % (ат.): 23 [2] 18 [2] 15 [3] 22 [3]
Ge_2Nb_3	Mn_5Si_3	hP16, $P6_3/mcm$	0,7774	0,5404	[5]

В работах [1, 2] указывается на существование еще одного интерметаллического соединения Ge_2Nb_3 в системе Ge—Nb. В работе [5] методом рентгеновского анализа исследованы образцы с 35—50 % (ат.) Ge, полученные совместным напылением Nb (99,99 %) и Ge (99,999 %) на подложку. Было предположено, что фаза Ge_2Nb_3 либо метастабильна, либо стабилизируется примесями внедрения.

Литература

1. Пан В.М., Латышева В.И., Шишкин Е.А. // Металловедение, физико-химия и металлофизика сверхпроводников: Сб. статей. М.: Наука, 1967. С. 157—160.
2. Iorda J.L., Flükiger R., Müller J. // J. Less-Common Met. 1978. V. 62. P. 25—37.
3. Carpenter J.H. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 2141—2144.
4. Brixher L.H. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1963. V. 25. P. 257—260.
5. Kloska M., Haase E.L. // J. Less-Common Met. 1984. V. 99. N 2. P. 241—248.

Е.Н. Шефтель

Ge—Nd. ГЕРМАНИЙ—НЕОДИМ

Диаграмма состояния Ge—Nd (рис. 411) построена в работе [1]. Сплавы для исследования плавили в дуговой печи в инертной атмосфере; гомогенизирующий отжиг проводили в запаянных кварцевых ампулах, заполненных He. Исследование выполняли методами дифференциального термического, микроскопического и рентгеноструктурного анализов. Чистота исходного Ge составляла 99,99 % (по массе) и исходного Nd — 99,34 % (по массе).

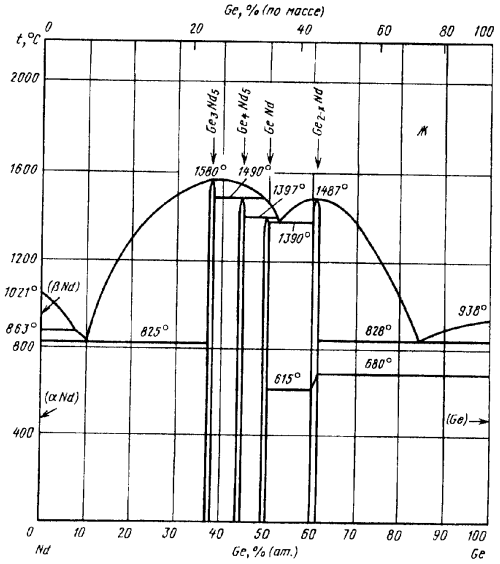


Рис. 411. Ge—Nd

В системе обнаружено четыре соединения. Соединения Ge_3Nd_5 и $Ge_{2-x}Nd$ плавятся конгруэнтно соответственно при 1580 и 1487 °C. Реакции образования остальных соединений, а также эвтектические реакции и другие нонвариантные равновесия, имеющие место в системе, приведены в табл. 336 [1].

Таблица 336. Нонвариантные реакции в системе Ge—Nd

Реакция	Содержание Ge в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж + Ge_3Nd_5 ⇌ Ge_4Nd_5	49;	37,5;	44,4	1490
Ж + Ge_4Nd_5 ⇌ GeNd	51,5;	44,4;	50	1397
Ж ⇌ Ge_3Nd_5 + (αNd)	10;	37,5;	<2	825
Ж ⇌ $Ge_{2-x}Nd$ + GeNd	52;	62,6;	50	1390
Ж ⇌ $Ge_{2-x}Nd$ + (Ge)	84;	62,6;	<98	828
(Ge) + $\beta Ge_{2-x}Nd$ ⇌ $\alpha Ge_{2-x}Nd$	~100;	62,6;	61	680
$\beta Ge_{2-x}Nd$ ⇌ GeNd + $\alpha Ge_{2-x}Nd$	—;	50;	—	615
(βNd) ⇌ (αNd) + Ж	—;	—;	7	858

Для всех германидов Nd обнаружены незначительные области гомогенности, которые включают стехиометрические составы. Взаимная растворимость компонентов при эвтектических температурах составляет менее 2 % (ат.).

В табл. 337 приведены сведения о кристаллической структуре двойных соединений [2].

Таблица 337. Кристаллическая структура двойных соединений системы Ge—Nd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ge_3Nd_5	Si_3Mn_5	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,875	—	0,655
Ge_4Nd_5	Ge_4Sm_5	*oP*36, *Pnma*	0,785	1,510	0,794
GeNd	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,442	1,097	0,404
$\beta Ge_{2-x}Nd$	αSi_2Th	*tI*12, $I4_1/amd$	0,423	—	1,415
$\alpha Ge_{2-x}Nd$	αSi_2Gd	*oI*12, *Imma*	0,422	0,417	1,403

Литература

1. Еременко В.Н., Баталин В.Г., Буянов Ю.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1974. Т. 10. № 8. С. 1384—1388.
2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—Ni. ГЕРМАНИЙ—НИКЕЛЬ

Диаграмма состояния Ge—Ni исследовалась неоднократно [X, 1, 2]. На рис. 412 приведен обобщенный вариант диаграммы, построенный в работе [3] на основании данных работ [1, 2, 4].

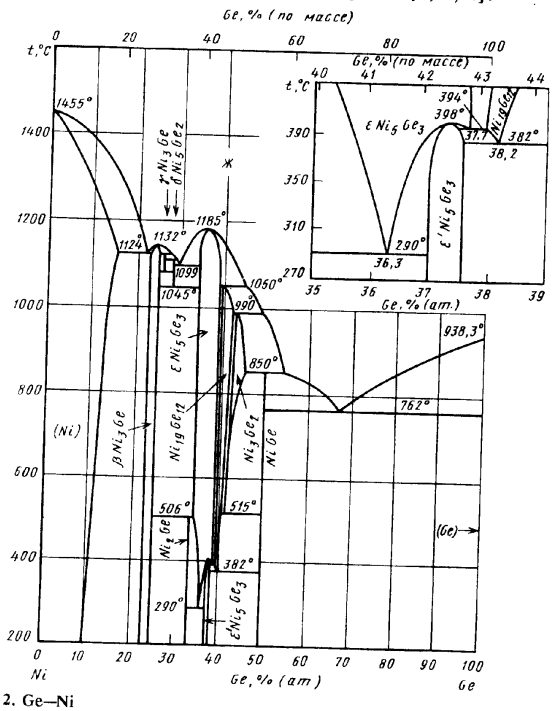


Рис. 412. Ge—Ni

В системе обнаружено девять соединений. Соединения βNi_3Ge и εNi_5Ge_3 плавятся конгруэнтно соответственно при 1132 и 1185 °С. Эти соединения имеют большие области гомогенности. Соединение βNi_3Ge при всех температурах существует в концентрационном интервале 22,5—25 % (ат.) Ge; область гомогенности соединения

εNi_5Ge_3 максимальна при 1050 °С (33,0—38,8 % (ат.) Ge). Соединение εNi_5Ge_3 претерпевает полиморфное превращение.

Реакции образования остальных соединений, а также эвтектические реакции и другие нонвариантные равновесия, имеющие место в системе, приведены в табл. 338.

Таблица 338. Нонвариантные реакции в системе Ge—Ni [3]

Реакция	Содержание Ge в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж + Ni_3Ge_2 ⇌ NiGe	54,5;	~45;	50	850
Ж + $Ni_{19}Ge_{12}$ ⇌ Ni_3Ge_2	47;	~41,5;	~41,7	990
Ж + εNi_5Ge_3 ⇌ $Ni_{19}Ge_{12}$	~45,5;	38,8;	39	1050
Ж + γNi_3Ge ⇌ δNi_5Ge_2	28,9;	25,6;	28	1102
Ж + βNi_3Ge ⇌ γNi_3Ge	27,3;	~25;	~25,6	1118
εNi_5Ge + βNi_3Ge ⇌ Ni_2Ge	34,5;	25;	33,5	506
γNi_3Ge ⇌ βNi_3Ge + δNi_5Ge_3	25,6;	~25;	28	1082
δNi_5Ge_2 ⇌ βNi_3Ge + εNi_5Ge_3	28;	25;	33,6	1045
Ni_3Ge_2 ⇌ $Ni_{19}Ge_{12}$ + NiGe	~39,6;	~39,2;	50	515
εNi_5Ge_3 ⇌ $Ni_{19}Ge_{12}$ + $\varepsilon' Ni_5Ge_3$	~37,7;	~38;	~37,5	394
$Ni_{19}Ge_{12}$ ⇌ NiGe + $\varepsilon' Ni_5Ge_3$	~38,2;	50;	~37,6	382
εNi_5Ge_3 ⇌ Ni_2Ge + $\varepsilon' Ni_5Ge_3$	36,3;	33,5;	37	290
Ж ⇌ (Ni) + βNi_3Ge	23;	~16;	~23,3	1124
Ж ⇌ δNi_5Ge_2 + εNi_5Ge_3	29;	28;	33,6	1099
Ж ⇌ NiGe + (Ge)	67;	50;	~100	762

Соединения Ni_2Ge и $Ni_{19}Ge_{12}$ имеют области гомогенности, протяженности которых не установлены. Максимальная растворимость Ge в (Ni) при температуре 1124 °С составляет 16 % (ат.). Растворимость Ni в Ge незначительна.

В табл. 339 приведены данные по кристаллической структуре соединений [V-C].

Таблица 339. Кристаллическая структура соединения системы Ge—Ni

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
NiGe	MnP	*oP*8, *Pnma*	0,5389	0,3438	0,5820
Ni_3Ge_2	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,386	—	0,500

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
$Ni_{19}Ge_{12}$*	$Ge_{12}Ni_{19}$	$mC62$, $C2$	1,1631	0,6715	1,0048
εNi_5Ge_3	NiAs	$hP4$, $P6_3/mmc$	0,3955	—	0,5046
$\varepsilon' Ni_5Ge_3$**	Ge_3Ni_5	$mC32$, $C2$	1,1682	0,6737	0,6264
Ni_2Ge	$SiCO_2$	$oP12$, $Pnma$	0,5113	0,3830	0,7264
Ni_2Ge***	—	—, $C2/m$	1,013	0,780	0,683
δNi_5Ge_2	Sb_2Pd_5	$hP84$, $P6_3/mmc$	0,6827	—	1,2395
$Ni_{37}Ge_{13}$ (γNi_3Ge)	NaTl	$cF16$, $Fd3m$	0,57436	—	—
βNi_3Ge	$AuCu_3$	$cP4$, $Pm3m$	0,3566	—	—

* β = 90,0°.
** β = 52,11°.
*** β = 90,4°.

Литература

1. Ellner M., Gödecke T., Schubert K. // J. Less-Common Met. 1971. V. 24. N 1. P. 23—40.
2. Dayyer A., Feschotte P. // J. Less-Common Met. 1980. V. 72. N 1. P. 51—70
3. Nash A., Nash P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 3. P. 255—264
4. Ruttewit K., Masing G. // Z. Metallkunde. 1940. Bd. 32. S. 51—61.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—O. ГЕРМАНИЙ—КИСЛОРОД

Информация о взаимодействии Ge с O собрана в работах [X, Э], Ш]. Диаграмма состояния Ge—O в области составов Ge—GeO_2 (рис. 413) построена в работе [1] и уточнена в работе [2]. Соединение GeO термодинамически нестабильно в твердом состоянии, соединение GeO_2 имеет две модификации. Жидкий оксид GeO_2 может быть переохлажден, становясь стеклообразным. Путем измерения абсорбции инфракрасных спектров в работе [3] определена растворимость O в (Ge):

Температура, °C	940	900	800	750	700	650
Растворимость O, 10^{-3} % (ат.)	6,7	4,0	1,4	0,75	0,34	0,18

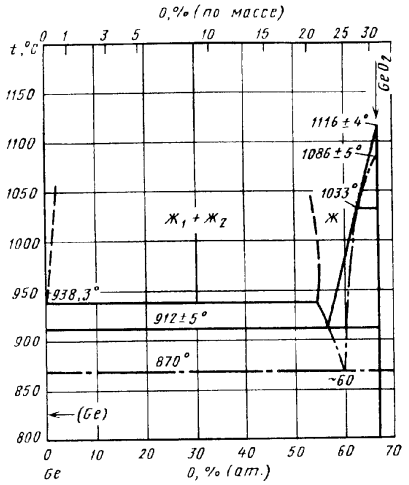


Рис. 413. Ge—O

Низкотемпературная модификация GeO_2 имеет гексагональную структуру типа α-кварца (символ Пирсона $hP9$, пр. гр. $P3_221$), параметры решетки a = 0,4987 нм, c = 0,5652 нм [Э]. Высокотемпературная модификация GeO_2 имеет тетрагональную структуру типа рутила (символ Пирсона $tP6$, пр. гр. $P4_2/mnm$), параметры решетки a = = 0,4395(3) нм, c = 2860(3) нм [4].

Литература

1. Candidus E.S., Thuomi D. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 588.
2. Trumbore F.A., Thurmond C.E., Kowalchik M. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 1112.
3. Kaiser W., Thurmond C.E. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 115—118.
4. Bauer W.H. // Acta Crystallog. 1956. V. 9. P. 515—520.

Л.С. Гузей

Ge—Os. ГЕРМАНИЙ—ОСМИЙ

Диаграмма состояния Ge—Os не построена. В системе обнаружено несколько промежуточных соединений [X, Э], но способ приготовления и чистота исходных материалов не указаны. Сплавы исследовали рентгеновским методом, результаты приведены в табл. 340 [V-C].

Таблица 340. Кристаллическая структура соединений системы Ge—Os

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ge_3Os_2	—	—	1,1511	—	0,9267
Ge_3Os_2	Si_3Ru_2	*oP*40, *Pbcn*	1,1544	0,9281	0,5783
Ge_2Os*	Ge_2Os	*mC*12, *C*2/*m*	0,8995	0,3094	0,7685

*β = 119,16°.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—P. ГЕРМАНИЙ—ФОСФОР

Информация о взаимодействии Ge с P приведена в работах [X, Э, Ш]. Диаграмма состояния Ge—P (рис. 414) построена в работе [1]. Сплавы исследованы с помощью дифференциального термического анализа.

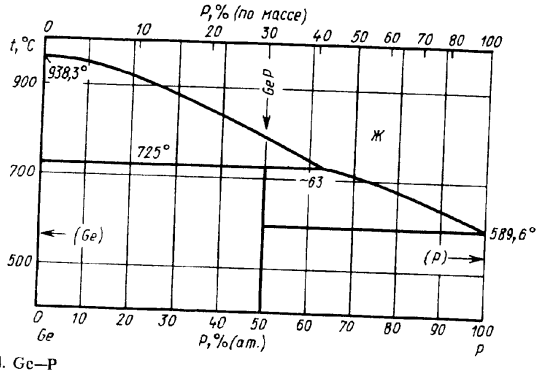


Рис. 414. Ge—P

В системе обнаружено одно соединение, образующееся по перитектической реакции при температуре 725 °C и содержании ≈63 % (ат.) P: Ж + Ge ⇌ GeP.

Растворимость P в Ge составляет 0,10 % (ат.) при 900 °C, 0,14 % (ат.) при 850 °C; 0,2 % при 800 °C; 0,39 % (ат.) при 700 °C; 0,45 % (ат.) при 600 °C (максимум) и 0,38 % (ат.) при 500 °C [Ш].

Соединение GeP имеет структуру типа GaTe (символ Пирсона *mC*24, пр. гр. *C*2/*m*), параметры решетки *a* = 1,514 нм, *b* = 0,3638 нм, *c* = 0,991 нм, β = 101,1° [2].

В диапазоне давлений 1—5 ГПа и температур 600—1500 °C соединение GeP имеет искаженную структуру типа сфалерита (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $F\bar{4}3m$), с параметрами решетки *a* = 0,5581 нм, *c* = 0,5463 нм; получено также соединение GeP_2 с параметром *a* = 0,5619 нм [3].

При высоких давлениях и температурах согласно работе [4] у GeP обнаружена структура типа AsGe (символ Пирсона *tI*4, пр. гр. *I*4*mm*), параметры решетки *a* = 0,3544 нм, *c* = 0,5581 нм); кроме того, обнаружено два новых соединения с ромбоэдрической структурой: GeP_3 с параметрами решетки *a* = 0,7050 нм, *c* = 0,9932 нм и GeP_5 с параметрами *a* = 0,3467 нм, *c* = 1,004 нм.

Литература

1. Гончаров Е.Г., Соколов Л.И., Угай Я.А. // Журнал неорганической химии. 1975. Т. 20. № 9. С. 2453—2455.
2. Wadsten T. // Acta Chem. Scand. 1967. V. 21. N 2. P. 593—594.
3. Ogusi D., Namikava R., Tanaka J. // J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec. 1968. V. 89. N 8. P. 746—752.
4. Donohue P.C., Young H.S. // J. Solid State Chem. 1970. V. 1. N 1. P. 143—149.

Ю.Б. Кузьма

Ge—Pb. ГЕРМАНИЙ—СВИНЕЦ

Информация о взаимодействии Ge с Pb приведена в работах [X, Э]. Обобщенная диаграмма состояния Ge—Pb (рис. 415) построена в работе [1]; кривую ликвидуса рассчитывали в предположении модели псевдорегулярных растворов. Диаграмма состояния демонстрирует простую эвтектику с отсутствием взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии и неограниченной растворимостью в жидком состоянии. Положение вырожденной эвтектической точки, по данным разных исследователей, меняется от 0,02 % (ат.) Ge согласно эксперименту, проведенному в работе [2], до 0,07 % (ат.) Ge согласно расчету; ее температура только на 0,1 °C (эксперимент [2]) или 0,4 °C (расчет) ниже температуры плавления Pb.

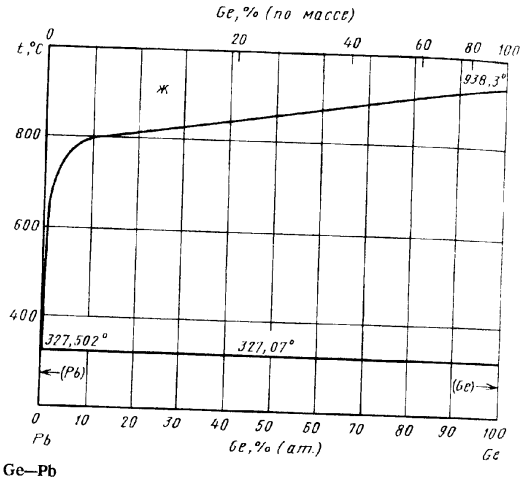


Рис. 415. Ge—Pb

Литература

1. Olesinski R.W., Abbashian G.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 4. P. 374—377.
2. Trumbore F.A. // Bell System Techn. J. 1960. V. 39. P. 205—233.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—Pd. ГЕРМАНИЙ—ПАЛЛАДИЙ

Диаграмма состояния Ge—Pd (рис. 416) построена в работе [1]. Сплавы синтезировали в кварцевых ампулах в атмосфере Ar, отжигали при 1350 °C в течение 30 мин и закаливали в холодной воде. В качестве исходных материалов использовали Ge и Pd чистотой не менее 99,9 % (по массе) основного металла. Исследование выполняли методами металлографического, термического и рентгеноструктурного анализов.

В системе обнаружено пять соединений. Соединения $GePd_2$ и GePd плавятся конгруэнтно соответственно при 1295 °C и 830 °C, остальные образуются по перитектическим реакциям:

Ж + (Pd) ⇄ $\beta GePd_5$ при 840 °C;
Ж + Ge_2Pd_5 ⇄ $GePd_3(Ge_9Pd_{25})$ при 970 °C;
Ж + $GePd_2$ ⇄ Ge_2Pd_5 при 990 °C.

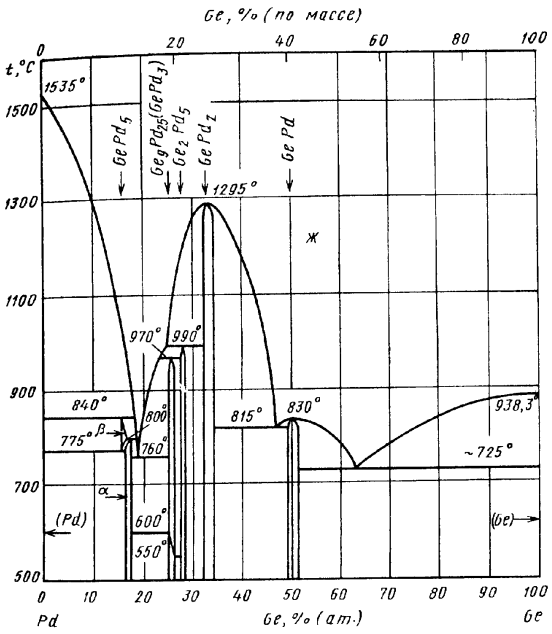


Рис. 416. Ge—Pd

В системе протекают три эвтектические реакции:

Ж ⇄ $\alpha GePd_5$ + $\beta GePd_3$ при 760 °C и ~19 % (ат.) Ge;
Ж ⇄ $GePd_2$ + GePd при 815 °C и ~46 (ат.) Ge;
Ж ⇄ GePd + (Ge) при 725 °C и ~64 % (ат. Ge.

Соединение $GePd_5$ существует в двух модификациях.

Низкотемпературная модификация образуется при 800 °C по перитектической реакции ($\beta GePd_5$) + Ж ⇄ ($\alpha GePd_5$). Высокотемпературная модификация при 775 °C распадается по эвтектоидной реакции $\beta GePd_5$ ⇄ (Pd) + ($\alpha GePd_5$). Соединение $GePd_3$ также имеет две модификации; температура полиморфного перехода варьируется от 600 до 550 °C; высокотемпературная модификация обозначена как

Ge_9Pd_{25}. В табл. 341 приведены сведения о кристаллической структуре соединений [V-C]. Соединения Ge_8Pd_{21} и Ge_4Pd_{21} не отражены на рис. 416. Структура соединения Ge_2Pd_5 неизвестна.

Таблица 341. **Кристаллическая структура соединений системы Ge—Pd**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
GePd	MnP	*oP*8, *Pnma*	0,5782	0,3481	0,6259
$GePd_2$	PF_2	*hP*9, $P\bar{6}2m$	0,6712	—	0,3408
Ge_9Pd_{25}	Ge_9Pd_{25}	*hP*34, *P*3	0,7351	—	1,0605
Ge_8Pd_{21}	Pt_8Al_{21}	*tI*116, $I4_1/a$	1,3067	—	1,0033
$GePd_5$*	$AsPd_5$	*mC*24, *C*2	0,5509	0,7725	0,8375
Ge_4Pd_{21}	W	*cI*12, *Im*3*m*	0,3085	—	—

*β = 98,09°.

Литература

1. Khalaff K., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1974. Bd. 65. N 5. S. 379—382.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—Pr. ГЕРМАНИЙ—ПРАЗЕОДИМ

Сведения об образовании соединений в системе Ge—Pr приведены в работах [X, Э, Ш]. Диаграмма состояния Ge—Pr (рис. 417) построена в работе [1] на основании результатов работы [2] с небольшой корррректировкой. Сплавы плавили в дуговой печи в инертной атмосфере. В качестве исходных материалов использовали Ge чистотой 99,99 % (мас.) и Pr чистотой 99,84 % (мас.). Гомогенизирующий отжиг проводили в кварцевых ампулах, наполненных He. Исследование выполняли методами дифференциального термического, микроскопического и рентгеноструктурного анализов [2].

В системе обнаружено восемь соединений. О семи соединениях сообщается в работе [2] и об одном Ge_2Pr — в работе [1]. При этом область гомогенности Ge_2Pr находится в пределах 66,44—66,86 % (ат.) Ge, тогда как область гомогенности $Ge_{2-x}Pr$ находится в пределах 61—62,6 % (ат.) Ge. Соединения Ge_3Pr_5 и $Ge_{2-x}Pr$ плавятся конгруэнтно соответственно при 1490 и 1506 °C. Реакции образования остальных соединений, а также прочие нонвариантные равновесия, имеющие место в системе, приведены в табл 342 [1]. Превращение $\beta Ge_{2-x}Pr \rightleftarrows \alpha Ge_{2-x}Pr$ протекает в интервале температур 548—615 °C.

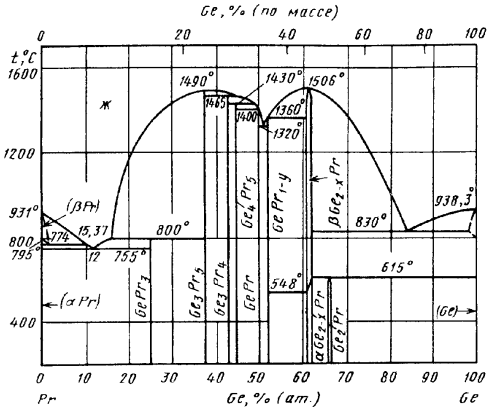


Рис. 417. Ge—Pr

Таблица 342. **Нонвариантные реакции в системе Ge—Pr**

Реакция	Содержание Ge в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж + Ge_3Pr_5 ⇄ $GePr_3$	15,37;	37,7;	25	800
Ж + Ge_3Pr_5 ⇄ Ge_3Pr_4	44,5;	37,7;	42,9	1465
Ж + Ge_3Pr_4 ⇄ Ge_4Pr_5	48,8;	42,9;	44,4	1430
Ж + Ge_4Pr_5 ⇄ GePr	~50,2;	44,4;	50	1400
Ж + $\beta Ge_{2-x}Pr$ ⇄ $GePr_{1-y}$	51,5;	61;	51,6	1360
Ж ⇄ $GePr_3$ + (αPr)	12;	25;	0	755
Ж ⇄ $GePr_{1-y}$ + GePr	51,2;	51,6;	50	1320
Ж ⇄ $\beta Ge_{2-x}Pr$ + (Ge)	84,5;	62,6;	~98,8	830
$\beta Ge_{2-x}Pr$ + (Ge) ⇄ Ge_2Pr	62,6;	~100;	66,7	615
(βPr) ⇄ (αPr) + Ж	~1,85;	~0;	8,4	774

Растворимость Pr в Ge составляет ~2 % (ат.) при эвтектической температуре и уменьшается до менее чем 0,5 % (ат.) при температуре 700 °С.

В табл 343 приведены сведения о кристаллической структуре двойных соединений [3, 4].

Таблица 343. **Кристаллическая структура соединений системы Ge—Pr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$GePr_3$	Ti_3P	*tP*32, $P4_2/n$	1,2422	—	0,6118
Ge_3Pr_5	Si_3Mn_5	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8818	—	0,6686
Ge_3Pr_4	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,9153	—	
Ge_4Pr_5	Ge_4Sm_5	*oP*36, *Pnma*	0,807	1,534	0,808
GePr	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,4468	1,1079	0,4041
$GePr_{1-y}$*	BFe	*oP*8, *Pnma*	0,829	0,404	0,599
$\beta Ge_{2-x}Pr$**	αSi_2Th	*tI*12, $I4_1/amd$	0,443	—	1,400
$\alpha Ge_{2-x}Pr$**	αSi_2Cd	*oI*12, *Imma*	0,427	0,418	1,422
Ge_2Pr	αSi_2Th	*tI*12, $I4_1/amd$	—	—	—

*При концентрации 51,6 % (ат.) Ge.
**При концентрациях 61—62,6 % (ат.) Ge.

Литература

1. Gokhale A.B., Munitz A., Abbaschian G.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989 V. 10. N 3. P. 241—246.
2. Еременко В.Н., Ши Зьонг Куок, Буянов Ю.И., Харькова А.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11. № 1. С. 170—172.
3. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.
4. Гринив И.А., Печарский В.К., Ярмолюк Я.П. и др. // Кристаллография. 1987 Т. 32. № 3. С. 781—782.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—Pt. ГЕРМАНИЙ—ПЛАТИНА

Диаграмма состояния Ge—Pt (рис. 418) построена в работе [1]. Сплавы для исследования готовили в дуговой печи в атмосфере Ar из Ge чистотой 99,999 % (по массе) и Pt чистотой 99,9 % (по массе). Исследования проводили методами металлографического, термического и рентгеноструктурного анализов.

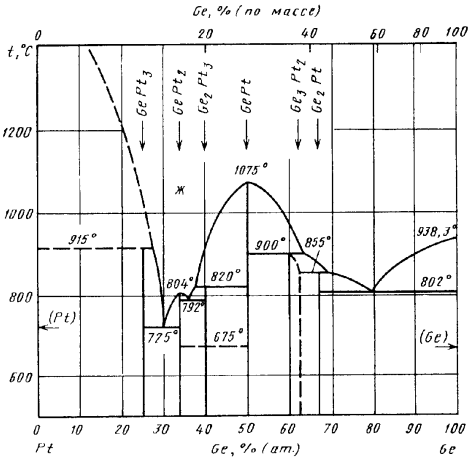


Рис. 418. Ge—Pt

В системе обнаружено шесть соединений. Соединения GePt и $GePt_2$ плавятся конгруэнтно при 1079 и 804 °С соответственно. Остальные образуются по перитектическим реакциям (табл. 344).

Таблица 344. **Нонвариантные реакции в системе Ge—Pt**

Реакция	Содержание Ge в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж + (Pt) ⇄ $GePt_3$	28,5;	93,4;	25	915
Ж ⇄ $GePt_3$ + $GePt_2$	30;	25;	33,3	725
Ж + GePt ⇄ Ge_2Pt_3	—;	50;	40	820
Ж + GePt ⇄ Ge_3Pt_2	64;	50;	60	900
Ж + Ge_3Pt_2 ⇄ Ge_2Pt	72,5;	60;	66,6	855
Ж ⇄ (Ge) + Ge_2Pt	78;	~100;	66,6	802
Ж ⇄ Ge_2Pt_3 + $GePt_2$	36,5;	40;	33,3	792

Растворимость Pt в Ge пренебрежимо мала; максимальная растворимость Ge в Pt (6,6 % (ат.)) соответствует перитектической температуре. Область гомогенности $GePt_3$ имеет протяженность 2,5 % (ат.). В табл. 345 приведены сведения о кристаллической структуре двойных соединений [V-C].

Таблица 345. Кристаллическая структура соединений системы Ge—Pt [V-C]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ge_2Pt	Fe_2C	*oP*6, *Pnnm*	0,6185	0,5767	0,2908
Ge_3Pt_2 или Ge_3Pt_2	Ge_3Pt_2	*oP*20, *Pnma*	1,6441	0,33771	0,62017
	Ge_2Pt_3	*oP*40, *Cmcm*	0,6846	1,2236	0,7544
GePt	MnP	*oP*8, *Pnma*	0,5719	0,3697	0,6087
Ge_2Pt	Ge_2Pt_3	*oC*20, *Pnma*	1,2240	0,7549	0,6854
$GePt_2$	PFe_2	*hP*9, $P\bar{6}2m$	0,668	—	0,353
$GePt_3$* или $GePt_3$	$GePt_3$	*mC*16, *C*2*m*	0,7930	0,7767	0,5520
	SeTl	*tI*16, *I*4/*mcm*	0,5499	—	0,7933

*β = 135,28°.

Литература

1. Oya Y., Suzuki T. // Z. Metallkunde. 1987. Bd. 78. N 4. S. 295—300.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—Pu. ГЕРМАНИЙ—ПЛУТОНИЙ

Диаграмма состояния Ge—Pu не построена. Имеется информация о соединениях Ge_2Pu, Ge_3Pu, Ge_3Pu_2 [X], $GePu_3$ и Ge_2Pu_3 [Э]. Между (Ge) и Ge_3Pu обнаружена эвтектика [Э]. Соединение Ge_2Pu имеет структуру типа $ThSi_2$ с параметрами решетки a = 0,4102(2) нм и c = 1,381(1) нм (на стороне Ge), соединение Ge_3Pu_2 — гексагональную структуру типа псевдо-AlB_2 с параметрами a = 0,3975(2) нм и c = 0,4198(2) нм, соединение Ge_3Pu — кубическую структуру типа $AuCu_3$ с параметрами a = 0,4223(1) нм [X].

Г.К. Алексеенко

Ge—Rb. ГЕРМАНИЙ—РУБИДИЙ

Информация о взаимодействии Ge с Rb приведена в работах [X, Ш]. Диаграмма состояния Ge—Rb (рис. 419) построена в работе [1]. Сплавы для исследования приготовляли из Ge полупроводниковой чистоты и Rb чистотой 99,9 % (по массе) в инертной среде в герметичных тиглях из Nb с внутренним тиглем из высокочистого корунда или поликристаллического фианита. Исследование выполняли методами термического, рентгеноструктурного, микроструктурного и локального рентгеноспектрального анализов.

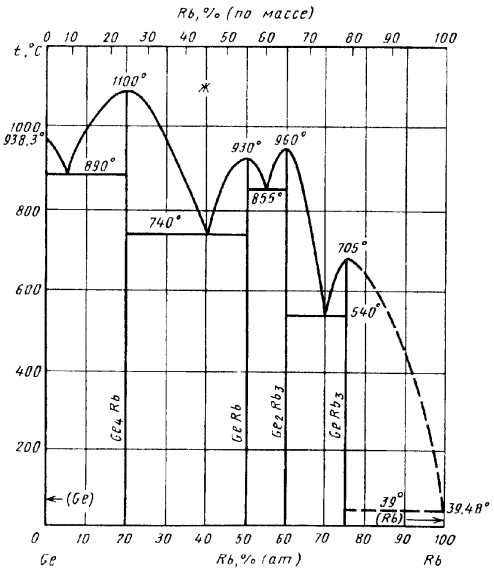


Рис. 419. Ge—Rb

В системе имеется четыре соединения — Ge_4Rb, GeRb, Ge_2Rb_3 и $GeRb_3$ — с температурами конгруэнтного плавления 1110, 930, 960 и 705 °C соответственно. Эвтектические равновесия, имеющиеся в системе, приведены ниже:

Ж ⇄ (Ge) + Ge_4Rb при 890 °C;
Ж ⇄ Ge_4Rb + GeRb при 740 °C;
Ж ⇄ GeRb + Ge_2Rb_3 при 855 °C;
Ж ⇄ Ge_2Rb_3 + $GeRb_3$ при 540 °C;
Ж ⇄ $GeRb_3$ + (Rb) при 39 °C.

Соединение GeRb имеет кубическую структуру с 32 формульными группами в элементарной ячейке (пр. гр. $P\bar{4}3n$, a = 1,319 нм) [2]. Кристаллическая структура соединения Ge_4Rb, определенная с помощью нейтронной дифракции, также кубическая (пр. гр. $Pm3n$, a = 0,650 нм) [3].

Литература

1. Дриц М.Е., Потемкин В.Ф., Зусман Л.Л. // Изв. Ан СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 7. С. 1148—1150.
2. Busmann E. // Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 313. S. 90—106.
3. Потемкин В.Ф., Сизов Р.А., Зусман Л.Л., Дриц М.Е. // Изв. АН СССР. Металлы. 1989. № 3. С. 197—199.

Л.Л. Зусман

Ge—Re. ГЕРМАНИЙ—РЕНИЙ

Схематическая диаграмма состояния Ge—Re в интервале концентраций 0—50 % (ат.) Re построена в работе [1]. Соединение Ge_2Re образуется по перитектической реакции при 1132 °C из жидкости и (Re), эвтектическая реакция Ж ⇄ (Ge) + Ge_2Re имеет место при температуре 930 °C. В работе [2] предпринято тщательное рентгенографическое исследование, в результате которого обнаружено новое промежуточное соединение Ge_7Re_3; соединение же Ge_2Re считается в этой работе метастабильным, так что на рис. 420, представленном из работы [1], показано вместо него соединение Ge_7Re_3.

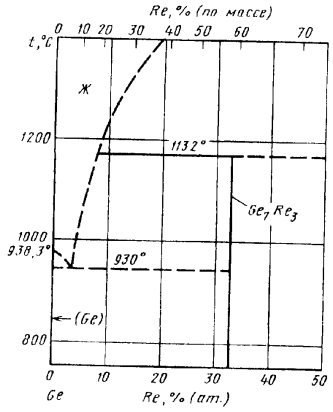


Рис. 420. Ge—Re

Максимальная растворимость Re в Ge имеет место при эвтектической температуре и равна 3 % (ат.).

Соединение Ge_2Re обладает моноклинной структурой типа Ge_2Os или As_2Nb (a = 0,9205 нм, b = 0,3108 нм, c = 0,8032 нм, β = 120,7°) [3]. Соединение Ge_7Re_3 имеет ромбическую структуру (пр. гр. $Cmcm$, a = 0,3227 нм, b = 0,9045 нм, c = 2,1956 нм, z = 4) [2].

Литература

1. Searcy A.W., McNeels R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 76. P. 5287—5289.
2. Siegrist T., Hulliger F. // J. Less-Common Met. 1983. V. 90. N 1. P. 143—151.
3. Larchev V.I., Popova S.V. // J. Less-Common Met. 1982. V. 84. P. 87—89.

М.А. Тылкина

Ge—Rh. ГЕРМАНИЙ—РОДИЙ

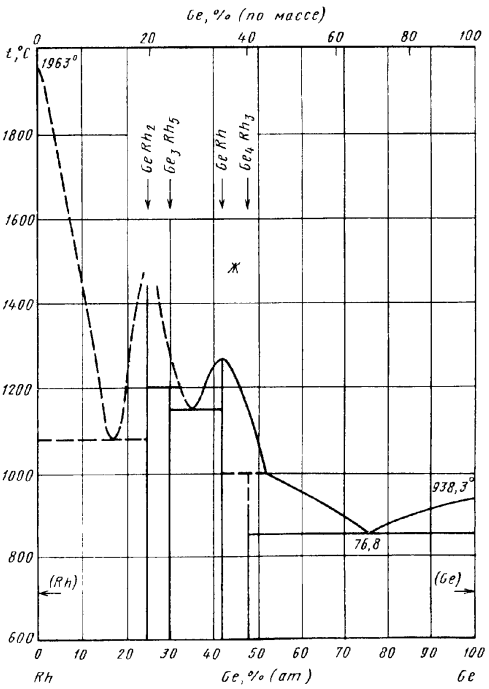


Рис. 421. Ge—Rh

Диаграмма состояния Ge—Rh (рис. 421) построена в работе [Э]. В качестве исходных материалов использовали химически чистые Ge и Rh, сплавы синтезировали в высокочастотной печи или в печи сопротивления в кварцевых ампулах, заполненных Ar. Исследование выполняли методами металлографического и рентгеноструктурного анализов и измерения микротвердости и плотности.

Согласно диаграмме состояния в системе имеется четыре промежуточных соединения. Соединения GeRh и $GeRh_2$ плавятся конгруэнтно (температуры не указаны). Соединения Ge_3Rh_5 и Ge_4Rh_3 образуются по перитектическим реакциям. В системе кристаллизуются три эвтектики. Нонвариантные равновесия приведены ниже:

Ж + $GeRh_2$ ⇄ Ge_3Rh_5;
Ж + GeRh ⇄ Ge_4Rh_3;
Ж ⇄ $GeRh_2$ + (Rh);
Ж ⇄ Ge_3Rh_5 + GeRh;
Ж ⇄ Ge_4Rh_3 + (Ge).

Температуры нонвариантных равновесий не указаны. Имеются сведения о незначительной взаимной растворимости компонентов. В табл. 346 приведены сведения о кристаллической структуре двойных соединений [V-C]. Некоторые сведения о кристаллической структуре приведены также в работе [X]. Структура соединения Ge_4Rh_3 неизвестна.

Таблица 346. Кристаллическая структура соединений системы Ge—Rh

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
GeRh	MnP	*oP*8, *Pnma*	0,570	0,648	0,325
GeRh	SiFe	*cP*8, $P2_13$	0,4862	—	—
Ge_3Rh_5	Ge_3Rh_5	*oP*16, *Pbam*	0,542	1,032	0,396
$GeRh_2$	$SiCo_2$	*oP*12, *Pnma*	0,544	0,400	0,757

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—Ru. ГЕРМАНИЙ—РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния Ge—Ru (рис. 422) построена по данным работы [Ш]. Сплавы исследовали методами рентгеновского, металлографического и термического анализов.

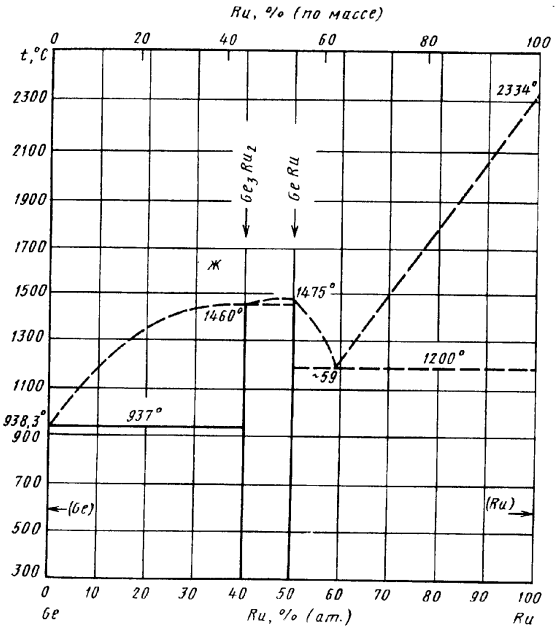


Рис. 422. Ge—Ru

В системе образуются два промежуточных соединения. Соединение GeRu плавится конгруэнтно при 1475 °C, соединение Ge_3Ru_2 образуется по перитектической реакции при 1460 °C. Нонвариантные равновесия, имеющие место в системе, приведены в табл. 347.

Таблица 347. Нонвариантные реакции в системе Ge—Ru

Реакция	Содержание Ru в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж + GeRu ⇌ Ge_3Ru_2	~40;	50;	40	1460
Ж ⇌ GeRu + (Ru)	~59;	50;	0	1200
Ж ⇌ (Ge) + Ge_3Ru_2	~100;	0;	40	937

В табл. 348 приведены сведения о кристаллической структуре двойных соединений [V-C].

Таблица 348. Кристаллическая структура соединений системы Ge—Ru

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
GeRu	SiFe	*cP*8, $P2_13$	0,4846	—	—
Ge_3Ru_2	Si_3Ru_2	*oP*40, *Pbcn*	1,1436	0,9238	0,5716
Ge_3Ru_2	Sn_3Ru_2	*tP*20, $P\bar{4}c2$	0,5739	—	0,9952

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—S. ГЕРМАНИЙ—СЕРА

Сведения о взаимодействии Ge с S приведены в работах [X, Э, Ш]. Диаграмма состояния Ge—S (рис. 423) построена в работе [1]. Образцы для исследования готовили в вакуумированных кварцевых ампулах сплавлением Ge (удельное электросопротивление около 1 Ом/см) с сульфидами Ge или с S чистотой 99,997 % (по массе). Исследование проводили методами металлографического, термического и рентгеновского анализов. В противоположность более ранним работам [E] в системе обнаружено только два соединения, GeS и GeS_2, первое из которых претерпевает полиморфное превращение, возможно, второго рода при 590 ± 5 °C. Максимальная растворимость *S* в (Ge) не превышает $\approx 10^{-5}$ (ат.) [Э].

Соединение GeS кристаллизуется в решетку ромбической сингонии с параметрами a = 0,430 нм, b = 1,044 нм, c = 0,363 нм. Соединение GeS_2 также имеет ромбическую решетку, представляющую собой сильно деформированную структуру типа восьмислойного CdI_2 с параметрами a = 1,168 нм, b = 2,239 нм, c = 0,687 нм.

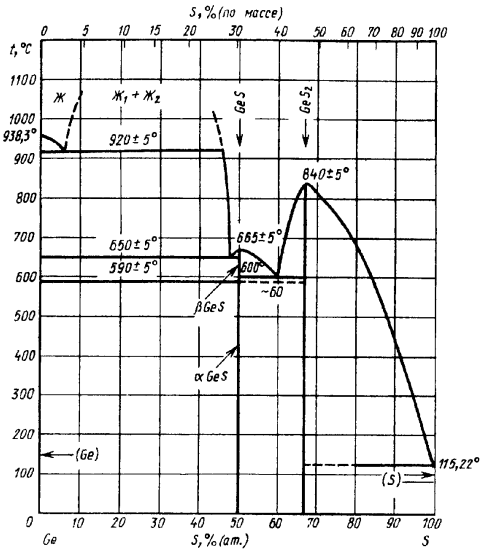


Рис. 423. Ge—S

Литература

1. Лю Цюнь-хуа, Пашинкин А.С., Новоселова А.В. // Доклады АН СССР. 1963. Т. 155. № 6. С. 1335—1338.

Л.С. Гузей

Ge—Sb. ГЕРМАНИЙ—СУРЬМА

Сведения о взаимодействии Ge с Sb приведены в работах [X, Э, Ш]. Диаграмма состояния Ge—Sb (рис. 424) построена в работе [1] на основе обобщения литературных данных. В системе установлено эвтектическое равновесие между Ge и Sb, которое осуществляется при температуре 592 °C и содержании ~85,5 % (ат.) Sb. Максимальная растворимость Sb в Ge, зафиксированная при 800 °C, составляет $2{,}7\times10^{-2}$ % (ат.) [2]; растворимость Ge в Sb незначительна. В работе [3] рассчитаны ликвидус и сольвус в приближении теории регулярных растворов; получено хорошее совпадение с данными эксперимента.

Литература

1. Olesinski R.W., Abbaschian G.J. // Bull Alloy Phase Giagrams. 1986. V. 7. N 3. P. 219—222, 303—304.
2. Trumbore F.A., Spitzer W.G., Logan R.A., Luke C.L. // J. Electrochem Soc. 1962 V. 109. P. 734—738.
3. Никитина Г.В., Романенко В.Н., Ишутинова Л.Н. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. № 1. С. 45—49.

Г.К. Алексеенко

Ge—Sc. ГЕРМАНИЙ—СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Ge—Sc (рис. 425) построена по данным работы [1] и только область существования предполагаемого равновесия при температуре 1355 °С приведена по данным работы [2]. Сплавы готовили в дуговой печи в среде чистого Ar из Sc чистотой 99,0 % (по массе) и Ge чистотой 99,99 % (по массе). Гомогенизирующий отжиг сплавов проводили в вакуумированных кварцевых ампулах, заполненных He, или в печи в среде Ar. Для предотвращения контакта образцов со стенками кварцевой ампулы или керамического тигля использовали контейнеры из Mo или Ta.

Исследование выполняли методами микроструктурного, дифференциального термического и рентгенофазового анализов.

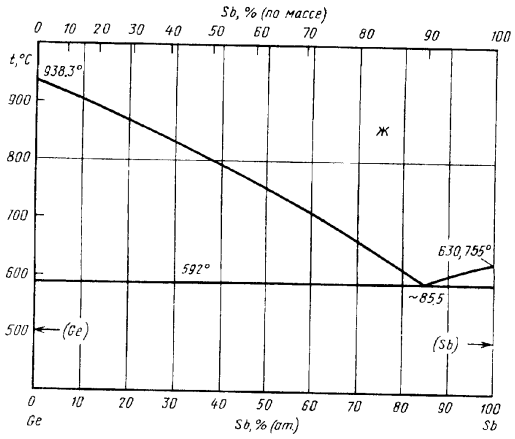


Рис. 424. Ge—Sc

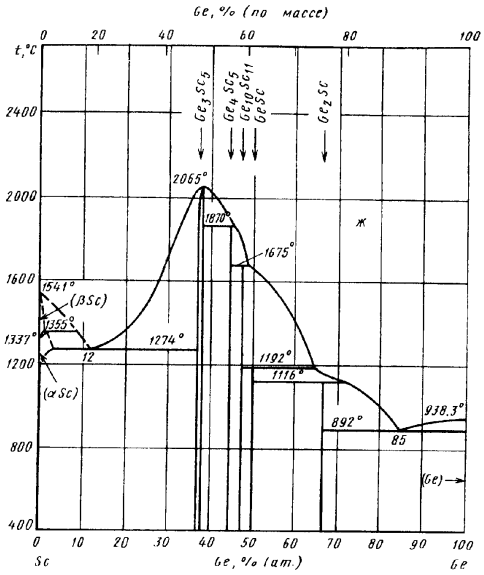


Рис. 425. Ge—Sc

В соответствии с диаграммой состояния в системе образуется пять промежуточных соединений. Соединение Ge_3Sc_5 плавится конгруэнтно при 2065 °С. Перитектические реакции образования остальных соединений приведены ниже.

Ж + Ge_3Sc_5 ⇄ Ge_4Sc_5 при 1870°С;
Ж + Ge_4Sc_5 ⇄ $Ge_{10}Sc_{11}$ при 1675 °С;
Ж + $Ge_{10}Sc_{11}$ ⇄ GeSc при 1192 °С;
Ж + GeSc ⇄ Ge_2Sc при 1116 °С.

В системе имеют место две нонвариантные эвтектические реакции:

Ж ⇄ (αSc) + Ge_3Sc_5 при 1274 °С и 12 % (ат.) Ge;
Ж ⇄ (Ge) + Ge_2Sc при 892 °С и 85 % (ат.) Ge.

При температуре 1355 °С протекает реакция, связанная с полиморфином Sc : Ж + (βSc) ⇄ (αSc).

Взаимная растворимость при эвтектических температурах составляет менее 1 % (ат.) Sc в Ge и 1—2 % (ат.) Ge в Sc. Область гомогенности соединения Ge_3Sc_5 составляет 1 % (ат.). В табл. 349 приведены сведения о кристаллической структуре соединений [V-C].

Таблица 349. **Кристаллическая структура соединений системы Ge—Sc**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ge_2Sc	Si_2Zr	*oC*12, *Cmcm*	0,3888	1,4873	0,3793
GeSc	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,4007	1,006	0,3762
$Ge_{10}Sc_{11}$	$Ge_{10}Ho_{11}$	*tI*84, *I*4/*mmm*	1,012	—	1,554
Ge_4Sc_5	Ge_4Sm_5	*oP*36, *Pnma*	0,7269	1,3980	0,7152
Ge_3Sc_5	Si_3Mn_5	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,7921	—	0,5881

Литература

1. Еременко В.Н., Обушенко И.М., Буянов Ю.М., Мелешевич К.А. // Доклады АН УССР. Сер. А. 1981. № 4. С. 172—178.
2. Gokhale A.B., Abbaschian G.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 6. P. 540—543. 597—598.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—Se. ГЕРМАНИЙ—СЕЛЕН

Сведения о строении диаграммы состояния Ge—Se, полученные разными исследователями [Э, Ш, 1, 2, 3], практически согласуются между собой в отношении существования двух промежуточных соединений (GeSe и $GeSe_2$), конгруэнтного плавления $GeSe_2$ при 740 °C и наличия полиморфизма у GeSe. Однако противоречивы данные о характере образования последней фазы. По данным работы [3], она образуется по перитектической реакции Ж + $GeSe_2$ ⇄ GeSe при 670 °C и претерпевает полиморфое превращение при температуре 670 °C. В работе [1] температура 670 °C дана как температура конгруэнтного плавления GeSe, а в работе [2] для той же практически температуры (675 ± 3 °C) приводится другая перитектическая реакция Ж + (Ge) ⇄ GeSe. В работе [1] указывается на две температуры 664 ± 3 °C со стороны Ge и 579 ± 3 °C со стороны $GeSe_2$. Это

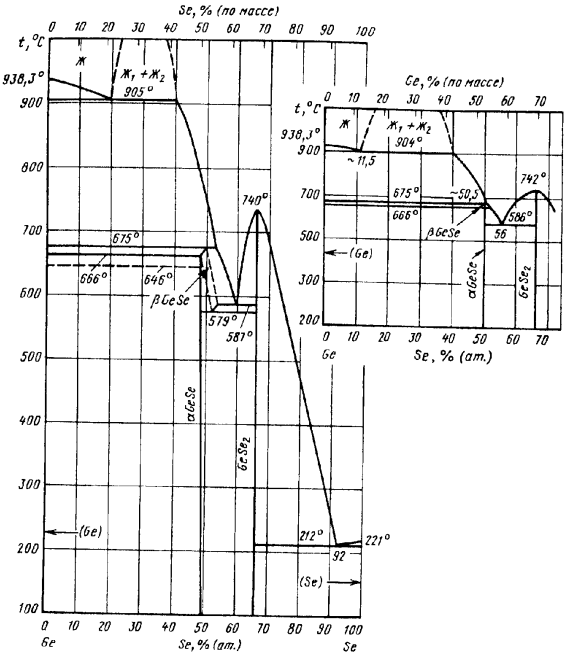


Рис. 426. Ge—Se

дает возможность написать реакцию перитектоидного образования αGeSe как (Ge) + βGeSe ⇄ αGeSe и реакцию эвтектоидного распада βGeSe как βGeSe ⇄ αGeSe + $GeSe_2$ (рис. 426). Кроме того, приводится температура еще одного превращения, равная 646 ± 3 °C. При температуре 905 ± 3 °C и концентрации ~20 % (ат.) Se существует монотектика. В рассмотренных работах были использованы практически одинаковые материалы и методы исследования, так что причина противоречий неясна. В работе [4] проведен обзор имеющихся данных по исследованию диаграммы Ge—Se и приводится другой вариант диаграммы при концентрациях до 70 % (ат.) Se, основанный на данных работы [5] (см. вставку на рис. 426).

Соединение αGeSe кристаллизуется в решетку ромбической сингонии с параметрами a = 0,4384(5) нм, b = 0,3832(5) нм, c = = 1,082(2) нм [6]. Соединение βGeSe имеет структуру типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$), параметр решетки a = = 0,5730(3) нм при температуре 651 ± 5 °C [4]. Соединение $GeSe_2$ обладает также решеткой ромбической сингонии (пр. гр. $Pmmn$ или Pmn, a = 0,6953(1) нм, b = 1,2220(5) нм, c = 2,306(3) нм) [6]. По данным работы [4], соединение $GeSe_2$ имеет моноклинную структуру, параметры решетки a = 0,7016(5) нм, b = 1,6796(8) нм, c = = 1,1831(5) нм, β = 90,65(5)°.

Литература

1. Виноградова Г.З., Дембовский С.А., Сивкова Н.Б. // Журнал неорганической химии. 1968. Т. 13. № 7. С. 2029.
2. Карбанов С.Г., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // Вестник Московского университета. Химия. 1968. № 3. С. 96—98.
3. Лю Цюнь-Хуа, Пашинкин А.С., Новоселова А.В. // Доклады АН СССР. 1962. Т. 146. № 5. С. 1092—1093.
4. Gokhale A.B., Abbaschian R. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 3. P. 257—262.
5. Ipser H., Gambino M., Schuster W. // Monatsch. Chem. 1982. V. 113. P. 389—398.
6. Лю Цюнь-хуа, Пашкин А.С., Новоселова А.В. // Журнал неорганической химии. 1962. Т. 2. № 9. С. 2159—2161.

Л.С. Гуськ

Ge—Si. ГЕРМАНИЙ—КРЕМНИЙ

Сведения о взаимодействии между Ge и Si обобщены в работах [X, Э, Ш]. Диаграмма состояния Ge—Si (рис. 427) построена в работе [1] с использованием методов термического и рентгеновского анализов. Перед измерениями все сплавы были подвергнуты гомогенизации в течение нескольких месяцев. Диаграмма состояния характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов. Никаких фазовых превращений после отжига сплавов в течение нескольких месяцев при 925, 715, 295 и 177 °C не обнаружено. Параметр решетки плавно меняется при изменении состава и характеризуется средним сжатием решетки на 0,0009 нм, т.е. немного меньше, чем на 0,2 % во всем интервале концентраций. Отрицательное отклонение от правила Вегарда подтверждено в работе [2]: максимальное отклонение (около 0,00060—0,00069 нм или чуть более 0,1 %) наблюдали в центральной части. Твердые растворы (Ge, Si) имеют разупорядоченную структуру типа алмаза, в которой атомы компонента, содержащегося в сплаве в меньшем количестве, вероятнее всего расположены во второй координационной сфере. Этот вывод сделан на основании изучения фононного спектра сплавов [3].

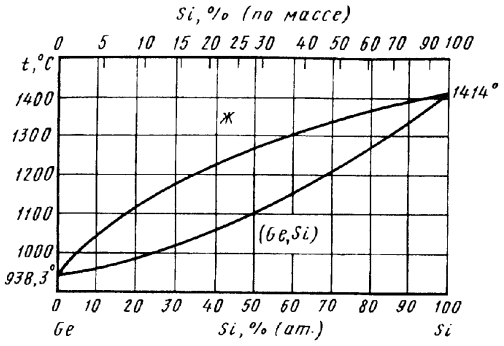


Рис. 427. Ge—Si

В работе [4] описана техника получения монокристаллов сплавов Ge—Si во всем интервале концентраций, основанная на кристаллизации из газовой фазы с использованием Si в качестве элемента-носителя.

Работы [5, 6] посвящены расчетам ликвидуса и солидуса сплавов системы, причем в первой из них использовали представление об идеальном поведении компонентов в жидкой и твердых фазах, а во второй — представление об электронной структуре и статистическую механику при низких температурах и давлениях 0 и 3 ГПа. Совпадение экспериментальных и расчетных данных было удовлетворительным.

Литература

1. Stohr H., Klemm W. // Z. Anorg. All. Chem. 1939. Bd. 241. S. 305—323.
2. Dismukes J.P., Ekstrom K., Paff R.J. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 3021—3027.
3. Logan R.A., Roweel J.M., Trumbore F.A. // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. 1751—1755.
4. Сандулова А.В. // Доклады АН СССР. 1962. Т. 143. С. 610—612.
5. Ojha V., Kuchar L. // Sb. Vederych Praci. Vysoke Skole Banske. Ostrava. 1986. V. 32. N 10. P. 83—96.
6. Oteish A., Resta R. // Phys. Rev. B. Condens. Mater. 1988. V. 37. N 12. P. 6983—6990.

М.И. Бычкова

Ge—Sm. ГЕРМАНИЙ—САМАРИЙ

Диаграмма состояния Ge—Sm (рис. 428) построена в работе [1]. Сплавы готовили в дуговой печи в атмосфере Ar из Sm чистотой 99,67 % (по массе) и Ge чистотой 99,99 % (по массе). Исследование осуществляли методами микроструктурного, рентгенофазового и дифференциального термического анализов.

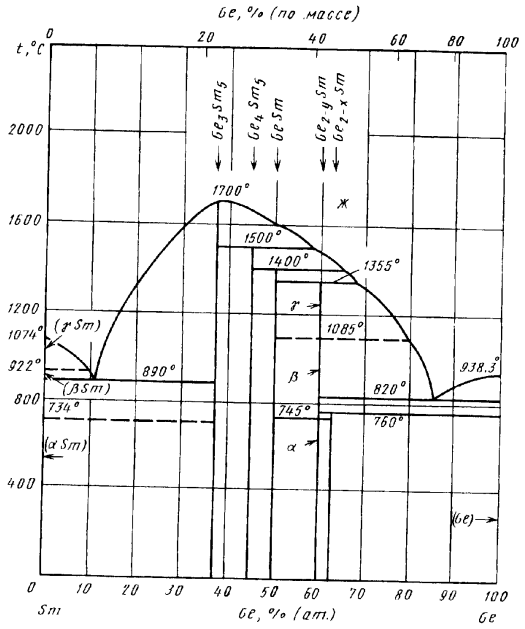


Рис. 428. Ge—Sm

В системе обнаружено пять соединений. Соединение Ge_3Sm_5 плавится конгруэнтно при 1700 °С. Реакции образования остальных соединений, а также эвтектические реакции, имеющие место в системе, и реакции полиморфного превращения соединения $Ge_{2-y}Sm$ приведены в табл. 350 [1].

Таблица 350. Нонвариантные реакции в системе Ge—Sm

Реакция	Содержание Ge в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж + Ge_3Sm_5 ⇌ Ge_4Sm_5	—;	37,5;	44,4	1500
Ж + Ge_4Sm_5 ⇌ GeSm	—;	44,4;	50,0	1400
Ж + GeSm ⇌ $\gamma Ge_{2-y}Sm$	—;	50,0;	60	1355
Ж ⇌ (Ge) + $\beta Ge_{2-y}Sm$	85;	0;	60	820
Ж ⇌ (βSm) + Ge_3Sm_5	11;	100;	37,5	890
(Ge) + $\beta Ge_{2-y}Sm$ ⇌ $Ge_{2-x}Sm$	100;	—;	—	760
GeSm + $\gamma Ge_{2-y}Sm$ ⇌ $\beta Ge_{2-y}Sm$		—		>1085
или Ж + $\gamma Ge_{2-y}Sm$ ⇌ $\beta Ge_{2-y}Sm$		—		<1085
GeSm + $\beta Ge_{2-y}Sm$ ⇌ $\alpha Ge_{2-y}Sm$		—		>745
или $Ge_{2-x}Sm$ + $\beta Ge_{2-y}Sm$ ⇌ $\alpha Ge_{2-y}Sm$		—		<745

Соединение $Ge_{2-y}Sm$ обозначают как $Ge_{1,56}Sm_{1,04}$, основываясь на предположении об образовании антидефектов атомов Sm, расположенных в позициях атомов Ge.

В табл. 351 приведены сведения о кристаллической структуре соединений [1, V-C].

Таблица 351. Кристаллическая структура соединений системы Ge—Sm

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ge_2Sm	Si_2Zr	*oC*12, $I4_1/amd$	0,4183	—	1,3810
$\alpha Ge_{2-y}Sm$	B_2Al	*hP*3, $P6/mmm$	0,4005	—	0,4374
GeSm	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,4387	1,0890	0,3993
Ge_4Sm_5	Ge_4Sm_5	*oP*36, *Pnma*	0,775	1,494	0,785
Ge_3Sm_5	Si_3Mn_5	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8653	—	0,6471

Литература

1. Еременко В.Н., Баталин В.Г., Буянов Ю.И. // Доповіді АН УРСР. Сер. Б. 1977. № 5. С. 413—416.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—Sn. ГЕРМАНИЙ—ОЛОВО

Сведения о диаграмме состояния Ge—Sn приведены в работах [Х, Э, Ш]. Обобщенная диаграмма состояния (рис. 429), построенная в работе [1], представляет собой диаграмму простого эвтектического типа; эвтектическая реакция имеет место при концентрации 99,74 % (ат.) Sn и при температуре на 0,78 °С ниже температуры плавления Sn. Максимальная растворимость Sn в Ge [1,1 % (ат.)] наблюдается при температуре 400 °С, при температуре 231 °С растворимость уменьшается до менее 1 % (ат.). С помощью модели регулярных растворов в работе [2] была рассчитана диаграмма состояния Ge—Sn. Гипотетическая *p—T* диаграмма предложена в работе [3].

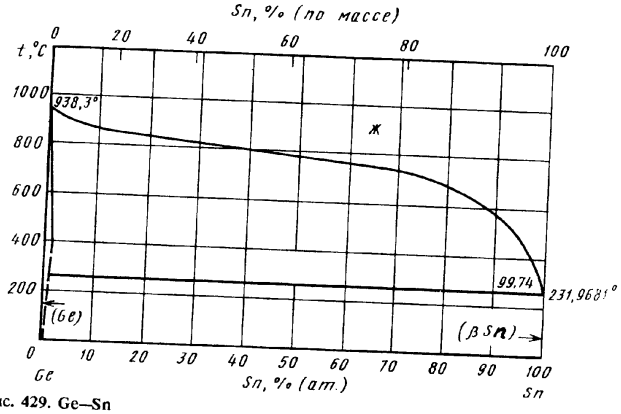


Рис. 429. Ge—Sn

Литература

1. Olesinski R.W., Abbaschian G.J. // Bull. Alloy Phase Diagram. 1984. V. 5. N 3. P. 265—271.
2. Ansara I., Bros J.P., Gambino M. // Calphad. 1979. V. 3. N 3. P. 225—233
3. Smith R.W., Vnuk K. // Phase Transform. Solids. Symp., Maleme-Chania. Crete. June-July. 1983. New-York. 1984. P. 795—801.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—Sr. ГЕРМАНИЙ—СТРОНЦИЙ

Диаграмма состояния Ge—Sr (рис. 430) построена в работе [1]. Образцы изготовляли в дуговой печи в атмосфере Ar из порошкового Ge чистотой 99,999 % (по массе) и пруткового Sr чистотой 99,5 % (по массе). Исследование выполняли методами микроструктурного и рентгеновского анализов.

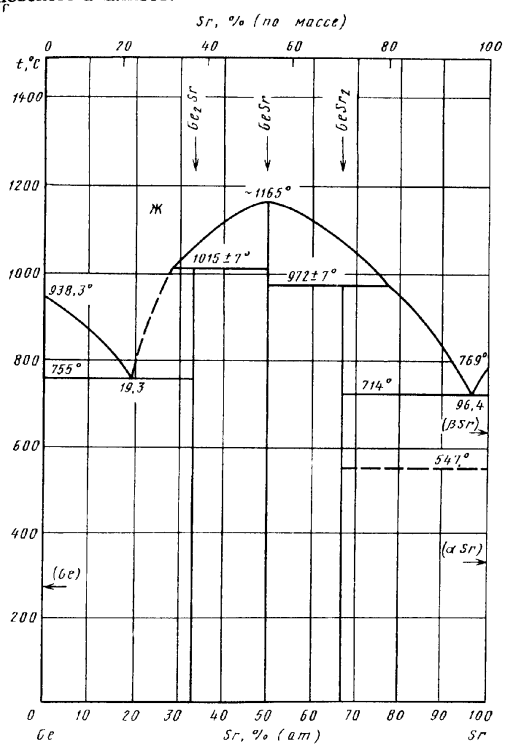


Рис. 430. Ge—Sr

В системе обнаружено три соединения. Соединение GeSr плавится конгруэнтно при ~1165 °С. Два других образуются по перитектическим реакциям. Эти и другие нонвариантные равновесия приведены в табл. 352.

Таблица 352. Нонвариантные реакции в системе Ge—Sr

Реакция	Содержание Sr в фазах, % (ат.)			Температура, °С
Ж + GeSr ⇌ Ge_2Sr	—;	50;	33,3	1015±7
Ж + GeSr ⇌ $GeSr_2$	;	50;	66,7	972±7
Ж ⇌ (Ge) + Ge_2Sr	19,3;	0;	33,3	755±5
Ж ⇌ (βSr) + $GeSr_2$	96,4;	100;	66,7	714±5

В табл. 353 приведены сведения о кристаллической структуре соединений [V—C].

Таблица 353. Кристаллическая структура соединений системы Ge—Sr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ge_2Sr	Si_2Ba	*oP*24, *Pnma*	0,874	0,665	1,124
GeSr	BCr	*oC*8, *Cmcm*	0,4820	1,139	0,4167
Ge_3Sr_4	Ge_3Sr_4	—, *Immm*	1,338	0,484	1,852
$GeSr_5$	$SiCo_5$	—, *Pnma*	0,813	0,520	0,958

Литература

1. Sharkey R.L. // J. Less-Common Met. 1970. V. 20. N 2. P. 113—119.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—Ta. ГЕРМАНИЙ—ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Ge—Ta не построена. В работах [X, Э, Ш] собрана информация о соединениях, обнаруженных в системе (табл. 354).

Соединение $GeTa_2$ имеет четыре модификации [4]. Соединение Ge_2Ta образуется по перитектической реакции при взаимодействии богатой Ge жидкости и $GeTa_2$ при температуре 1280 ± 20 °С. Растворимость Ta в Ge, по данным работы [5], приведена ниже:

Температура, °С	910	875	850	825	800	775
Растворимость Ta, 10^{-3} % (ат.)	45	147	79	43	15,8	7,9

Таблица 354. Кристаллическая структура соединений системы Ge—Ta

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Ge_2Ta	$CrSi_2$	*hP*9, $P6_222$	0,4958 0,490(5)	0,6751 0,6738(5)	[1] [2]
αGe_3Ta_5	Si_3Ta_5	—	0,6599	1,201	[3]
βGe_3Ta_5	—	—, *I*4/*mcm* или $I\bar{4}2m$	1,001	0,5150	[3]
α$GeTa_3$	Ti_3P	*tP*32, $P4_2/n$	1,028	0,522	[Ш]
β$GeTa_3$	Ni_3P	*I*4, *tI*32	1,035	0,516	[Ш]

Литература

1. Wallbaum H.J. // Naturwissenschaften. 1944. Bd. 31. S. 76—77.
2. Brixner L.H. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1963. V. 25. P. 257—260.
3. Nowotny H., Searcy A.W., Du J.E. // Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 677—678.
4. Criscione J.M. // Diss. Purdue Univ. Lafayette. Diss. Abstr. 1954. V. 14. P. 1675.
5. Сандулова А.В., Хе Ю.-Л. // Доклады АН СССР. 1959. Т. 128. С. 329—332.

М.И. Бычкова

Ge—Tb. ГЕРМАНИЙ—ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Ge—Tb (рис. 431) приведена по данным работы [M2].

Сведения о кристаллической структуре известных фаз системы Ge—Tb, по данным работ [1, 2], приведены в табл. 355.

Таблица 355. Кристаллическая структура соединений системы Ge—Tb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ge_3Tb_5	Si_3Mn_5	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8495	—	0,6351
Ge_4Tb_5	Ge_4Sm_5	*oP*36, *Pnma*	0,6138	1,6399	0,691
$Ge_{10}Tb_{11}$	$Ge_{10}Ho_{11}$	*tI*84, *I*4/*mmm*	1,089	—	1,649

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
GeTb	BCr	oC8, Cmcm	0,4300	1,0717	0,3950
Ge_3Tb_2	B_2Al	hP3, P6/mmm	0,395	—	0,416
Ge_2Tb*	—	—	0,8001	0,8216	1,4940

*Ромбическая сингония.

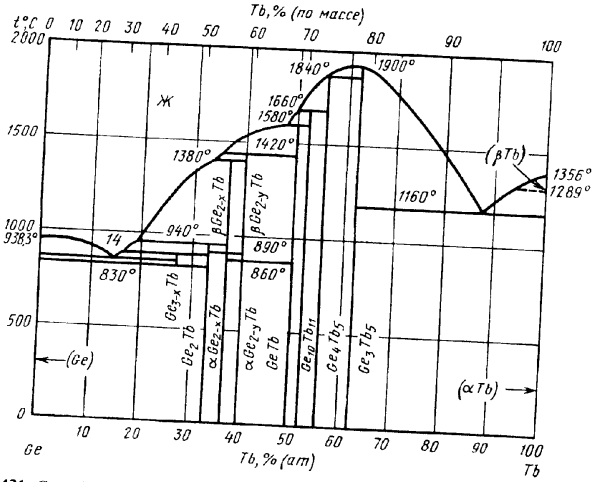


Рис. 431. Ge—Tb

Литература

1. Sekizawa K. // J. Phys. Soc. Jap. 1966. V. 21. P. 1137—1142.
2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—Te. ГЕРМАНИЙ—ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Ge—Te (рис. 432) построена в работе [X] и уточнена в области образования соединения GeTe в работах [1, 2]. Соединение GeTe плавится конгруэнтно при 724 °C [Э] и имеет состав 50,61 % (ат.) Te [2]. Соединение GeTe существует в трех модификациях; высокотемпературная модификация γGeTe эвтектоидно распадается при 356 °C на αGeTe + βGeTe [1] (см. вставку на рис. 432). Две низкотемпературные модификации существуют в одном и том же температурном интервале и разделены узкой двухфазной областью. В системе существует две эвтектики: (Ge) + γGeTe при 723 °C и 49,85 % (ат.) Te [Э, 2] и βGeTe + (Te) при 382 °C и 85 % (ат.) Te [X, 1]. Растворимость Te в твердом (Ge) по результатам диффузионных экспериментов приведена ниже [3]:

Температура, °C	900	870	840	770
Растворимость Te, % (ат.)	0,0012	0,010	0,014	0,0036

Соединение βGeTe имеет область гомогенности, протяженность которой 50,3—51,5 % (ат.) Te при температуре 430 °C.

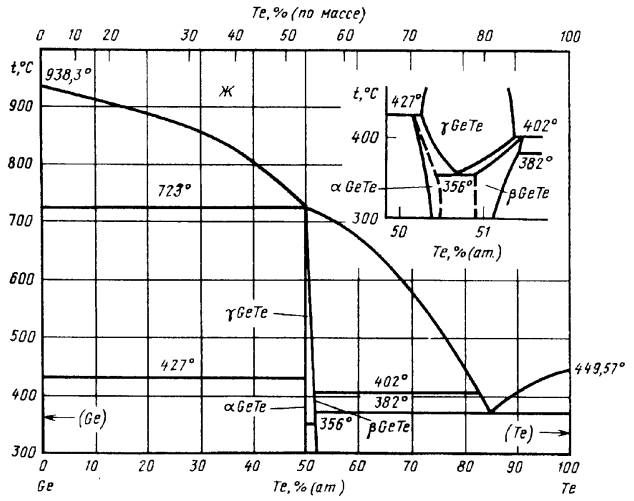


Рис. 432. Ge—Te

γGeTe имеет кубическую структуру типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$), параметр решетки a = 0,601(0) нм при 460 °С со стороны, богатой Ge; a = 0,599(0) нм при 390 °С со стороны, богатой Te; a = 0,6020 нм при 600 °С для сплава с 50 % (ат.) Te и a = 0,5999 нм при 600 °С для сплава с 51 % (ат.) Te [2]. Соединение αGeTe имеет тригонально искаженную структуру типа NaCl с параметром решетки a = 0,5986 нм, α = 88,35°. В работе [4] определена структура другой низкотемпературной модификации βGeTe с ромбической подъячейкой, имеющей параметры a = 1,176 нм, b = 0,415 нм, c = 0,436 нм; для получения параметров элементарной ячейки этого соединения необходимо увеличить в 4 раза параметры b и c подъячейки, в результате получаем соответственно 16,60 и 17,44 нм. В работе [M2] в более схематичной диаграмме состояния в эвтектоидном распаде γGeTe и перитектоидном образовании βGeTe при температуре 365 °С участвуют другие наборы фаз.

Литература

1. Абрикосов Н.Х., Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е., Коржуев М.А. // Изв. СССР. Неорганические материалы. 1977. Т. 13. № 12. С. 2160—2164.
2. Шелимова Л.Е., Абрикосов Н.Х., Жданова В.В. // Журнал неорганической химии. 1965. Т. 10. № 5. С. 1200—1205.
3. Игнатков В.Д., Косенко В.Е. // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. С. 1627—1631.
4. Карбанов С.Г., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. № 7. С. 1171—1174.

Л.С. Гузей

Ge—Th. ГЕРМАНИЙ—ТОРИЙ

В работе [Ш] приведены две предположительные диаграммы состояния Ge—Th, построенные в работах [1, 2]. В результате критического анализа в качестве реальной диаграммы принята версия, изложенная в работе [1] (рис. 433).

В системе образуются шесть промежуточных соединений, два из которых, Th_3Ge_2, $ThGe_2$, плавятся конгруэнтно соответственно при ~2000 и 1900 °С.

Реакции образования остальных соединений, а также эвтектические реакции, имеющие место в системе, приведены ниже:

Ж + Th_3Ge_2 ⇄ Th_2Ge при 1750 °С;
Ж + Th_3Ge_2 ⇄ ThGe при 1700 °С;
Ж + α$ThGe_2$ ⇄ $Th_{0,9}Ge_2$ при 1600 °С;
Ж + α$ThGe_2$ ⇄ Th_3Ge_5, температура не установлена;
Ж ⇄ Th_2Ge + (βTh) при 1500 °С;
Ж ⇄ Th_3Ge_5 + ThGe при 1550 °С;
Ж ⇄ $Th_{0,9}Ge_2$ + (Ge) при ≤938,3 °С.

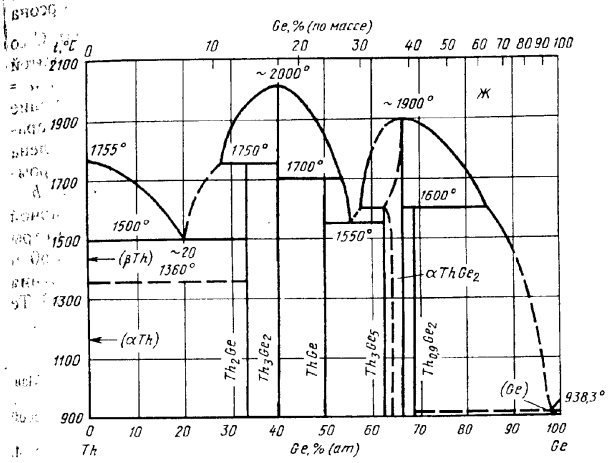


Рис. 433. Ge—Th

Взаимная растворимость исходных компонентов не оценивалась. В табл. 356 приведены сведения о кристаллической структуре соединений; соединения $ThGe_{1,5}$ и $ThGe_{1,6}$ на диаграмме не приведены.

Таблица 356. Кристаллическая структура соединений системы Ge—Th

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$ThGe_2$	$ThGe_2$	*oC*12, *Cmmm*	0,4223	1,6911	0,4052	[2]
Th_3Ge_5	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,4065	—	0,4202	[1]
$ThGe_{1,5}$	—	—, *Pcc*2	0,6989	0,8432	0,8136	[2]
$ThGe_{1,6}$	—	—, *Fddd*	0,59113	0,5889	1,4219	[2]
ThGe	NaCl	*cF*8,	0,60496	—	—	[1]
		*Fm*3*m*	0,6046	—	—	[2]
$Th_{0,9}Ge_2$	—	—	0,4023 0,402	1,6642 1,6645	0,4160 0,409	[2] [1]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Th_3Ge_2	U_3Si_2	tP10, P4/mbm	0,7951	—	0,4194	[2]
			0,7976	—	0,4165	[1]
Th_2Ge	$CuAl_2$	tI12, I4/mcm	0,7414	—	0,6081	[1]

*Ромбическая сингония.

Литература

1. Stecher P., Benesovsky F., Nowotny H. // Monatsh. Chem., 1963. Bd. 94 N 3. S. 549—564.
2. Brown A., Norneys J.J. // J. Less-Common Met. 1963. V. 5. N 4. P. 302—313.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Нечарский

Ge—Ti. ГЕРМАНИЙ—ТИТАН

Сплавы системы Ge—Ti, содержащие 15—18 % (ат.) Ge, исследованы в работах [X, Э, 1, 2, 3]. Установлено существование соединения Ti_5Ge_3, определены пределы растворимости Ge в αTi и βTi: менее 1 % (ат.) при 500 °C и до 4 % (ат.) при 900 °C. Максимальная растворимость Ge в βTi составляет 9 % (ат.) при 1400 °C. По измеренным температурам превращения αTi ⇄ βTi в двухкомпонентных сплавах сделан вывод о наличии перитектоидной реакции (βTi) + Ti_5Ge_3 ⇄ (αTi), имеющей место при 897 ± 3 °C. По аналогии с системой Ti—Si в работе [3] сделан вывод о возможности существования соединения Ti_3Ge. Сообщено также о существовании соединений $TiGe_2$, TiGe и Ti_6Ge_5. Растворимость Ti в твердом (Ge), определенная изотопным методом, составляет $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ % (ат.) [Ш].

На рис. 434 представлена диаграмма состояния Ge—Ti, построенная в работе [M2], где критически обобщены изложенные выше факты. Температура конгруэнтного плавления Ti_5Ge_3 определена равной 1980 °C; реакции образования остальных соединений приведены ниже:

Ж + Ti_5Ge_3 ⇄ Ti_6Ge_5 при 1650 °C;
Ж + Ti_6Ge_5 ⇄ $TiGe_2$ при 1075 °C.

В системе протекают две эвтектические реакции:

Ж ⇄ Ti_5Ge_3 + (βTi) при 1325 °C и 14,9 % (ат.) Ge;
Ж ⇄ $TiGe_2$ + (Ge) при 900 °C и 89 % (ат.) Ge.

При температуре 860 °C имеет место эвтектоидный распад βTi: (βTi) ⇄ (αTi) + Ti_5Ge_3.

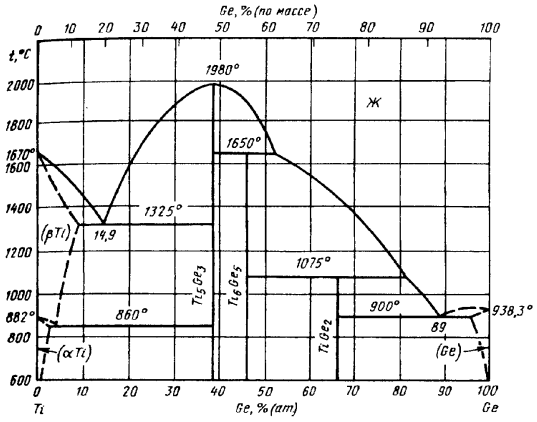


Рис. 434. Ge—Ti

В табл. 357 приведены сведения о кристаллической структуре соединений [2].

Таблица 357. Кристаллическая структура соединений системы Ge—Ti

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$TiGe_2$	$TiSi_2$	oF24, Fddd	0,8594	0,5030	0,8864	[X]
Ti_5Ge_3	Mn_5Si_3	hP16, $P6_3/mcm$	0,7552	—	0,5234	[X]
TiGe	TiSi	oP8, Pmm2	0,380(1)	0,522(4)	0,682	[4]
Ti_6Ge_5	Nb_6Sn_5	—, Immm	—	—	—	[M]

Литература

1. Worner H. // J. Inst. Met. 1953. V. 81. P. 421—523.
2. McQuillan M. // J. Inst. Met. 1955. V. 83. P. 485—491.
3. Белоусов О.К., Корнилов И.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1976. № 1. С. 168—169.
4. Агеев Н.В., Самсонов В.Г. // Журнал неорганической химии. 1957. Т. 4. № 7. С. 1590—1595.

С.П. Алисова

Ge—Tl. ГЕРМАНИЙ—ТАЛЛИЙ

Сплавы системы Ge—Tl изучены методами термического и микроскопического анализов, измерения твердости и электросопротивления [X, Э, 1, 2]. Диаграмма состояния Ge—Tl (рис. 435) представляет собой простую эвтектическую систему без промежуточных фаз. Эвтектическая точка (0,04 % (ат.) Ge) [Э] смещена к точке плавления Tl. В обзоре [2] собраны термодинамические данные сплавов этой системы. Кривая ликвидуса согласно расчету [3] хорошо согласуется с экспериментальной кривой.

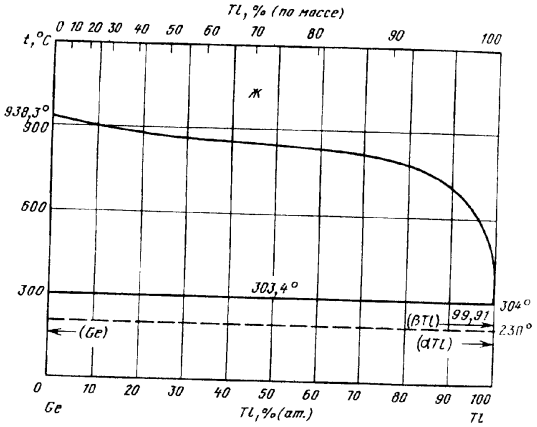


Рис. 435. Ge—Tl

Литература

1. Савицкий Е.М., Барон В.В., Тылкина М.А. // Журнал неорганической химии. 1958. Т. 3. № 3. С. 763—775.
2. Olesinski R.W., Abbaschian G.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 2. P. 125—128.
3. Васильев М.В. // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 2. С. 313—317.

В.П. Полякова

Ge—Tm. ГЕРМАНИЙ—ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Ge—Tm (рис. 436) построена в работе [M2]. В системе обнаружено восемь соединений, из которых Ge_3Tm_5 плавится конгруэнтно. Реакции образования остальных соединений приведены ниже:

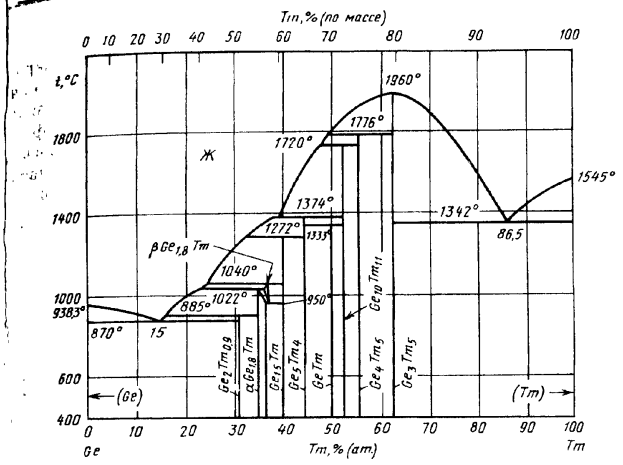


Рис. 436. Ge—Tm

Ж + Ge_3Tm_5 ⇄ Ge_4Tm_5 при 1776 °C;
Ж + Ge_4Tm_5 ⇄ $Ge_{10}Tm_{11}$ при 1720 °C;
Ge_5Tm_4 + $Ge_{10}Tm_{11}$ ⇄ GeTm при 1333 °C;
Ж + $Ge_{10}Tm_{11}$ ⇄ Ge_5Tm_4 при 1374 °C;
Ж + Ge_5Tm_4 ⇄ $Ge_{1,5}Tm$ при 1272 °C;
Ж + $Ge_{1,5}Tm$ ⇄ $\beta Ge_{1,8}Tm$ при 1040 °C;
Ж + $\alpha Ge_{1,8}Tm$ ⇄ $Ge_2Tm_{0,9}$ при 885 °C;
Ж + $\beta Ge_{1,8}Tm$ ⇄ $\alpha Ge_{1,8}Tm$ при 1022 °C.

В системе протекают две эвтектические реакции:

Ж ⇄ Ge_3Tm_5 + (Tm) при 1342 °C и 86,5 % (ат.) Tm;
Ж ⇄ $Ge_2Tm_{0,9}$ + (Ge) при 870 °C и 15 % (ат.) Tm.

При 950 °C происходит эвтектоидный распад

$\beta Ge_{1,8}Tm$ ⇄ $\alpha Ge_{1,8}Tm$ + $Ge_{1,5}Tm$.

В табл. 358 приведены сведения о кристаллической структуре двойных соединений [1—4].

Таблица 358. Кристаллическая структура двойных соединений системы Ge—Tm

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
TmGe*	—	—	1,072	—	1,601	[1]
Tm_2Ge_3	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,388	—	0,407	[2]
Tm_5Ge_3	Si_3Mn_5	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,831	—	0,623	[3]
Tm_5Ge_4	Sm_5Ge_4	*oP*36, *Pnma*	0,749	1,436	0,754	[4]

*Тетрагональная сингония.

Литература

1. Tharp A.G., Smith G.S., Jonson Q. // Acta Crystallog. 1966. V. 20. N 2. P. 583—585.
2. Гладышевский Е.И. // Журнал структурной химии. 1964. Т. 5. № 4. С. 568—575.
3. Гладышевский Е.И. // Журнал структурной химии. 1964. Т. 5. № 6. С. 919—921.
4. Smith G.S., Tharp A.G., Jonson Q. // Acta Cryst. 1967. V. 22. N 6. P. 940—942.

В.П. Полякова

Ge—U. ГЕРМАНИЙ—УРАН

Диаграмма состояния Ge—U (рис. 437) построена методами дилатометрического, термического, микроскопического и рентгеновского анализов [1]. В качестве исходных материалов использовали Ge чистотой 99,99 % (по массе) и U чистотой 99,86 % (по массе).

В системе обнаружено пять соединений, из которых UGe_3, UGe_2 и U_5Ge_3 плавятся конгруэнтно соответственно при ~1475, ~1450 и 1670 °С. Соединение U_3Ge_4 образуется по перитектической реакции при 1440 °С, а соединение U_7Ge — по перитектоидной реакции при 1035 °С. Формула соединения U_7Ge требует уточнения. Эвтектические реакции, протекающие в системе, приведены ниже:

Ж ⇄ (Ge) + UGe_3 при 931 °С и ~100 % (ат.) Ge;
Ж ⇄ UGe_3 + UGe_2 при 1430 °С и 31 % (ат.) Ge;
Ж ⇄ UGe_2 + U_3Ge_4 при 1400 °С и ~38 % (ат.) Ge;
Ж ⇄ U_5Ge_3 + (γU) при 1072 °С и ~96 % (ат.) Ge.

В системе имеют место две эвтектоидные реакции:

(γU) ⇄ U_7Ge + (βU) при 770 °С;
(βU) ⇄ UGe + (αU) при 662 °С.

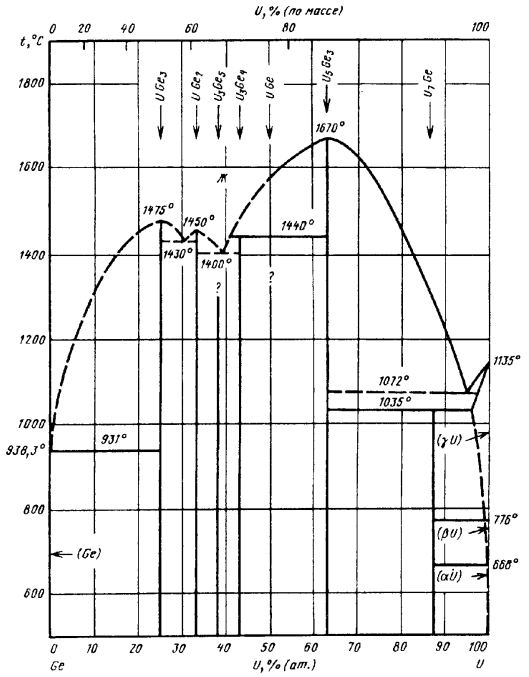


Рис. 437. Ge—U

Максимальная растворимость Ge в (γU) составляет около 3 % (ат.), а (βU) и (αU) — около 1 % (ат.). U в Ge практически не растворим [1].

При исследовании упругости пара при температурах выше 2040 °С [2] подтверждено существование соединений UGe_3, UGe_2 и U_5Ge_3 и обнаружены соединения UGe и U_3Ge_5. Соединение U_3Ge_4 не обнаружено.

В табл. 359 приведены сведения о кристаллической структуре двойных соединений.

Таблица 359. Кристаллическая структура двойных соединений системы Ge—U

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
UGe_3	$AuCu_3$	cP4, Pm3m	0,4206 0,4205 0,4196	— — —	— — —	[X] [3] [4]
UGe_2	$ZrSi_2$	oC12, Cmcm	0,412	1,51	0,398	[3]
UGe_2	AlB_2	hP3, P6/mmc	0,3963	—	0,4128	[V-C]
U_3Ge_4*	—	—	0,587	0,988	0,898	[3]
U_5Ge_3	Mn_5Si_3	hP16, $P6_3/mcm$	0,858	—	0,579	[3]

*Ромбическая сингония.

Литература

1. Ляшенко В.С., Быков В.Н. // Атомная энергия. 1960. Т. 8. № 2. С. 146—148
2. Alcock C.B., Grieveson P. // J. Inst. Met. 1961. V. 90. N 8. P. 304—310.
3. Макаров Е.С., Быков В.Н. // Кристаллография. 1959. Т. 4. № 2. С. 183—185.
4. Brixner L.H. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1963. V. 25. P. 783—787.

В.П. Полякова

Ge—V. ГЕРМАНИЙ—ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Ge—V (рис. 438) исследовалась двумя группами ученых [1, 2]. В работе [1] сплавы, приготовленные из монокристаллического Ge и V, переплавленного электронным пучком и имеющего чистоту 99,85 % (по массе), исследовали методами микроструктурного, рентгеновского, термического анализов, измерением микротвердости и температуры сверхпроводящего перехода.

В системе обнаружено четыре промежуточных соединения, два из которых, V_3Ge и V_5Ge_3, плавятся конгруэнтно соответственно при 1690 ± 10 и ~1930 °С, по данным работы [1], или 1920 и 1965 ± 35 °С, по данным работы [2]. Эти соединения имеют узкие области гомогенности протяженностью от 24 до 27 % (ат.) Ge при температурах 1590—1620 °С для V_3Ge и от 36,9 до 37,5 % (ат.) Ge при температуре 1620 °С для V_5Ge_3. Соединение V_3Ge при температуре плавления имеет стехиометрический состав, при температурах ниже 800 °С его состав сдвинут в сторону более высоких содержаний V (24,5—24,9 ат. % Ge). При понижении температуры до —263 °С соединение V_3Ge претерпевает мартенситное превращение с тетраго-

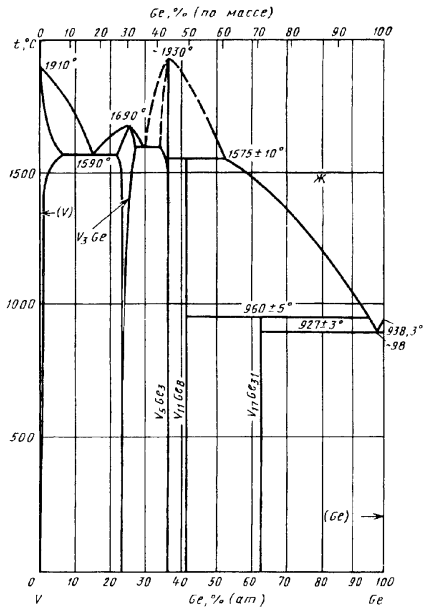


Рис. 438. Ge—V

нальным искажением решетки. Реакции образования остальных соединений, а также эвтектические равновесия, имеющие место в системе, приведены в табл. 360.

Таблица 360. Нонвариантные реакции в системе Ge—V

Реакции	Содержание V в жидкой фазе, % (ат.)	Температура, °С	Источник
Ж + V_5Ge_3 ⇌ $V_{11}Ge_8$	—	1575	[1]
Ж + $V_{11}Ge_8$ ⇌ $V_{17}Ge_{31}$	—	960	[1]
Ж ⇌ (Ge) + $V_{17}Ge_{31}$	~2	927	[1]
Ж ⇌ V_5Ge_3 + V_3Ge	~69	1620	[1]
Ж ⇌ GeV_3 + (V)	— ~85	1760 1590	[2] [1]

Растворимость Ge в (V) составляет менее 0,5 % (ат.) при температурах ниже 600 °С; 1 % (ат.) при 800 °С; 1,2 % (ат.) при 1200 °С и 3 % (ат.) при эвтектической температуре. Растворимость V в (Ge) мала.

В табл. 361 приведены сведения о кристаллической структуре двойных соединений.

Таблица 361. Кристаллическая структура соединений системы Ge—V

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
V_3Ge	Cr_3Si	cP8, $Pm\bar{3}n$	0,4769	—	—	[X]
V_5Ge_3	W_5Si_3	tI32, I4/mcm	0,956	—	0,478	[1]
V_5Ge_3	Mn_5Si_3	hP16, $P6_3/mcm$	0,7285	—	0,4970	[3]
$V_{11}Ge_8$*	—	—	1,341	1,609	0,502	[4]
$V_{17}Ge_{31}$**	—	tP192, $P\bar{4}n^2$	0,591	—	8,367	[5]

*Ромбическая сингония.
**Тетрагональная сингония.

Литература

1. Савицкий Е.М., Ефимов Ю.В., Айхлер К., Зволинский О.И., // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 3. С. 214—220.
2. Свечников В.Н., Кочержинский Ю.А., Кобзенко Г.С. и др. // Металлофизика. 1974. Вып. 52. С. 3—22.
3. Гладышевский Е.И., Кузьма Ю.В. // Доклады АН УССР. 1958. № 11. С. 1208—1211.
4. Völlenkle H., Wittmann A., Nowotny H. // Monatsh. Chem. Bd. 95. N 6. S. 1544—1547.
5. Hauser J.J. // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 14. P. 422—423.
6. Völlenkle H., Preisinger A., Nowotny H. u.a. // Z. Kristallogr. 1967. Bd. 124. N 1—2. S. 9—14.

М.И. Бычкова

Ge—W. ГЕРМАНИЙ—ВОЛЬФРАМ

Взаимодействие Ge с W изучено рядом исследователей в работах [X, Э, Ш, 1]. В системе образуется вырожденная эвтектика при 925 °С [1] (рис. 439).

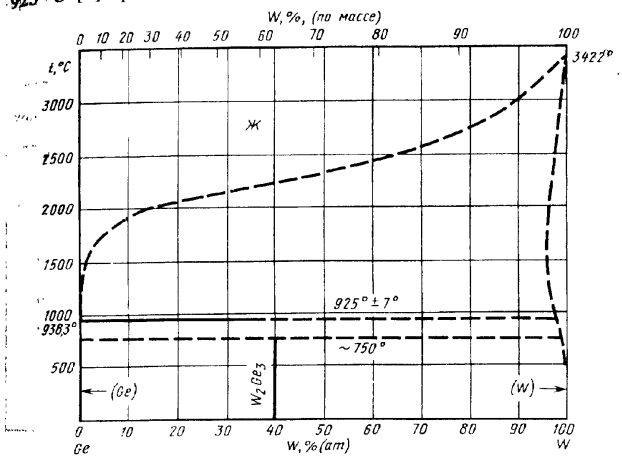


Рис. 439. Ge—W

В образцах, отожженных в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 200—500 ч при температурах до 1000 °С, рентгеновским методом идентифицированы выделения фазы, изоструктурной с Mo_2Ge_3 и содержащей ~40 % (ат.) W (62 % (по массе) W). Обнаруженная фаза обозначена как W_2Ge_3 [1], предполагается, что она образуется по перитектоидной реакции из (W) и (Ge).

Растворимость W в жидком Ge при температуре 1700 °С составляет ~6 % (ат.) [1].

Литература

1. Поварова К.Б., Савицкий Е.М. // Диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1975. С. 95—98.

К.Б. Поварова

Ge—Y. ГЕРМАНИЙ—ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Ge—Y (рис. 440) построена в работе [1] методами дифференциального термического и микроскопического анализов.

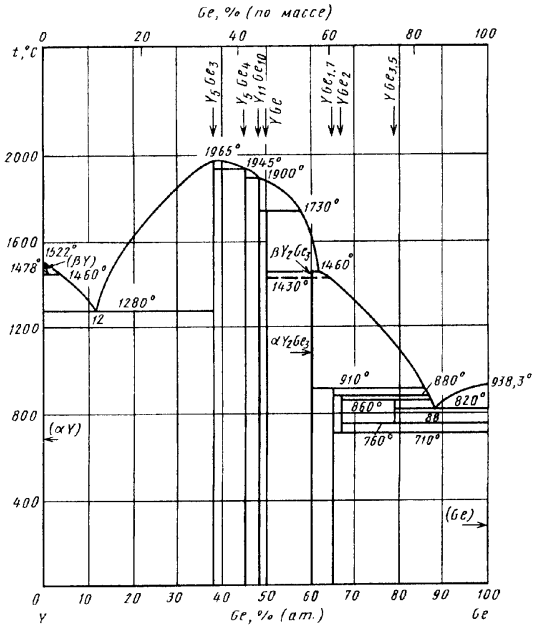


Рис. 440. Ge—Y

В системе обнаружено восемь промежуточных фаз, из которых Y_5Ge_3 образуется конгруэнтно при 1965 °С. Реакции образования остальных соединений приведены ниже:

Ж + Y_5Ge_3 ⇄ Y_5Ge_4 при 1945 °С;
Ж + Y_5Ge_4 ⇄ $Y_{11}Ge_{10}$ при 1900 °С;
Ж + $Y_{11}Ge_{10}$ ⇄ YGe при 1730 °С;
Ж + YGe ⇄ βY_2Ge_3 при 1460 °С;

Ж + αY_2Ge_3 ⇄ $YGe_{1,7}$ при 910 °С;
Ж + $YGe_{1,7}$ ⇄ YGe_2 при 880 °С;
Ж + YGe_2 ⇄ $YGe_{3,5}$ при 860 °С.

В системе протекают две эвтектические реакции:

Ж ⇄ Y_5Ge_3 + (αY) при 1280 °С и 12 % (ат.) Ge;
Ж ⇄ $YGe_{3,5}$ + (Ge) при 820 °С и 88 % (ат.) Ge,

а также наблюдаются две эвтектоидных и одно катетектическое превращения:

$YGe_{3,5}$ ⇄ (Ge) + YGe_2 при 760 °С;
YGe_2 ⇄ (Ge) + $YGe_{1,7}$ при 710 °С;
(βY) ⇄ (αY) + Ж при 1460 °С.

Растворимость компонентов друг в друге требует уточнения. В табл. 362 приведены сведения о кристаллической структуре двойных соединений. Соединение Y_2Ge_3 претерпевает полиморфное превращение при 1430 °С.

Таблица 362. Кристаллическая структура соединений системы Ge—Y

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Y_5Ge_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8472 0,8471 0,8458	— — —	0,6348 0,6350 0,6373	[1] [2] [3]
Y_5Ge_4	Sm_5Ge_4	*oP*36, *Pnma*	0,763	1,468	0,768	[4]
$Y_{11}Ge_{10}$	$Ho_{11}Ge_{10}$	*tI*84, *I*4/*mmm*	1,086	—	1,638	[5]
YGe	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,42698 0,4262 0,4259	1,0693 1,0694 1,067	0,39398 0,3941 0,3932	[1] [6] [7]
Y_2Ge_3 ($YGe_{1,5}$)	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,3938 0,3935	— —	0,4137 0,4139	[1] [8]
		или *Pccm**	0,694	0,827	0,784	[1]
$YGe_{1,7}$	$ThSi_2$	*tI*12, $I4_1/amd$	0,4065 0,4060	— —	1,3683 1,3683	[1] [8]
		или *Fdd*2*	0,5749	1,7246	1,3683	[1]
YGe_2*	—	—	0,800	0,820	1,492	[1]
$YGe_{3,5}$*	—	—, $C222_1$	2,084 2,084	0,4047 0,4047	0,3909 1,5636	[1] [1]

*Ромбическая сингония.

Литература

1. Schmidt F.A., McMasters O.D., Carlson O.N. // J. Less-Common Met. 1972. V. 26 N 1. P. 53—70.
2. Parthe E. // Acta Crystallog. 1960. V. 13. N 10. P. 868—870.
3. Buschow K.H.J., Fast J.F. // Phys. Status Solidi. 1967. V. 21. N 2. P. 593—600.
4. Smith G.S., Tharp A.G., Jonson Q. // Acta Crystallog. 1967. V. 22. N 6 P. 940—942.
5. Tharp A.G., Smith G.S., Jonson Q. // Acta Crystallog. 1966. V. 20. N 2. P. 583—585.
6. Schob O., Parthe E. // Acta Crystallog. 1965. V. 19. N 2. P. 214—215.
7. Buschow K.H.J., Fast J.F. // Phys. Status Solidi. 1966. V. 16. N 2. P. 467—473.
8. Schob O., Parthe E. // Monatsh. Chem. 1964. Bd. 95. S. 1466.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ge—Yb. ГЕРМАНИЙ—ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Ge—Yb построена в работе [1] методами дифференциального термического, микроскопического, химического и рентгеновского анализов (рис. 441). В качестве исходных материалов использовали монокристаллический Ge и Yb чистотой 99,8 % (по массе).

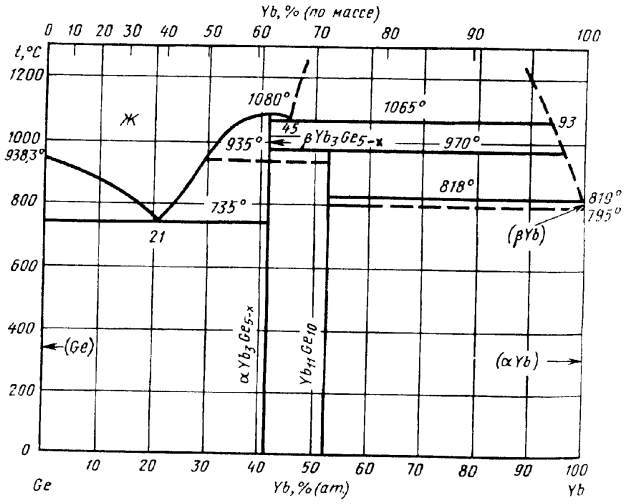


Рис. 441. Ge—Yb

Система Ge—Yb характеризуется образованием широкой монотектической области и двух промежуточных фаз, одна из которых, Yb_3Ge_{5-x}, плавится конгруэнтно при 1080 °С. Соединение $Yb_{11}Ge_{10}$ образуется по перитектической реакции при 970 °С Ж + βYb_3Ge_{5-x} ⇄ ⇄ $Ge_{10}Yb_{11}$. Монотектическая реакция Ж ⇄ $Ж_1$ + βYb_3Ge_{5-x} протекает при температуре 1065 °С и концентрации 55 % (ат.) Ge. В системе наблюдается два эвтектических превращения:

Ж ⇄ αYb_3Ge_{5-x} + (Ge) при 735 °С и 79 % (ат.) Ge;
Ж ⇄ βYb + $Yb_{11}Ge_{10}$ при 818 °С и ~100 % (ат.) Ge.

Соединение Yb_3Ge_{5-x} претерпевает при температуре 935 °С полиморфное превращение.

В табл. 363 приведены сведения о кристаллической структуре соединений.

Таблица 363. Кристаллическая структура соединений системы Ge—Yb [1]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
αYb_3Ge_5	Th_3Pd_5	*hP*8, $P\bar{6}2m$	0,6847	0,4076
$Yb_{11}Ge_{10}$	$Ho_{11}Ge_{10}$	*tI*84, *I*4/*mmm*	1,072	1,652
Yb_5Ge_3 [O]	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8350	0,6407

Структура высокотемпературной модификации βYb_3Ge_5 не установлена.

Соединение Yb_5Ge_3, о котором сообщено в работе [V-C], по данным работы [1], наблюдается только в присутствии кислорода.

Литература

1. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И. // Доклады АН УССР. Сер. А. 1983. № 3. С. 84—89.

В.П. Полякова

Ge—Zn. ГЕРМАНИЙ—ЦИНК

Диаграмма состояния Ge—Zn (рис. 442), построенная по результатам дифференциального термического и микроскопического анализов [X, 1], представляет собой простую эвтектическую систему без промежуточных фаз. Эвтектическое равновесие Ж ⇄ (Ge) + (Zn)

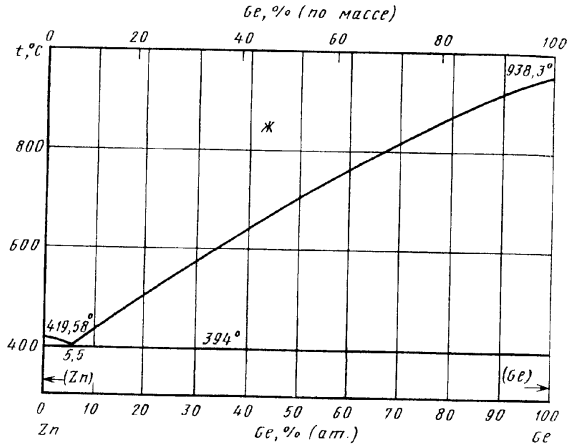


Рис. 442. Ge—Zn

протекает при температуре 394 °С и концентрации 5,5 % (ат.) Ge. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии чрезвычайно мала.

Литература

1. Olesninski R.W., Abbaschian G.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6 N 6. P. 509.

В.П. Полякова

Ge—Zr. ГЕРМАНИЙ—ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Ge—Zr (рис. 443) построена в работе [1] на основании экспериментальных результатов термического и рентгеновского анализов, проведенных в работах [2, 3].

В системе обнаружено пять промежуточных фаз, из которых Zr_5Ge_3 плавится конгруэнтно при температуре ~2330 °С. Реакции образования остальных соединений, а также эвтектические реакции и другие нонвариантные равновесия, имеющие место в системе, приведены в табл. 364.

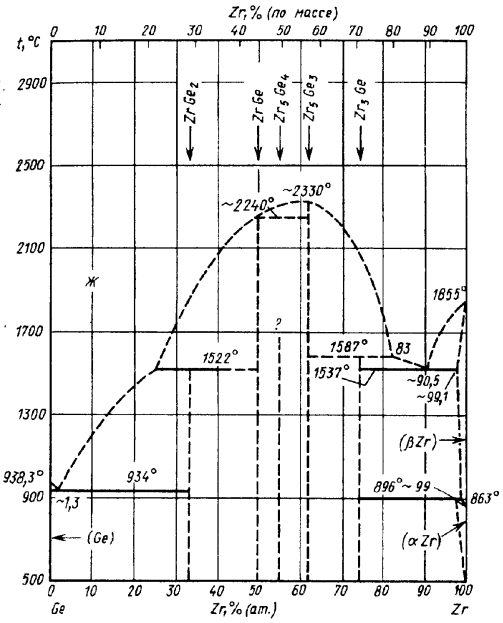


Рис. 443. Ge—Zr

Таблица 364. Нонвариантные реакции в системе Ge—Zr

Реакция	Содержание Zr в жидкой фазе, % (ат.)	Температура, °С	Источник
Ж + Zr_5Ge_3 ⇌ ZrGe	—	2240	[1]
Ж + Zr_5Ge_3 ⇌ Zr_5Ge_4	—	?	[4]
Ж + Zr_5Ge_3 ⇌ Zr_3Ge	~83	1587	[1]
Ж + ZrGe ⇌ $ZrGe_2$	—	1522	[1]
Ж ⇌ Zr_3Ge + (βZr)	90,5	1537	[1]
Ж ⇌ $ZrGe_2$ + (Ge)	1,3	934	[1]
(βZr) + Zr_3Ge ⇌ (αZr)	—	896	[1]

Согласно работе [4] соединения Ge_3Zr_5 и Ge_2Zr обладают заметными областями гомогенности соответственно 36—39 % и 65—68 % (ат.) Ge. Максимальная растворимость Ge в (βZr) составляет ~0,9 % (ат.) при эвтектической температуре, максимальная растворимость Ge в (αZr) — 1 % (ат.) при перитектоидной температуре. Растворимость Zr в (Ge) практически отсутствует. В табл. 365 приведена информация о кристаллической структуре двойных соединений.

Таблица 365. Кристаллическая структура соединений системы Ge—Zr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$ZrGe_2$	$ZrSi_2$	*oC*12, *Cmcm*	0,376 0,37893	1,497 1,4975	0,379 0,37606	[2] [5]
ZrGe	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,381 0,707(5)	1,504 0,390(4)	0,377 0,539(6)	[6] [7]
Zr_5Ge_4	Zr_5Si_4	—, $P4_12_12$	0,7243	—	1,3162	[8]
Zr_5Ge_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,7993	—	0,5597	[9]
Zr_3Ge	Ti_3P	*tP*32, $P4_2/n$	1,108	—	0,548	[10]

При закалке из расплава с большой скоростью охлаждения в сплавах при концентрациях 13—21 % (ат.) Ge образуется аморфная фаза, при содержании 9—12 % (ат.) Ge — метастабильный твердый раствор Ge в (βZr) со структурой ОЦК [11, 12].

Литература

1. Abriata J.P., Bolcich J.C., Arias D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 1. P. 43—47.
2. Carlson O.N., Armstrong P.E., Wilhelm H.A. // Trans. ASM. 1956. V. 48. P. 843—854.
3. Smith J.F., Bailey D.M. // Acta Crystallog. 1957. V. 10. N 4. P. 341—342.
4. Серопегин Ю.Д., Гузева И.А., Пантелеймонов Л.В. и др. Исследование сплавов системы Zr—Ge // Моск. Гос. ун-т. М.: 1979. 10 с. Деп. в ВИНИТИ, № 3345-79.
5. Smith J.F., Bailey D.M. // Acta Crystallog. 1957. V. 10. N 4. P. 341—342.
6. Rossteutscher W., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 11. S. 813—822.
7. Schubert K., Meissner H.G., Raman A. u.a. // Naturwissenschaften. 1964. Bd. 51. N 12. S. 287.
8. Preifer H.U., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1966. Bd. 57. N 12. S. 884—888.
9. Parthe E., Norton J. // Acta Crystallog. 1958. V. 11. N 1. P. 14—17.
10. Schubert K., Raman A., Rossteutscher W. // Naturwissenschaften. 1964. Bd. 51. N 21. S. 506—507.
11. Inoue A., Takahashi Y., Toyota N. et al. // J. Mater. Sci. 1982. V. 17. N 11. P. 3299—3307.
12. Inoue A., Takahashi Y., Masumoto N. // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. P. 439—446.

Л.А. Третьяченко

H—Hf. ВОДОРОД—ГАФНИЙ

Диаграмма состояния H—Hf (рис. 444) построена в работе [1]. К ранее известным данным по строению низкотемпературной части диаграммы добавлены вновь полученные сведения о влиянии водорода на полиморфное превращение Hf: при температуре ~700 °С установлен эвтектоидный распад (βHf) на (αHf) + δ. В системе обнаружено три гидрида: δ, δ′ и ε (HfH_2). δ гидрид с областью гомогенности 63—65 % (ат.) H имеет дефектную структуру типа CaF_2 [Э, 2] с параметром решетки a = 0,7708 нм при 63 % (ат.) H. Давление диссоциации δ фазы в интервале температур 600—900 °С можно вычислить по уравнению [2]

$$\lg(1{,}3\cdot10^{-4}p) = 10{,}38 - 6846/T,$$

где p — давление, МПа; T — температура, К.

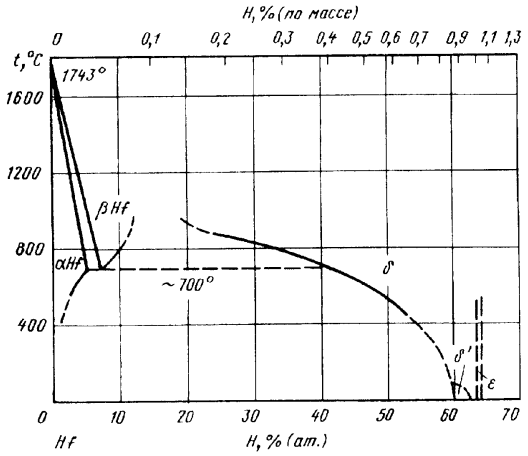


Рис. 444. H—Hf

Фаза δ′ обладает псевдокубической дефектной структурой фазы и превращается в фазу δ при нагреве до 85—100 °С [Э]. Структура фазы ε тетрагональная типа ZrH_2 с параметрами решетки a =

= 0,4906(5) нм, c = 0,4362(5) нм ($HfH_{1,93}$) и a = 0,4918(4) нм, c = 0,4363(1) нм (HfH_2) [3].

Растворимость H в (αHf) подчиняется закону Сивертса и в интервале температуре 290—900 °C при давлении 0,1 МПа имеет вид

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 2{,}74 + 1920/T \text{ [4]},$$

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление, Па; T — температура, K. Предельную растворимость H в (αHf) в интервале температур 600—900 °C можно описать выражением

$$\lg x = 2{,}3 - 1460/T \text{ [4]}.$$

Литература

1. Okamoto H. // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 1. P. 120.
2. Фромм Е., Гебхард Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
3. Sidhu S.S. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 1062—1063.
4. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—326.

В.П. Полякова

H—Hg. ВОДОРОД—РТУТЬ

Диаграмма состояния H—Hg не построена. Согласно работе [1] водород не растворяется ни в жидкой, ни в твердой ртути. Довольно сложные реакции могут привести к образованию гидридов HgH и HgH_2. Известно, что HgH_2 стабилен при температурах ниже —125 °C, в то время как смесь HgH и HgH_2 не стабильна при температуре —78 °C [Ш].

Литература

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.

В.И. Шаповалов

H—Ho. ВОДОРОД—ГОЛЬМИЙ

Диаграмма состояния H—Ho не построена. В работе [Ш] указывается на существование соединений HoH_2 и HoH_3. Соединение HoH_2 обладает кубической структурой типа CaF_2 (пр. гр. $Fm3m$, a = 0,5165 нм), область гомогенности 66—69 % (ат.) H [Ш]. Давление диссоциации HoH_2 выражается зависимостью [1]

$$\lg(1{,}3\cdot 10^{-4}p) = 13{,}52 - 12110/T,$$

где p — давление Hg, МПа; T — температура, K.

Соединение HoH_3 имеет гексагональную структуру (пр. гр. $P\bar{3}c1$, a = 0,6308 нм, c = 0,6560 нм) [Ш]. Нижняя граница однофазной области HoH_3 приходится на 72,6 % (ат.) H [Ш].

Литература

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.

В.П. Полякова

H—Ir. ВОДОРОД—ИРИДИЙ

Диаграмма состояния H—Ir не построена. Согласно работе [1] растворимость H в твердом Ir в интервале температур 1400—1600 °C описывается выражением

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 2{,}02 - 3847/T,$$

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление, Па; T — температура, K.

При использовании Ir чистотой 99,999 % растворимость H в Ir при давлении 0,1 МПа согласно работе [2] составляет:

Температура, °C	1581	1530	1521	1432	1393
Растворимость H, 10^{-5} % (ат.)	2,23	1,79	1,63	1,46	1,30

В работе [3] изучено влияние давления (до 9 ГПа) и температуры (300—400 °C) на растворимость H в Ir. Экспериментальное значение растворимости при давлении H_2 равном 9 ГПа и температуре 250 °C (температура насыщения) составляет ≤0,005 % (ат.). При уменьшении давления до 0,1 МПа растворимость H в Ir резко падает до $\leq 5\cdot 10^{-8}$ % (ат.).

Литература

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
2. McLellan R.B., Oates W.A. // Acta Metall. 1973. V. 21. N 3. P. 181—185.
3. Antonov V.E., Belash J.T., Malyshev V.Y. // Platinium Metals Rev. 1984. V. 28. N 4. P. 158—163.

В.П. Полякова

H—K. ВОДОРОД—КАЛИЙ

Диаграмма состояния H—K не построена. Водород начинает активно взаимодействовать с калием при нагреве выше 200 °C. При этом образуется гидрид KH, имеющий решетку типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, a = 0,570 нм). Теплота образования составляет

около 61 кДж/моль. Согласно работе [1] зависимость давления диссоциации от температуры в интервале температур 280—420 °С имеет вид:

$$\lg(1{,}3\cdot 10^{-4}p) = 11{,}2 - 5850/T,$$

где p — давление, МПа; T — температура, К.

Подробное исследование поглощения Н жидким К предпринято в работе [2]. Методом Сивертса на специально очищенном расплаве К и Н была определена растворимость в интервале температур 370—440 °С. Обнаружено влияние температуры на растворимость Н в жидком К согласно выражению $\lg x = 4{,}39-2930/T$ при давлении 0,1 МПа, где x — концентрация Н, % (ат.); T — температура, К.

Зависимость растворимости Н в жидком К от температуры и давления в области температур 340—440 °С, полученная в работе [3], имеет вид $\lg x = 0{,}5 \lg p - 2{,}32$, где x — концентрация Н, % (ат.); p — давление, Па. В отличие от работы [2] в работе [3] не обнаружено изменение содержания Н при изменении температуры расплава.

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Арнольдов М.Н., Ивановский М.Н., Морозов В.А. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 1. С. 74—77.
3. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—326.

В.И. Шаповалов

H—La. ВОДОРОД—ЛАНТАН

Диаграмма состояния H—La (рис. 445) построена в интервале температур 300—900 °С [1] методом термического анализа. Водород повышает температуру плавления La. Предполагается существование перитектического равновесия Ж + LaH_x ⇌ (γLa) при температуре ~1200 °С [2]. Растворимость Н в (βLa) подчиняется закону Сивертса и в интервале температур 630—780 °С может быть описана как

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 3{,}26 + 3525/T,$$

где x — концентрация Н, % (ат.); p — давление, Па; T — температура, К. Максимальная растворимость Н в (βLa) составляет <12,5 % (ат.) [3]. В системе обнаружено два гидрида LaH_2 и LaH_3, между которыми существует непрерывный ряд твердых растворов αLaH_x [Э, 4]. Оба гидрида имеют кубическую структуру (пр. гр. $Fm3m$), a = 0,5661 нм [Э] или 0,5667 нм [X] для LaH_2; a = 0,5620 нм для $LaH_{2,78}$ и a = 0,5604 нм для LaH_3 [Э].

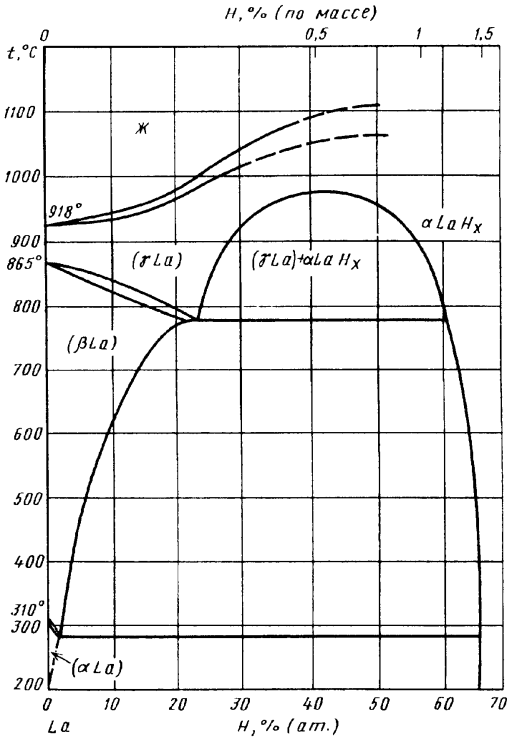


Рис. 445. H—La

Низкотемпературная часть диаграммы состояния при —163 — +127 °С и отношениях H/La = 2,0 ÷ 2,9 исследована в работе [5]. Обнаружено превращение кубической фазы в две тетрагональные: одна образуется при температуре 100 °С, вторая — при температуре — 50 °С.

В работе [6] дается подробный аналитический обзор по системе H—La.

Литература

1. Peterson D.T., Straatmann J.A. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. N 9. P. 2980—2984.
2. Bischof R. // J. Less-Common Met. 1985. V. 110. N 1—2. P. 99—106.
3. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—326.
4. Messer C. // J. Less-Common Met. 1977. V. 55. N 2. P. 231—242.
5. Boroch E., Conder K., Ru-Xiu Cai, Kaldis E. // J. Less-Common Met. 1989. V. 156. N 1—2. P. 259—271.
6. Khatamian D., Manchester F.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 1. P. 90—99.

В.П. Полякова

H—Li. ВОДОРОД—ЛИТИЙ

Система H—Li исследована сравнительно хорошо в области концентраций 0—50 % (ат.) H. Диаграмма состояния (рис. 446) построена по результатам термического анализа и отражает основной характер взаимодействия этих элементов с образованием LiH при температуре 688 ± 1 °C и наличием монотектической изотермы при 685 ± 1 °C в области концентраций 13—49 % (ат.) H [Э].

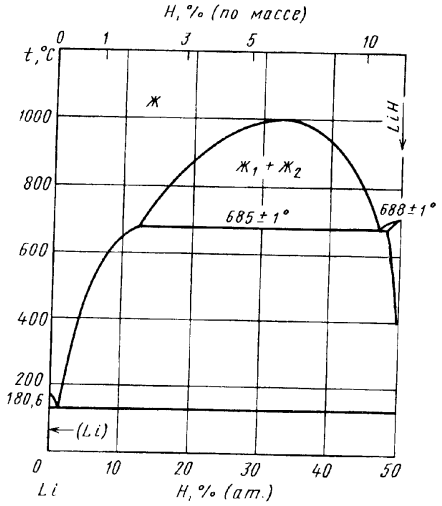


Рис. 446. H—Li

Данные по растворимости H в жидком Li в интервале температур 710—910 °C обобщены выражением [1]

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 3{,}33 + 2685/T,$$

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление, Па; T — температура, K.

LiH имеет кубическую структуру типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$), параметр решетки a = 0,4093 нм, в работе [Э] указаны еще следующие значения a равные 0,409; 0,408; 0,40834 нм.

LiH широко используется в качестве аккумулятора водорода; при взаимодействии с водой выделяет 2,800 м^3/кг H [2, 3]. Давление пара при температуре плавления LiH составляет ~0,08 МПа [Ш].

Литература

1. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—326.
2. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
3. Андриевский Р.А. Материаловедение гидридов. М.: Металлургия, 1986. 129 с.

В.И. Шаповалов

H—Lu. ВОДОРОД—ЛЮТЕЦИЙ

Характер взаимодействия в системе H—Lu при температурах, близких к точке плавления Lu, практически неизвестен. Имеются данные о существовании двух соединений в системе: LuH_2 и LuH_3 [Ш]. Соединение LuH_2 существует в области концентраций 65—68 ат. % H и, по-видимому, имеет кубическую решетку типа CaF_2 (пр. гр. $Fm3m$, a = 0,5033 нм) [Ш]. Теплота образования LuH_2 составляет 200 кДж/моль; температурная зависимость давления диссоциации этого гидрида согласно работе [1] имеет вид $\lg p = 12{,}225 - 10{,}7/T$, где p — давление, Па; T — температура, K. Соединение LuH_3 (~73,5 % (ат.) H) имеет гексагональную структуру с параметрами решетки a = 0,3558 нм, c = 0,6443 нм или структуру изотипную HoD_3 с параметрами решетки a = 0,6163 нм, c = 0,6443 нм [Ш]. Согласно работе [Э] $LuH_{2,9}$ обладает гексагональной структурой с параметрами решетки a = 0,357(3) нм, c = 0,643(4) нм.

Растворимость H в (Lu) в работе [2] описана уравнением

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 3{,}25 + 4106/T,$$

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление, Па; T — температура, K. Предельная растворимость H в (Lu) в разных температурных интервалах определяется зависимостями [2]:

$$\lg x = 1{,}4 - 25/T\,(25 - 250\ ^\circ\mathrm{C});$$

$$\lg x = 1{,}99 - 347/T\,(250 - 350\ ^\circ\mathrm{C});$$

$$\lg x = 1{,}67 - 132/T\,(350 - 850\ ^\circ\mathrm{C}).$$

При исследовании твердого раствора H в (Lu) методами электросопротивления и рентгеноструктурного анализа уточнены границы этой фазы и обнаружено существование двух ее модификаций α и α'. Превращение $\alpha' \leftrightarrows \alpha$ идет при нагреве в интервале температур 170—380 °C и сопровождается сильным (в 1,5 раза) изменением электросопротивления и параметра решетки [3, 4].

Литература

1. McQuillan A.D. // J. Less-Common Met. 1976. V. 49. N 1—2. P. 431—438.
2. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—326.
3. Daou J.N., Bonnet J.R. // Ber. Kernforschungsanlage Jülich, Conf. 6. 1972 Bd. 1. S. 141—159.
4. Daou J.U., Chineb M., Lucasson P. // J. Less-Common Met. 1981. V 79 N 1. P. 65—71.

В.И. Шаповалов, В.П. Полякова

H—Mg. ВОДОРОД—МАГНИЙ

В работах [1, 2] показано, что H снижает температуру плавления Mg до температуры 641 °C, при которой протекает газоэвтектическое превращение. О газоперитектическом равновесии при температуре ~600 °C сообщено в работе [2]. В системе H—Mg (рис. 447) установлено образование по перитектической реакции соединения MgH_2 с тетрагональной структурой типа TiO_2 (символ Пирсона $tP6$, пр. гр. $P4_2/mnm$), параметры решетки $a = 0{,}451$ нм, $c = 0{,}302$ нм [3]. Растворимость H в твердом Mg ниже, чем в жидком. Согласно работе [4] растворимость H в твердом (Mg) имеет вид

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 2{,}48 - 1100/T,$$

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление, Па; T — температура, K; растворимость H в жидком Mg может быть рассчитана по уравнению в интервале температур 700—800 °C

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 2{,}04 - 1400/T.$$

В интервале температур 650—1000 °C растворимость H в жидком Mg увеличивается от 0,05 до 0,15 % (ат.).
Обзорная статья по системе H—Mg приведена в работе [5].

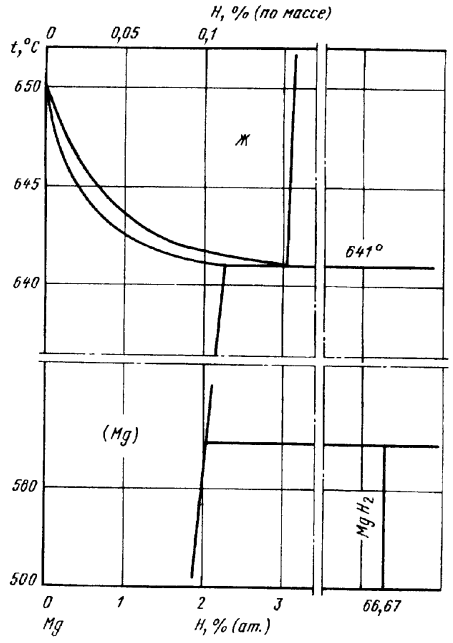


Рис. 447. H—Mg

Литература

1. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П., Семик А.П. // Доклады АН УССР. 1981. № 6. С. 102—105.
2. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1982. № 1. С. 69—73.
3. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1962. Т. 2. 984 с.
4. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—326.
5. San-Martin A., Manchester F.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 5. P. 431—437.

В.И. Шаповалов

H—Mn. ВОДОРОД—МАРГАНЕЦ

В работе [X] сообщено об экзотермическом типе поглощения марганцем водорода при температурах ниже 500 °С и эндотермическом типе при температурах выше 500 °С. Температурная зависимость растворимости H в (αMn) в интервале 140—625 °С может быть описана выражением

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 3{,}9 + 133/T \text{ [1]},$$

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление Па; T — температура, К.

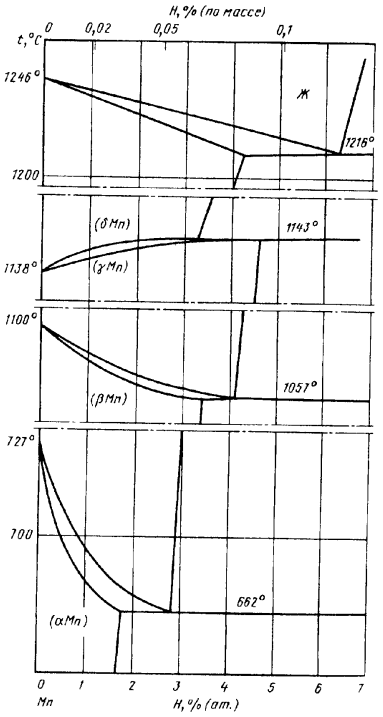


Рис. 448. H—Mn

В работе [2] не подтверждены эти данные, а сообщено, что растворение H в интервале температур 200—720 °С при давлении 0,1 МПа идет с поглощением теплоты:

$$\lg x = -0{,}461 - 590/T.$$

Растворимость H в (βMn), (γMn) и (δMn) описывается соответствующими уравнениями:

$$\lg x = -0{,}635 - 276/T;$$

$$\lg x = -0{,}358 - 584/T;$$

$$\lg x = 1{,}135 - 2766/T.$$

В работе [2] показано также, что H значительно изменяет температуру плавления и полиморфных превращений Mn. Основываясь на этих данных, построена диаграмма состояния системы H—Mn (рис. 448), включающая газоэвтектическое (1216 °С), газоперитектическое (1143 °С) и два эвтектоидных (1057 и 662 °С) равновесия.

В работе [1] приведены данные о растворимости H в жидком Mn в интервале температур 1350—1450 °С:

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 2{,}4 - 1590/T.$$

Литература

1. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—326.

В.И. Шаповалов

H—Mo. ВОДОРОД—МОЛИБДЕН

Данные о взаимодействии H с Mo обобщены в работах [X, Э, 1, 2, 3]. Исследования осуществлены в широком температурном интервале (400—2300 °С) при давлениях до 10 МПа. Гидридов молибдена не обнаружено. Растворимость H в Mo не превышает 10^{-2} % (ат.) при температуре 1600 °С [4]. Согласно работе [5] растворимость H в Mo подчиняется закону Сивертса при давлениях до 10 МПа, т.е. пропорциональна $(p)^{1/2}$, где p — давление водорода.

В работе [3] приведено уравнение, описывающее зависимость растворимости H от давления и температуры:

$$\ln x = -3300T^{-1} + \ln T - 14{,}6 + \ln p^{1/2} \pm 0{,}3,$$

где x — атомная доля H; T — температура, К; p — давление, Па.

Наблюдается большой разброс экспериментальных значений, особенно вблизи температуры 800 °С [6, 7, 8, 9, 10].

Литература

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
2. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—326.
3. Brewer L., Lamoreaux R.H. // Atomic Energy Review. Special Issue N 7. Molybdenum: Physico-Chemical Properties of Its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1980. P. 195—356.
4. Oates W.A., McLellan R.B. // Scr. Metall. 1972. V. 6. P. 349—352.
5. Мазаев А.А., Аварбэ Р.Г., Вильк Ю.Н. // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 4. С. 255—256.
6. Захаров А.П., Шарапов В.М. // Физико-химия и механика материалов. 1971. Вып. 76. С. 54—58.
7. Sieverts A., Brüning K. // Arch. Eisenhuttenwes. 1934. Bd. 7. S. 641—645.
8. Hill M.L. // J. Metas. 1960. V. 12. P. 725—726.
9. Lange K.W., Schench H. // Z. Metallkunde. 1969. Bd. 60. S. 62—68.
10. Eguchi T., Morozumi S. // Nippon Kinzoku Gakkai Shi. 1974. V. 38. P. 1019—1025.

В.И. Шаповалов

H—Na. ВОДОРОД—НАТРИЙ

Полный обзор по системе H—Na на основании 56 источников, начиная с 1811 г. и включая обобщенную диаграмму состояния (рис. 449), сделан в работе [1]. Диаграмма состояния системы H—Na характеризуется образованием гидрида эквиатомного состава NaH, давление диссоциации которого, по данным работы [2], представляется зависимостью

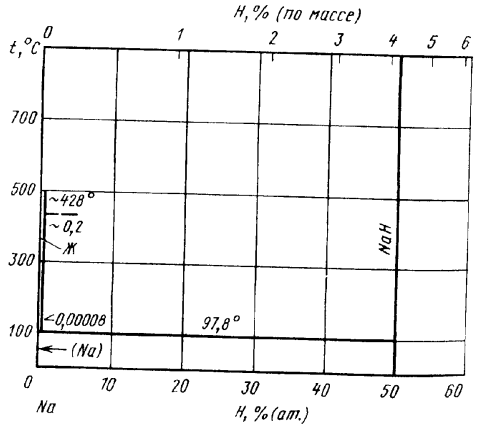


Рис. 449. H—Na

$$\lg(1{,}3\cdot10^{-4}p) = 11{,}52 - 5070/T,$$

где p — давление, МПа; T — температура, К. Теплота образования составляет ~58 кДж/моль [3]. В работе [4] дается температура плавления NaH, равная 638 ± 2 °С, при равновесном давлении 10,73 МПа. Соединение NaH имеет кубическую структуру типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром решетки a = = 0,488 нм [3].

Растворимость H в жидком Na в интервале температур 110—400 °С в работе [5] описывается выражением

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 2{,}84 - 122/T,$$

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление, Па; T — температура, К.

Предельная растворимость H в жидком Na в интервале температур 300—400 °С подчиняется уравнению [5]

$$\lg x = 3{,}43 - 2880/T.$$

Литература

1. San-Martin A., Manchester F.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 3. P. 287—294.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
3. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
4. Скуратов О.А., Павлов О.Н., Даникин В.И., Волков И.В. // Журнал неорганической химии. 1976. Т. 21. С. 2910—2913.
5. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—326.

В.И. Шаповалов

H—Nb. ВОДОРОД—НИОБИЙ

Фазовые превращения в системе обсуждаются во многих работах [X, Э, Ш, 1—12]. Nb обладает большой способностью к поглощению H и растворяет практически до 50 % (ат.) H при давлении 0,1 МПа. При понижении температуры происходит образование большого числа фаз. На рис. 450 приведен вариант диаграммы состояния системы H—Nb согласно работе [12]. Указывается на образование одиннадцати фаз. Фазы η, θ, ε, L, O, μ, ν, ξ, γ и β образуются по перитектоидным реакциям при содержании H, равном ~0,64; ~0,66; ~0,73; ~0,77; ~0,81; 0,82; 0,83; 0,85; 0,90 и ~0,95 % (по массе) соответственно. Фаза λ образуется конгруэнтно β ⇄ λ при содержании 0,78 % (по массе) H.

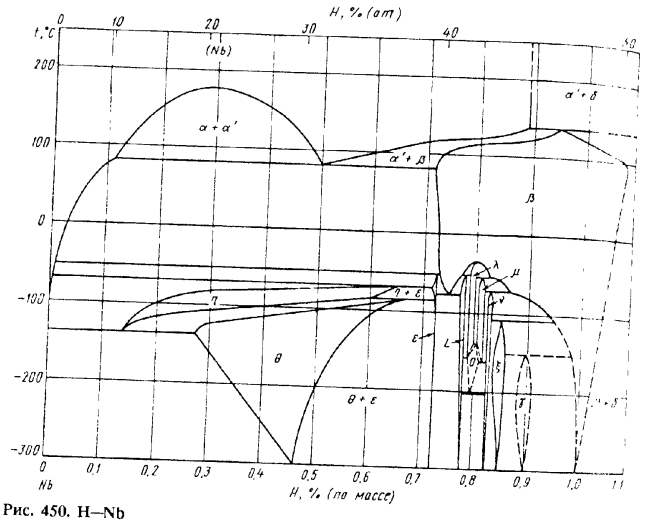


Рис. 450. H—Nb

Твердый раствор (Nb) расслаивается при температурах ниже 200 °C на два твердых раствора α и α'. При концентрации 0,5 % (по массе) H и температуре 88 ± 1 °C, по данным работы [1], или 87,5 ± 10 °C, по данным работы [3], образуется мототектоид α + β. В твердом состоянии протекает семь эвтектоидных превращений: η ⇄ ⇄ α + θ; θ ⇄ α + ε; β ⇄ ε + I; λ ⇄ L + O; μ ⇄ O + ν; O ⇄ L + ν; β ⇄ γ + + δ. Образование фаз ε и ξ установлено в работах [4—5] методом просвечивающей микроскопии. В работах [7—9] установлено существование кубической фазы γ. В работе [10] приведено уравнение для расчета растворимости H в (Nb) в интервале температур —60 ÷ —100 °C:

$$\lg x = 2{,}58 - 598/T,$$

где x — концентрация H, % (ат.); T — температура, K.

В работах [4, 5] сообщается о превращении ε ⇄ β при понижении температуры. В работе [5] оно оценивается как фазовый переход второго рода (в интервале температур 0—66 °C), в работе [4] — как

ступенчатый распад: ε → η, η → ξ (температура перехода —66 °C) и ξ → β (температура перехода —45 °C). Фазы α и α' имеют ОЦК структуру, фаза $\beta(NbH_{1-x})$ обладает ромбической структурой с упорядоченным расположением атомов H в "тетрапорах", фаза $\delta(NbH_2)$ имеет ГЦК структуру предположительно с неупорядоченным расположением атомов H в "тетрапорах" [5, 10].

Литература

1. Zaber H., Peisl J. // J. Phys. F, Met. Phys. 1979. V. 9. N 7. P. 1461—1476.
2. Kobler U., Welter J.-M. // J. Less-Common Met. 1982. V. 83. N 2. P. 225—236.
3. Lasser R., Bickmann K. // J. Nucl. Mater. 1985. V. 132. N 3. P. 244—248.
4. Pesch W., Schober T., Wenzl H. // Scr. Metall. 1978. V. 12. P. 815.
5. Makenas B.J., Birnbaum H.K. // Acta Metall. 1982. V. 30. N 2. P. 469—482.
6. Pick M.A., Bausch R. // J. Phys. F, Met. Phys. 1976. V. 6. P. 1751.
7. Schober T., Linke U. // J. Less-Common Met. 1976. V. 44. P. 77.
8. Hwang Y.S., Torgeson D.R., Barnes R.G. // Scr. Metall. 1978. V. 12. P. 507.
9. Schober T. // Proc. 9th Int. Congr. Electr. Micr. Toronto. 1978. V. 1. P. 644.
10. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах.: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
11. Schober T., Wenzl H. // Phys. Status Solidi(a). 1976. V. 33. P. 673.
12. Schober T. // Metal-Hydrogen Phase Diagrams, Electron Structure and Properties Hydrogen Metals. Proc. NATO Int. Symp. Richmond. 4—6 March. 1982. New York. 1983. P. 1—19.

В.И. Шаповалов

H—Nd. ВОДОРОД—НЕОДИМ

Схематическая диаграмма состояния H—Nd приведена на рис. 451 согласно работе [1]. Соединение NdH_2 получено путем воздействия H на Nd в виде стружки при температуре 220—270 °C. Соединение NdH_2 имеет кубическую структуру типа CaF_2 с параметром решетки a = 0,547 нм. Растворимость H в Nd в интервале температур 300—680 °C подчиняется зависимости [2]

$$\lg x = 2{,}5 - 1265/T,$$

где x — концентрация H, % (ат.); T — температура, K.

Давление диссоциации в системе H—NdH_2 в интервале температур 600— 800 °C описывается выражением [2]

$$\lg(1{,}3 \cdot 10^{-4} p) = 9{,}37 - 9796/T,$$

где p — давление, МПа; T — температура, K.

В работе [1] сообщено, что H повышает температуру плавления Nd и уменьшает температуру превращения αNd ⇄ βNd. Установлена область несмешиваемости в области температур 1100 — ~1500 °C. По

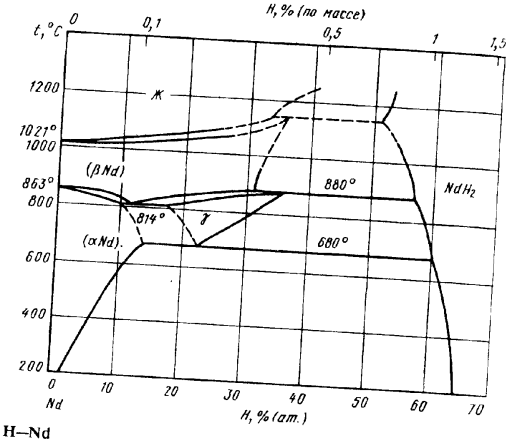


Рис. 451. H—Nd

перитектоидной реакции при 880 °С образуется фаза γ, которая участвует в эвтектоидной реакции (βNd) ⇄ (αNd) + γ при 814 °С и распадается на (αNd) и NdH_2 при 680 °С. Эвтектоидная точка расположена при концентрации 22 % (ат.) H. Сплавы, содержащие более 65 % (ат.) H, не претерпевают превращения, находясь в области гомогенности NdH_2.

В работе [3] установлено существование гидрида NdH_3 с ГПУ решеткой с параметрами a = (0,385 ± 0,001) нм, c = (0,688 ± ± 0,001) нм. Относительные молярные энтальпии и энтропии образования гидрида NdH_3 соответственно равны —54,5 кДж/моль и —129 Дж/моль H_2. В работах [4, 5] определены параметры решетки соединения NdH_3, значения которых совпадают со значениями, приведенными в работе [3].

Литература

1. Peterson D., Poskie T.J., Straatmann J.A. // J. Less-Common Met. 1971. V. 23 N 2. P. 177—183.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
3. Bischof R., Tellefsen M., Kaldis E. // J. Less-Common Met. 1985. V. 110 N 1—2 P. 99—106.
4. Ohki Ch., Uchida H., Ko E. // J. Jap Inst. Metals. 1990. V. 54. N 2. P. 146—1[illegible]
5. Mits M., Hadazi Z., Bixen M. // J. Less-Common Met. 1974. V. 37 N 3 P. 331—335.

В.И. Шаповалов

H—Ni. ВОДОРОД—НИКЕЛЬ

Растворимость H в твердом и жидком Ni, по данным работы [1], можно записать в виде:

$\lg x = 0{,}5 \lg p - 2{,}00 - 870/T$ в интервале температур 350—1400 °С;

$\lg x = 0{,}5 \lg p - 2{,}48 - 1176/T$ в интервале температур 1500—1700 °С,

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление, Па; T — температура, К.

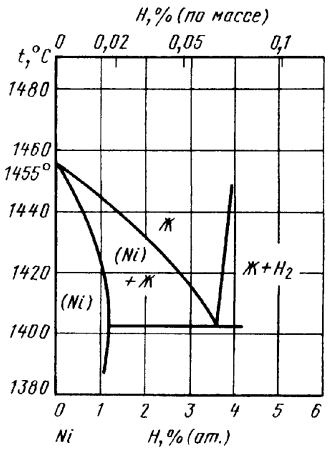


Рис. 452. H—Ni

Несколько отличаются уравнения растворимости H в твердом Ni в интервале температур 500—1350 °С, приведенные в работе [2]:

$$\lg x = 0{,}5 \lg p - 2{,}952 - 1109/T.$$

В работе [3] построена высокотемпературная область диаграммы состояния H—Ni (рис. 452) и указано на протекание газоэвтектического превращения при температуре вблизи 1400 °С. В обычных

условиях гидриды Ni не синтезируются. Для этого нужны либо специальные химические реакции, либо очень высокое давление водорода. Гидрид NiH (структура типа NaCl) получен химическим путем и катодным насыщением. Он диссоциирует при температурах от —30 °С до комнатной. Существование гидридов NiH_2, NiH_4 [4] и NiH_3 дискутируется в работах [Ш, 5]. В области точки Кюри у Ni обнаружен скачок растворимости [6]. Полный обзор по системе H—Ni на основании 79 источников сделан в работе [7].

Литература

1. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—326.
2. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П. // Доклады АН УССР. 1979. № 2. С. 151—154.
3. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П. // Журнал физической химии. 1979. Т. 53. № 9. С. 2187—2190.
4. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1962. Т. 2. 984 с.
5. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
6. Шаповалов В.И., Бойко Л.В. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1984. № 8. С. 122—125.
7. Wayman M.L., Weatherly G.C. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 5. P. 569—580.

В.И. Шаповалов

H—Np. ВОДОРОД—НЕПТУНИЙ

Сведений о системе H—Np очень мало [1, 2, Э]. При температурах выше 60 °С металлический Np реагирует с газообразным H, образуя гидриды NpH_2 и NpH_3 [1, 2]. Гидрид NpH_2 имеет кубическую структуру типа CaF_2; NpH_3 кристаллизуется в гексагональную структуру типа PuH_3. Давление диссоциации NpH_2 в интервале температур 350—650 °С описывается выражением

$$\lg p = 11{,}265 - 6126/T,$$

где p — давление, Па; T — температура, К.

В работе [Э] сообщается о возможности образования гидрида $NpH_{3,6-3,8}$, но эта информация из-за чрезвычайно высокого содержания H представляется сомнительной.

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Т.Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.

В.И. Шаповалов

H—Os. ВОДОРОД—ОСМИЙ

Система H—Os практически не изучена в работах [X, Ш, 1]. Есть сведения, что компактный Os не поглощает H, но тонкий порошок экзотермически взаимодействует с газом. Существование гидридов не установлено даже при высоких давлениях (до 9 ГПа) и температурах до 400 °С [2].

Литература

1. Галактионова Е.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Antonov V.E., Belash J.T., Malyshev V.Y. // Platinium Metals Rev. 1984. V. 28. N 4. P. 158—163.

В.И. Шаповалов

H—Pa. ВОДОРОД—ПРОТАКТИНИЙ

Система H—Pa изучена крайне ограниченно [X, Э, 1]. Надежно установлен факт образования гидрида PaH_3, имеющего кубическую решетку, изоструктурную UH_3, с параметром a = 0,6648 нм.

Литература

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.

В.И. Шаповалов

H—Pb. ВОДОРОД—СВИНЕЦ

Взаимодействие в системе Pb—N проявляется очень слабо [1, 2]. H практически нерастворим в твердом и жидком Pb [X]. Жидкий Pb поглощает только $1{,}85 \cdot 10^{-6}$ % (ат.) H при температуре 600 °С и давлении 0,1 МПа [3]. В работе [1] сообщается о возможности получения соединения PbH_4 при электролизе H_2SO_4. Этот гидрид неустойчив и разлагается уже при комнатной температуре.

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
3. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—326.

В.И. Шаповалов

H—Pd. ВОДОРОД—ПАЛЛАДИЙ

Система H—Pd изучалась неоднократно [X, Ш, Э, 1, 2], но полная диаграмма состояния ее не построена. Установлена широкая область расслоения при низких температурах (рис. 453). Очень мало сведений получено о взаимодействии этих элементов вблизи температуры плавления Pd.

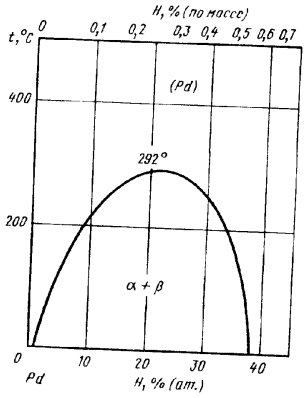


Рис. 453. H—Pd

Поглощение H палладием идет активно уже при комнатной температуре. Причем абсорбция сопровождается образованием фаз α и β, имеющих решетку исходного чистого металла. Эта важная особенность отличает Pd от всех остальных элементов [1]. Твердый раствор α имеет ГЦК структуру с параметром решетки, увеличивающимся от 0,3891 до 0,3894 нм при увеличении содержания H до 4,7 % (ат.) H. Две фазы, α и β находятся в равновесии в интервале концентраций 4,7 — ~39 % (ат.) H. Фаза β имеет кубическую структуру сильно разупорядоченного типа NaCl [2] с областью гомогенности, в которой параметр решетки изменяется от 0,4027 до 0,4070 нм. При температуре выше 300 °C или при давлении более 2 МПа Pd и PdH образуют непрерывный ряд твердых растворов. В работе [Ш] предполагается образование PdH_4 при температуре —200 °C. Растворимость H в Pd в температурном интервале —20 ÷ 150 °C может быть описана уравнением [3]

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 3{,}30 + 510/T,$$

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление H_2, Па; T — температура, K.

При более высоких температурах (150—980 °C) и концентрации H <3 % (ат.) растворимость H в Pd описывается уравнением

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 2{,}97 + 375/T.$$

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
3. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324–326

В.И. Шаповалов

H—Po. ВОДОРОД—ПОЛОНИЙ

Сведений о системе H—Po очень мало [1, 2]. Известно, что при химическом взаимодействии этих элементов образуется гидрид PoH_2, представляющий собой бесцветный радиоактивный газ и при комнатной температуре быстро разлагающийся на элементарные составляющие [1, 2].

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Bagnall K.W. // Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 1962. V. 4. N 2. P. 197–229.

В.И. Шаповалов

H—Pr. ВОДОРОД—ПРАЗЕОДИМ

Празеодим является гидридообразующим элементом, как и другие РЗМ. На рис. 454 представлена диаграмма состояния Pr—H, построенная в работе [M]. Реакция Pr с H начинается при температуре выше 300 °C; при этом металл чернеет и охрупчивается [X, Ш, Э, 1, 2]. Гидриды празеодима имеют ГЦК решетку и широкую область гомогенности от PrH_2 до $PrH_{2,7}$. Давление диссоциации H в интервале температур 600—800 °C описывается уравнением [2]

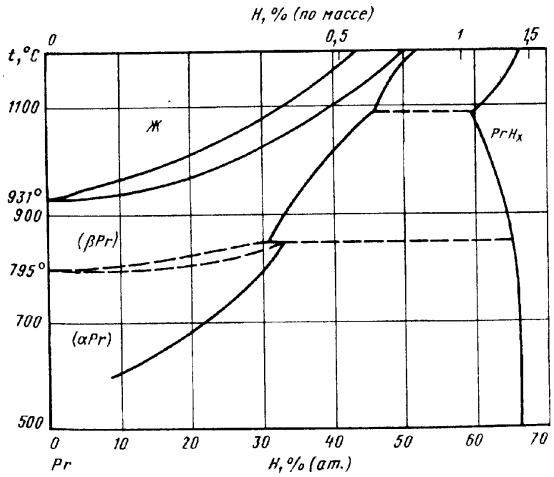


Рис. 454. H—Pr

$$\lg(1{,}3\cdot10^{-4}p) = 10{,}229 - 10446/T,$$

где p — давление H, МПа; T — температура, K. Растворимость H в Pr составляет ~33 и 16,5 % (ат.) при температурах 850 и 650 °C соответственно [2].

В работе [3] указывается на существование перитектической реакции Ж + PrH_x ⇌ (βPr) при температуре 1250 °C и давлении 0,5 МПа. Другое превращение, природа которого не установлена, имеет место при 1060 °C.

В работе [4] сообщается о существовании гидрида PrH_3 с гексагональной структурой, параметры решетки a = (0,389 ± 0,001) нм, c = (0,694 ± 0,001) нм.

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
3. Bischof R., Tellefsen M., Kaldis E. // J. Less-Common Met. 1985. V. 110. N 1–2. P. 99—106.
4. Ohki Ch., Uchida H., Ko E. // J. Jap. Inst. Met. 1990. V. 54. N 2. P. 146—152.

В.И. Шаповалов

H—Pt. ВОДОРОД—ПЛАТИНА

Согласно работе [X] растворимость H в компактной Pt невелика:

Температура, °C	409	827	1033	1136	1239	1342
Растворимость H, 10^{-2} % (ат.)	0,12	0,18	0,41	0,70	1,07	1,64

Растворимость H в Pt в интервале температур 300—1400 °C согласно работе [1] подчиняется зависимости

$$\lg x = 0{,}5\lg(p\cdot10) - 2{,}36 - 2404/T,$$

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление, МПа; T — температура, K.

Литература

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.

Л.Л. Рохлин

H—Pu. ВОДОРОД—ПЛУТОНИЙ

Взаимодействие в системе H—Pu изучено в работах [X, Э, 1, 2] при температурах до 900 °C. Растворимость H в жидком и твердом Pu довольно высока, при этом происходит выделение тепла. Как видно из диаграммы состояния (рис. 455) [2], химическое взаимодей-

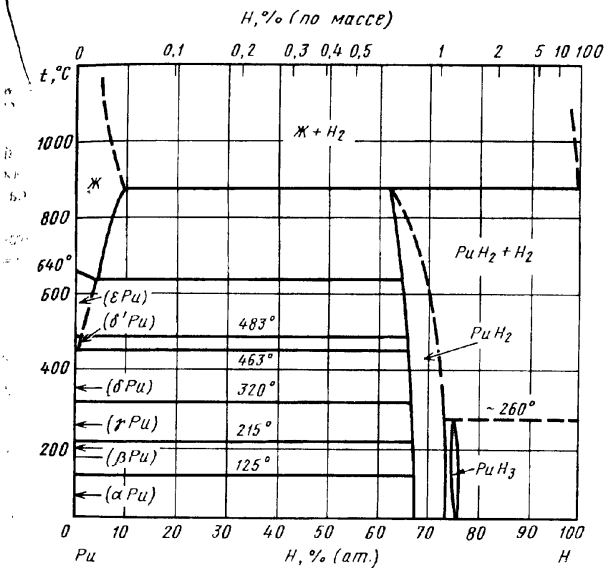


Рис. 455. H—Pu

ствие приводит к образованию гидридов PuH_2 (с кубической структурой типа CaF_2) и PuH_3 (с гексагональной структурой). Оба гидрида имеют довольно значительные области гомогенности. В системе H—Pu возможна эвтектическая реакция.

Давление диссоциации PuH_2 в интервале температур 500—800 °C согласно работе [2] имеет вид

$$\lg(1{,}3\cdot10^{-4}p) = 10{,}00 - 8165/T,$$

где p — давление, МПА; T — температура, K.

Гидрид PuH_2 может растворять до ~7 % (ат.) H, при этом параметр решетки a уменьшается до 0,534 нм ($PuH_{2,5}$). Гидрид PuH_3 имеет гексагональную структуру с параметрами решетки a = 0,378 нм, c = 0,676 нм.

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.

В.И. Шаповалов

H—Rb. ВОДОРОД—РУБИДИЙ

Известно, что Rb гидридообразующий элемент [Э, 1], но H реагирует с ним менее активно, чем с Li, Na или K. При этом образуется соединение RbH — белое кристаллическое вещество с решеткой типа NaCl, теплота образования которого около 50 кДж/моль, а упругость диссоциации в интервале температур 280—480 °C зависит от температуры следующим образом:

$$\lg(1{,}3\cdot 10^{-4}p) = 9{,}20 - 4533/T,$$

где p — давление, МПа; T — температура, K.

Соединение RbH начинает диссоциировать при температурах выше 200 °C и разлагается, не достигая температуры плавления.

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.

В.И. Шаповалов

H—Re. ВОДОРОД—РЕНИЙ

Сведения о системе H—Re очень ограниченны [X, III, 1, 2]. Вероятно, эти элементы не взаимодействуют в обычных условиях. Тонкоизмельченный Re поглощает H [1], но это, по-видимому, связано с адсорбцией, а не с растворением H в кристаллической решетке. Сведения о существовании гидрида ReH [3] требуют проверки.

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
3. Сончина О.А. Редкие металлы. М.: Металлургиздат, 1955. 84 с.

В.И. Шаповалов

H—Rh. ВОДОРОД—РОДИЙ

Сведений о взаимодействии в системе H—Rh очень мало [X, III, Э, 1, 2]. Согласно работе [3] H образует с Rh разбавленный твердый раствор внедрения. Теплота растворения при этом составляет около 50 кДж/моль. Поглощение родием H идет очень вяло и может быть активизировано только специальными приемами [2]. Зависимость

растворимости H в кристаллическом Rh выражается формулой [4] в интервале температур 800—1600 °C:

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 3{,}12 - 1394/T,$$

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление, Па; T — температура, K.

Взаимодействие между H и Rh при высоких давлениях (до 9 ГПа) и температурах до 400 °C исследовано в работе [5].

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах: М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
3. McLellan R.B., Oates W.A. // Acta Metall. 1973. V. 21. N 3. P. 181—185.
4. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—326.
5. Antonov V.E., Belash J.T., Malyshev V.Y. // Platinium Metals Rev. 1984. V. 28. N 4. P. 158—163.

В.И. Шаповалов

H—Ru. ВОДОРОД—РУТЕНИЙ

Информация о системе H—Ru очень ограниченна [X, III, 1, 2]. В монолитном состоянии Ru эндотермически поглощает очень мало H, образуя твердый раствор внедрения. Концентрация H в (Ru) в интервале температур 1000—1500 °C может быть описана следующим выражением [3]:

$$\lg x = 0{,}5\lg(p\cdot 10) - 2{,}87 - 2807/T,$$

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление, МПа; T — температура, K.

Теплота растворения H в Ru составляет 110 кДж/моль [4]. Сведений о существовании гидридов и влиянии H на температуру плавления Ru нет.

В работе [5] приведены данные о растворимости H в Ru при высоких давлениях (до 9 ГПа) и низких температурах (ниже 430 °C).

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
3. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—326.
4. McLellan R.B., Oates W.A. // Acta Met. 1973. V. 21. N 3. P. 181—185.
5. Antonov V.E., Belash J.T., Malyshev V.Y. // Platinium Metals Rev. 1984. V. 28. N 4. P. 158—163.

В.И. Шаповалов

H—Sb. ВОДОРОД—СУРЬМА

Водород практически нерастворим в жидкой и твердой сурьме [1]. Большинство информации о системе H—Sb относится к гидриду SbH_3 — стибину. В обычных условиях это бесцветный очень ядовитый газ, теплота образования которого составляет 144 кДж/моль. Он легко разлагается при незначительном нагреве и может даже взрываться при повышении температуры до 230 °С.

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.

В.И. Шаповалов

H—Sc. ВОДОРОД—СКАНДИЙ

Информация о системе H—Sc весьма ограниченна [Э, 1, 2]. Скандий легко взаимодействует с водородом, образуя соединение ScH_{2-x} с кубической структурой, в которой атомы металла кристаллизуются в ГЦК решетку с параметром a = 0,483 нм. В работе [3] сообщается, что гексагональный (αSc) растворяет до 32—33 % (ат.) H при комнатной температуре. Смесь фаз (αSc) + ScH_{2-x} существует в интервале концентраций 35—57 % (ат.) H (рис. 456б).

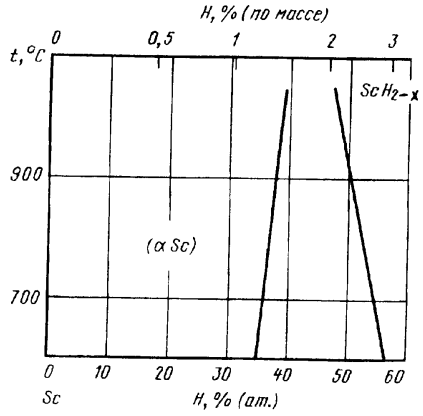


Рис. 456. H—Sc

Давление диссоциации ScH_{2-x} в интервале температур 600—1050 °С можно рассчитать по уравнению [1]

$$\lg(1{,}3\cdot10^{-4}p) = 10{,}48 - 10490/T,$$

где p — давление, МПа; T — температура, К.

Растворимость H в Sc в интервале температур 600—1050 °С до 5 % (ат.) H можно описать уравнением

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 2{,}59 + 4700/T,$$

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление, Па.

Предельная растворимость H в (αSc) в интервале температур 600—1050 °С имеет вид

$$\lg x = 1{,}7 - 132/T.$$

При высоких давлениях водорода (до 1,2 ГПа) удалось получить тригидрид Sc [4], который оказался нестабильным в обычных условиях.

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
3. Азарх З.М., Фунин В.Н. // Кристаллография. 1965. Т. 10. № 7. С. 111—115.
4. Башкин И.О., Понятовский Е.Г., Кост М.Е. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 9. С. 1615—1616.

В.И. Шаповалов

H—Si. ВОДОРОД—КРЕМНИЙ

Кристаллический Si в обычных условиях не реагирует с H [1, 2]. Химической реакцией при действии HCl на Mg_2Si удалось получить ряд гидридов, называемых силанами: SiH_4; Si_2H_6; Si_3H_8; Si_4H_{10}. Все силаны обладают неприятным запахом и ядовиты. SiH_4 и Si_2H_6 при комнатной температуре газообразны; Si_3H_8 и Si_4H_{10} — жидкие.

В работе [3] приведена зависимость растворимости H в жидком Si от температуры:

$$\lg x = -57800/T + 2{,}0684.$$

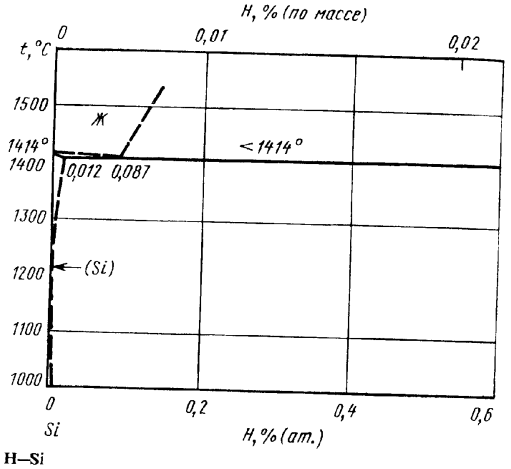


Рис. 457. H—Si

В твердом состоянии растворимость H в Si в интервале температур 1250—1400 °C описывается уравнением [3]

$$\lg x = -12700/T + 5{,}31,$$

где x — концентрация H, % (ат.); T — температура, K.

При температурах ниже 1200 °C растворимость H в Si составляет менее $0{,}099 \cdot 10^{-3}$ % (ат.).

Диаграмма состояния системы H—Si приведена на рис. 457.

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
3. Костина Т.К., Баум Б.А., Курочкин К.Г. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. № 1. С. 117—120.

В.И. Шаповалов

H—Sm. ВОДОРОД—САМАРИЙ

Самарий легко взаимодействует с H_2 при незначительном нагреве, образуя как твердые растворы, так и гидриды (рис. 458) [1, 2].

Растворимость H в (αSm) в интервале температур 500—600 °C подчиняется зависимости [3]

$$\lg x = 0{,}5 \lg p_{H_2} - 3{,}00 + 3685/T,$$

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление H, Па; T — температура, K.

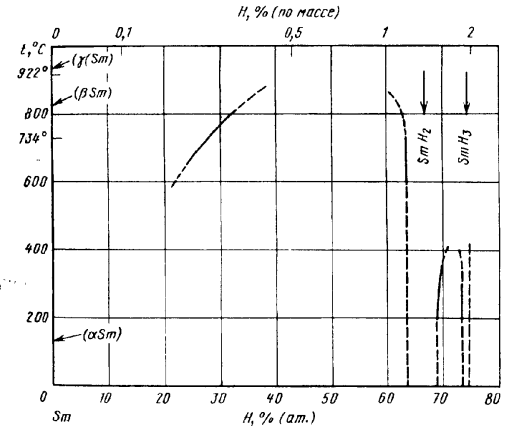


Рис. 458. H—Sm

В системе известно два гидрида: SmH_2 и SmH_3, первый из которых имеет кубическую решетку типа CaF_2 с параметром $a = 0{,}3782$ нм, второй кристаллизуется в ГПУ структуру с параметрами решетки $a = 0{,}3782$ нм, $c = 0{,}6779$ нм [4] (аналогичные результаты получены в работах [5, 6]).

Давление диссоциации SmH_2 в интервале температур 600—800 °C описывается выражением

$$\lg(1{,}3 \cdot 10^{-4} p) = 11{,}4 - 11700/T \text{ [2]},$$

где p — давление, МПа; T — температура, K.

В [6] сообщается об относительных молярных энтальпии и энтропии образования гидрида SmH_3, соответственно равными —74,6 кДж/моль и —136 Дж/моль. Теплота образования SmH_2 составляет 197 кДж/моль [Э]. В работе [7] установлена энтальпия превращения SmH_2 в SmH_3 — 16,8 кДж/моль.

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
3. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—326.
4. Pebler A., Wallace W.E. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 148.
5. Greis O., Knappe P., Muller H. // J. Solid State Chem. 1989. V. 39. P. 49.
6. Ohki Ch., Uchida H., Ko E. // J. Jap. Inst. Metals. 1990. V. 54. N 2. P. 146—152.
7. Mitz M., Hadazi Z., Bixon M. // J. Less-Common Met. 1974. V. 37. N 3. P. 331—335.

В.И. Шаповалов

H—Sn. ВОДОРОД—ОЛОВО

Данных по системе H—Sn пока недостаточно даже для построения хотя бы участка диаграммы состояния H—Sn [1, 2]. При специально проведенных химических реакциях [1] удалось получить гидрид SnH_4 (станнан). В обычных условиях это бесцветный очень ядовитый газ. Температура плавления SnH_4 составляет —150 °С, температура кипения —52 °С. Считается, что атомная структура этого гидрида подобна структуре металла. Теплота его образования составляет ≈160 кДж/моль. Станнан очень неустойчив и разлагается при температуре 20 °С, а при температурах выше 160 °С его распад осуществляется почти взрывообразно. Растворимость H в (Sn) невысока даже при значительном перегреве выше точки плавления [1] и в интервале температур 1000—1300 °С описывается уравнением [2]

$$\lg x = 0{,}5\lg p + 0{,}29 - 6540/T,$$

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление, Па; T — температура, К.

Заметной растворимости H в твердом (Sn) не обнаружено.

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.

В.И. Шаповалов

H—Sr. ВОДОРОД—СТРОНЦИЙ

Система H—Sr исследована достаточно полно [1, 2, X, Э, Ш]. На рис. 459 приведен фрагмент диаграммы состояния системы H—Sr, подробно проанализированный в работах [2, Ш]. Водород хорошо растворим в обеих модификациях Sr и, кроме того, образует гидрид SrH_2. Давление диссоциации этого гидрида при температурах до 1000 °С можно описать уравнением [2]

$$\lg(1{,}3\cdot10^{-4}p) = 11{,}10 - 10400/T,$$

где p — давление, МПа; T — температура, К.

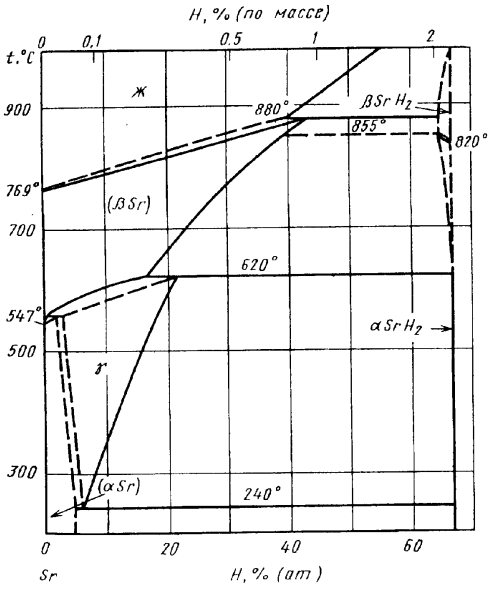


Рис. 459. H—Sr

Теплота образования SrH_2 составляет 176 кДж/моль. В интервале температур 855—820 °С гидрид претерпевает полиморфное превращение. Низкотемпературная модификация αSrH_2 имеет ромбическую структуру с параметрами решетки a = 0,6377 нм, b = 0,7358 нм, c = 0,3885 нм [X]. В работе [3] определен концентрационный интервал существования SrH_2 при температуре 800 °С. Энтальпия растворения газообразного Н в (αSr) составляет 120 кДж/моль, в (βSr) — 75 кДж/моль. Энтальпия образования αSrH_2 составляет 180 кДж/моль, βSrH_2 — 190 кДж/моль.

Литература

1. Галактионова К.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
3. Petersen D.T., Nelson S.O. // J. Less-Common Met. 1980. V. 72. N 2. P. 251—256

В.И. Шаповалов

H—Ta. ВОДОРОД—ТАНТАЛ

Тантал активно экзотермически взаимодействует с Н [1, 2]. Растворимость Н в (Ta) в интервале температур 40—94 °С подчиняется зависимости [3]

$$\lg x = 0{,}51\lg p - 3{,}56 + 1800/T,$$

где x — концентрация Н, % (ат.); p — давление Н, Па; T — температура, К. Следует отметить значительные расхождения в определении значений пределов растворимости Н в Ta, приводимые в литературе, на что справедливо указано в работе [1].

Сведения о фазах системы H—Ta противоречивы, что связано с частичным или полным упорядочением фаз при низких температурах [4—7]. Наиболее надежными представляются результаты, полученные в работе [6] и позволившие построить значительную часть диаграммы состояния системы H—Ta; в этом исследовании использовали монокристаллический Ta чистотой 99,999 % (по массе). Более 150 образцов исследовали методами дифференциального термического и металлографического анализов. Точность определения концентрации Н составляла ±0,2 %. Диаграмма, приведенная на рис. 460, построена в работе [8] на основании результатов исследования [6] и данных работы [7] по магнитной восприимчивости. В системе при температуре 46,3 ± 0,3 °С образуется фаза β по перитектоидной реакции из ε + (α′Ta), эвтектоидный распад фазы (α′Ta) на β + δ происходит при 45,3 + 0,3 °С; эвтектоидный распад фазы δ на ζ + γ протекает при температурах —79 °С. В фазах (αTa) и (α′Ta) металлические

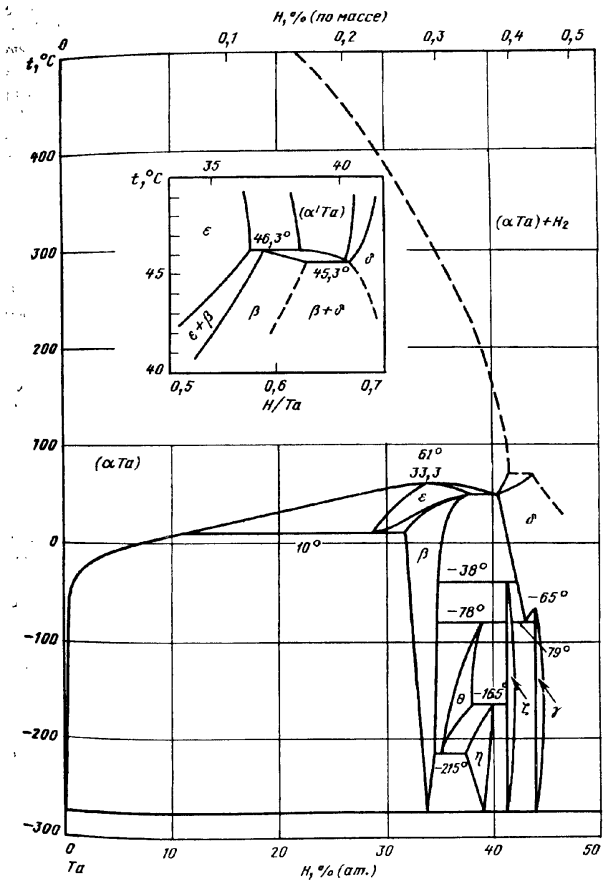


Рис. 460. H—Ta

атомы образуют ОЦК структуру; фазы β, δ, ζ и γ представляют собой упорядоченные фазы внедрения, фаза ε — частично упорядоченная. Фазы δ и ζ имеют моноклинную структуру. Параметры решетки фазы δ : a = 0,3390 нм, c = 0,3438, γ = 90,5° при содержании 41,2 % (ат.) H [8]. Фаза η имеет псевдоромбическую структуру. Структура фаз γ и θ не установлена. Фазы β и ε имеют ромбическую структуру. Параметры решетки фазы β : a = 0,3359 нм, c = 0,3398 нм, γ = 90,3° при содержании 33,3 % (ат.) H. Параметры решетки фазы ε : a = 0,3368 нм, c = 0,3395 нм, γ = 90,5° при содержании 29,1 % (ат.) H [8].

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
3. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324–326
4. Kobler U., Welter J.M. // J. Less-Common Met. 1982. V. 84. N 2. P. 225–235.
5. Flanagan T.B., Schober T., Wenze H. // Acta Met. 1983. V. 31. N 4. P. 483–487.
6. Schober T., Carl A. // Scr. Met. 1977. V. 11. N 5. P. 397–400.
7. Kobler U., Shober T. // J. Less-Common Met. 1978. V. 60. N 1. P. 101–107.
8. San-Martin A., Manchester F.D. // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 3. P. 332–370.

В.И. Шаповалов

H—Tb. ВОДОРОД—ТЕРБИЙ

Изменение растворимости H в (αTb) в зависимости от температуры и давления в интервале температур 560—980 °C можно описать уравнением [1]

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 3{,}24 + 4046/T,$$

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление, Па; T — температура, K. В системе H—Tb обнаружены гидриды кубический TbH_2 с решеткой типа CaF_2 (символ Пирсона $cF12$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и параметром решетки a = 0,522 нм и гексагональный TbH_3 с параметрами решетки a = 0,37 нм, c = 0,6658 нм [Ш]. Давление диссоциации TbH_2 в интервале температур 600—800 °C подчиняется уравнению

$$\lg(1{,}3\cdot 10^{-4}p) = 10{,}28 - 11320/T,$$

где p — давление, МПа [2]. Теплота образования этого гидрида составляет ~210 кДж/моль [3]. В этой же работе [3] дано выражение для давления диссоциации TbH_2, которое несколько отличается от приведенного в работе [2]:

$$\lg(p\cdot 10) = (10{,}18 \pm 0{,}09) - (10930 \pm 120)/T.$$

Литература

1. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324–326.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
3. McQuillan A.D. // J. Less-Common Met. 1976. V. 49. P. 431–438.

В.И. Шаповалов

H—Th. ВОДОРОД—ТОРИЙ

Взаимодействие в системе H—Th проявляется активно даже при температуре 20 °C [1, X, Э, Ш]. Нагрев активизирует процесс, но приводит к уменьшению равновесной растворимости H в металле, так как процесс идет экзотермически. Температурная зависимость растворимости H в (αTh) в интервале температур 200—800 °C описывается выражением

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 1{,}78 + 2090/T \text{ [2]},$$

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление, Па; T — температура, K.

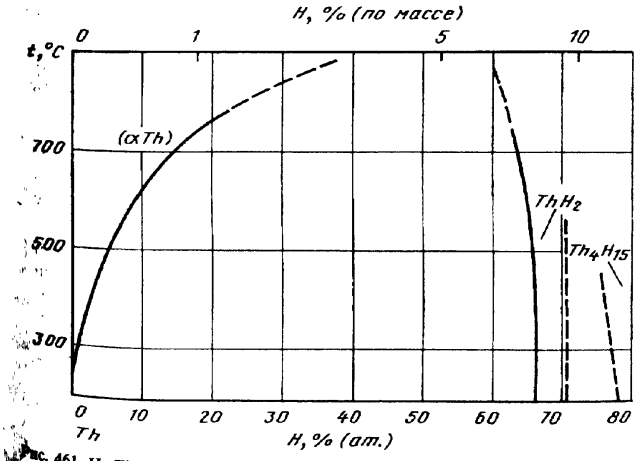


Рис. 461. H—Th

В системе обнаружено два гидрида (рис. 461): тетрагональный ThH_2 со структурой типа CaC_2 (6 атомов в элементарной ячейке) (символ Пирсона $tI6$, пр. гр. $I4/mmm$) с параметрами решетки a = 0,410 нм, c = 0,503 нм и Th_4H_{15}, структура которого окончательно не установлена (возможно, кубическая). Давление диссоциации ThH_2 в интервале температур 300—800 °С можно рассчитать по уравнению [2]

$$\lg(1{,}3\cdot10^{-4}p) = 9{,}50 + 7650/T,$$

где p — давление, МПа.

Энтальпия растворения H в Th составляет 88 кДж/моль, энтальпия образования гидридов ThH_2 и Th_4H_{15} соответственно равна 143 и 67 кДж/моль.

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
3. Peterson H.T., Nelson S.O. // J. Less-Common Met. 1981. V. 80. N 2. P. 221—226.

В.И. Шаповалов

H—Ti. ВОДОРОД—ТИТАН

Взаимодействие Ti с H_2 при высоких температурах изучено в работе [1]; установлено, что водород снижает температуру плавления Ti; при 1532 °С происходит газоэвтектическое превращение:

$$Ж \rightleftarrows (\beta Ti) + H_2.$$

Предложен новый вариант диаграммы состояния, включающий также известные данные о взаимодействии Ti с H при более низких температурах (рис. 462). Следует отметить, что условия протекания эвтектоидного превращения при температуре 300 °С установлены достаточно надежно и подтверждены последними исследованиями [2]. Максимальная растворимость H в αTi составляет 6,7 % (ат.). При взаимодействии H с Ti, кроме образования насыщенных твердых растворов α, наблюдается также появление новой фазы $TiH_{1,5-2,0}$ переменного состава, которая при температурах выше 37 °С имеет кубическую структуру, по-видимому, типа CaF_2 с параметром решетки a = 0,444 нм, а при температурах ниже 37 °С — тетрагональную, по-видимому, типа CaC_2 с параметрами решетки a = 0,446 нм, c = 0,445 нм [Ш].

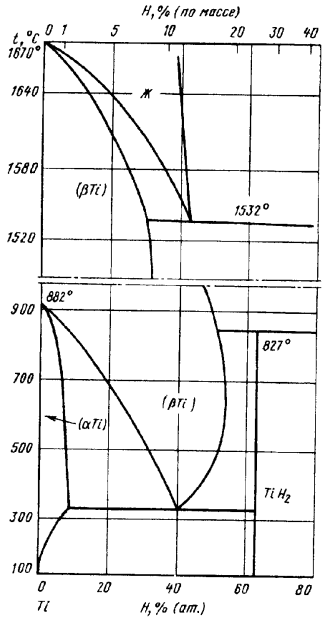


Рис. 462. H—Ti

Растворимость H в Ti описывается следующими выражениями [4]:

$\lg x = 0{,}5\lg p - 3{,}22 + 2550/T$ при концентрациях H < 7 % (ат.) и в интервале температур 500—882 °С;

$\lg x = 0{,}5\lg p - 3{,}00 + 2730/T$ при концентрациях H < 20 % (ат.) и в интервале температур 600—1227 °С;

$\lg x = 0{,}5\lg p - 2{,}73 + 2380/T$ при концентрациях H < 2,4 % (ат.) и в интервале температур 1675—2127 С,

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление H_2, Па; T — температура, К.

Растворимость H в (αTi) в интервале температур 44—300 °C имеет вид

$$\lg(1{,}3\cdot10^{-4}p) = 2{,}6 - 1090/T.$$

Давление диссоциации TiH_2 при температурах ниже 300 °C можно описать уравнением [5]

$$\lg(p\cdot10) = 9{,}2 - 6900/T;$$

в интервале температур 300—600 °C — уравнением

$$\lg(1{,}3\cdot10^{-4}p) = 13{,}5 + 9500/T,$$

где p — давление, МПа; T — температура, K.

Давление диссоциации (βTi) в интервале температур 300—600 °C описывается уравнением

$$\lg(1{,}3\cdot10^{-4}p) = 5{,}3 + 5000/T \text{ [5]}.$$

Литература

1. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П., Титков А.Л. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1983. № 6. С. 74—78.
2. Frame C., San-Martin A., Khatamian D., Manchester F.D. // Proc. 16th Int. CODATA Conf., Ottava, 14—17 July, 1986. Amsterdam: 1987. P. 170—173.
3. San-Martin A., Manchester F.D., // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1980. V. 8. N 1. P. 30—40.
4. Fromm E., Jehn H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 324—326.
5. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах, Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.

В.И. Шаповалов

H—Tl. ВОДОРОД—ТАЛЛИЙ

Водород не растворим в жидком и твердом Tl [X, 1, 2]. При взаимодействии атомарного H с Tl можно получить гидриды TlH и TlH_3, свойства которых почти не изучены. Это нестабильные соединения, легко распадающиеся на элементы при нагреве выше 200 °C.

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.

В.И. Шаповалов

H—Tm. ВОДОРОД—ТУЛИЙ

Тулий — гидридообразующий элемент. В системе H—Tm обнаружено два гидрида: кубический $TmH_{1,94-2,02}$ (структурный тип, вероятно, CaF_2) с параметром решетки a = 0,50894(8) нм и гексагональный с областью гомогенности 66,5—70,5 % (ат.) [Ш] и параметрами решетки a = 0,35964(7) нм и c = 0,6493(2) нм [1]. Давление диссоциации соединений зависит от температуры следующим образом [2]:

$$\lg(1{,}3\cdot10^{-4}p) = 10{,}82 - 11570/T,$$

где p — давление H_2, МПа; T — температура, K.

В работе [1] методами измерения равновесного давления при сорбции и десорбции водорода тулием чистотой 99,9 % в интервале температур 300—400 °C и рентгеновского анализа построена p—x диаграмма состояния системы H—Tm.

Литература

1. Müller H., Knappe P. // J. Less-Common Met. 1982. V. 87. N 1. P. 59—62.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия. 1980. 712 с.

В.И. Шаповалов

H—U. ВОДОРОД—УРАН

Диаграмме состояния H—U (рис. 463), как одной из важнейших для понимания физико-химической природы актинидов, посвящено большое число исследований, обзор которых приведен в работе [1]. В системе обнаружен гидрид UH_3, имеющий две модификации. Согласно обзору [X] равновесная концентрация H в (αU) составляет 0,05 % (ат.) и мало меняется с температурой. Максимальная растворимость H в (βU) составляет 0,2 % (ат.), в (γU) — 0,35 % (ат.). При плавлении U растворимость H возрастает от 0,40 до 0,66 % (ат.) и достигает 0,71 % (ат.) при температуре 1250 °C.

Высокотемпературная модификация βUH_3 обладает примитивной кубической решеткой типа $H_\beta U$ (символ Пирсона $cP32$, пр. гр. $Pm3n$) с параметром a = 0,66445 нм [X] или a = 0,6631 нм [Ш]. Низкотемпературная модификация αUH_3 получена взаимодействием U с H при низкой температуре в криостате при различных давлениях инертного газа; отмечают ферромагнитную природу гидрида и его способность растворять H [Ш]. Температура распада αUH_3 ~ 430 ÷ ÷ 436 °C, очевидно, относится к пересыщенному ураном гидриду [X]. На рис. 463 температура $\alpha UH_3 \rightleftarrows \beta UH_3$ превращения принята равной 482 °C. Кристаллическая структура αUH_3 кубическая типа Cr_3Si

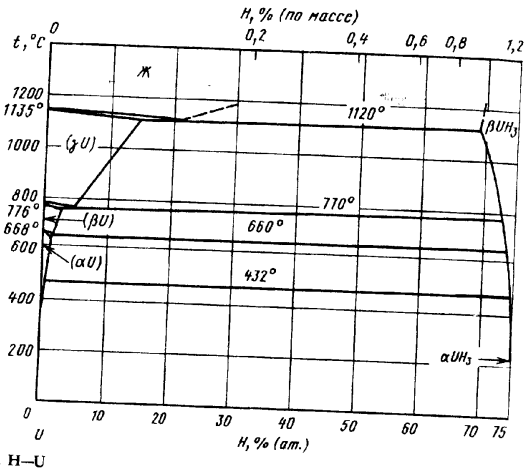


Рис. 463. H—U

(символ Пирсона $cP8$, пр.гр. $Pm3n$) с параметром решетки a = = 0,4160 нм [Ш] или a = 0,416 нм [X] с восемью атомами в элементарной ячейке.

В работе [2] на основании имеющейся экспериментальной T—x диаграммы состояния была построена диаграмма состояния H—U в координатах p—T—x при изменении давления до 8,3 МПа. В работе [3] данные работы [2] получили подтверждение.

Литература

1. Chiotti P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1980. V. 1. N 2. P. 99—106.
2. Guinet Ph. // J. Nucl. Mater. 1968. V. 25. N 1. P. 24—37.
3. Northup Clyde J.M. // Plutonium and other Actinides. Proc. 5th Int. Conf., Baden-Baden, 1975. Amsterdam. 1976. P. 109—114.

В.И. Шаповалов

H—V. ВОДОРОД—ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния H—V на протяжении последних 30 лет привлекает пристальное внимание исследователей. Достаточно полные обзоры более ранних работ по этой системе можно найти в справочной литературе [X, Э, Ш].

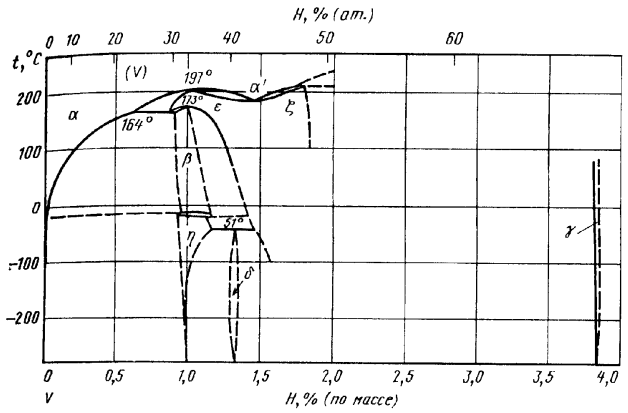


Рис. 464. H—V

Наиболее обстоятельно эта система исследована в работе [1], результаты которой получили подтверждение в более поздних публикациях [2, 3]. Систему H—V исследовали методом дифференциального термического анализа с использованием весьма чистых исходных компонентов. В системе установлен ряд превращений: образование фаз ε и β соответственно при 197 ± 1 и 173 ± 1 °C (рис. 464), эвтектоидный распад фазы ε на α + β при 164 ± 1 °C и перитектоидное образование фазы δ из η + ε при —51 ± 1 °C. Фаза η является низкотемпературной модификацией фазы β и образуется по перитектоидной реакции β + α ⇌ η. Фаза ζ образуется по перитектоидной реакции α' + γ ⇌ ζ. Фаза δ (V_3H_2) имеет моноклинную структуру, символ Пирсона $mC10$ [4]. Фаза γ(VH_2) имеет структуру типа CaF_2 (символ Пирсона $cF12$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) [4]. Растворение H в (V) приводит к увеличению параметра решетки последнего. Фаза β($VH_{0,5}$) имеет тетрагональную структуру, параметры решетки которой изменяются в зависимости от состава; при содержании 31,5 % (ат.) H a = = 0,3002 нм, c = 0,3302 нм.

Литература

1. Schober T., Carl A. // Phys. Status Solidi(a). 1977. V. 43. N 2. P. 443—449.
2. Westlake D.G. // Scri. Met. 1977. V. 11. N 10. P. 887—888.
3. Pesch W., Schober T., Wenzl H. // Scri. Met. 1982. V. 16. N 3. P. 307—312.
4. Smith J.F., Peterson D.T. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 3. N 1. P. 55—60.

В.И. Шаповалов

H—W. ВОДОРОД—ВОЛЬФРАМ

Данные о взаимодействии H с W обобщены в работах [X, Ш]. Большинство исследователей отмечают, что W не образует гидридов и не поглощает H при нагреве. В работе [1, 2] приведены выражения для изобарной растворимости H в W в интервале давлений 0,1—10 МПа для двух температурных интервалов:

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 3{,}62 - 1090/T \text{ при } 1600 - 2430\ ^\circ\text{C};$$

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 2{,}40 - 4380/T \text{ при } 2430 - 3500\ ^\circ\text{C},$$

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление H_2, Па; T — температура, K. Вычисленная по последнему уравнению растворимость H в W при температуре 3350 °C составляет 0,43 и 4,3 см^3 H в 100 г W соответственно при давлении 0,1 и 10 МПа. В работе [3] приведено уравнение, описывающее зависимость растворимости H от давления в интервале температур 900—1750 °C.

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 1{,}49 - 5250/T.$$

Литература

1. Мазаев А.А., Аварбэ Р.Г., Вильк Ю.Н. // Изв. АН СССР. Металлы. 1968. № 6. С. 223—226.
2. Мазаев А.А., Аварбэ Р.Г., Вильк Ю.Н. // Журнал физической химии. 1968. Т. 42, № 3. С. 641—643.
3. Frauenfelder R. // J. Vac. Sci. Technol. 1969. V. 6. P. 388—397.

В.И. Шаповалов

H—Y. ВОДОРОД—ИТТРИЙ

На рис. 465 приведена диаграмма состояния H—Y [1], широко представленная в литературе, наиболее удачно описывающая фазовое состояние сплавов системы. Более поздние исследования, например [2—4], не внесли существенного изменения в представления о взаи-

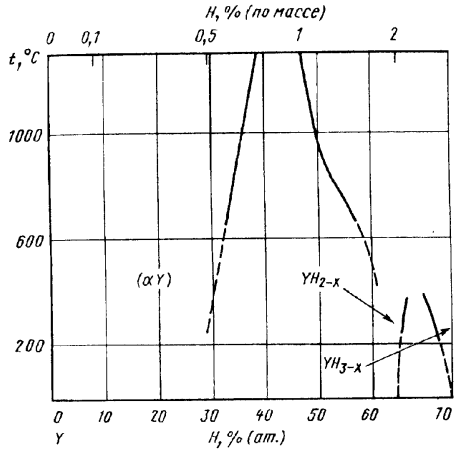


Рис. 465. H—Y

модействии H с Y. В системе образуются гидриды: $YH_{0,9-2,1}$ и $YH_{2,8-3,0}$.

Растворимость H в (αY) в интервале температур 900—1300 °C можно описать уравнением

$$\lg x = 0{,}5\lg p - 2{,}0 + 4250/T,$$

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление, Па; T — температура, K.

Предельная растворимость H в Y в интервале температур 20—800 °C имеет вид

$$\lg x = 1{,}7 - 171/T.$$

Давление диссоциации YH_2 в интервале температур 600—950 °C можно рассчитать по уравнению [1]

$$\lg(1{,}3\cdot 10^{-4}p) = 10{,}52 - 11870/T,$$

где p — давление, МПа.

Гидрид YH_{2-x} имеет кубическую структуру типа CaF_2 (символ Пирсона $cF12$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром решетки $a = 0{,}5201$ нм; гидрид YH_{3-x} имеет, по-видимому, гексагональную структуру типа HoD_3 (символ Пирсона $hP24$, пр. гр. $P3c1$), с параметрами решетки $a = 0{,}636$ нм, $c = 0{,}6659$ нм [Ш].

Литература

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского, М.: Металлургия, 1980. 712 с.
2. Tanse M., Eisher P.W., Watson J.S. // J. Less-Common Met. 1984. V. 99. N 1. P. 23—31.
3. Bonnet J.E., Juckum C., Lucasson A. // J. Phys. F, Met. Phys. 1982. V. 12. N 4. P. 699—711.
4. Khatamian D., Manchester F.D. // Bull. Alloy Diagrams. 1988. V. 9. N 3. P. 252—260.

В.И. Шаповалов

H—Yb. ВОДОРОД—ИТТЕРБИЙ

Сведения о диаграмме состояния системы H—Yb в литературе отсутствуют. Установлен только факт образования двух гидридов: YbH_2, структурный тип SrH_2, параметры решетки $a = 0{,}5871$ нм, $b = 0{,}3561$ нм, $c = 0{,}679$ нм и YbH_3, структурный тип BiF_3 (символ Пирсона $cF16$, пр.гр. $Fm\bar{3}m$) параметр решетки $a = 0{,}519$ нм [Э]. Между этими гидридами имеется соответствующая двухфазная область.

Характерно, что поглощение H металлическим Yb приводит к значительному (до 13,5 %) повышению его плотности.

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.

В.И. Шаповалов

H—Zn. ВОДОРОД—ЦИНК

Диаграмма состояния H—Zn приведена на рис. 466.

Растворимость H в твердом (Zn) в интервале температур 200—400 °C описывается выражением [1]

$$\lg x = 0{,}5 \lg p - 808/T,$$

где x — концентрация H, % (ат.); p — давление H_2, Па; T — температура, K. В расплавленном Zn при температуре 516 °C и давлении 0,1 МПа растворяется около $1 \cdot 10^{-5}$ % (ат.) H. Имеются сведения о гидриде ZnH_2, который при температуре ниже 90 °C разлагается в

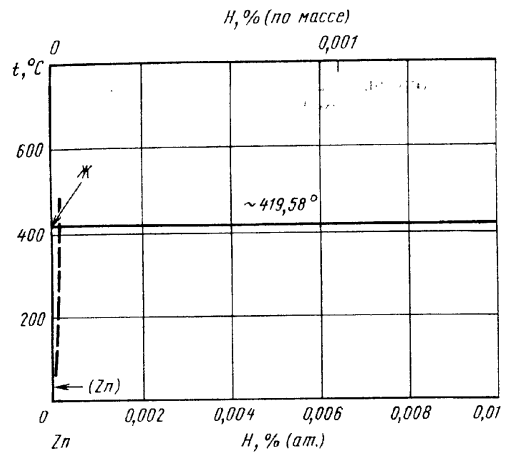


Рис. 466. H—Zn

вакууме. Во влажном воздухе это соединение может разлагаться даже при температуре 20 °C.

Спектроскопически был обнаружен еще более неустойчивый гидрид ZnH, свойства которого не изучены [2].

Литература

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
2. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.

В.И. Шаповалов

H—Zr. ВОДОРОД—ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния H—Zr (рис. 467) представлена из обзора [1]. Наиболее полно диаграмма состояния изучена в твердом состоянии при концентрации до 50 % (ат.) Zr и представляет собой диаграмму эвтектоидного типа. Предельная растворимость H в (αZr) составляет 5,93 % (ат.) и имеет место при температуре эвтектоидной реакции 550 °C, эвтектоид содержит ~37,5 % (ат.) H. В интервале концентраций 60—67 % (ат.) H при температуре ~200 °C существуют две

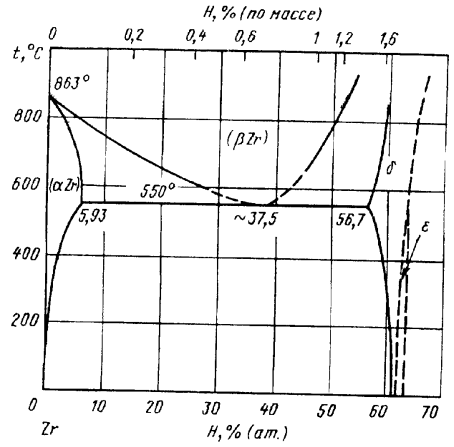


Рис. 467. H—Zr

гидридные фазы: δ и ε. Максимальное содержание H в фазе δ при эвтектоидной температуре составляет 56,7 % (ат.); имеются сведения, что при высоких температурах в системе существует только один гидрид δ(ZrH_2). По данным рентгеновского анализа, фаза δ существует при концентрации H до 62,4 % (ат.), фаза ε — до 63,2 % (ат.). На основании микроструктурного исследования предполагается, что тетрагональный гидрид ε образуется при псевдомартенситном превращении кубической фазы или путем двойникования [Э]. Однако предлагается и более сложный характер природы превращения δ ⇄ ε. Высказано также предположение о существовании метастабильного тетрагонального гидрида на границе фазы δ [Ш]. В исследовании [2] показано, что при температуре 255 °C по перитектоидной реакции αZr + ZrH_2 ⇄ γ в системе образуется гидрид γ на основе гидрида ZrH. Реакция образования фазы γ протекает медленно. Сведения о кристаллической структуре описанных выше гидридов обобщены в табл. 366.

Растворимость H в (αZr) при различных температурах приведена ниже:

Температура, °C	840	800	750	700	650	600	560	530	500
Растворимость H, % (ат.)	0,9	1,95	2,90	5,45	6,45	7,0	7,0	5,45	4,0

Таблица 366. Кристаллическая характеристика гидридов системы H—Zr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
δ	CaF_2	cF12, $Fm\bar{3}m$	0,47783*	—	[Ш]
			0,47803		[3]
			0,478		[4]
ε	ThH_2	tI16, I4/mmm	0,4885**	0,4582**	[Ш]
			0,488	0,456	[Э]
			0,505***	0,433***	[Э]
			0,497565	0,445095	[5]
γ	$ZrH_{0,5}$	tP6, $P4_2/n$	0,460	0,497	[2]
			0,45957	0,49686	[6]

*При концентрации 61,4 % (ат.) H.
**При концентрации 62,5 % (ат.) H.
***Для ZrH_2.

Растворимость H в (αZr) можно описать уравнением Аррениуса

$$x = 3{,}34 \cdot 10^{-4} \exp(-32200/RT),$$

где x — растворимость H, мг/кг; R — газовая постоянная, Дж/(моль·K); T — температура, K [4]. По данным работы [7], растворимость H в αZr подчиняется закону Сивертса. На основе обобщения и статистической обработки литературных данных по фазовым равновесиям в системе H—Zr построены границы фазовых областей между α + β и β на диаграмме состояния H—Zr.

Литература

1. Zuzek E., Abriata J.P., San-Martin A., Manchester F.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 4. P. 385—395.
2. Mishra S., Sivaramakrishnan K.S., Asunadi M.K. // J. Nucl. Mater. 1972. V. 45. N 3. P. 235—244.
3. Barrclough K.J., Beever C.J. // J. Nucl. Mat. 1970. V. 34. N 1. P. 125—134.
4. Cann C.D., Atrens A. // J. Nucl. Mat. 1980. V. 88. N 1. P. 42—50.
5. Kempter C.P., Elliot R.O., Gschniedner K.H. // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. P. 837—840.
6. Beck R.L. // Trans. ASM. 1962. V. 55. P. 542—555.
7. Zuzek E. // Surface and Coat. Technol. 1986. V. 28. N 3—4. P. 323—338.

В.И. Шаповалов

Hf—In. ГАФНИЙ—ИНДИЙ

Диаграмма состояния Hf—In не построена. В системе обнаружено два промежуточных соединения: Hf_3In_4, имеющее тетрагональную структуру типа Ti_3In_4 (символ Пирсона $tP14$, пр. гр. $P4/mbm$), параметры решетки a = 1,023 нм, c = 0,3045 нм [1] и предположительно $HfIn_2$, кристаллизующееся в тетрагональную структуру типа AuCu (символ Пирсона $tP4$, пр. гр. $P4/mmm$, параметры решетки a = 0,436 нм, c = 0,451 нм [2]).

Растворимость Hf в жидком In в интервале температур 327–967 °С подчиняется выражению

$$\lg x = 1{,}60 - 2860/T,$$

где x — концентрация Hf, % (ат.); T — температура, К [3]. Эту информацию и сведения об исходных компонентах можно найти в обзорной работе [4].

Литература

1. Schubert K., Frank K., Gohle R. et. al. // Naturwissenschaften. 1963. Bd. 50. S. 41.
2. Raman A., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 1. S. 44–52.
3. Диева Е.Н. // Физико-химические исследования жидких металлов и сплавов: Сб. статей. Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1974. С. 105–110.
4. Okamoto H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 4. P. 412–412.

Л.П. Жмурко

Hf—Ir. ГАФНИЙ—ИРИДИЙ

Диаграмма состояния Hf—Ir (рис. 468) построена на основании данных оптической пирометрии, дифференциального термического, микроструктурного и рентгенофазового анализов [1, 2].

В системе Hf—Ir достоверно установлено образование четырех промежуточных фаз, из которых HfIr и $HfIr_3$ плавятся конгруэнтно при температурах 2410 и 2460 °С соответственно. Предполагается, что оба соединения обладают областью гомогенности 2–5 %. Соединения Hf_2Ir и Hf_3Ir_2 (Hf_5Ir_3) образуются по перитектическим реакциям при температурах 1775 и 1970 °С соответственно. В работе [Ш] сообщается о существовании соединений $HfIr_{1+x}$ и $Hf_{47}Ir_{53}$. Кристаллическая структура промежуточных фаз в системе Hf—Ir приведена в табл. 367 [Ш, 2].

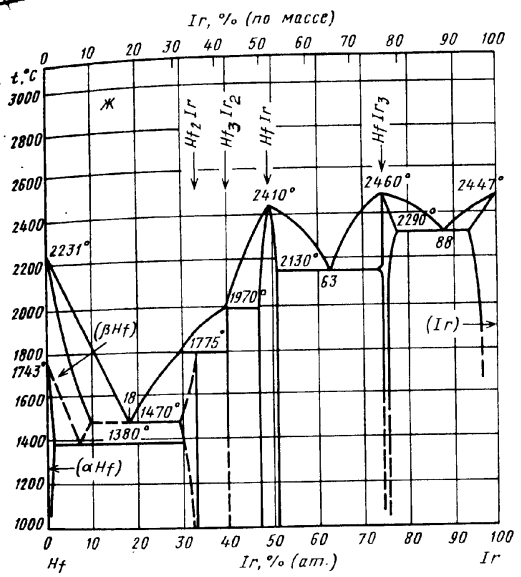


Рис. 468. Hf—Ir

Таблица 367. Кристаллическая структура соединений системы Hf—Ir

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
Hf_2Ir	Ti_2Ni	$cF96$, $Fd\bar{3}m$	1,2352	—	—
Hf_3Ir_2*	—	—	0,7868	—	1,692
Hf_5Ir_3	Mn_5Si_3	$hP16$, $P6_3/mcm$	0,7943	—	0,5454

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
HfIr:					
$Hf_{47}Ir_{53}$**	NbRu	—	0,4740	0,4680	0,3045
$HfIr_{1+x}$	NbRu	—	0,421	0,416	0,368
$HfIr_3$	$AuCu_3$	$cP4$, $Pm\bar{3}m$	0,3926—0,3935	—	—

*Гексагональная сингония.
**Ромбическая сингония.

В системе Hf—Ir наблюдаются эвтектические реакции:

Ж ⇄ (βHf) + Hf_2Ir при 1470 °C и 18 % (ат.) Ir;
Ж ⇄ HfIr + $HfIr_3$ при 2130 °C и 63 % (ат.) Ir;
Ж ⇄ $HfIr_3$ + (Ir) при 2290 °C и 88 % (ат.) Ir.

Ir понижает температуру полиморфного превращения Hf. Температура эвтектоидной реакции (βHf) ⇄ (αHf) + Hf_2Ir равна 1380 °C, эвтектоидная точка расположена при концентрации ~7,5 % (ат.) Ir.

Литература

1. Moffatt W.G. The Handbook of Binary Phase Diagrams. General Electric Co. New York: Business Growth Servies. Schenectady, 1976. 1977. V. 1, 2. 658 p.
2. Kubaschewski-von Goldbeck O. // Atomic Energy Review. Special. Issue N 8. Hafnium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency. 1981. P. 57—118.

Г.П. Жмурко

Hf—K. ГАФНИЙ—КАЛИЙ

Согласно работе [1] в системе Hf—K была предположена почти полная несмешиваемость компонентов в жидком и твердом состояниях (рис. 469). Этот вывод основан на аналогии системы Hf—K с системами K—Ti, K—Zr и другими системами щелочных металлов с металлами IVA группы. Газовая фаза, находящаяся в равновесии при температуре 2000 °C и давлении 0,1 МПа с почти чистым βHf, содержит ~0,00005 % (ат.) Hf.

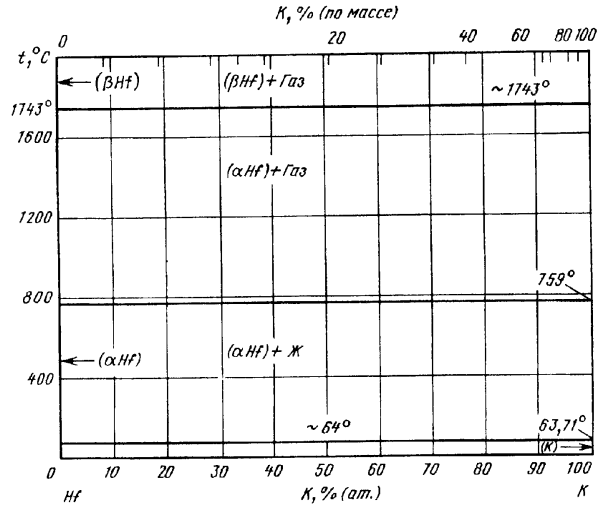


Рис. 469. Hf—K

Литература

1. Ball C.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 1. P. 45—46.

Л.Л. Рохлин

Hf—Li. ГАФНИЙ—ЛИТИЙ

В работе [1] с использованием субрегулярной модели растворов рассчитана линия ликвидус системы Hf—Li.

Литература

1. Кузин А.Н., Люблинский И.Е., Бескоровайный Н.М. // Расчетные и экспериментальные методы построения диаграмм состояния: Сб. статей. М.: Наука, 1985. С. 113—118.

В.П. Полякова

Hf—Mn. ГАФНИЙ—МАРГАНЕЦ

Сведения о диаграмме состояния Hf—Mn приведены в работах [1—3]. Диаграмма состояния Hf—Mn (рис. 470) построена во всем диапазоне концентраций в основном по [1].

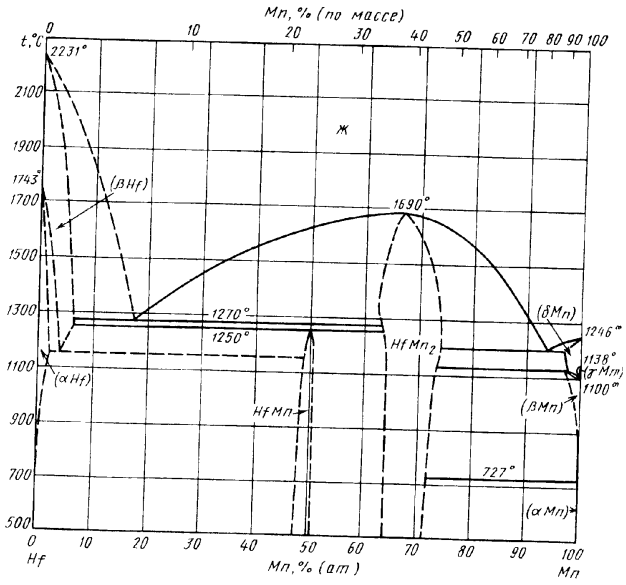


Рис. 470. Hf—Mn

В системе установлено образование двух промежуточных фаз $HfMn_2$ и HfMn. Соединение $HfMn_2$ плавится конгруэнтно при температуре 1690 °C. Область гомогенности этого соединения составляет 65—76 % (ат.) Mn при 1150 °C, 65,8—78,6 % (ат.) Mn [2] или 62—75 % (ат.) Mn [3] при 800 °C. Соединение HfMn образуется по перитектоидной реакции (βHf) + $HfMn_2$ ⇌ HfMn при 1250 °C [1]. Согласно [2] вместо HfMn образуется Hf_3Mn_2 по перитектической

реакции при 1300 °C. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 368.

Растворимость Mn в Hf в интервале температур 1150—800 °C понижается от 2 до 0,79 % (ат.) [2].

Mn понижает температуру полиморфного превращения Hf, температура эвтектоидного превращения со стороны Hf составляет около 1150 °C [1] и 850 °C [2].

Таблица 368. Кристаллическая структура соединений системы Hf—Mn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$HfMn_2$	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,5007—0,4960	0,8236—0,8147	[3]
HfMn	Ti_2Ni	*cF*96, $Fd\bar{3}m$	1,148	—	[2]

Литература

1. Свечников В.Н., Шурин А.К., Дмитриева Г.П., Алфинцева Р.А. // Диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 153—156.
2. Шурин А.К., Дмитриева Г.П. // Доповіді АН УССР. 1969. Сер. А. № 1. С. 67—69.
3. Свечников В.Н., Петьков В.В. // Металлофизика. 1976. № 64. С. 24—28.

Л.Л. Рохлин

Hf—Mo. ГАФНИЙ—МОЛИБДЕН

Диаграмма состояния Hf—Mo (рис. 471) построена в работе [1] на основании анализа экспериментальных работ с учетом термодинамических характеристик системы. В системе существует только одна промежуточная фаза $HfMo_2$ — фаза Лавеса. Соединение $HfMo_2$ образуется по перитектической реакции Ж + (Mo) ⇌ $HfMo_2$ при температуре 2170 ± 40 °C и существует в двух модификациях. Область гомогенности $HfMo_2$ простирается от ~32 до 36—37,5 % (ат.) Hf при температуре 1900 ± 10 °C [2—3]. Температура полиморфного превращения $HfMo_2$ меняется от 1858 ± 15 °C для сплавов, богатых Mo, до 1783 ± 15 °C для сплавов, богатых Hf [1]. По данным работы [4], в фазе существует обратное превращение при температуре ~900 °C. Кристаллическая структура промежуточных фаз в системе Hf—Mo приведена в табл. 369.

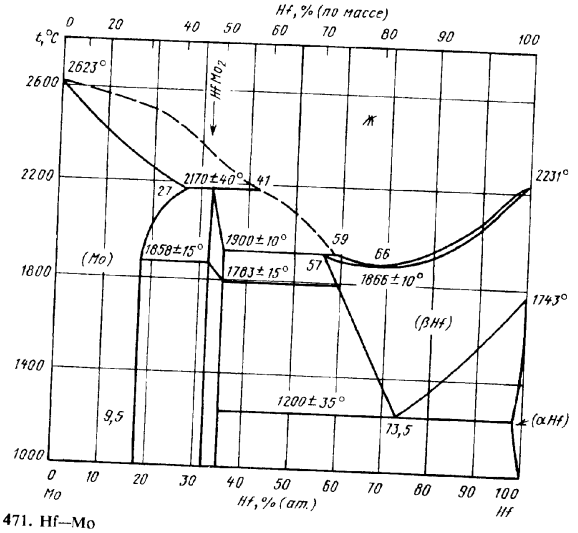


Рис. 471. Hf—Mo

В работе [1] указывается, что поскольку на кривых ликвидус—солидус твердого раствора (Hf) имеется небольшой минимум, в системе существует перитектическое превращение Ж + $HfMo_2$ ⇄ (βHf) при температуре 1900 ± 10 °С, хотя и в работах [2—4, 5] это превращение интерпретируется как эвтектическое. Максимальная растворимость Mo в (βHf) при температуре перитектики составляет 44 ± 2 % (ат.) Mo. Минимум на кривых ликвидус—солидус наблюдается при концентрации ~34 ± 1 % (ат.) Mo и температуре на ~34 °С ниже температуры перитектики [1]. Эвтектоидное превращение (βHf) ⇄ (αHf) + $HfMo_2$ протекает при температуре 1200 ± 35 °С и концентрации 26,5 % (ат.) Mo.

Растворимость Mo в (αHf) может быть описана уравнением

$$x = -5{,}32\cdot10^{-6}T + 7{,}30\cdot10^{-9}T^2,$$

где x — концентрация Mo, % (ат.); T — температура, К. При температуре 480 °С она не превышает 10^{-2} % (ат.) Mo [1].

Растворимость Hf в (Mo) может быть описана уравнением

$$\ln x = -2200T^{-1} + 0{,}6592 - 1{,}466\cdot10^{-3} + 4{,}205\cdot10^{-7}T^2$$

и составляет при температуре перитектики ~27 ± 1 % (ат.) [1]. Расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

Таблица 369. Кристаллическая структура соединений системы Hf—Mo

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$HfMo_2$(BT)	$MgNi_2$	$hP24$, $P6_3/mmc$	0,5345*	1,736*	[2, 6, 7]
$HfMo_2$(HT)	$MgCu_2$	$cF24$, $Fd\bar{3}m$	0,7545**	—	[2, 6, 7]

*При концентрации 33,16 % (ат.) Mo.
**При концентрации 33,28 % (ат.) Mo.

Литература

1. Brewer L., Lamoreux R.H. // Atomic Energy Review Special Issue N 7. Molibdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1980. P. 135—356.
2. Taylor A., Doyle N.J., Kagle B.J. // J. Less-Common Metals. 1961. V. 3. P. 265.
3. Garg S.P., Ackermann R.J. // Metal Trans. 1977. V. 8A. N 2. P. 239—244.
4. Алфинцева П.А., Шишкин Е.А., Шурин А.К. // Фазовые превращения: Сб. статей. Киев: Наукова думка, 1967. С. 129—132.
5. Еременко В.Н., Шабанова С.В., Великанова Т.Я. и др. // Металлофизика. 1974. Вып. 52. С. 94—98.
6. Rapp O. // J. Less-Common Met. 1970. V. 21. N 1. P. 27—44.
7. Elliott R.P. // Trans. ASM. 1958. V. 50. P. 617—633; 1961. V. 53. P. 321—329.

К.Б. Поварова

Hf—N. ГАФНИЙ—АЗОТ

Предполагаемая диаграмма состояния Hf—N (рис. 472) построена со стороны Hf на основании анализа большинства известных экспериментальных работ [1]. Данные о строении диаграммы со стороны N отсутствуют.

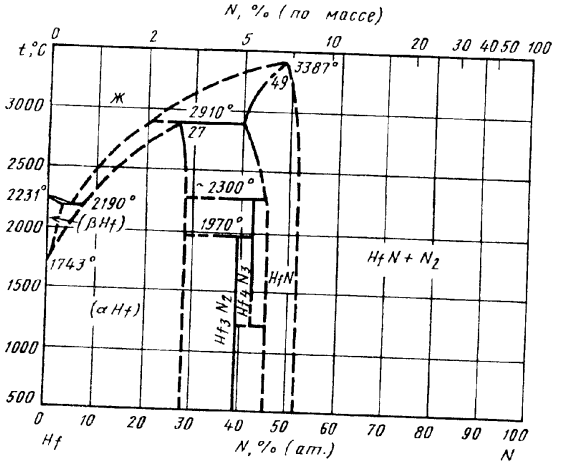


Рис. 472. Hf—N

В исследованном интервале температур и концентраций в системе обнаружено три промежуточные фазы HfN, Hf_3N_2, Hf_4N_3 и области твердых растворов на основе (αHf) и (βHf).

Соединение HfN образуется конгруэнтно из расплава при температуре 3387 °С и содержании 49 % (ат.) N и обладает областью гомогенности 42,6—52,5 % (ат.) N при высоких температурах. Соединения Hf_4N_3 и Hf_3N_2 образуются по перитектоидным реакциям (αHf) + HfN ⇄ Hf_4N_3 и (αHf) + Hf_4N_3 ⇄ Hf_3N_2 при температурах ~2300 и 1970 °С соответственно. Предполагается, что Hf_4N_3 распадается при температуре ниже 1500 °С. Кристаллическая структура промежуточных фаз в системе Hf—N приведена в табл. 370.

N стабилизирует (αHf). Твердый раствор на основе (αHf) образуется по перитектической реакции Ж + HfN ⇄ (αHf) при температуре 2910 °С. Максимальная растворимость N в (αHf) при температуре 1700 °С составляет 29 % (ат.), при температуре перитектики — 27 % (ат.). Предполагается, что со стороны Hf протекает эвтектическая реакция Ж ⇄ (αHf) + (βHf) при температуре 2190 °С.

Таблица 370. **Кристаллическая структура соединений системы Hf—N**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
Hf_3N_2	—	$hR6$, $R\bar{3}m$	0,3206	2,326	[2]
Hf_4N_3	V_4C_3	$hR8$, $R\bar{3}m$	0,3214	3,1122	[2]
HfN	NaCl	$cF8$, $Fm\bar{3}m$	0,4524—0,4515	—	[3]

Литература

1. **Okamoto H.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 2. P. 146—149.
2. **Rudy E.** // Metall. Trans. 1970. V. 1. N 5. P. 1249.
3. **Rudy E.** // Monatsh. Chem. 1961. V. 92. N 2. P. 415—441.

В.П. Полякова

Hf—Na. ГАФНИЙ—НАТРИЙ

Предполагаемая диаграмма состояния Hf—Na (рис. 473) построена на основе обобщения немногочисленных экспериментальных данных по фазовым равновесиям в системе и предположения, что диаграмма

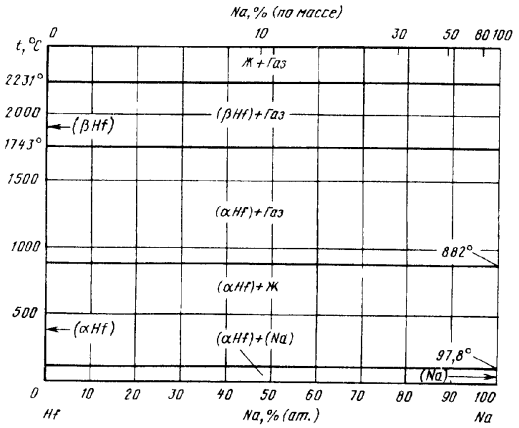


Рис. 473. Hf—Na

состояния Hf—Na аналогична диаграмме состояния Zr—Na. При температуре 2000 °С и давлении 0,1 МПа газовая фаза находится в равновесии почти с чистым (βHf) и содержит ~0,00005 % (ат.) Hf [1].

В работе [2] рассчитана линия ликвидус системы Hf—Na с использованием субрегулярной модели растворов.

Литература

1. Bale C.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 1. P. 46—47.
2. Кузин А.Н., Люблинский И.Е., Бескоровайный Н.М. // Расчеты и экспериментальные методы построения диаграмм состояния: Сб. статей. М.: Наука. 1983. С. 113—118.

В.П. Полякова

Hf—Nb. ГАФНИЙ—НИОБИЙ

Диаграмма состояния Hf—Nb (рис. 474) построена на основании обобщающего обзора [1] экспериментальных и расчетных работ [Ш, 2—5]. Исследования проводили методами измерения температуры плавления, металлографического и рентгеноструктурного анализов.

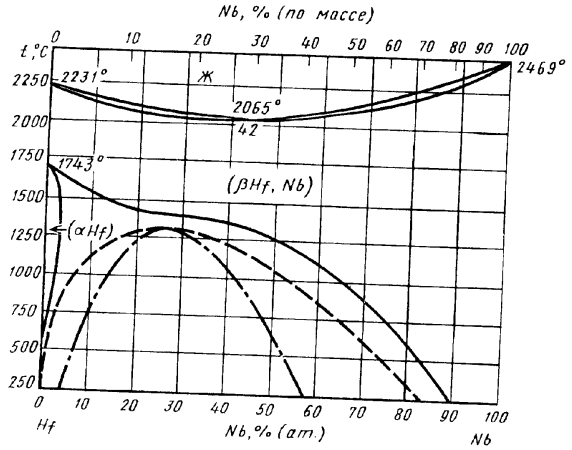


Рис. 474. Hf—Nb

Система Hf—Nb характеризуется образованием непрерывных твердых растворов с ОЦК решеткой между высокотемпературной модификацией (βHf) и (Nb). Температурная кривая плавления сплавов в зависимости от состава проходит через минимум при концентрации 42 % (ат.) Nb и при температуре 2065 ± 10 °С [1] или ~25 % (ат.) Nb и 2100 °С [2], или 32,5—55 % (ат.) Nb и 2080 ± 25 °С [3]. Параметры решетки твердых растворов (βHf, Nb) изменяются про-порционально содержанию Nb в сплаве в соответствии с правилом Вегарда [1, 4].

Относительно характера фазовых равновесий в твердом состоянии в системе Hf—Nb до настоящего времени нет единого мнения [4]. Согласно работе [1] в системе наблюдается распад твердых растворов (βHf, Nb) на две фазы (αHf) + (βHf, Nb). Максимальная растворимость Nb в αHf составляет 4 % (ат.) [2—3] или ~2 % (ат.) [3] при температуре 1000 °С. Двухфазная область очень чувствительна к загрязнению примесями внедрения [4].

В работах [5—6] указано на образование при низких температурах гексагональной метастабильной фазы ω, ориентировочная область которой ограничена на рис. 480 штриховой линией [1].

Литература

1. Okamoto H. // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 2. P. 211—214.
2. Siemend R.E., Babitzke H.R., Kato H. // U.S. Bur. Mines. Rept. Invest. 1964. N 6492. 11 p.
3. Taylor A., Doyle N.J. // J. Less-Common Met. 1964. V. 7. N 1. P. 37—54.
4. Еременко В.Н., Третьяченко Л.А. Тройные системы титана с переходными металлами IV—VI групп. Киев: Наукова думка, 1987. С. 77—83.
5. Jackson W.A., Perkins A.J., Hehemann R.F. // Met. Trans. 1970. V. 1. N 7. P. 2014—2016.
6. Carpenter R.W., Liu C.T., Mardon R.G. // Met. Trans. 1971. V. 2. N 1. P. 125—131.

Е.Н. Шефтель

Hf—Ni. ГАФНИЙ—НИКЕЛЬ

Диаграмма состояния Hf—Ni исследована методами металлографического и рентгеновского анализов в работах [1—3], а также методом термического анализа в работе [2]. По данным работы [1], в системе Hf—Ni существует семь промежуточных фаз, из которых $NiHf_2$, NiHf и Ni_7Hf_2 плавятся конгруэнтно, а $Ni_{10}Hf_7$, Ni_5Hf_2, Ni_5Hf образуются по перитектическим реакциям. Предполагается, что соединение $Ni_{11}Hf_9$ образуется по перитектоидной реакции и эвтектоидно распадается при температуре 1150 ± 20 °С. По данным работы [2] в системе было найдено новое соединение Ni_3Hf, а реак-

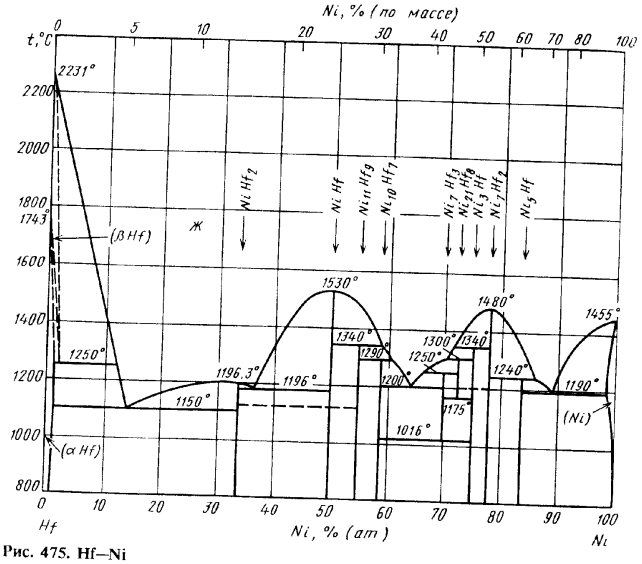


Рис. 475. Hf—Ni

ция образования соединения Ni_2Hf установлена как перитектическая при 1200 °С. Вместо соединения $Ni_{10}Hf_7$ в работе [2] указано соединение Ni_3Hf_2.

В работе [3] подробно исследована часть диаграммы состояния системы Hf—Ni в интервале концентраций 64—78 % (ат.) Ni. В исследованном интервале концентраций была установлена новая фаза Ni_7Hf_3, которая стабильна в температурной области между 1250 ± 20 °С и 1016 ± 3 °С и разлагается по эвтектоидной реакции на $Ni_{10}Hf_7$ и Ni_3Hf. Ранее найденная в работе [1] фаза Ni_5Hf описана как $Ni_{21}Hf_8$. Она стабильна в температурной области между 1300 ± 20 и 1175 ± 10 °С и разлагается эвтектоидно на Ni_7Hf_3 и Ni_3Hf. Соединение Ni_3Hf образуется по перитектической реакции при температуре 1350 ± 20 °С и имеет полиморфное превращение при температуре ниже 1200 ± 10 °С. Отмечается, что между Ni_3Hf и богатой Hf фазой существует эвтектическое взаимодействие при концентрации 65 % (ат.) Ni и температуре 1900 ± 10 °С.

В работе [4] проанализированы результаты работ [1—3] и построена обобщенная диаграмма состояния Hf—Ni. В работе [5] проведен термодинамический расчет этой системы на основе экспериментальных данных работы [2] и построена оптимизированная диаграмма Hf—Ni.

На рис. 475 приведен вариант диаграммы состояния Hf—Ni, построенный с учетом данных аналитического обзора [4] и расчетных данных [5]. Реакции образования соединений, эвтектические и перитектоидные реакции, протекающие в системе Hf—Ni, приведены в табл. 371.

Таблица 371. Моно- и нонвариантные реакции в системе Hf—Ni

Реакция	Содержание Ni в фазах, % (ат.)			Температура, °С	Источник
(βHf) ⇄ Ж + (αHf)	2;	4,4;	0,9	1250	[2]
Ж ⇄ (αHf) + $NiHf_2$	14; 18,24;	0,9; 0,9;	66,7 —	1150 1154	[2] [5]
Ж ⇄ $NiHf_2$ или	—;	33,3;	—	1196,32	[5]
Ж + NiHf ⇄ $NiHf_2$	17,5;	50;	66,7	1200	[1, 2, 4]
Ж ⇄ $NiHf_2$ + NiHf	36,06;	33,3;	50	1196,0	[5]
βNiHf ⇄ αNiHf	—;	50;	—	1170	[4]
Ж + NiHf ⇄ $Ni_{11}Hf_9$	59,5; 58,18;	50; —;	55 —	1340 1337,6	[2] [5]
Ж + $Ni_{11}Hf_9$ ⇄ $Ni_{10}Hf_7$	61; 61,39;	55; —;	58,8 —	1290 1293,1	[2] [5]
Ж ⇄ $Ni_{10}Hf_7$ + Ni_7Hf_3	63; 62,4; 65;	58,8; —; —;	70 — —	1200 1198,3 1190	[2] [5] [3]
Ж + $Ni_{21}Hf_8$ ⇄ Ni_7Hf_3	66,5;	72,4	70	1250	[3, 4]
Ni_7Hf_3 ⇄ $Ni_{10}Hf_7$ + $αNi_3Hf$	70;	58,8;	75	1016	[3, 4]
$Ni_{21}Hf_8$ ⇄ Ni_7Hf_3 + $αNi_3Hf$	72,4;	70;	75	1175	[3, 4]
Ж + Ni_7Hf_2 ⇄ Ni_3Hf	71,4; 65,5;	77,8; —;	75 —	1340 1300	[3, 4] [2]
$βNi_3Hf$ ⇄ $αNi_3Hf$	—;	75;	—	1200	[3]

Реакция	Содержание Ni в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж + Ni_7Hf_2 ⇄ Ni_5Hf	87;	77,8;	83,3	1240	[2]
	86,4;	—;	—	—	[4]
	86,6;	—;	—	1225,7	[5]
Ж ⇄ Ni_5Hf + (Ni)	88;	83,3;	99,0	1190	[2]
	87,5;	—;	—	—	[4]
	87,63;	—;	—	1190	[5]

Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 372.

Таблица 372. **Кристаллическая структура соединений системы Hf—Ni**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$NiHf_2$	Al_2Cu	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,6743	—	0,558	[4]
NiHf	CrB	*oC*8, *CmCm*	0,3220	0,9820	0,412	[4]
$Ni_{11}Hf_9$*1	—	—, *I*4*m*	0,979	—	0,653	[4]
$Ni_{10}Hf_7$*2	—	—, *C*2*ca*	1,2275	0,9078	0,9126	[4]
Ni_7Hf_3*3	—	—, *P*1	0,65138	0,65890	0,7627	[3]
$Ni_{21}Hf_8$*4	—	—, *P*1	0,64275	0,80007	0,85540	[3]
βNi_3Hf	$BaPb_3$	*hR*12, $R\bar{3}m$	0,52787	—	1,92324	[3]
αNi_3Hf	$\gamma Ta(Pb, Rh)_3$	*hP* ., $P6_3/mmc$	0,52822	—	2,13916	[3]
Ni_5Hf	$AuBe_5$	*cF*24, $F\bar{4}3m$	0,6683	—	—	[4]
Ni_7Hf_2	Ni_7Zr_2	*mC*36, *C*2/*m*	—	—	—	[4]

*1 Тетрагональная сингония.
*2 Ромбическая сингония.
*3 Триклинная сингония, α = 104,87°, β = 104,60°, γ = 112,71°.
*4 Моноклинная сингония, β = 68,14°.

Литература

1. Kirpatrick M.E., Larsen W.L. // Trans. ASM. 1961. V. 54. P. 580—590.
2. Свечников В.Н., Шурин А.К., Дмитриева Г.П. // Изв. АН СССР. Металлы. 1967. № 6. С. 176—179.
3. Bsenko L. // J. Less-Common Met. 1973. V. 63. N 2. P. 171—179.
4. Nash P., Nash A. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. N 3. P. 250—253.
5. Kejun Z., Zhanpeng J. // J. Less-Common Met. 1990. V. 166. N 1. P. 21—27.

Н.Р. Бочвар, В.П. Полякова

Hf—O. ГАФНИЙ—КИСЛОРОД

Диаграмма состояния Hf—O (рис. 476) построена в интервале концентраций 0—67 % (ат.) O по результатам металлографического и рентгеновского анализов, измерения температуры начала плавления сплавов [1]. В исследованном интервале концентраций диаграмма характеризуется наличием перитектического превращения Ж + (αHf) ⇄ (βHf) при температуре ~2231 °C и эвтектического превращения Ж ⇄ (αHf) + HfO_2 при концентрации 29 % (ат.) O и температуре 2200 °C. Твердый раствор на основе (αHf) плавится конгруэнтно при ~2500 °C.

Оксид HfO_2 плавится конгруэнтно при температуре ~2810 °C. В работах [Э, Ш] приводятся температуры плавления HfO_2 от 2900 до

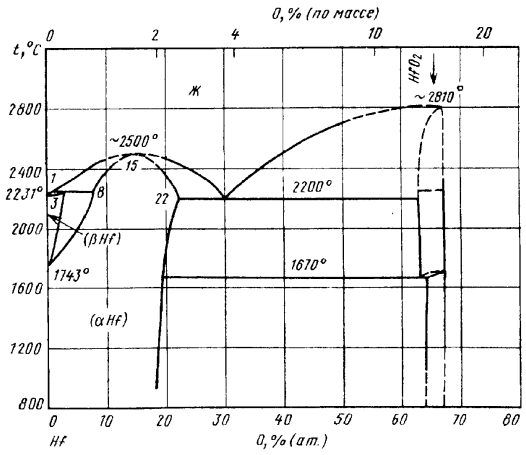


Рис. 476. Hf—O

2758 °C. Оксид HfO_2 существует предположительно в трех модификациях, низкотемпературной моноклинной, среднетемпературной тетрагональной и высокотемпературной кубической. Переход из моноклинной в тетрагональную протекает при 1670 °C. В работе [Э] приводится значение 1700 °C, или 1554—1583 °C для оксида, содержащего примесь Zr 0,47 % (по массе), и 1672—1690 °C для оксида, свободного от примеси Zr [Ш]. Кубическая модификация HfO_2 имеет тип CaF_2 (символ Пирсона *cF*12, пр. гр. $Fm\bar{3}m$), параметр решетки a = 0,5125. Параметры решетки кристаллической структуры HfO_2(CT): a = 0,514; c = 0,525 нм при 1920 ± 20 °C [Э]. Оксид HfO_2(HT) (тип ZrO_2, символ Пирсона *mPt*2, пр. гр. $P2_1/c$) имеет следующие параметры решетки: a = 0,511; b = 0,514; c = 0,528 нм; β = 99,72° при температуре 20 °C и a = 0,521; b = 0,515; c = 543 нм; β = 98,8° при температуре 1640 ± 20 °C [Э].

Литература

1. Kubaschewski-von Goldbeck O. // Atomic Energy Review. Special Issue N 8. Hafnium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1981. P. 57—118.

В.П. Полякова, Н.Р. Бочвар

Hf—Os. ГАФНИЙ—ОСМИЙ

Диаграмма состояния Hf—Os (рис. 477) построена во всем интервале концентраций по результатам микроструктурного, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов, измерения температуры начала плавления сплавов [1]. В качестве исходных металлов использован иодидный Hf чистотой 99,9 % (по массе) и порошковый Os чистотой 99,9 % (по массе). Отмечается сложный характер диаграммы состояния системы Hf—Os.

В системе подтверждено существование соединений $HfOs_2$(λ) и HfOs(δ). Обнаружено также еще три промежуточные фазы: Hf_2Os(η) $Hf_{71}Os_{29}$(ε) и фаза θ. Соединение $HfOs_2$ плавится конгруэнтно при температуре ~2700 °C и имеет значительную область гомогенности. Фазы HfOs, Hf_2Os, $Hf_{71}Os_{29}$, θ образуются по перитектическим реакциям:

Ж + $HfOs_2$ ⇄ HfOs(δ) при 2520 ± 20 °C;
Ж + HfOs ⇄ Hf_2Os(η) при 2060 ± 20 °C;
Ж + Hf_2Os ⇄ $Hf_{71}Os_{29}$(ε) при 1880 ± 20 °C;
Ж + $Hf_{71}Os_{29}$ ⇄ θ при 1660 ± 20 °C.

Кристаллическая структура $HfOs_2$, HfOs, Hf_2Os приведена в табл. 373. Структура $Hf_{71}Os_{29}$ близка к структуре Hf_2Os; однако симметрия фаз ε и θ более низкая, чем кубическая. В системе Hf—Os

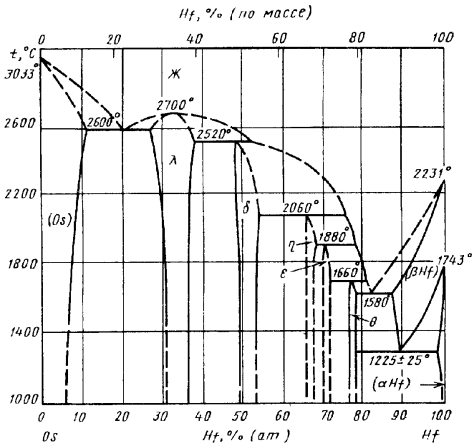


Рис. 477. Hf—Os

образуются две эвтектики: (Os) + $HfOs_2$ при температуре 2600 °C и концентрации ~20 % (ат.) Hf; θ + (βHf) при температуре 1580 °C и концентрации ~80 % (ат.) Hf. Os снижает температуру полиморфного превращения Hf: температура эвтектоидного превращения (βHf) ⇄ (αHf) + θ составляет 1225 ± 25 °C.

Таблица 373. **Кристаллическая структура соединений системы Hf—Os**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$HfOs_2$	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,5184 0,5200	0,8468 0,8492	[Э] [Э]
HfOs	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3239	—	[Э]
Hf_2Os	Ti_2Ni	*cF*96, $Fd\bar{3}m$	1,2278	—	[1]

Литература

1. Waterstrat R.M. // J. Less-Common Met. 1983. V. 95. N 2. P. 335—339.

В.П. Полякова

Hf—P. ГАФНИЙ—ФОСФОР

Диаграмма состояния Hf—P не построена. Имеются данные о существовании фосфидов HfP и HfP_2, кристаллическая структура которых приведена в табл. 374.

Таблица 374. **Кристаллическая структура соединений системы Hf—P [Ш]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
HfP	TiP	*hP*., $P6_3$	0,3650	—	1,237
HfP_2	$PbCl_2$	*oP*.., *Cm*	0,6467	0,8646	0,3497

В.П. Полякова

Hf—Pd. ГАФНИЙ—ПАЛЛАДИЙ

Диаграмма состояния Hf—Pd (рис. 478) построена по данным дифференциального термического, металлографического и рентгеноструктурного анализов [1]. При исследовании использовали иодидный Hf и Pd чистотой 99,8 %.

В системе Hf—Pd обнаружено пять соединений, из которых $HfPd_3$ образуется непосредственно из расплава (конгруэнтно) при температуре 2075 °C и эвтектоидно распадается при температуре 1370 °C. Соединения Hf_2Pd, HfPd и $HfPd_3$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 1415, 1610, 1965 ± 10 °C соответственно. Соединение Hf_3Pd_4 образуется по перитектоидной реакции при температуре 1560 °C. Кристаллическая структура промежуточных фаз системы Hf—Pd приведена в табл. 375. Структура HfPd и Hf_3Pd_4 не установлена.

Таблица 375. **Кристаллическая структура соединений системы Hf—Pd**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Hf_2Pd	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,3251 0,325	1,105 1,1061	[1] [III]
$HfPd_2$	$MoSi_2$	*tI*16, *I*4/*mmm*	0,3410	0,8635	[1]
$HfPd_3$	$TiNi_3$	*hP*16, $P6_3/mmc$	0,5592 0,5595	0,916 0,9192	[1] [Э]

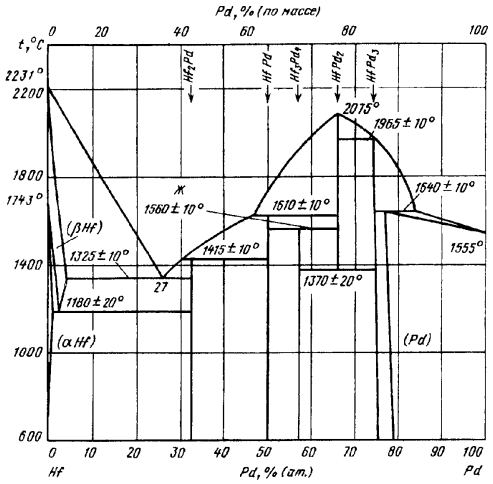


Рис. 478. Hf—Pd

В Pd растворяется до 22,5 % (ат.) Hf при 1400 °C и 21,5 % при 800 °C. Твердый раствор на основе Pd образуется по перитектической реакции (Pd) ⇄ Ж + $HfPd_3$ при температуре 1640 ± 10 °C. Растворимость Pd в (βHf) не превышает 5 % (ат.), в (αHf) ~ 1 % (ат.). Pd понижает температуру плавления и полиморфного превращения Hf. Эвтектическое равновесие Ж ⇄ (βHf) + Hf_2Pd наблюдается при температуре 1325 ± 10 °C и концентрации 27 % (ат.) Pd. Температура эвтектоидного превращения (βHf) ⇄ (αHf) + Hf_2Pd составляет 1180 ± 20 °C, эвтектоидный сплав содержит ~2,5 % (ат.) Pd.

По данным работы [2], в системе образуются только четыре фазы: $HfPd_3$, $HfPd_2$, HfPd, Hf_2Pd, из которых $HfPd_3$ и HfPd образуются конгруэнтно из расплава, а фаза $HfPd_2$ существует при температурах ниже 1000 °C.

Литература

1. **Шурин А.К., Петьков В.В.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1972. № 2. С. 166—168.
2. **Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина Н.Б., Рошан Н.Б.** Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия. 1975. 422 с.

В.П. Полякова

Hf—Pr. ГАФНИЙ—ПРАЗЕОДИМ

Диаграмма состояния Hf—Pr (рис. 479) построена в интервале концентраций 0—3 % (ат.) Hf по данным дифференциального термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов [1]. Сплавы готовили в танталовых тиглях в атмосфере He и выдерживали при температуре, превышающей температуру плавления на 200—250 °C в течение 1 ч. При исследовании использовали Hf чистотой 99,9 % (по массе); Pr чистотой 99,9 % (по массе).

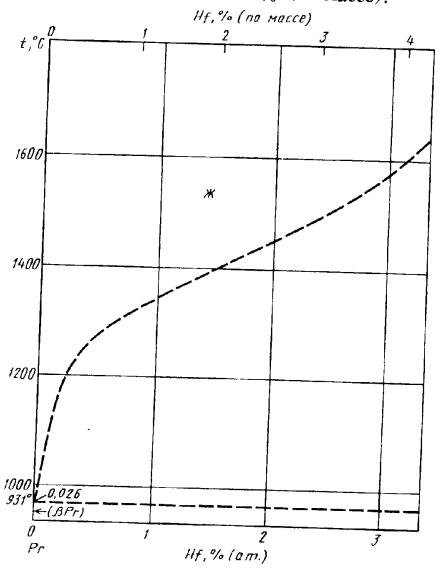


Рис. 479. Hf—Pr

Исследованная часть диаграммы состояния системы Hf—Pr характеризуется наличием вырожденного эвтектического равновесия при температуре 930 °C и концентрации ~0,026 % (ат.) Hf. Растворимость Hf в Pr практически отсутствует.

Литература

1. Griffin R.B., Gschneidner, Jr., K.A. // Metall. Trans. 1971. V. 2. N 9. P. 2517—2524.

Н.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Hf—Pt. ГАФНИЙ—ПЛАТИНА

Диаграмма состояния Hf—Pt построена по данным дифференциального термического, рентгенофазового, микроструктурного и микрорентгеноспектрального анализов и приведена на рис. 480 с небольшими изменениями согласно работе [1]. В работах [Э, Ш] сообщается о существовании соединений $PtHf_2$, PtHf, $Pt_{17}Hf$, Pt_3Hf_2 и Pt_3Hf, а в области богатой Pt были обнаружены также фазы Pt_4Hf и Pt_5Hf [2—4].

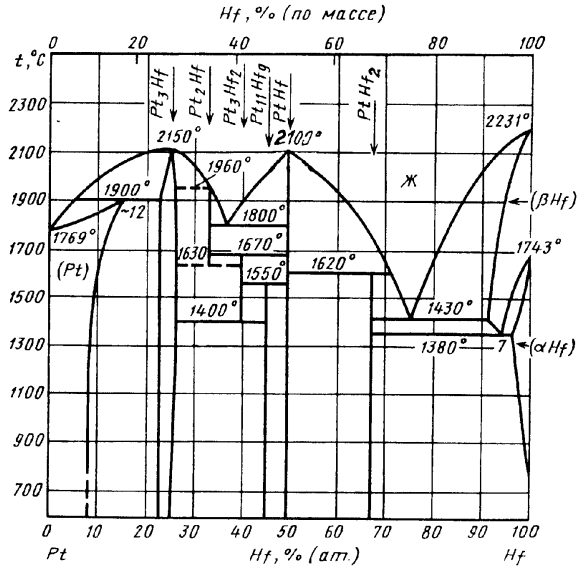


Рис. 480. Hf—Pt

В системе Hf—Pt в работе [1] подтверждено существование соединений Pt_3Hf, Pt_3Hf_2, $Pt_{1+}Hf$, PtHf, $PtHf_2$. Для соединения $Pt_{1+}Hf$ в соответствии с его составом принята формула $Pt_{11}Hf_9$. Соединения Pt_5Hf и Pt_4Hf обнаружены не были. Области существования всех соединений сравнительно невелики. Соединения PtHf и Pt_3Hf образуются конгруэнтно при температурах 2100 и 2150 °C соответственно. Фазы Pt_2Hf и $PtHf_2$ образуются по перитектическим реакциям: Ж +

+ Pt_3Hf ⇄ Pt_2Hf при температуре 1960 °С и Ж + PtHf ⇄ $PtHf_2$ при температуре 1620 °С. Высокотемпературная фаза Pt_2Hf образуется при концентрации ~67 % (ат.) Pt и существует в узком интервале температур (~ до 1630 °С). Соединения Pt_3Hf_2, $Pt_{11}Hf_9$ образуются по перитектоидным реакциям при температурах 1670 и 1550 °С соответственно. Соединение Pt_3Hf_2 эвтектоидно распадается при температуре 1400 °С на Pt_3Hf и $Pt_{11}Hf_9$.

В системе Hf—Pt наблюдаются две эвтектические реакции: Ж ⇄ Pt_2Hf + PtHf при 1800 °С и Ж ⇄ $PtHf_2$ + (βHf) при 1430 °С.

Твердый раствор на основе Pt образуется по перитектической реакции (Pt) ⇄ Ж + Pt_3Hf при температуре 1900 °С.

Кристаллическая структура промежуточных фаз в системе Hf—Pt приведена в табл. 376.

Таблица 376. **Кристаллическая структура соединений системы Hf—Pt [Э, Ш, 5]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Pt_3Hf	$TiNi_3$	*hP*16, $P6_3/mmc$	0,5636	—	0,9208
Pt_2Hf	CsCl(?)	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	—	—	—
Pt_3Hf_2	$MoSi_2$	*tI*16, $I4/mmm$	0,343	—	0,873
$Pt_{11}Hf_9$	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3230	—	—
PtHf	CrB	*oC*8, $Cmcm$	0,3345	1,0269	0,4288
$PtHf_2$	Ti_2Ni	*cF*96, $Fd\bar{3}m$	1,2461	—	—

Литература

1. Конобас Ю.И. // Материалы конференции молодых ученых Химического факультета МГУ. М. 1985. ч. 1. С. 150—153.
2. Erdmann B., Keller C. // Inorg. Chem. Letters. 1971. V. 7. N 7. P. 675—683.
3. Helkombe C.E. // J. Less-Common Met. 1976. V. 44. N 2. P. 331—335.
4. Meschter P.I., Werrell W.L. // Met. Trans. 1977. V. 8A. N 3. P. 503—509.
5. Dwight A.E., Conner, Jr., R.A., Downey I.W. // Acta Crystallogr. 1965. V. 18. N . P. 835—839.

Г.П. Жмур.

Hf—Pu. ГАФНИЙ—ПЛУТОНИЙ

Диаграмма состояния Hf—Pu (рис. 481) построена во всем интервале концентраций в работе [1]. Система характеризуется образованием промежуточных фаз θ и ρ и протеканием нескольких нонвариантных превращений в твердом состоянии, связанных с полиморфизмом Hf и Pu. При кристаллизации из жидкой фазы сплавов, богатых Pu, протекает перитектическое превращение при 765 °С. Фаза θ образуется по перитектоидной реакции (δPu) + (αHf) ⇄ θ при 340 °С.

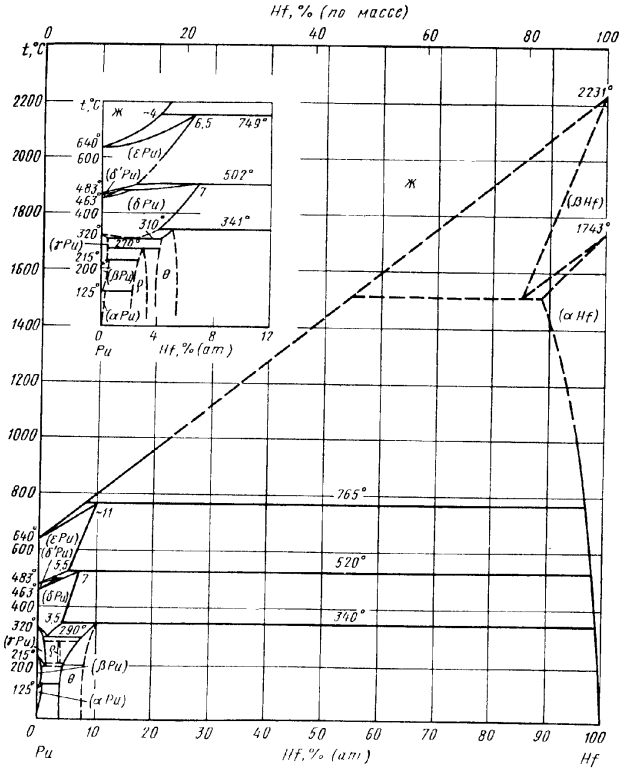


Рис. 481. Hf—Pu

Область гомогенности фазы θ соответствует ~4—10 % (ат.) Hf. Фаза ρ существует в ограниченном температурном и концентрационном интервалах ~200—300 °С и ~3—4,5 % (ат.) Hf.

При температуре 520 °С происходит перитектоидное превращение (εPu) + (αHf) ⇄ (δPu). Характер превращений в области Pu, согласно работе [2], показан на вставке рис. 481.

Растворимость Hf в (εPu) изменяется от 11 % (ат.) при 765 °С до 5,5 % (ат.) при 520 °С. Растворимость Hf в δPu изменяется от 7 % (ат.) при 520 °С до 3,5 % (ат.) при 290 °С — температуре эвтектоидного распада δPu. Растворимость Pu в Hf составляет ~10 % (ат.) при 1150 °С, с понижением температуры она уменьшается и составляет менее 1 % при 500 °С [1].

Результаты работы [2] в общем согласуются с результатами работы [1]. Различия между обеими работами в основном состоят в определении температур нонвариантных превращений и концентраций критических точек. Согласно работе [2] (см. вставку на рис. 481) температура перитектического превращения, сопровождающегося образованием (εPu), составляет 749 °С, а концентрация Hf в твердом растворе (εPu) — 6,5 % (ат.). Перитектоидная реакция образования (δPu) протекает при температуре 502 °С и концентрации 7 % (ат.) Hf. Температура перитектоидной реакции образования фазы θ составляет 341 °С, температура эвтектоидного распада (δPu) — 310 °С. Предполагается, что фаза ρ образуется перитектоидно при температуре 270 °С и концентрации ~3 % (ат.) Hf и устойчива при температуре 20 °С.

Кристаллическая решетка фазы θ аналогична решетке соединения Pu_6Zr. Она является ромбической с параметрами a = 1,0415 нм; b = 1,0428 нм; c = 1,1245 ± 0,0005 нм [1]. Фаза ρ изоструктурна аналогичной фазе в системе Pu—Zr.

Литература

1. Кутайцев В.И., Чеботарев Н.Т., Андрианов М.А. и др. // Атомная энергия. 1967. Т. 23. № 6. С. 511—519.
2. Ellinger F.H., Land C.C. // J. Nucl. Mater. 1968. V. 28. N 3. P. 291—296.

Л.Л. Рохлин

Hf—Rb. ГАФНИЙ—РУБИДИЙ

В работе [1] было предположено, что система Hf—Rb по своему строению аналогична диаграммам Rb—Ti, Rb—Zr и другим системам щелочных металлов с металлами IV А группы Периодической системы элементов. Отсюда был сделан вывод, что в системе Hf—Rb (рис. 482) имеет место почти полная несмешиваемость компонентов

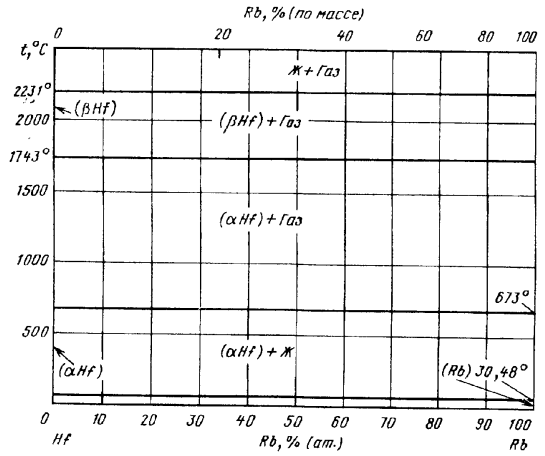


Рис. 482. Hf—Rb

в жидком и твердом состояниях [1]. При температуре 2000 °С и давлении 0,1 МПа газовая фаза, находящаяся в равновесии с почти чистым βHf, содержит ~0,00005 % (ат.) Hf.

Литература

1. Bale C.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 1. P. 47—48.

Л.Л. Рохлин

Hf—Re. ГАФНИЙ—РЕНИЙ

Диаграмма состояния Hf—Re (рис. 483) построена по результатам рентгеновского и микроструктурного анализов, измерения температуры плавления и микротвердости фаз [1—3]. По данным работ [1—3], в системе Hf—Re существуют соединения Hf_5Re_{24}, $HfRe_2$, Hf_3Re_2, образующиеся по перитектическим реакциям при температурах 2975, 2850, 2280 °С, соответственно. Эвтектическая реакция Ж ⇄ (βHf) + Hf_3Re_2 протекает при температуре 2100 °С и концентрации 16,4—17,4 % (ат.) Re. Максимальная растворимость Hf в Re при температуре 2975 °С составляет < 0,2 % и снижается до 0,1—0,05 % при 1100 °С. Растворимость Re в (αHf) составляет менее 3 % (по массе) при 1250 °С. Re стабилизирует (βHf) и снижает температуру

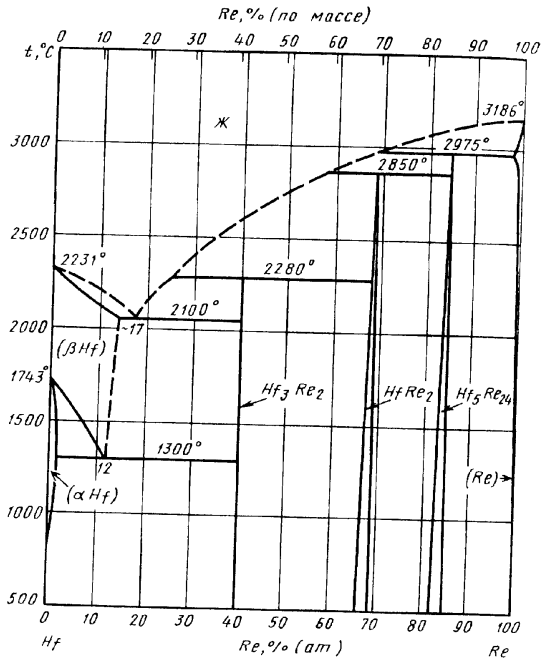


Рис. 482. Hf—Re

полиморфного превращения: эвтектоидный распад (βHf) протекает при температуре 1300 °С.

В работе [4] было установлено образование в системе Hf—Re трех промежуточных фаз HfRe, $HfRe_2$ и фазы χ (82,5—89,5 % (ат.) Re). Фаза $HfRe_2$ образуется непосредственно из расплава (конгруэнтно) при температуре ~3160 °С и имеет область гомогенности 62—67,5 % (ат.) Re. Фазы HfRe и χ образуются по перитектическим реакциям при температурах 2445 и 3085 ± 15 °С [4]. В системе наблюдаются две эвтектические реакции: Ж ⇄ (βHf) + HfRe при температуре 1840 ± ± 15 °С и концентрации 23,5 % (ат.) Re; Ж ⇄ (Re) + χ при температуре 2930 ± 15 °С и концентрации 91,5 % (ат.) Re. Максимальная

растворимость Re в (βHf) равна 12,5 % (ат.); эвтектоидное превращение (βHf) ⇄ (αHf) + HfRe протекает при температуре 1300 ± 10 °С и концентрации 12 % (ат.) Re. Максимальная растворимость Hf в (Re) при эвтектической температуре составляет 3,5 % (ат.) [4].

Кристаллическая структура промежуточных фаз в системе Hf—Re, по данным различных рентгенографических исследований, приведена в табл. 377.

Таблица 377. Кристаллическая структура соединений системы Hf—Re

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Hf_5Re_{24} или χ	αMn	*cI*58, $I\bar{4}3m$	0,9682—0,9708	—	[1, 2]
			0,97126—0,96605	—	[4]
$HfRe_2$	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,5248—0,5235	0,8592—0,8569	[1, 2]
			0,5239	0,8534	[4]
HfRe*	—	—	0,8906	1,3896	[4]

*Тетрагональная сингония.

Литература

1. Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Цыганова И.А. и др. // Журнал неорганической химии. 1962. Т. 7. № 7. С. 1606—1610.
2. Гладышевский Е.И., Тылкина М.А., Савицкий Е.М. // Кристаллография. 1960. Т. 5. № 6. С. 877—881.
3. Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Левин А.М. Сплавы рения в электронике. М.: Энергия, 1980. 215 с.
4. Taylor A., Kagle B.J., Doyle N.J.J. // J. Less-Common Met. 1963. V. 5. N 1. P. 26—40.

М.А. Тылкина

Hf—Rh. ГАФНИЙ—РОДИЙ

Диаграмма состояния Hf—Rh в области концентраций от 0 до 50 % (ат.) Rh (рис. 484) построена по данным дифференциального термического анализа, измерения температур начала плавления сплавов, металлографического и рентгенофазового анализов [1]. В исследуемой области концентраций подтверждено существование двух промежуточных фаз HfRh(δ) и Hf_2Rh(γ). Фаза δ кристаллизуется конгруэнтно из расплава при температуре 2180 °С и при темпе-

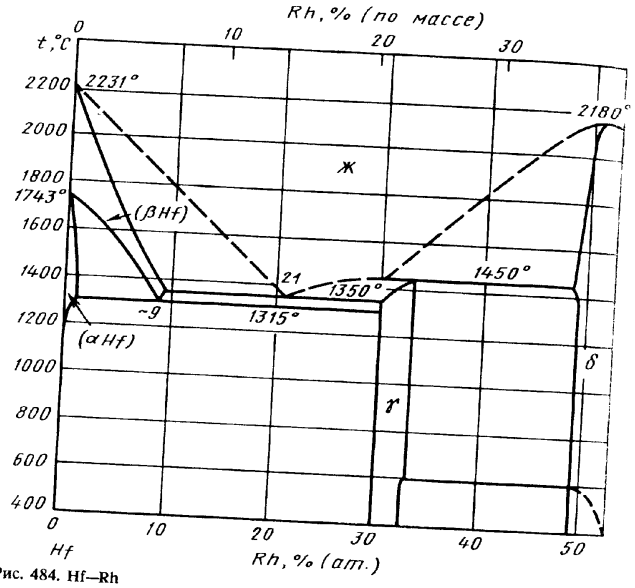


Рис. 484. Hf—Rh

ратуре ~600 °С претерпевает полиморфное превращение в твердом состоянии. Фаза γ образуется по перитектической реакции Ж + δ ⇄ γ при температуре 1450 °С. Область гомогенности фазы γ составляет не более 3 % (ат.) и смещена в сторону богатых Hf сплавов. Rh понижает температуру плавления и полиморфного превращения Hf. Эвтектическая реакция Ж ⇄ (βHf) + γ наблюдается при температуре 1350 °С и концентрации 21 % (ат.) Rh. Эвтектоидный распад (βHf) протекает при температуре 1315 °С и концентрации 8—9 % (ат.) Rh. Максимальная растворимость Rh в (βHf) составляет ~9,5 % (ат.), в (αHf) — менее 1 % (ат.).

Имеются данные о существовании в системе Hf—Rh со стороны Rh соединений Hf_2Rh_3, Hf_3Rh_5, $HfRh_3$ [Э, Ш]. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 378.

Таблица 378. Кристаллическая структура соединений системы Hf—Rh [Ш]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
Hf_2Rh	Ti_2Ni	cF96, $Fd\bar{3}m$	1,230	—	—
HfRh	CsCl	cP2, $Pm\bar{3}m$	0,3227	—	—
$Hf_{46}Rh_{54}$*	—	—	0,3268	—	0,3150
$Hf_{45}Rh_{55}$*	—	—	0,312		0,341
$Hf_{42}Rh_{52}$	NbRu	—	0,4392	0,4306	0,3470
Hf_2Rh_3	CuAu	tP2, P4/mmm	0,435	—	0,3451
$HfRh_3$	Cu_3Au	cP4, $Pm\bar{3}m$	0,3912	—	—

*Тетрагональная сингония, искаженная структура CsCl.

Литература

1. Еременко В.Н., Штепа Т.Д., Великанова Т.Я. // Доклады АН УССР. 1985. Серия А. № 10. С. 72—74.

Г.П. Жмурко

Hf—Ru. ГАФНИЙ—РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния системы Hf—Ru (рис. 485) построена на основании результатов измерения температуры плавления оптическим методом, металлографического и рентгеновского анализов [1, 2]. В системе установлено существование двух промежуточных фаз HfRu и $HfRu_2$. Соединение HfRu образуется из расплава конгруэнтно при температуре ~2400 °С; соединение $HfRu_2$ — по перитектической реакции Ж + (Ru) ⇄ $HfRu_2$ при температуре ~1910 °С. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 379.

В системе наблюдаются два эвтектических равновесия:

Ж ⇄ (Ru) + $HfRu_2$ при 1910 ± 25 °С и ~18 % (ат.) Hf;
Ж ⇄ HfRu + (βHf) при 1710 ± 25 °С и ~72,5 % (ат.) Hf.

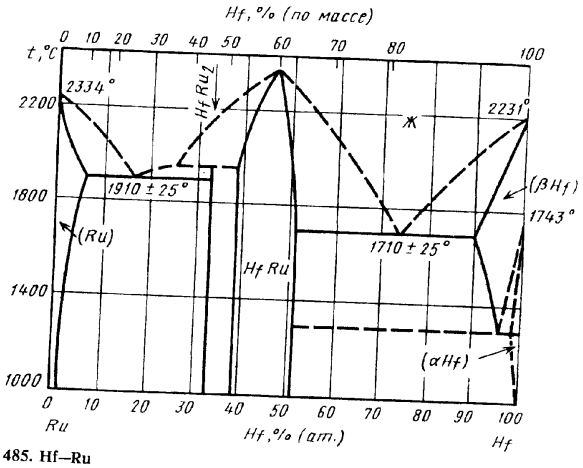


Рис. 485. Hf—Ru

Ru понижает температуру полиморфного превращения Hf. Максимальная растворимость Hf в (Ru) не превышает 5 % (ат.) при перитектической температуре и снижается до 1,5 % при 1200 °С; максимальная растворимость Ru в (βHf) равна ~10 % (ат.), в (αHf) ~1 %.

Таблица 379. Кристаллическая структура соединений системы Hf—Ru [1, 2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
HfRu	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3215	—
$HfRu_2$	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,5267	0,8723

Литература

1. Рошан Н.Р., Полякова В.П., Савицкий Е.М. // Диаграммы состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука, 1971. С. 190—196.
2. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина Н.Б., Рошан Н.Р. Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия, 1975. 287 с.

В.П. Полякова

Hf—S. ГАФНИЙ—СЕРА

Диаграмма состояния Hf—S не построена. В сплавах системы Hf—S найдено несколько соединений, кристаллическая структура которых приведена в табл. 380.

Таблица 380. Кристаллическая структура соединений системы Hf—S [1—3]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Hf_2S	Анти-NbS_2	*hP*.., $P6_3/mmc$	0,337	—	1,179
HfS*	—	—	0,33748	—	0,4351
Hf_2S_3*	—	—	0.3635	—	0,5839
HfS_2	CdI_2	*hP*3, $P\bar{3}m1$	0,3635	—	0,5837
HfS_3**	—	—	0,508 0,51	0,358 0,3594	0,896 0,8992

*Гексагональная сингония.
**Моноклинная сингония, β = 98,4°, β = 98,16°

Литература

1. Franzen H.F., Graham J. // Z. Kristall. 1966. Bd. 123. S. 133.
2. McTaggart E.K., Wadsley A.D. // Australian J. Chem. 1958. V. 11. P. 445—457.
3. Harjldsen H., Kjekshus A., Rost E. et. al. // Acta Chem. Scand. 1963. V. 17. P. 1283—1292.

Н.И. Никитина

Hf—Sb. ГАФНИЙ—СУРЬМА

Диаграмма состояния Hf—Sb не построена. В системе Hf—Sb идентифицированы промежуточные фазы Hf_3Sb, HfSb и $HfSb_2$. $HfSb_2$ существует в двух модификациях. Кристаллическая структура промежуточных фаз в системе Hf—Sb приведена в табл. 381.

Таблица 381. Кристаллическая структура соединений системы Hf—Sb [Ш]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Hf_3Sb	Fe_3P	—	1,123	—	0,565
HfSb	FeSi	*cP*8, $P2_13$	0,559	—	—

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
$\beta HfSb_2$	Cu_2Sb	tP6, P4/nmm	0,3916	—	0,2216
$\alpha HfSb_2$	"As_2Ti"	—	1,4981	0,9869	0,3848

В.П. Полякова

Hf—Sc. ГАФНИЙ—СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Hf—Sc (рис. 486) построена по результатам дифференциального термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов [1]. При исследовании использовали Hf чистотой 98,9 % (по массе) и Sc чистотой 99,5 % (по массе).

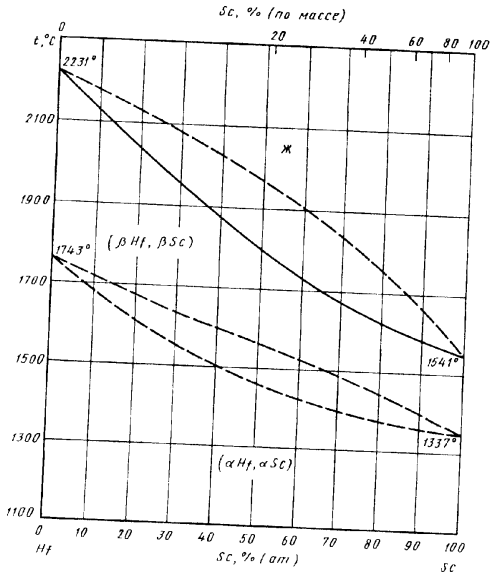


Рис. 486. Hf—Sc

Диаграмма состояния Hf—Sc характеризуется неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях между обеими полиморфными модификациями компонентов. Между твердыми растворами (α) и (β) следует предполагать наличие двухфазной области, в которой оба твердых раствора находятся совместно: (αHf, αSc) + (βHf, βSc).

Литература

1. Наумкин О.П., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. № 4. С. 711—713.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Hf—Se. ГАФНИЙ—СЕЛЕН

Диаграмма состояния Hf—Se не построена. В сплавах системы Hf—Se обнаружены соединения $HfSe_3$, $HfSe_2$, HfSe, Hf_2Se_3, Hf_2Se, кристаллическая структура некоторых приведена в табл. 382 [1—4].

Таблица 382. Кристаллическая структура соединений системы Hf—Se

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
$HfSe_3$*	—	—	0,5388	0,37216	0,9428
$HfSe_2$	CdI_2	hP3, $P\bar{3}m1$	0,3748 0,3733	— —	0,6159 0,6146
Hf_2Se	Hf_2S	hP.., $P6_3/mmc$	0,344	—	1,232

*Моноклинная сингония, β = 97,78°.

Литература

1. McTaggart F.K., Wadsley A.D. // Australian J. Chem. 1958. V. 11. P. 445—457.
2. Brattas L., Kjekshus A. // Acta Chem. Scand. 1972. V. 26. N 9. P. 3441—3449.
3. Greenway D.L., Nitsche R. // J. Physics Chem. Sol. 1965. V. 26. N 9. P. 1445—1458.
4. Franzen H.F., Smeggil J., Conard B.R. // Mat. Res. Bull. 1967. V. 2. N 10. P. 1087—1092.

Н.И. Никитина

Hf—Si. ГАФНИЙ—КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния Hf—Si приведена на рис. 487 по данным аналитического обзора [1]. В системе Hf—Si наиболее достоверно установлено образование промежуточных фаз: Hf_2Si, Hf_3Si_2, Hf_5Si_4, HfSi и $HfSi_2$, из которых Hf_3Si_2 образуется конгруэнтно при ~2480 ±

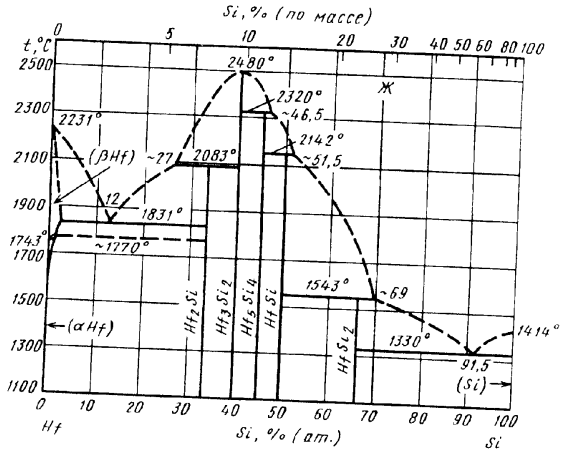


Рис. 487. Hf—Si

± 20 °C. Соединения Hf_2Si, Hf_5Si_4, HfSi и $HfSi_2$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 2083 ± 12, 2320 ± 15, 2142 ± 15 и 1543 ± 8 °C и практически не имеют областей гомогенности [1]. Согласно работе [2] в системе Hf—Si, кроме указанных фаз, по перитектической реакции при температуре выше 2400 °C образуется соединение Hf_5Si_3, которое распадается эвтектоидно при температуре между 1500 и 1600 °C. Предполагается [2], что $HfSi_2$ — фаза переменного состава и смещена от стехиометрического состава в сторону Hf. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 383.

Таблица 383. Кристаллическая структура соединений системы Hf—Si

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Hf_2Si	Al_2Cu	tI12, I4/mcm	0,648 0,6457	— —	0,521 0,5189	[3] [1]
Hf_5Si_3	Mn_5Si_3	hP16, $P6_3/mcm$	0,7844 0,7890	— —	0,54925 0,5558	[3] [3, 4]
Hf_3Si_2	U_3Si_2	tI10, P4/mbm	0,69887 0,6999	— —	0,36753 0,3671	[3] [5]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Hf_5Si_4	Zr_5Si_4	—, $P4_12_12$	0,70397	—	1,2831	[3]
HfSi	FeB	oP8, Pnma	0,68897 0,6855	0,37724 0,3752	0,52235 0,5191	[3] [4]
$HfSi_2$	$ZrSi_2$	oC12, Cmcm	0,36724	1,4571	0,36414	[3]

В системе Hf—Si установлены два эвтектических взаимодействия: Ж ⇄ (βHf) + Hf_2Si при концентрации 12 ± 1 % (ат.) Si и температуре 1831 ± 5 °C [1] или 2050 °C [2]; Ж ⇄ $HfSi_2$ + (Si) при 91,5 % (ат.) Si и 1330 ± 8 °C [1] или 1360 °C [2]. Si повышает температуру превращения (αHf) ⇄ (βHf) до перитектоидной температуры 1770 °C [1] или 1820 °C [2]. Растворимость Hf в (Si), Si в (αHf) практически отсутствует [1], растворимость Si в βHf менее 1 % (ат.) [2].

Литература

1. Gokhale A.B., Abhaschian G.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 4. P. 390—393.
2. Шурин А.К., Тодоров П. // Металлофизика. 1971. Вып. 33. С. 100—102.
3. Карпинский О.Г., Евсеев Б.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 3. С. 166—169.
4. Nowotny H., Laube E., Kieffer R., Benesovsky F. // Monatsh. Chem. 1958. Bd. 89. S. 701—707.
5. Schob O., Nowotny H., Benesovsky F. // Monatsh. Chem. 1961. Bd. 92. S. 1218—1226.

В.П. Полякова

Hf—Sn. ГАФНИЙ—ОЛОВО

Диаграмма состояния Hf—Sn построена по данным дифференциального термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов, измерения твердости и удельного электросопротивления сплавов, микротвердости фаз и приведена на рис. 488 согласно аналитическому обзору [1]. Температуры плавления чистых металлов и полиморфного превращения Hf приведены по данным работы [B1]. При исследовании использовали иодидный Hf чистотой 99,9 % и Sn чистотой 99,99 % (по массе). Результаты работы [1] в области, богатой Hf, хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [Ш]. Однако температуры нонвариантных превращений в работе [1] ниже, чем в работе [Ш].

В системе Hf—Sn установлено существование соединений Hf_5Sn_3, Hf_5Sn_4, HfSn и $HfSn_2$ [1—3]. Соединение Hf_5Sn_3 плавится конгруэнтно при 1735 °C [2] или выше [1]. Соединение $HfSn_2$ образуется по

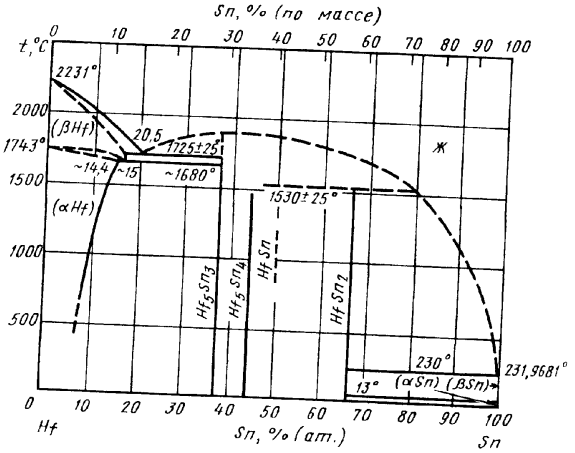


Рис. 488. Hf—Sn

перитектической реакции [1, 2, Ш] при 1530 ° [2]. Характер образования и интервал существования соединений Hf_5Sn_4 и HfSn требуют уточнения. Кристаллическая структура промежуточных фаз в системе Hf—Sn приведена в табл. 384.

Sn значительно снижает температуру плавления Hf: температура эвтектической реакции Ж ⇌ (βHf) + Hf_5Sn_3 равна 1725 °C и концентрация Sn в эвтектике ~20,5 % (ат.) [2]. Sn снижает также температуру полиморфного превращения Hf.

Отмечается большая растворимость Sn в (Hf): в (βHf) ~ 16 % (ат.) [1] и в (αHf) ~ 14 % (ат.) при 1500 °C, 11,5 % при 1100 °C, 7,5 % при 800 °C [2].

Со стороны Sn имеет место вырожденная эвтектика при температуре 230 °C.

Таблица 384. Кристаллическая структура соединений системы Hf—Sn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
Hf_5Sn_3	Mn_5Si_3	hP16, $P6_3/mcm$	0,8370—0,842	0,5737—0,5821	[1, 2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
Hf_5Sn_4	Ti_5Ga_4	hP16, $P6_3/mcm$	0,874 0,871	0,592 0,589	[1] [3]
HfSn	FeSi	cP8, $P2_13$	0,5594	—	[1]
$HfSn_2$	$CrSi_2$	hP9, $P6_222$	0,5487 0,547	0,7625 0,760	[1] [1]

Литература

1. Okamoto H. // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 4. P. 472—474.
2. Цыганова И.А., Тылкина М.А., Савицкий Е.М. // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 3. С. 188—191.
3. Rosstenscher W., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 11. S. 813—822.

В.П. Полякова

Hf—Ta. ГАФНИЙ—ТАНТАЛ

В работах [1, 2] приведена уточненная диаграмма состояния Hf—Ta (рис. 489), первоначальный вариант которой был рассмотрен в работе [Ш]. Диаграмма состояния построена на основании данных

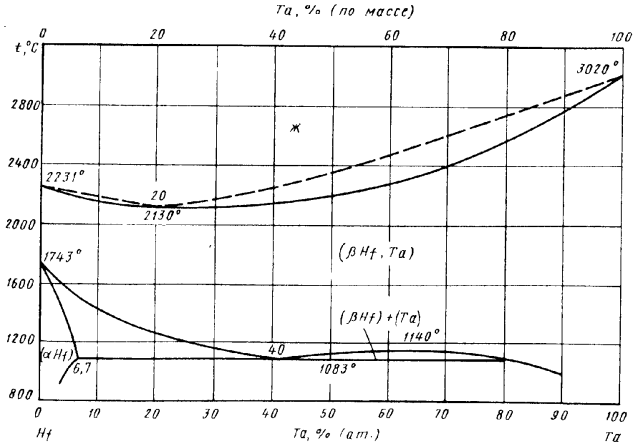


Рис. 489. Hf—Ta

дифференциального термического, микроструктурного и дилатометрического анализов, рентгеновских исследований при комнатной и высоких температурах.

Сплавы Hf—Ta кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов. Кривые ликвидуса и солидуса построены с помощью оптической пирометрии. Они проходят через пологий минимум при температуре 2130 °C и концентрации 20,0 % (ат.) Ta [2]. Ta снижает температуру полиморфного превращения Hf [1—3]. Монотектоидная реакция протекает при 1083 °C и 40 ± 10 % (ат.) Ta [1, 2]. В работе [3] указывается температура 1020 °C и концентрация ~17 % (ат.) Ta. Вершина купола расслоения твердого раствора на основе (βHf, Ta) находится при 1140 °C [2] (или при 1670 °C и 35—40 % (ат.) Ta [3]). Двухфазная область (βHf) + (Ta) при монотектоидной температуре расположена при концентрациях 40—81,1 % (ат.) Ta [2] или 17,5—91,2 % (ат.) Ta [3]. Максимальная растворимость Ta в (αHf) при температуре 1083 °C составляет ~6,7 % (ат.) [2].

Литература

1. Krug M.P., Oden L.L., Romans P.A. // Metall. Trans. A. 1975. V. 6. N 5. P. 997—1002.
2. Krishnan R., Garg S.P., Krishnamurthy N. // J. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 5. N 2. P. 117—124.
3. Свечников В.Н., Шурин А.К., Дмитриева Г.П. // Металлофизика. 1984. Вып. 19. С. 206—211.

Hf—Tc. ГАФНИЙ—ТЕХНЕЦИЙ

В.П. Полях

Диаграмма состояния Hf—Tc не построена. Рентгеновское исследование сплавов Hf—Tc показало, что в системе могут существовать соединения ~$HfTc_7$, $HfTc_2$ и HfTc, кристаллическая структура которых приведена в табл. 385 [1].

Таблица 385. **Кристаллическая структура соединений системы Hf—Tc**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
$HfTc_7$	αMn	*cI*58, $I\bar{4}3m$	0,9603	—
$HfTc_2$	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,5200	0,8616
HfTc	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3270	—

Литература

1. Darby J.B., Lam D.J., Norton L.J., Downey J.W. // J. Less-Common Met. 1962. V. 4. P. 558—563.

Н.И. Никитина

Hf—Te. ГАФНИЙ—ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Hf—Te не построена. В сплавах системы Hf—Te обнаружены промежуточные фазы, состав и кристаллическая структура которых приведены в табл. 386 по данным работ [1—5]. В области концентраций ~58—70 % (ат.) Te предполагается существование фаз Hf_2Te_3 [4] и $Hf_{1+x}Te_2$ ($0,25 \pm 0,02 \le x \le$ ~0,43) [5]; $HfTe_{2-x}$ ($x = 0,061$). Существование соединения HfTe [5] не было подтверждено в работе [6].

Таблица 386. **Кристаллическая структура соединений системы Hf—Te**

Соединение	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
		a	*b*	*c*	
$HfTe_5$	*oC*.., *Cmcm*	0,39743	1,4492	1,3730	[1]
$HfTe_3^*$	*mP*.., $P2_1/m$	0,5879	0,39022	1,0056	[2, 3]
$Hf_2Te_3^{**}$	—	0,3947	—	0,6635	[4]
$HfTe_{2-x}^{***}$	—, $P\bar{3}m1$	0,39492	—	0,66514	[6]

*β = 97,98°.
**Гексагональная сингония.
***Ромбоэдрическая сингония.

Литература

1. Furuseth S., Brattas L., Kjekshus A. // Acta Chem. Scand. 1973. V. 27. N 7. P. 2367—2374.
2. Brattas L., Kjekshus A. // Acta Chem. Scand. 1972. V. 26. N 9. P. 3441—3449.
3. Furuseth S., Brattas L., Kjekshus A. // Acta Chem. Scand. 1975. V. 29. N 6. P. 623—631.
4. McTaggart E.K., Wandsley A.D. // Australian J. Chem. 1958. V. 11. P. 445—447.
5. Brattas L., Kjekshus A. // Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. N 7. P. 2783—2785.
6. Smeggil J.G., Bartram S. // J. Solid State Chem. 1972. V. 5. N 3. P. 391—394.

Н.И. Никитина

Hf—Th. ГАФНИЙ—ТОРИЙ

Диаграмма состояния Hf—Th (рис. 490) построена на основании данных термического и микроструктурного анализов и резистометрии [1]. При исследовании использовали: губчатый Th и кристаллический Hf, основной примесью в которых был C в количестве 0,037 и 0,03 % (по массе) соответственно.

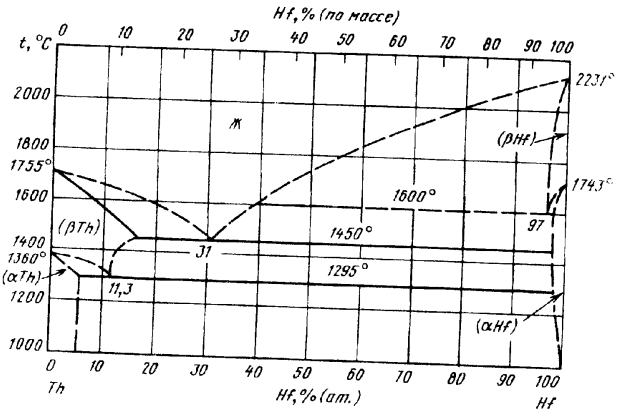


Рис. 490. Hf—Th

В системе Hf—Th при температуре 1600 °C имеет место нонвариантное равновесие кататектического типа (βHf) ⇄ Ж + (αHf). Кататектическая точка соответствует ~3 % (ат.) Th. Эвтектическая реакция Ж ⇄ (βTh) + (αHf) протекает при 1450 °C и концентрации 31 % (ат.) Hf. Максимальная растворимость Hf в (βTh) при эвтектической температуре составляет ~17,5 % (ат.), Th в (αHf) — 1,5 % (ат.). При температуре 1295 °C и концентрации 11,3 % (ат.) Hf имеет место еще одно нонвариантное превращение эвтектоидного типа (βTh) ⇄ (αTh) + (αHf). (αTh) и (αHf) при эвтектоидной температуре содержат 6,5 % (ат.) Hf и 1,5 % (ат.) Th соответственно.

Литература

1. Gibson E.D., Loomic B.A., Carlson O.N. // Trans. ASM. 1958. V. 50. P. 348–349

Г.И. Терехов

Hf—Ti. ГАФНИЙ—ТИТАН

Диаграмма состояния Hf—Ti (рис. 491) построена на основании данных дифференциального термического анализа, измерения температуры плавления сплавов с помощью оптического пирометра и металлографического анализа [1—3]. В жидком и твердом состояниях

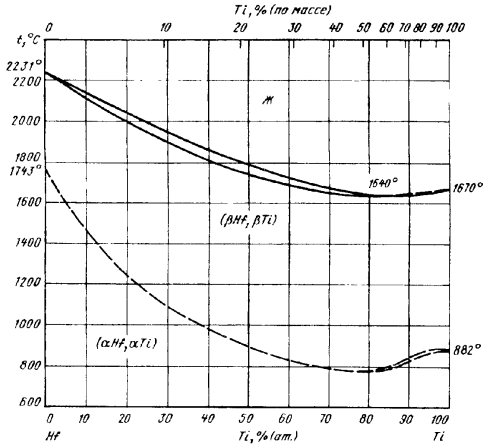


Рис. 491. Hf—Ti

Hf и Ti образуют ряды растворов. Согласно работе [2] температурный интервал области (αHf, αTi) + (βHf, βTi) не превышает 10 °C. По данным работы [3], температурные кривые, соответствующие началу и концу полиморфного превращения (αHf, αTi) ⇄ (βHf, βTi) проходят через пологий минимум. В работе [4] построена диаграмма состояния Hf—Ti расчетным путем по методу Кауфмана, которая хорошо согласуется с экспериментально построенной диаграммой.

Литература

1. Тылкина М.А., Пекарев А.И., Савицкий Е.М. // Журнал неорганической химии. 1959. Т. 10. № 10. С. 2320–2322.
2. Imgram A.G., Williams D.N., Ogden H.R. // J. Less-Common Met. 1962. V. 4. N 3. P. 217–225.
3. Руда Г.И., Корнилов И.И., Вавилова В.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1975. № 5. С. 203–206.
4. Kaufman L., Tanner L. // Calphad. 1979. V. 3. N 2. P. 91–107.

В.П. Полякова

Hf—U. ГАФНИЙ—УРАН

Диаграмма состояния Hf—U (рис. 492) построена на основании данных термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов [1]. При исследовании использовали иодидный Hf и U технической чистоты.

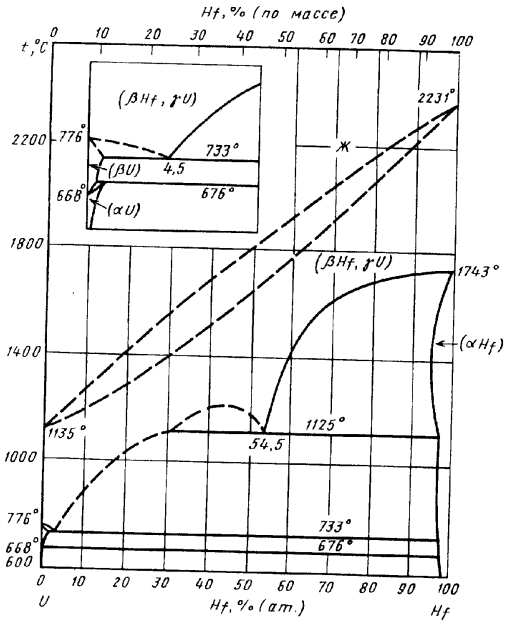


Рис. 492. Hf—U

Сплавы системы Hf—U, кристаллизуясь, образуют непрерывные ряды твердых растворов между γU и βHf. При температуре 1125 °С в системе наблюдается монотектоидное превращение с монотектоидной точкой при концентрации 55 % (ат.) Hf. Границы области расслоения твердого раствора (γU, βHf) определены приблизительно, купол расслоения соответствует ~1200 °С. При температуре 733 °С протекает нонвариантная реакция эвтектоидного типа (γU, βHf) ⇄ (βU) + (αHf). Растворимость Hf в (βU) при этой температуре составляет ~0,5 % (ат.). При температуре 676 °С предполагается превращение перитектоидного типа, так как его температура выше температуры превращения αU ⇄ βU. Растворимость U в (αHf) при температуре 1425 °С достигает 2,3 % (ат.).

В работах [2, 3] приведены данные по расчету кривых ликвидуса, солидуса и фазовых равновесий твердых растворов.

Литература

1. Peterson D.T., Beerntsen D.J. // Trans. ASM. 1960. V. 52. P. 763—780.
2. Chatterji D. // Metall. Trans. 1971. V. 2. N 10. P. 2939—2942.
3. Иванов О.С., Удовский А.Л. // Физико-химический анализ сплавов урана, тория и циркония. М.: Наука, 1974. С. 91—103.

Г.И. Терехова

Hf—V. ГАФНИЙ—ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Hf—V (рис. 493) построена на основании данных дифференциального термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов [1]. При исследовании использовали V электронно-лучевой плавки и Hf с примесью Zr [0,44 % (по массе)].

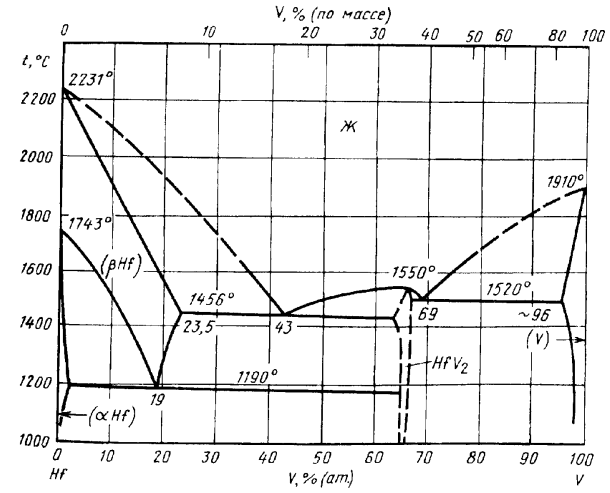


Рис. 493. Hf—V

Установлено, что легирование V стабилизирует (βHf): эвтектоидный распад протекает при концентрации 19 % (ат.) V и температуре 1190 ± 25 °С. В системе обнаружена только фаза HfV_2, которая образуется конгруэнтно при температуре 1550 °С, и два эвтектических превращения: Ж ⇄ (βHf) + HfV_2 при 1456 °С и 43 % (ат.) V; Ж ⇄ HfV_2 + (V) при 1520 °С и 69 % (ат.) V.

Фаза HfV_2 имеет незначительную область гомогенности [1]. Температура конгруэнтного плавления HfV_2 равна 1550 °С [1] или 1580 °С [2]. Кристаллическая структура HfV_2 типа $MgCu_2$ (символ Пирсона *cF*24, пр. гр. $Fd\bar{3}m$, a = 0,738 нм [Ш] или a = 0,7400 нм [Э]).

Литература

1. Rudy E., Windisch Sr. // J. Less-Common Met. 1968. V. 15. N 1. P. 13—27.
2. Кочержинский Ю.А., Маркив В.Я., Петьков В.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 1. С. 189—195.

В.П. Поляков

Hf—W. ГАФНИЙ—ВОЛЬФРАМ

В работах [1—4] приведены варианты диаграммы состояния Hf—W. Во всех вариантах диаграмма состояния имеет одинаковый вид, однако температуры нонвариантных превращений и значения растворимости Hf в (W) и W в (Hf) различны. На рис. 494 приведена диаграмма состояния Hf—W согласно работе [5], построенная на основании анализа данных работ [1—4].

В системе Hf—W образуется одна промежуточная фаза HfW_2 по перитектической реакции при температуре 2512 ± 18 °С. Температура перитектической реакции равна 2540 [1], 2520 [2] или 2650 °С [3]. Интервал гомогенности фазы HfW_2 составляет ~2 % (ат.). Соединение HfW_2 образует с (βHf) эвтектику при концентрации ~18 % (ат.) W и температуре 1949 °С (1980 [2] и 1930 °С [3]). Фаза HfW_2 обладает структурой типа $MgCu_2$ (символ Пирсона *cF*24, пр. гр. $Fd\bar{3}m$, параметр решетки a = 0,7571—0,7599 нм [3], a = 0,7585—0,7593 нм [1, 7]). Твердый раствор (βHf) распадается на HfW_2 и (αHf) по эвтектоидной реакции при концентрации 8 % (ат.) W и температуре 1480 °С (1730 °С [1] и 1560 °С [3]). Растворимость Hf в (W) приведена ниже:

Температура, °С	2650	2540	2512	2000	1500	1400	800
Растворимость Hf, % (ат.)	15±2	~6	9±2	1,7	1,1	~4	~3,5—4
Источник	[3]	[1]	[5]	[6]	[6]	[5]	[3]

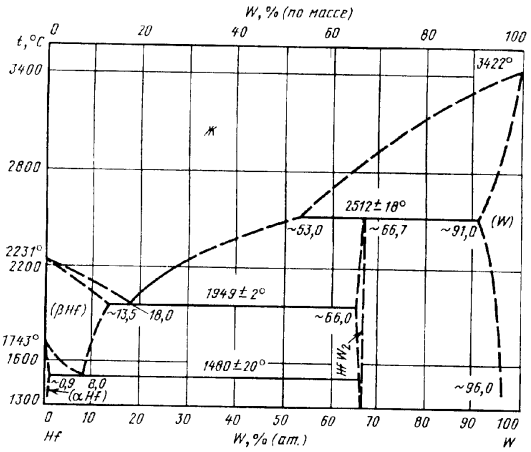


Рис. 494. Hf—W

Растворимость W в (βHf) составляет:

Температура, °С	2010	1980	1930	1730	1560	1480
Растворимость W, % (ат.)	13,5±1	11,5	13,5±1	~9	7±0,5	8±1
Источник	[5]	[1]	[3]	[1]	[3]	[5]

Растворимость W в (αHf) существенно ниже и составляет 0,9 % (ат.) при температуре 1560 °С [3].

Литература

1. Braun H., Rudy E. // Z. Metallkunde. 1960. Bd. 51. S. 360—363.
2. Yeremenko V.N., Velikanova T.Ya., Artyukh L.V., Vischenevsky A.S. // Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 1975. V. 12. N 3. P. 209—213.
3. Giessen B.C., Rump I., Grant N.J. // Trans. AIME. 1962. V. 224. P. 60—64.
4. Ackermann R.J., Raub E.G. // High Temp. Sci. 1972. V. 4. N 4. P. 272—282.
5. Nagender S.V., Rama Rao P. // J. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 3. N 1. P. 38—46.
6. Савицкий Е.М., Поварова К.Б., Макаров П.В. Металловедение вольфрама. М.: Металлургия, 1978. 223 с.
7. Rapp O. // J. Less-Common Met. 1970. V. 21. P. 27—44.

К.Б. Поварова

Hf—Y. ГАФНИЙ—ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Hf—Y (рис. 495) построена на основании данных пирометрического и микроскопического анализов [Э]. При исследовании использовали Hf чистотой 99,7 % и Y чистотой 98,3 % (по массе).

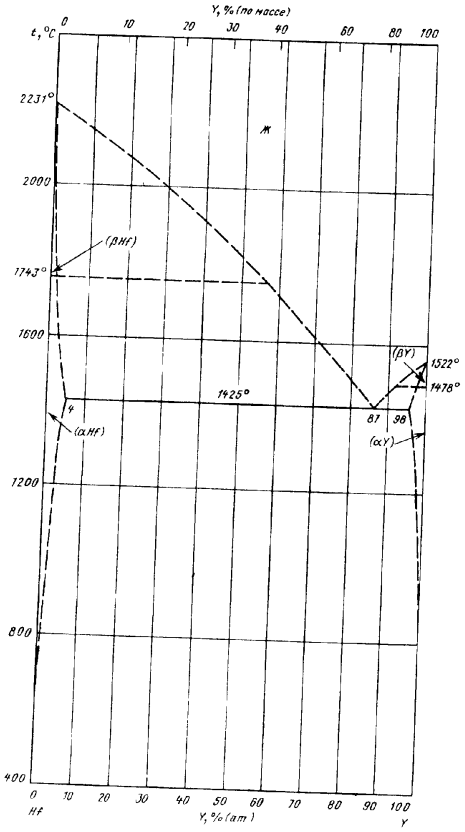


Рис. 495. Hf—Y

Диаграмма состояния Hf—Y характеризуется неограниченной растворимостью компонентов в жидком и ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии. Эвтектическое равновесие Ж ⇄ ⇄ (αHf) + (αY) протекает при 1425 °C и 13 % (ат.) Hf. Растворимость Y в (αHf) при температуре 1150 °C составляет 3 % (ат.), при 1425 °C — 4,0 % (ат.). Растворимость Hf в (αY) при 1150 °C равна 0,5 % (ат.), при 1425 °C — 2,0 % (ат.) (~1,0 % (ат.) [M]).

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Hf—Yb. ГАФНИЙ—ИТТЕРБИЙ

Согласно предполагаемому варианту диаграммы состояния Hf—Yb (рис. 496) Hf и Yb имеют незначительную растворимость в жидком состоянии и практически не растворяются в твердом состоянии. Характер нонвариантных превращений не установлен [1].

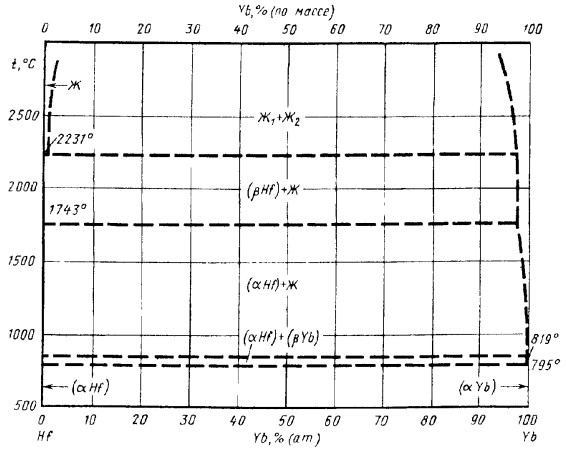


Рис. 496. Hf—Yb

Литература

1. Moffatt W.G. // Handbook of Binary Phase Diagrams. New York: Business Growth Services. General Electric Co. Schenectady, 1981. V. 3. 385 p.

Т.В. Добаткина

Hf—Zn. ГАФНИЙ—ЦИНК

Диаграмма состояния Hf—Zn не построена. Согласно работе [1] в системе Hf—Zn образуются соединения: Hf_2Zn, ~Hf_4Zn_5, $HfZn_2$, ~$HfZn_3$, ~$HfZn_5$, $HfZn_{22}$, кристаллическая структура которых приведена в табл. 387 (структура Hf_4Zn_5 не установлена).

Таблица 387. **Кристаллическая структура соединений системы Hf—Zn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Hf_2Zn	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,325	1,116	[1]
$HfZn_2$ (BT)	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,732	—	[1]
$HfZn_2$ (HT)	$MgNi_2$	*hP*24, $P6_3/mmc$	0,519	1,689	[1]
$HfZn_3$*	$ZrZn_3$	—	0,812	1,612	[1]
$HfZn_5$*	—	—	1,17	1,16	[1]
$HfZn_{22}$**	$ZrZn_{22}$	—	1,407	—	[2]

*Тетрагональная сингония.
**Кубическая сингония.

Литература

1. Rossteutscher W., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 10. S. 730—734.
2. Maldonado A., Meissner H.G., Raman A., Rosstentscher W. // Naturwiessenschaften. 1969. Bd. 50. N 2. S. 41.

Н.И. Никитина

Hf—Zr. ГАФНИЙ—ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Hf—Zr приведена на рис. 497 согласно аналитическому обзору [1]. Zr и Hf полностью растворимы в жидком состоянии и образуют непрерывные ряды твердых растворов между высокотемпературными β- и низкотемпературными α-модификациями. Границы фазовых областей могут быть описаны следующими выражениями [1]:

$x = 1{,}308\times10^{-1}\ (t - 863) - 5{,}456\times10^{-5}\ (t - 863)^2 + 3{,}974\times10^{-8}\ (t - 863)^3$, граница между (αHf, αZr) и (αHf, αZr) + (βHf, βZr);

$x = 9{,}461\times10^{-2}\ (t - 863) + 8{,}161\times10^{-6}\ (t - 863)^2 + 1{,}529\times10^{-8}\ (t - 863)^3$, граница между (βHf, βZr) и (αHf, αZr) + (βHf, βZr);

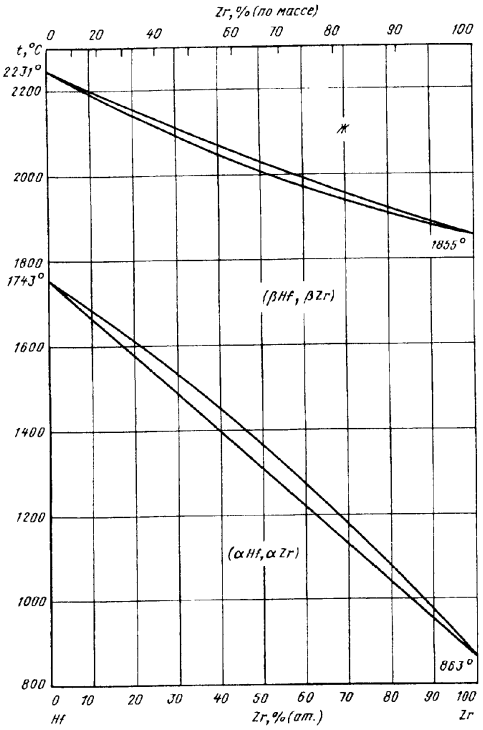


Рис. 497. Hf—Zr

$x = 3{,}774\times10^{-1}\ (t - 1855) - 2{,}279\times10^{-4}\ (t - 1855)^2 - 1{,}817\times10^{-7}\ (t - 1855)^3$, линия солидуса;

$x = 3{,}274\times10^{-1}\ (t - 1855) - 1{,}007\times10^{-4}\ (t - 1855)^2 - 1{,}665\times10^{-7}\ (t - 1855)^3$, линия ликвидуса,

где t — температура, °C; x — концентрация Hf, % (ат.).

В работе [2] исследовано влияние давления на структуру сплавов Hf—Zr, содержащих более 28,7 % (ат.) Zr [2]. Найдено, что при давлении 40 ГПа в сплавах, содержащих более 78,9 % Zr, полностью

происходит превращение (αHf, αZr) → ω (ω — фаза с гексагональной структурой, $c/a = 0{,}622$), при меньших содержаниях Zr превращение (αHf, αZr) → (βHf, βZr) происходит частично.

Литература

1. Abriata J.P., Bolcich J.C., Peretti H.A. // Bull. Alloy Phase. Diagrams. 1982. V. [illegible] N 1. P. 29—34.
2. Ming Z., Mangani M.H., Katahara K.W. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. N 3. P. [illegible] P. 1332—1335.

Л.А. Третьяченко

Hg—Ho. РТУТЬ—ГОЛЬМИЙ

Диаграмма состояния Hg—Ho не построена. В системе установлено образование трех соединений: $HoHg_3$, $HoHg_2$, HoHg, кристаллическая структура которых приведена в табл. 388. При нагреве соединения разлагаются по следующим реакциям:

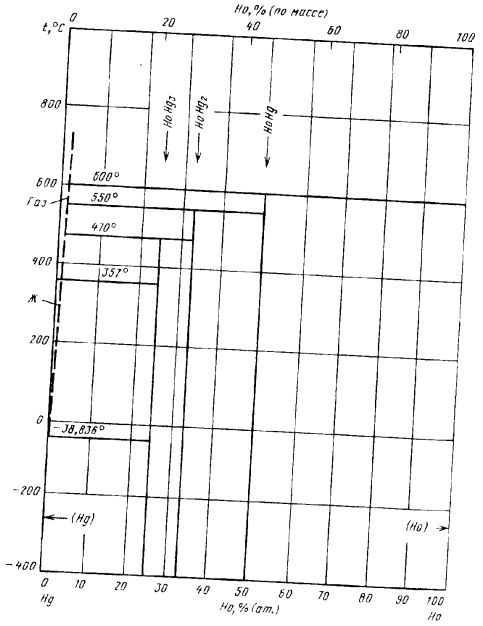


Рис. 498. Hg—Ho

$HoHg \rightleftharpoons$ Газ + (Ho) при 600 °C;
$HoHg_2 \rightleftharpoons$ Газ + HoHg при 550 °C;
$HoHg_3 \rightleftharpoons$ Газ + $HoHg_2$ при 470 °C [1].

На основании полученных результатов в работе [1] предложена схематическая диаграмма состояния Hg—Ho (рис. 498). Растворимость Ho в жидкой Hg составляет 0,1 % (ат.) при температуре 150 °C и ~1 % (ат.) при температуре 450 °C. Растворимость Hg в Ho не обнаружена.

Таблица 388. Кристаллическая структура соединений системы Hg—Ho [2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
$HoHg_3$	Mg_3Cd	*hP*..., $P6_3/mmc$	0,6526	0,4872
$HoHg_2$	AlB_2	*hP*3, $P6/mmm$	0,480	0,346
HoHg	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,364	—

Литература

1. Rirchmayr H.R., Lugscheider W. // Z. Metallkunde. 1966. Bd. 57. N 10. S. 725—728.
2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Hg—In. РТУТЬ—ИНДИЙ

Система Hg—In была исследована полностью или частично в шести независимых работах методами дифференциального термического, микроскопического и рентгеновского анализов, измерения сверхпроводящих характеристик сплавов. Для проведения данных работ были использованы максимально чистые исходные металлы [Ш, 1—4]. Обобщенная диаграмма состояния Hg—In (рис. 499) построена в работе [Ш]. В системе обнаружены соединения Hg_6In (фаза β), Hg_4In, Hg_7In_3(?), HgIn, $HgIn_{11}$.

Богатая Hg фаза β плавится конгруэнтно при температуре —14,2 [1] или —13,2 [3], или —15 °C [4] и имеет широкую область гомогенности, простирающуюся от 2,5 до 19,1 % (ат.) In, и наиболее точно отвечает формуле Hg_6In. Соединение Hg_4In плавится по перитектической реакции при —20,6 [Ш] или —20,7 [2], или —20,5 [3], или —21,5 °C [4]. Состав данной фазы требует уточнения.

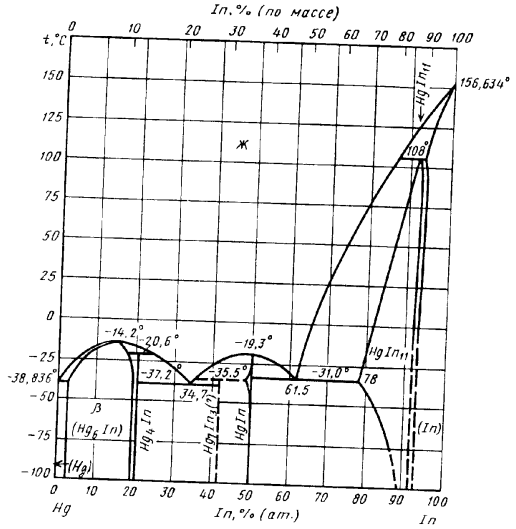


Рис. 499. Hg—In

Соединение Hg_7In_3 приведено на диаграмме условно на основании данных термического анализа [3, 4, Ш]. В работах [1, 2] существование этого соединения не подтверждено. Соединение HgIn плавится конгруэнтно при температуре —19,3 [1], —18,5 [3], —18,6 °C [4]. По мнению большинства исследователей, HgIn не имеет области гомогенности; согласно [4] область гомогенности HgIn ~2—4 % (ат.).

При концентрации 92,7 % (ат.) In и температуре 108 °C по перитектической реакции образуется фаза $HgIn_{11}$. При температуре —31,0 °C область гомогенности фазы $HgIn_{11}$ составляет 78—91 % (ат.) In, а при температуре —78 °C — 87—91 % (ат.) In [1]. В системе установлены два эвтектических равновесия:

Ж ⇌ $Hg_4In + Hg_7In_3$ при температуре —37,2 °C и концентрации 34,7 % (ат.) In;

Ж ⇌ $HgIn + HgIn_{11}$ при температуре —31,0 °C и концентрации 61,5 % (ат.) In.

По данным работы [4], температура перитектической реакции, при которой образуется $HgIn_{11}$, составляет 105 °C, область гомогенности

$HgIn_{11}$ 84—92,5 % (ат.) In, эвтектические равновесия протекают при температурах —37,5 и —31,5 °C соответственно.

Растворимость In в Hg при температуре перитектики —38,9 °C равна ~0,1—0,3 % (ат.) [1] или < 0,5 % (ат.) [3]. Область твердого раствора на основе In простирается до 6—7 % (ат.) Hg [1]. Параметры решетки (In) практически не зависят от состава.

Кристаллическая структура большинства промежуточных фаз не индицирована. Известные кристаллографические параметры соединений Hg—In приведены в табл 389.

Таблица 389. Кристаллическая структура соединений системы Hg—In

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Hg_6In*	—	—	0,4675	—	0,521	[III]
Hg_4In*	—	—	0,3484	—	0,3310	[V-C]
Hg_4In	γPu	*oF*8, *Fddd*	0,3522	0,4849	1,0872	[V-C]
HgIn	HgIn	—, $R\bar{3}m$	0,3572	—	1,3168	[V-C]
$HgIn_{11}$**	—	—	0,4675 0,4695	— —	— —	[4] [V-C]

*Тетрагональная сингония.
**Кубическая сингония.

Литература

1. Coles B.R., Merriam M.F., Fisk Z. // J. Less-Common Met. 1963. V. 5. N 1. P. 41—48.
2. Eggert G.L. // Trans. ASM. 1962. V. 55. N 2. P. 891—897.
3. Jangg G. // Z. Metallkunde. 1962. Bd. 53. N 9. S. 612—614.
4. Козин Л.Ф., Судаков В.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1970. № 5. С. 197—201.

В.П. Полякова

Hg—Ir. РТУТЬ—ИРИДИЙ

Диаграмма состояния Hg—Ir не построена. Соединения Hg с Ir методом прямого растворения Ir в Hg при нагреве не были получены. Растворимость Ir в Hg очень мала [1].

Литература

1. Jangg G., Dörtbudak T. // Z. Metallkunde. 1973. Bd. 64. N 10. S. 715—719.

В.П. Полякова

Hg—K. РТУТЬ—КАЛИЙ

Система Hg—K (рис. 500) исследована методами дифференциального термического и рентгеновского анализа, измерением плотности, вязкости, магнитных и электрических свойств сплавов [X].

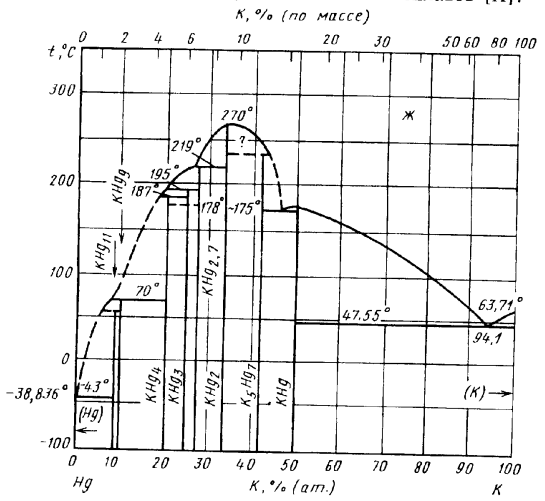


Рис. 500. Hg—K

Установлена неограниченная смешиваемость Hg и K в жидком состоянии. Растворимость K в жидкой Hg составляет [1]:

Температура, °C	25	50	75	100	150	200	30[illegible]
Растворимость K, % (ат.)	2,3	4,5	9,6	11,5	14,6	23,7	32,[illegible]

Взаимной растворимости в твердом состоянии у K и Hg не обнаружено. При затвердевании в сплавах системы Hg—K образуются соединения: KHg, K_5Hg_7, KHg_2, $KHg_{2,7}$, KHg_3, KHg_4, KHg_9, KHg_{11}. Соединения KHg и KHg_2 плавятся конгруэнтно при температурах 180 и 270 °C. Фазы KHg_9, KHg_4, KHg_3, $KHg_{2,7}$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 70, 187, 195 и 219 °C. Предполагается, что KHg_3 имеет полиморфное превращение при температуре 178 °C. Из-за отсутствия экспериментальных данных по условиям образования соединений KHg_{11} и K_5Hg_7 диаграмма состояния построена с допущениями, что оба соединения образуются по перитектическим реакциям при температурах ниже 70 и выше 219 °C соответственно. Кристаллическая структура промежуточных фаз в системе Hg—K приведена в табл. 390.

Таблица 390. Кристаллическая структура соединений системы Hg—K

Соединение	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
		a	b	c	
KHg*	aP8, $P\bar{1}$	0,659	0,676	0,706	[2]
K_5Hg_7	oP48, Pbcm	0,999 1,006	1,923 1,945	0,825 0,834	[2] [3]
KHg_2	oI20, Imma	0,810	0,516	0,877	[2]
KHg_{11}	cP..., $Pm\bar{3}m$	0,96455	—	—	[2]

*α = 106°5′; β = 101°52′; γ = 92°47′.

Литература

1. Козин Л.Ф. // Тр ин-та химических наук АН Каз. ССР. Алма-Ата. 1962. Т. 9. С. 101.
2. Duwell E.J., Baenziger N.C. // Acta Crystallogr. 1955. V. 8. P. 705—716.
3. Duwell E.J., Baenziger N.C. // Acta Crystallogr. 1960. V. 13. P. 476—484.

Л.Л. Зусман

Hg—La. РТУТЬ—ЛАНТАН

Система Hg—La исследовалась в работах [1, 2]. По данным работы [1], в системе при давлении 0,1 МПа установлено образование четырех соединений: $LaHg_4$, $LaHg_3$, $LaHg_2$, LaHg, которые разлагаются по следующим реакциям: $LaHg_4 \rightarrow LaHg_3$ + Ж при температуре 290 °C; $LaHg_3 \rightarrow LaHg_2$ + Газ при температуре 440 °C; $LaHg_2 \rightarrow$ LaHg + Газ при температуре 465 °C; LaHg → La + Газ при температуре 580 °C.

В работе [2] подтверждено существование этих соединений и указано на образование еще двух соединений, ~$LaHg_6$ и ~La_2Hg_9.

Исследование было проведено методами термического и рентгеновского анализов. В качестве исходных материалов использовали La чистотой 99,6 % (по массе) и Hg чистотой 99,9 % (по массе). Сплавы были выплавлены в запаянных тиглях из Fe или Ta. При этом

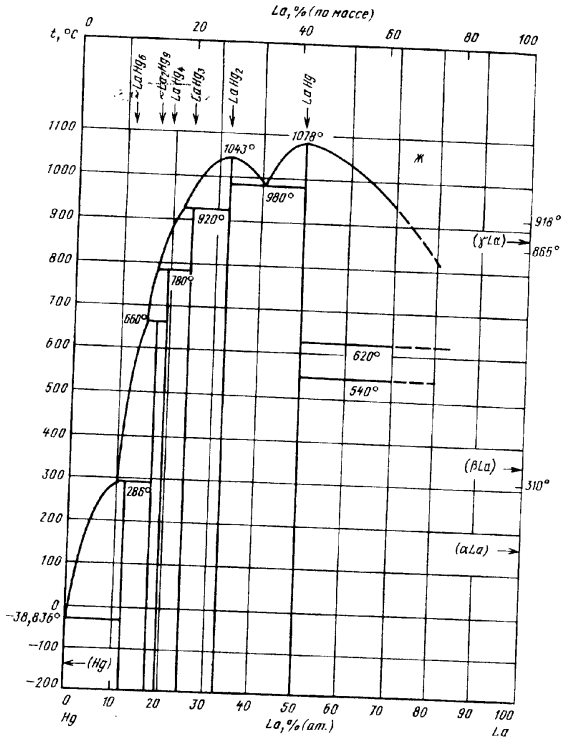


Рис. 501. Hg—La

давление ртути над расплавом в запаянных тиглях увеличивалось при повышении температуры плавления сплавов.

На рис. 501 приведена схематическая диаграмма состояния Hg—La [2]. Взаимная растворимость компонентов в системе практически отсутствует [1, 2]. Кристаллическая структура известных промежуточных фаз приведена в табл. 391.

Таблица 391. Кристаллическая структура соединений системы Hg—La

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
$LaHg_6$*	—	—	0,9763	2,886	0,5004	[2]
~La_2Hg_9	$Zn_{58}Gd_{13}$	$hP142$, $P6_3mc$	0,1567	—	1,548	[2, 3]
$LaHg_4$	$Sm_{11}Cd_{45}$	$cF448$, $F\bar{4}3m$	2,1977	—	—	[2, 3]
$LaHg_3$	Ni_3Sn	$hP8$, $P6_3/mmc$	0,6822 0,6816	— —	0,4960 0,4971	[3] [2]
$LaHg_2$	AlB_2	$hP3$, $P6/mmm$	0,4958	—	0,3640	[3]
LaHg	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,3845 0,3864	— —	— —	[3] [2]

*Ромбическая сингония.

Литература

1. Kirchmayr H.R., Lugscheider W. // Z. Metallkunde. 1966. Bd. 57. N 10. S. 725—728.
2. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1976. V. 44. P. 259—265.
3. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печерский

Hg—Li. РТУТЬ—ЛИТИЙ

Диаграмма состояния Hg—Li (рис. 502) построена на основании данных термического и рентгеновского анализов [X].

В системе установлено образование шести химических соединений, из которых LiHg и Li_3Hg плавятся конгруэнтно при температурах 595 и 375 °C соответственно. Соединение LiHg имеет область гомогенности ~38—62 % (ат.) Li. Соединения $LiHg_3$, $LiHg_2$, Li_2Hg, Li_6Hg образуются по перитектическим реакциям при температурах 235—240, 339, 375 и 165 °C соответственно. Кристаллическая структура промежуточных фаз системы Hg—Li приведена в табл. 392.

В системе наблюдаются три эвтектические реакции:

Ж ⇄ (Hg) + $LiHg_3$ при температуре —42 °C и концентрации 0,6 % (ат.) Li;

Ж ⇄ Li_2Hg + Li_3Hg при температуре 371 °C и концентрации ~70 % (ат.) Li;

Ж ⇄ (Li) + Li_6Hg при температуре 161 °C и концентрации 92,5 % (ат.) Li.

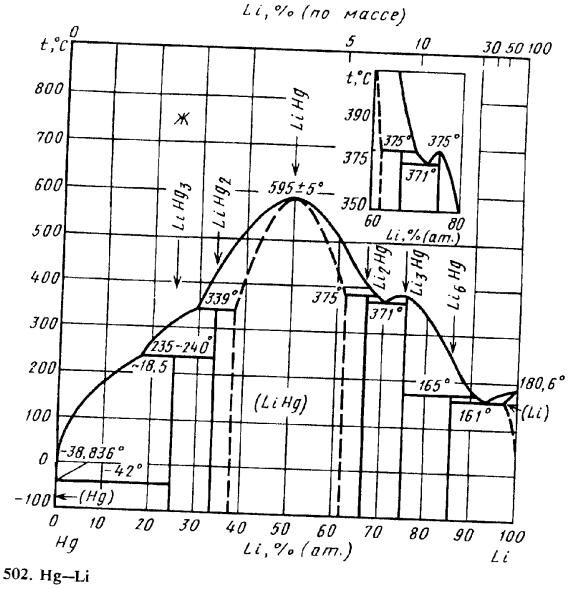


Рис. 502. Hg—Li

Таблица 392. Кристаллическая структура соединений системы Hg—Li

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
$LiHg_3$	Ni_3Sn	$hP8$, $P6_3/mmc$	0,6253	0,4804	[1]
LiHg	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,3294	—	[2]
Li_3Hg	BiF_3	$cF16$, $Fm\bar{3}m$	0,6597	—	[1]

Растворимость Li в Hg при комнатной температуре составляет 1,12 % (ат.), растворимость Hg в Li при эвтектической температуре —2,5 % (ат.).

Литература

1. Zintl E., Schneidner A. // Z. Elektrochem. 1935. Bd. 41. S. 771—774.
2. Zintl E., Braver G. // Z. Physik. Chem. 1933. Bd. 20. S. 245—271.

Л.Л. Зусман

Hg—Lu. РТУТЬ—ЛЮТЕЦИЙ

Диаграмма состояния Hg—Lu не построена. Имеются данные о существовании соединений LuHg и $LuHg_3$, кристаллическая структура которых приведена в табл. 393.

Таблица 393. Кристаллическая структура соединений системы Hg—Lu

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	b
LuHg	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,3607	—
$LuHg_3$	Mg_3Cd	hP, $P6_3/mmc$	0,6476	0,4851

Литература

1. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Hg—Mg. РТУТЬ—МАГНИЙ

Достаточно полный обзор исследований по диаграмме состояния Hg—Mg (рис. 503) приведен в работе [X]. В системе образуются шесть соединений, из которых MgHg, Mg_5Hg_3 и Mg_2Hg плавятся конгруэнтно при температурах 627, 562 и 580 °C соответственно. Соединения $MgHg_2$, Mg_5Hg_2, Mg_3Hg образуются перитектически при температурах 170, 519, 508 °C соответственно. Кристаллическая структура известных промежуточных фаз приведена в табл. 394.

Со стороны Hg и Mg в системе наблюдаются эвтектические реакции:

Ж ⇄ (Hg) + $MgHg_2$ при —41 °C;
Ж ⇄ Mg_3Hg + (Mg) при 453 ± 5 °C и 82,5 % (ат.) Mg [36,4 % (мас.) Mg].

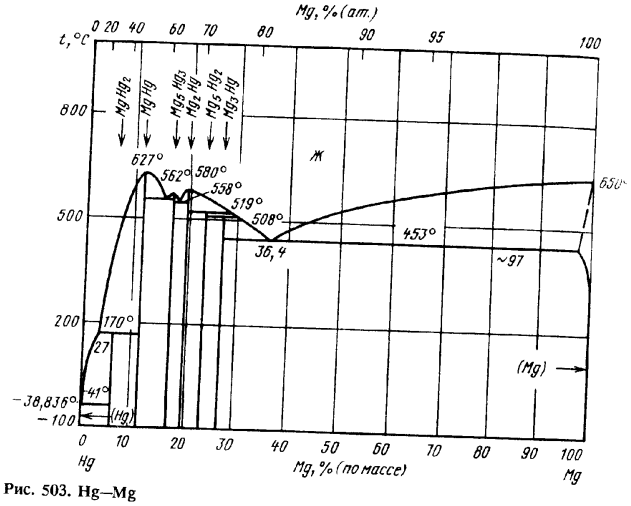


Рис. 503. Hg—Mg

Таблица 394. Кристаллическая структура соединений системы Hg—Mg [X]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	c
$MgHg_2$	$MoSi_2$	$tI6$, $I4/mmm$	0,3838	0,8799
MgHg	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,3449	—
Mg_5Hg_3	Mn_5Si_3	$hP16$, $P6_3/mcm$	0,8260	0,5931
Mg_3Hg	Na_3As	$hP8$, $P6_3/mmc$	0,4868	0,8656

Растворимость Mg в Hg, определенная различными методами, при температурах, близких к комнатной, составила, % (ат.): 2,52—2,60 (химический анализ); 2,4 (измерения ЭДС); 2,5—2,74 (метод термического анализа); 2,15 при 4 °С (измерения электропроводности).

Растворимость Hg в твердом Mg, определенная микроскопическим методом, составила ~0,4 % (ат.), при эвтектической температуре и ~0,12 % (ат.) при температуре 400 °С [X].

Л.Л. Рохлин

Hg—Mn. РТУТЬ—МАРГАНЕЦ

Диаграмма состояния Hg—Mn не построена. В системе Hg—Mn достоверно установлено существование двух промежуточных фаз MnHg и Mn_2Hg_5. Соединение MnHg существует при температурах < 265 °С. При высоких температурах MnHg обладает решеткой типа CsCl (символ Пирсона $cP2$, пр. гр. $Pm\bar{3}m$), параметр решетки a = = 0,331 нм [X] или a = 0,3314 нм при температуре 18 °С [Ш]. При понижении температуры решетка ОЦК переходит в тетрагональную с параметрами a = 0,3288 нм; c = 0,3313 нм при температуре —180 °С [Ш].

Фаза Mn_2Hg_5 образуется по перитектической реакции Ж + + MnHg ⇌ Mn_2Hg_5 при температуре ~75 °С [X]. Она имеет тетрагональную структуру, аналогичную структуре $Pd(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O$ и $Pt(NH_3)Cl_2 \cdot H_2O$ [X], уточненные параметры решетки которой a = = 0,9758 нм, c = 0,2998 нм [Э]. В работе [1] предполагается образование в системе фазы $MnHg_4$.

Растворимость Mn в жидкой Hg, определенная химическим анализом фильтрованных равновесных расплавов, составляет:

Температура, °С	100	200	300	400	500	
Растворимость Mn:						
% (ат.)	0,1	0,35	1,4	3,6	6,29	
% (по массе)	0,03	0,1	0,4	1	2	[2].

Электрохимическим методом при температуре 15 °С определена растворимость Mn в Hg, равная $4{,}6 \cdot 10^{-3}$ моль Mn на 1 л Hg [Ш]; растворимость Mn в Hg при комнатной температуре, измеренная калориметрическим методом, равна $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ % (по массе) [X].

Литература

1. Гавзе М.Н. Взаимодействие ртути с металлами и сплавами. М.: Наука, 1966. 158 с.
2. Jangg G., Palman H. // Z. Metallkunde. 1963. Bd. 54. N 6. S. 364—369.

В.П. Полякова

Hg—Mo. РТУТЬ—МОЛИБДЕН

Диаграмма состояния Hg—Mo не построена. Растворимость Mo в Hg при комнатной температуре определена равной $2 \cdot 10^{-5}$ % [X]. В работе [1] установлен предел растворимости Mo, не превышающий 0,001 г на 1 л Hg при 350 °С.

Литература

1. Strachan J.H., Harris N.L. // J. Inst. Met. 1956—57. V. 85. P. 17—24.

Hg—N. РТУТЬ—АЗОТ

К.Б. Поварова

Диаграмма состояния Hg—N не построена. В работах [Э, Ш] указывается на существование в системе соединений: HgN_3, Hg_3N, $Hg(N_3)_2$. Соединение $Hg(N_3)_2$ имеет ромбическую решетку.

Hg—Na. РТУТЬ—НАТРИЙ

Л.Л. Рохлин

Диаграмма состояния Hg—Na (рис. 504) построена на основании данных термического и калориметрического анализов [X, 1].

В системе Hg—Na образуется семь соединений, из которых $NaHg_2$ плавится конгруэнтно при 353 °С. Соединения $NaHg_4$, Na_7Hg_8,

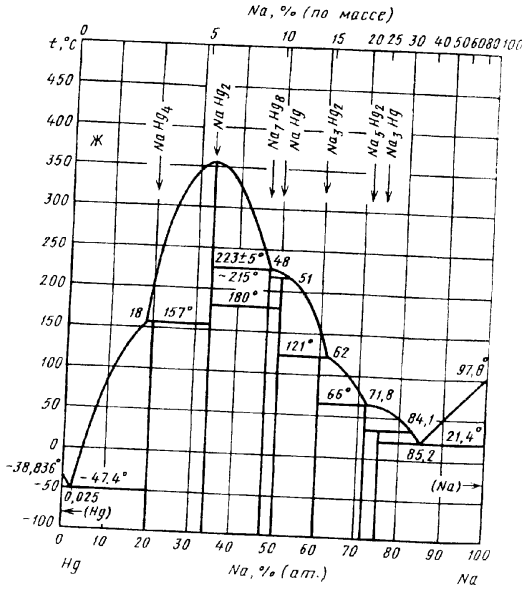


Рис. 504. Hg—Na

$NaHg$, Na_3Hg_2, Na_5Hg_2, Na_3Hg образуются по перитектическим реакциям при температурах 157, 223, ~215, 121, 66 и 34 °С соответственно. При температуре 180 °С фаза Na_7Hg_8 претерпевает полиморфное превращение. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 395.

Таблица 395. **Кристаллическая структура соединений системы Hg—Na**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$NaHg_4$ *1	—	—	0,615	—	0,970
$NaHg_2$	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,5029	—	0,3230
$NaHg$ *2	$NaHg$	*oC*16, *Cmcm*	0,719	1,079	0,521
Na_3Hg_2 *3	Na_3Hg_2	*tP*20, $P4_2/mm$	0,852	—	0,780
Na_5Hg_2 *4	—	—	1,852	—	—
Na_5Hg_2 *1			0,939	—	0,531

*1 Гексагональная сингония.
*2 Ромбическая сингония.
*3 Тетрагональная сингония.
*4 Ромбодрическая сингония, α = 29,38°.

В системе наблюдаются два нонвариантных эвтектических превращения:

Ж ⇄ (Hg) + $NaHg_4$ при —47,4 °С и 0,025 % (ат.) Na;
Ж ⇄ Na_3Hg + (Na) при 21,4 °С и 85,2 % (ат.) Na.

Растворимость Na в Hg составляет 0,6 % (ат.) при —40 °С [2] и 5,4 % (ат.) при 25 °С [X]; в твердом Na при 23 °С растворяется 0,045 % (ат.) Hg [3].

Литература

1. Baley J., Biros L. // Collect. Czech. Commun. 1978. V. 43. N 11. P. 2834—2838.
2. Александров Б.Н., Ломонос О.И. // Журнал физической химии. 1971. Т. 45. № 12. С. 3003—3006.
3. Александров Б.Н., Далакова Н.В. // Изв. АН ССР. Металлы. 1982. № 1. С. 133—140.

Л.Л. Зусман

Hg—Nd. РТУТЬ—НЕОДИМ

Диаграмма состояния Hg—Nd (рис. 505) построена на основании результатов дифференциального термического и рентгеноструктурного анализов [1].

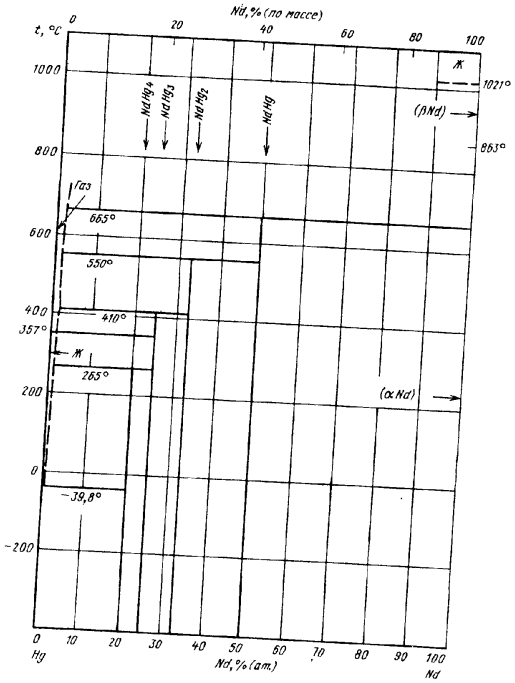


Рис. 505. Hg—Nd

В системе Hg—Nd установлено существование четырех промежуточных фаз, образующихся по реакциям:

$NdHg \rightleftharpoons$ Газ + (Nd) при 665 °C; $NdHg_2 \rightleftharpoons$ Газ + NdHg при 550 °C; $NdHg_3 \rightleftharpoons$ Газ + $NdHg_2$ при 410 °C; $NdHg_4 \rightleftharpoons$ Ж + $NdHg_3$ при 265 °C.

Кристаллическая структура промежуточных фаз системы Nd—Hg приведена в табл. 396 [V-C, 2].

Растворимость Nd в жидкой Hg составляет 0,1 % (ат.) при 150 и 2,1 % (ат.) при 450 °C. Растворимость Hg в Nd не обнаружена.

Таблица 396. Кристаллическая структура соединений системы Hg—Nd

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
$NdHg_4$*	—	—	1,0867	—
$Nd_{11}Hg_{45}$	$Sm_{11}Cd_{45}$	*cF*448, $F\bar{4}3m$	2,1716	—
$NdHg_3$	Mg_3Cd	*hP*.., $P6_3/mmc$	0,6695	0,4929
$NdHg_2$	AlB_2	*hP*3, $P6/mmm$	0,4899	0,3530
$NdHg_2$	$CeCd_2$	*hP*.., $P\bar{3}m1$	0,4904	0,3520
NdHg	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3780	—

*Кубическая сингония.

Литература

1. Kirchmayr H.R., Lugscheider W. // Z. Metallkunde. 1966. Bd. 57. N 10. S. 725—728.

2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Hg—Ni. РТУТЬ—НИКЕЛЬ

Диаграмма состояния Hg—Ni не построена. В системе Hg—Ni, по-видимому, существует одно соединение $NiHg_4$, образующееся по перитектической реакции при температуре 280 [Э] или 225 °C [Ш, 1]. Оно имеет область гомогенности 20—25 % (ат.) Ni. Фаза $NiHg_4$ обладает структурой изотипной $PtHg_4$ (10 атомов в элементарной ячейке), a = 0,6016 нм [X].

Растворимость Ni в жидкой Hg, определенная химическим анализом фильтрованных насыщенных амальгам, составляет:

Температура, °C	550	500	450	400	350	300
Растворимость Ni:						
10^{-3} % (ат.)	29	22	19	15	7,5	7,5
10^{-3} % (по массе)	8,5	7,1	5,6	4,3	2,3	2,3

Температура, °C	250	225	200	150	100	50
Растворимость Ni:						
10^{-3} % (ат.)	4,5	2,1	1,7	0,85	0,37	0,12
10^{-3} % (по массе)	1,3	0,62	0,50	0,25	0,11	0,036

На рис. 506 представлена часть линии ликвидуса системы Hg—Ni. Перелом на кривой соответствует перитектической реакции с участием $NiHg_4$.

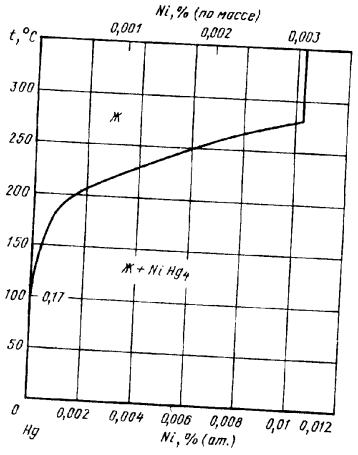


Рис. 506. Hg—Ni

Литература

1. Гавзе М.Н. Взаимодействие ртути с металлами и сплавами. М.: Наука. 1966 158 с.

В.П. Полякова

Hg—O. РТУТЬ—КИСЛОРОД

Диаграмма состояния Hg—O не построена. В аналитических обзорах [Э, Ш] приводятся сведения об образовании двух оксидов HgO и HgO_2. Оба оксида являются полиморфными: HgO имеет две модификации: гексагональную (a = 0,3577—0,3571; c = 0,8681—0,8667 нм) и ромбическую, пр. гр. *Pnma* (a = 0,66120 нм; b = 0,55208; c = 0,35219 нм [Э] или a = 0,6612; b = 0,5520; c = 0,3521 нм, или a = 0,6592; b = 0,5504 нм; c = 0,3513 нм [Ш]).

Соединение αHgO_2 имеет кубическую решетку с a = 0,4736 нм; βHgO_2 — ромбическую (псевдотетрагональную) решетку, с параметрами a = 0,6080 нм; b = 0,6010 нм; c = 0,4800 нм [Э].

Л.Л. Рохлин

Hg—Pb. РТУТЬ—СВИНЕЦ

Диаграмма состояния Hg—Pb (рис. 507) построена по данным дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов [X, 1].

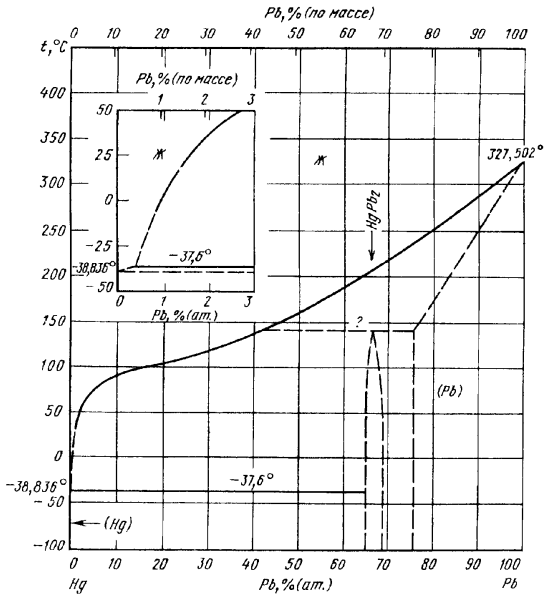


Рис. 507. Hg—Pb

Растворимость Pb в жидкой Hg составляет ~0,9 % (ат.) при 0 °C и 1,26 % (ат.) при 15—18 °C и возрастает при дальнейшем повышении температуры [1]. Согласно измерениям электрохимического потенциала амальгам растворимость Pb при температуре 15 °C составляет 1,3 % (ат.) [Ш]. Растворимость Hg в твердом (Pb) доста-

точно велика, при температурах 93—95 °С она составляет ~24 % (ат.). Предельная растворимость Hg в (Pb), определенная методом измерения температур перехода в сверхпроводящее состояние, равна 35—40 % (ат.) [1].

Точка замерзания Hg при содержании 0,015 % (ат.) Pb снижается лишь на 0,02° и при дальнейшем увеличении концентрации Pb повышается, что позволяет предполагать перитектическое равновесие с участием соединения $HgPb_2$ при температуре —37,6 °С.

Фаза $HgPb_2$ имеет тетрагональную структуру с параметрами a = 0,49615 нм; c = 0,44937 нм при концентрации 66,13 % (ат.) Pb.

Литература

1. Гавзе М.Н. Взаимодействие ртути с металлами и сплавами. М.: Наука, 1966. 158 с.

В.П. Полякова

Hg—Pd. РТУТЬ—ПАЛЛАДИЙ

Диаграмма состояния Hg—Pd (рис. 508) построена в работе [1] по данным термического и рентгеновского анализов, измерения давления паров Hg [2]. Установлено, что в системе образуются три промежуточные фазы $PdHg_4$, Pd_2Hg_5 и PdHg, из которых $PdHg_4$ и Pd_2Hg_5

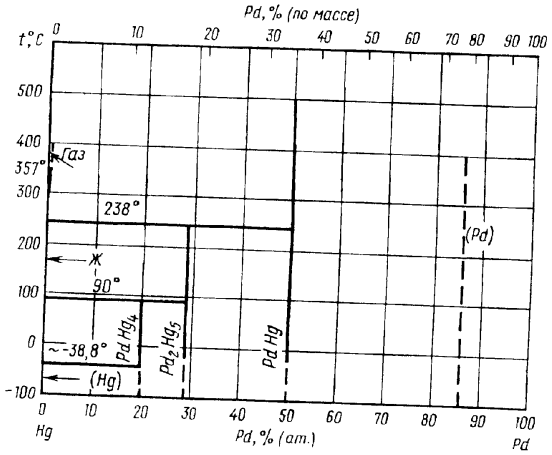


Рис. 508. Hg—Pd

образуются по перитектическим реакциям при температурах 90 и 238 °С соответственно. Температура и характер образования PdHg не установлены. Кристаллическая структура промежуточных фаз PdHg и Pd_2Hg_5 приведена в табл. 397.

Таблица 397. Кристаллическая структура соединений системы Hg—Pd [2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	c
PdHg	AuCu	$tP2$, $P4/mmm$	0,4285	0,3692
Pd_2Hg_5	Mn_2Hg_5	$tP14$, $P4/mbm$	0,9463	0,3031

Предполагается, что кристаллическая структура соединения $PdHg_4$ производная от структуры γ-латуни [2].

Растворимость Hg в твердом Pd составляет ~13,8 % (ат.). Растворимость Pd в жидкой Hg приведена ниже [2]:

Температура, °С	25	50	90	100	150
Растворимость Pd, 10^{-2} % (ат.)	0,51	0,54	0,89	1,1	3,1
Температура, °С	200	238	250	300	
Растворимость Pd, 10^{-2} % (ат.)	7,1	17	19	37	

Литература

1. Guminski C. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 1. P. 22—26.
2. Jangg G., Groll W. // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 4. S. 232—234.

В.П. Полякова

Hg—Po. РТУТЬ—ПОЛОНИЙ

Диаграмма состояния Hg—Po не построена. Получено соединение HgPo, которое имеет кристаллическую решетку типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, a = 0,6250 нм) [1].

Литература

1. Witteman W.G., Giorgi A.L., Vier D.T. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. N 4. P. 434—440.

Л.Л. Рохлин

Hg—Pr. РТУТЬ—ПРАЗЕОДИМ

Диаграмма состояния Hg—Pr (рис. 509) построена на основании данных дифференциального термического, микроскопического и рентгеноструктурного анализов при концентрациях Hg от 0 до 20 % (ат.) [1, 2]. При исследовании использовали Hg чистотой 99,9 % и Pr чистотой 99,0 % (по массе).

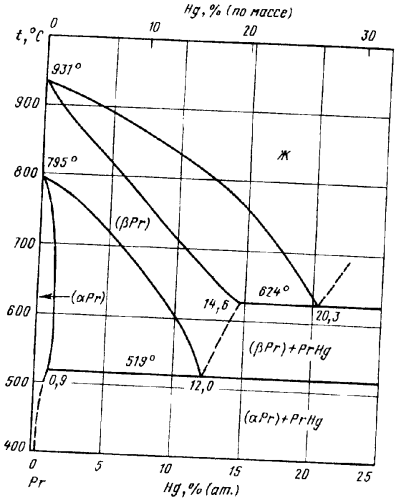


Рис. 509. Hg—Pr

Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 398 [4].

Таблица 398. Кристаллическая структура соединений системы Hg—Pr

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
$Pr_{11}Hg_{45}$	$Sm_{11}Cd_{45}$	*cF*448, $F\bar{4}3m$	2,1786	—
$PrHg_4$*	—	—	1,0895	—
$PrHg_3$	Mg_3Cd	*hP*, $P6_3/mmc$	0,6724	0,4937
$PrHg_2$	AlB_2	*hP*3, $P6/mmm$	0,4918	0,3539
PrHg	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3799	—

*Кубическая сингония.

По данным работы [1] в системе Hg—Pr со стороны Pr существует эвтектическое равновесие Ж ⇄ (βPr) + PrHg при температуре 624 °C и концентрации 20,3 % (ат.) Hg. При температуре 519 °C наблюдается эвтектоидный распад (βPr) ⇄ (αPr) + PrHg. Согласно работе [3] промежуточные фазы при давлении 0,1 МПа разлагаются по реакциям: PrHg ⇄ Газ + (Pr) при 570 °C; $PtHg_2$ ⇄ Газ + PrHg при 515 °C; $PrHg_3$ ⇄ Газ + $PrHg_2$ при 440 °C; $PrHg_4$ ⇄ $PrHg_3$ + Ж при 270 °C.

Растворимость Pr в Hg практически отсутствует [1]. Предельное содержание Hg в твердом растворе на основе βPr составляет 14,6 % (ат.), содержание Hg в (αPr) — 0,9 % (ат.) [2].

Литература

1. Griffin R.B., Gschneidner, Jr., K.A. // Met. Trans. 1971. V. 2. N 9. P. 2517—2524.
2. Gschneidner, Jr., K.A., Griffin R.B. // Met. Trans. 1971. V. 2. N 9. P. 2525—2531.
3. Kirchmayr H.R., Lugscheider W. // Z. Metallkunde. 1966. Bd. 57. N 10. S. 725—728.
4. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов. Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Hg—Pt. РТУТЬ—ПЛАТИНА

Диаграмма состояния Hg—Pt (рис. 510) построена в работе [1] на основании результатов дифференциального термического и рентгеноструктурного анализов, проведенных в работе [2].

В системе установлено существование трех промежуточных фаз: $PtHg_4$, $PtHg_2$ и PtHg, образующихся с участием газовой фазы по реакциям типа перитектических: PtHg ⇄ Газ + (Pt) при температуре 471 °C; $PtHg_2$ ⇄ Газ + PtHg при 436 °C; $PtHg_4$ ⇄ Газ + $PtHg_2$ при 424 °C. Фаза PtHg при температуре ~250 °C распадается на (Pt) и $PtHg_2$ [1]. Кристаллическая структура соединений системы Hg—Pt приведена в табл. 399.

Таблица 399. Кристаллическая структура соединений системы Hg—Pt

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
PtHg	AuCu	*tP*2, $P4/mmm$	0,4201	0,3825
$PtHg_2$	$PtHg_2$	*tP*3, $P4/mmm$	0,4687	0,2913
$PtHg_4$	$PtHg_4$	*cI*10, $I\bar{4}32$	0,6186	—

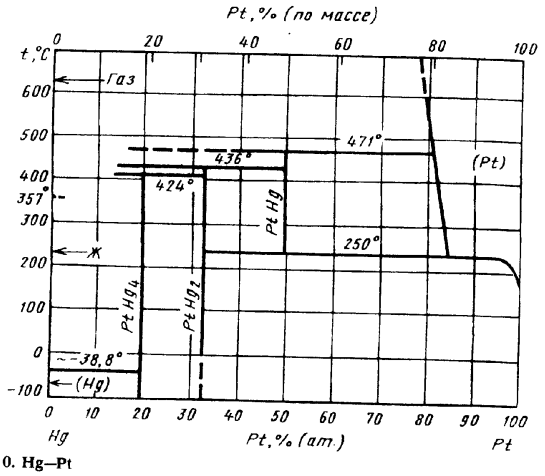


Рис. 510. Hg—Pt

По данным рентгеновского анализа [X], растворимость (Hg) в твердой (Pt) составляет 18,5 % (ат.). Растворимость Pt в жидкой Hg увеличивается от 3,05—3,54·10^{-5} % (по массе) при температуре 101 °C до 8,80·10^{-4} % при температуре 320 °C [1].

Литература

1. Guminski C. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 1. P. 26—32.
2. Jangg G., Dörtbudak T. // Z. Metallkunde. 1973. Bd. 64. N 10. S. 715—719.

В.П. Полякова

Hg—Pu. РТУТЬ—ПЛУТОНИЙ

Диаграмма состояния Hg—Pu (рис. 511) построена в интервале концентраций 0—30 % (ат.) Pu [Э]. Эвтектическая реакция при температуре, близкой к —39 °C, Ж ⇌ (Hg) + $PuHg_4$ свидетельствует о малой растворимости Pu в Hg, не превышающей 0,5 % (ат.), и практически о полном отсутствии ее в твердом состоянии.

Растворимость Pu в жидкой Hg приведена ниже [Э]:

Температура, °C	21	50	100	200	300	325
Растворимость Pu, % (ат.)	0,0131	0,0255	0,0625	0,190	0,496	0,561

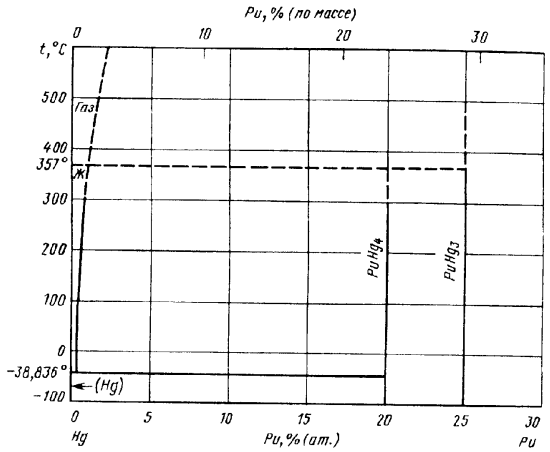


Рис. 511. Hg—Pu

На основе рентгенографических исследований в системе Hg—Pu установлено образование соединений $PuHg_4$ и $PuHg_3$ и предполагается существование соединения $PuHg_2$. Структура $PuHg_4$ объемно центрированная псевдокубическая (a = 0,361 нм), структура $PuHg_3$ типа UHg_3 [Э].

Г.И. Терехов

Hg—Rb. РТУТЬ—РУБИДИЙ

Диаграмма состояния Hg—Rb (рис. 518) построена на основании данных, приведенных в обзоре [X]. В системе образуются восемь промежуточных фаз, из которых $RbHg_2$ и Rb_2Hg_7 плавятся конгруэнтно при температурах 257 и 197 °C соответственно. Существование соединения Rb_5Hg_{18} (21,74 % (ат.) Rb) является сомнительным, оно нанесено на диаграмму в соответствии с результатами термического анализа: на кривой охлаждения сплава с 22 % (ат.) Rb имелось два пика: первый при температуре 197 °C, связанный с образованием соединения Rb_2Hg_7, второй — при температуре 193 °C, связанный с образованием соединения Rb_5Hg_{18} по перитектической реакции.

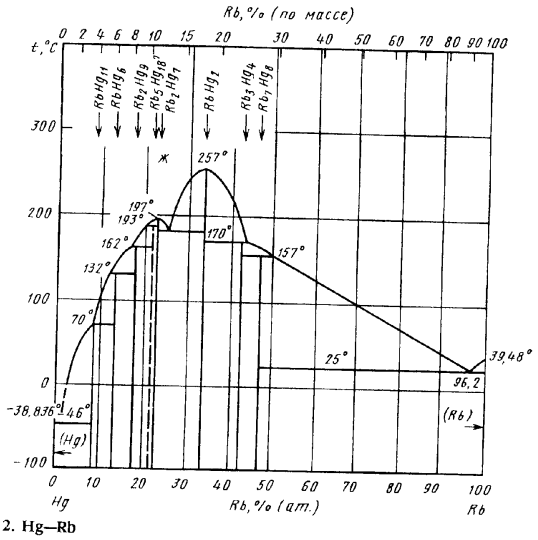


Рис. 512. Hg—Rb

Растворимость Rb в Hg приведена ниже:

Температура, °C	0	19,5	25	26,4
Растворимость Rb:				
% (ат.)	2,15	2,80	3,15	3,31
% (по массе)	0,92	1,21	1,37	1,43

Соединение $RbHg_{11}$ имеет структуру типа $BaHg_{11}$, символ Пирсона $cP36$, пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $a = 0{,}9734$ нм [1].

Литература

1. Duwell E.J., Baenziger N.C. // Acta Crystallogr. 1955. V. 8. N 11. P. 705—710.

Л.Л. Рохлин

Hg—Re. РТУТЬ—РЕНИЙ

Диаграмма состояния Hg—Re не построена. В работе [1] сообщается об образовании амальгамы Re при электролизе водного раствора перрената K с ртутным катодом. При нагреве до 300 °C в восстановительной атмосфере порошок Re не взаимодействует с Hg [2].

Литература

1. Hölemann H. // Z. Anorg. All. Chem. 1931. Bd. 202. S. 277—291.
2. Heyne G., Moers K. // Z. Anorg. All. Chem. 1931. Bd. 196. S. 157—158.

М.А. Тылкина

Hg—Rh. РТУТЬ—РОДИЙ

Диаграмма состояния Hg—Rh (рис. 513) построена на основании данных рентгеновского анализа и измерения давления паров Hg в интервале температур 0—500 °C [1]. При исследовании использовали Rh чистотой 99,9 % (по массе) и дистиллированную Hg.

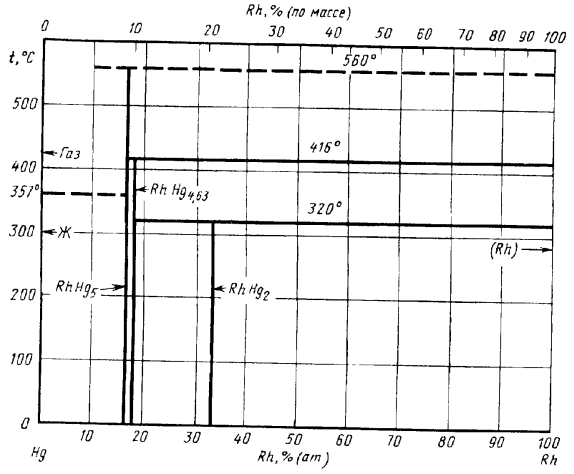


Рис. 513. Hg—Rh

В системе обнаружены три промежуточные фазы, обладающие узкой областью гомогенности. Фаза $RhHg_5$ образуется с участием газовой фазы по типу перитектической реакции при 560 °C, кристаллическая структура не расшифрована. Фазы $Rhg_{4,63}$ и $RhHg_2$ образуются по перитектоидным реакциям при температурах 416 и 320 °C соответственно. Кристаллическая структура $RhHg_2$ аналогична структуре $PtHg_2$ (символ Пирсона $tP3$, пр.гр. $P4/mmm$, $a = 0{,}455_1$ нм; $c = 0{,}299$ нм).

Растворимость Hg в Rh незначительна. Растворимость Rh в Hg не превышает $6 \cdot 10^{-5}$ % (по массе) при температуре 500 °C [2].

Литература

1. Jangg G., Kirchmayr H.R., Mathis H.B. // Z. Metallkunde. 1967. Bd. 58. N 10. S. 724—726.
2. Jangg G., Dortbudak T. // Z. Metallkunde. 1973. Bd. 64. N 10. S. 715—719.

В.П. Полякова

Hg—Ru. РТУТЬ—РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния Hg—Ru не построена. Известно, что соединения не были получены методом прямого растворения Ru в большом количестве Hg при нагреве. Растворимость Ru в Hg составляет менее 10^{-5} (по массе), при температуре 500 °C [1].

Литература

1. Jangg G., Dortbudak T. // Z. Metallkunde. 1973. Bd. 64. N 10. S. 715—719

В.П. Полякова

Hg—S. РТУТЬ—СЕРА

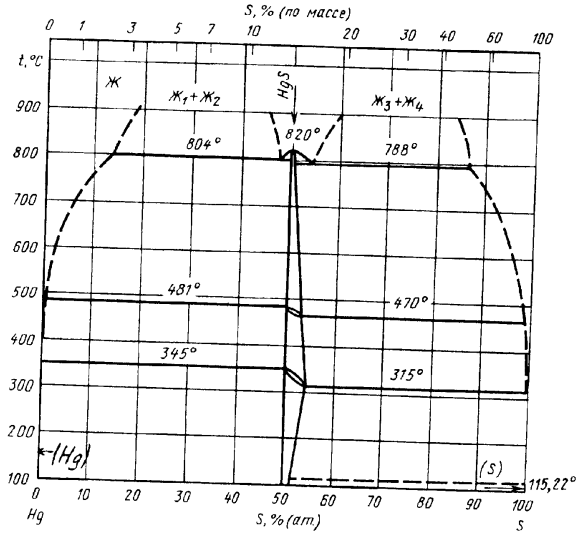


Рис. 514. Hg—S

Диаграмма состояния Hg—S (рис. 514) построена на основании результатов дифференциального термического и рентгеновского анализов и определения термодинамических характеристик [1]. При исследовании использовали Hg и S чистотой 99,999 % (по массе).

В системе Hg—S образуются две области несмешиваемости в жидком состоянии, границы которых не установлены. Со стороны Hg и S существуют вырожденные эвтектики. Растворимость Hg в жидкой S составляет 0,4 % (ат.) при температуре 485 °C и 0,5 % (ат.) при 520 °C [1]. Соединение HgS плавится конгруэнтно и претерпевает два полиморфных превращения. Высокотемпературная модификация HgS (гиперцинабарит) имеет гексагональную структуру (a = 0,701 нм; c = 1,413 нм) [1]. Модификация HgS, существующая в интервале температур 481—315 °C (метацинабарит) обладает структурой типа ZnS (сфалерит), символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $F\bar{4}3m$, a = 0,586 нм [X]. Низкотемпературная модификация HgS (киноварь) имеет структуру собственного типа, символ Пирсона $hP6$, пр. гр. $P3_221$, a = 0,416 нм, c = 0,953 нм [X], a = 0,4145 нм, c = 0,9496 нм [2]; a = 0,41479—0,41624 нм, c = 0,9460 нм [1]. При повышении давления до 21 ГПа структура киновари переходит в структуру типа NaCl [3].

Литература

1. Potter II R.W., Barner H.L. // American Mineralogist. 1978. V. 63. N 10. P. 1143—1152.
2. Auvray P., Genet F. // Bull. Soc. Fran. Miner. Crist. 1973. V. 96. N 2. P. 218—219.
3. Huang T.-L., Ruoff A.L. // Phys. Rev. B. Condens Matter. 1965. V. 31. N 9. P. 5976—5983.

Ю.Б. Кузьма

Hg—Sb. РТУТЬ—СУРЬМА

Диаграмма состояния Hg—Sb (рис. 515) построена по данным аналитического обзора [1], в основу которого положены результаты работ [2, 3]. Система характеризуется полной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии. Растворимость Sb в Hg, по данным полярографического и потенциометрического анализов, составляет $3{,}55 \cdot 10^{-4}$ % (ат.) [4]. Промежуточная фаза Hg_3Sb_2 получена химическим методом [5]. Предполагается, что Hg_3Sb_2 метастабильное соединение [1].

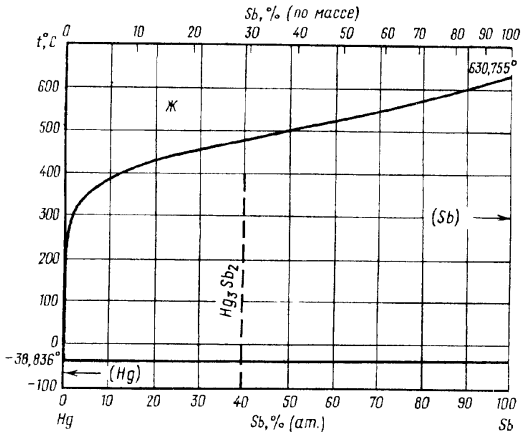


Рис. 515. Hg—Sb

Литература

1. Guminski C. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 4. P. 317—320.
2. Jangg G., Lihl F., Legler E. // Z. Metallkunde. 1962. V. 53. S. 313—316.
3. Jangg G., Palman H. // Z. Metallkunde. 1963. V. 54. S. 364—369.
4. Sebreva A.I., Kozlovskii M.T. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1960. V. 25 P. 3188—3194.
5. Угай Я.А., Гордин В.Л. // Журнал неорганической химии. 1962. Т. 7. № 3 С. 703—705.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Hg—Sc. РТУТЬ—СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Hg—Sc не построена. Имеются сведения о существовании в системе двух соединений $ScHg_3$ и ScHg, структура которых приведена в табл. 400 [1].

Таблица 400. Кристаллическая структура соединений системы Hg—Sc

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
$ScHg_3$	Mg_3Cd	*hP*, $P6_3/mmc$	0,6368	0,4761
ScHg	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,348	—

Литература

1. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Hg—Se. РТУТЬ—СЕЛЕН

Диаграмма состояния Hg—Se (рис. 516) построена в интервале концентраций 50—100 % Se на основании результатов дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов [1, 2]. В работах [1, 2] были использованы исходные материалы Hg и Se высокой чистоты. В исследованном интервале концентраций

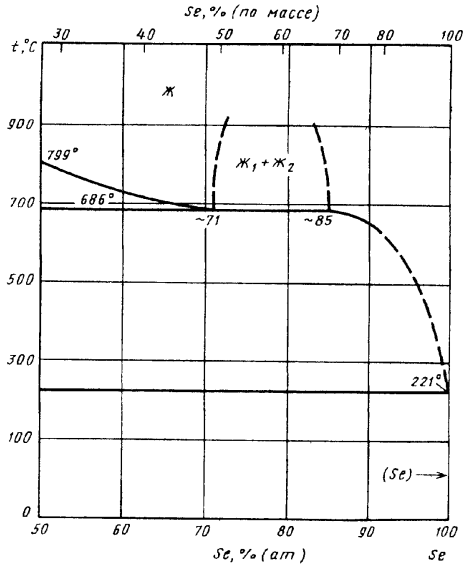


Рис. 516. Hg—Se

обнаружено соединение HgSe, которое образует с Se при температуре 220 °C вырожденную эвтектику. При температуре 686 °C в системе наблюдается монотектическая реакция. Область расслаивания $Ж_1$ + + $Ж_2$ при монотектической температуре расположена между ~71 и

85 % (ат.) Se. Границы монотектического купола не определены. При температуре 650 °С в HgSe растворяется 1,11 % (ат.) Hg и 0,75 % (ат.) Se.

Соединение HgSe обладает кристаллической структурой типа ZnS (сфалерита), символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $F\bar{4}3m$, a = 0,608 или 0,6074 нм [Э], a = 0,6082 — 0,6078 нм [1].

При давлениях 725—750 МПа получена модификация HgSe со структурой типа HgS (киноварь), символ Пирсона $hP6$, пр. гр. $P3_121$, a = 0,432, c = 0,962 нм или a = 0,446, c = 0,917 нм [Ш].

Литература

1. Boctor N.Z., Kullerud G. // Solid State Chem. 1986. V. 62. N 2. P. 177—183.
2. Strauss A.J., Farrell L.B. // J. Inorg. Chem. 1962. V. 24. P. 1211—1213.

Ю.Б. Кузьма

Hg—Si. РТУТЬ—КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния Hg—Si не построена. Взаимодействие Hg и Si не обнаружено при температурах вплоть до точки кипения Hg [X].

М.И. Бычкова

Hg—Sm. РТУТЬ—САМАРИЙ

Диаграмма состояния Hg—Sm (рис. 517) построена на основании данных дифференциального термического и рентгеноструктурного анализа [1]. При исследовании использовали Hg чистотой 99,9 % и Sm чистотой 99,0 % (по массе).

В системе образуются четыре химических соединения: $SmHg_4$, $SmHg_3$, $SmHg_2$ и SmHg, из которых только $SmHg_4$ образуется по перитектической реакции Ж + $SmHg_3$ ⇄ $SmHg_4$ при температуре 195 °С. Все последующие соединения образуются в результате взаимодействия газообразной Hg с $SmHg_2$, SmHg и Sm при температурах 400, 530 и 630 °С соответственно.

Таблица 401. **Кристаллическая структура соединений системы Hg—Sm**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	c
$Sm_{11}Hg_{45}$	$Sm_{11}Cd_{45}$	$cF448$, $F\bar{4}3m$	2,1651	—
$SmHg_4$	—	c..	1,0820	—
$SmHg_3$	Mg_3Cd	hP.., $P6_3/mmc$	0,6632	0,4909
$SmHg_2$	AlB_2	$hP3$, $P6/mmm$	0,4853	0,3520
SmHg	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,3744	—

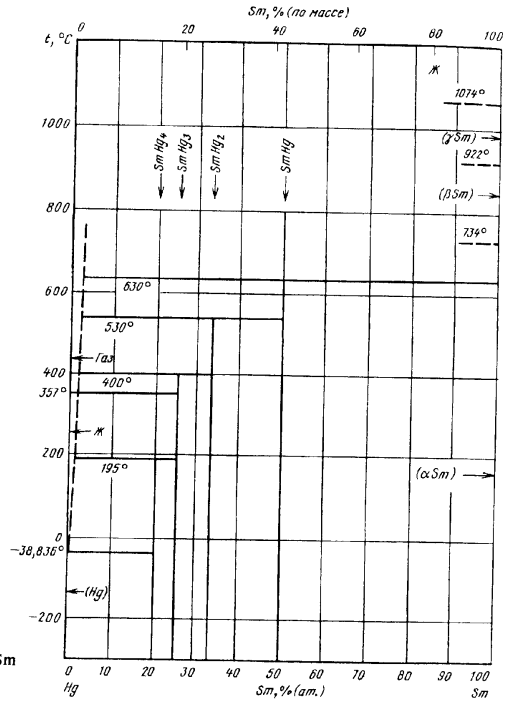


Рис. 517. Hg—Sm

Растворимость Sm в жидкой Hg составляет 0,1 % (ат.) при температуре 150 °С и ~1 % (ат.) при температуре 450 °С; растворимость Hg в Sm не обнаружена. Кристаллическая структура известных промежуточных фаз по данным работ [2, V-C] приведена в табл. 401.

Литература

1. Kirchmayr H.R., Lugscheider W. // Z. Metallkunde. 1966. Bd. 57. N 10. S. 725—728.
2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов. Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Hg—Sn. РТУТЬ—ОЛОВО

Диаграмма состояния Hg—Sn (рис. 518) построена на основании обобщения данных дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, приведенных в работах [X, Э, 1—5].

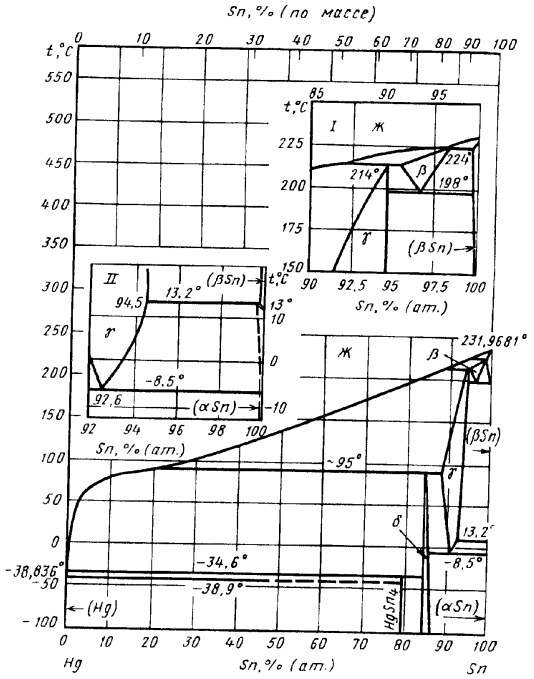


Рис. 518. Hg—Sn

В системе Hg—Sn установлено, что Hg почти не растворяется в сером Sn(αSn) и менее 2 % Hg растворяется в белом Sn(βSn) [X]. Область твердого раствора на основе Hg не более 1 % (ат.) [5]. По данным работы [3], в области температур от —35,4 до 300 °С отмечается повышение растворимости Sn в жидкой Hg по сравнению с ранее приведенными результатами.

В системе наблюдается существование четырех промежуточных фаз: β, γ($HgSn_{12}$), δ и $HgSn_4$ [3—5], а не $HgSn_3$, как указывалось ранее в работах [X, Э]. Соединения β, γ и δ образуются по перитектическим реакциям при температурах 224, 214 и 95 °С соответственно [X, 3—5] (см. рис. 524, вставка I). Фаза β имеет переменный состав с минимальным содержанием 96,5 % (ат.) Sn, существует в узком интервале температур и эвтектоидно распадается при 198 °С [X] или 197 °С [1]. Область гомогенности фазы γ отвечает 88—94,5 % (ат.) Sn [X, 2] или 90—95 % (ат.) Sn [5]. Предполагается, что фаза γ распадается при температуре —8,15 °С (или —7,5 °С [Э]) и концентрации 92,6 % (ат.) Sn на δ + (αSn) [4] (см. рис. 524, вставка II). Область гомогенности фазы δ отвечает концентрации 85—87 % (ат.) Sn [5]. Соединение $HgSn_4$ образуется по перитектической реакции Ж + δ = $HgSn_4$ при температуре —34,5 °С [5]. Фаза β имеет гексагональную решетку с параметрами a = 0,32415 нм; c = = 0,30065 нм при содержании 96,5 % (ат.) Sn [X]. Решетка фазы γ — гексагональная с параметрами a = 0,3214 нм и c = 0,2995 нм при концентрации 82,81 % (ат.) Sn [X] или a = 0,3204 нм и c = = 0,2995 нм при концентрации 88 % (ат.) Sn и a = 0,3214 нм и c = = 0,2995 нм при концентрации 94 % (ат.) Sn [1].

Литература

1. Taelor D.E., Burns C.L. // J. Res. Natl. Bur. Standards A. 1963. V. 67. N 1. P. 55—70.
2. Гавзе М.Н. Взаимодействие ртути с металлами и сплавами. М.: Наука, 1966. 158 с.
3. Petot E.G., Caillet M., Desre P. // Comp. Rend. Acad. Sci., Paris, Ser. C. 1967. V. 264. N 6. P. 490—493.
4. Ян-Шо-Сян Г.В., Семибратова Н.М., Носек М.В. // Труды института химических наук. 1969. Т. 24. С. 120—127.
5. Smith R.W. // Canad. Metall. Quart. 1969. V. 8. N 2. P. 127—129.

В.И. Полякова

Hg—Sr. РТУТЬ—СТРОНЦИЙ

Диаграмма состояния Hg—Sr (рис. 519) построена на основании данных дифференциального термического, металлографического и рентгеновского анализов [1—2]. При исследовании использовали Hg чистотой 99,99 % и Sr чистотой 99,8 % (по массе). Сплавы выплавляли в запаянных железных тиглях.

В системе Hg—Sr существует десять соединений, из которых $SrHg_2$ и SrHg образуются из расплава конгруэнтно при 772 и 850 °С соот-

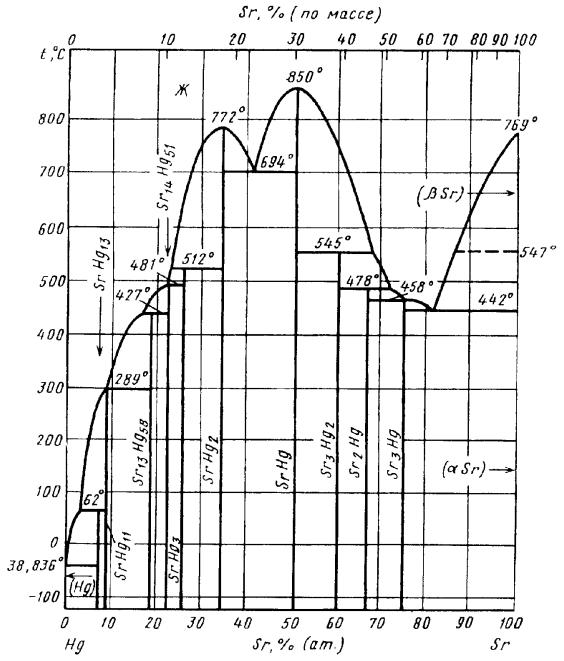


Рис. 519. Hg—Sr

ветственно. Соединения $SrHg_{13}$, $SrHg_{11}$, $Sr_{13}Hg_{58}$, $Sr_{14}Hg_{51}$, $SrHg_3$, Sr_3Hg_2, Sr_2Hg и Sr_3Hg образуются по перитектическим реакциям при температурах 62, 289, 427, 481, 512, 545, 478 и 458 °C соответственно. В системе наблюдаются три эвтектики: вырожденная эвтектика (Hg) + $SrHg_{13}$ при —39 °C; $SrHg_2$ + SrHg при 40,5 % (ат.) Sr и 694 °C; Sr_3Hg + αSr при 82 % (ат.) Sr и 442 °C. Кристаллическая структура известных промежуточных фаз приведена в табл. 402.

Таблица 402. Кристаллическая структура соединений системы Hg—Sr [1, 2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
$SrHg_{11}$	$BaHg_{11}$	cP36, $Pm\bar{3}m$	0,9510	—	—
$Sr_{13}Hg_{58}$	$Pu_{13}Zn_{58}$	hP.., $P6_3/mmc$	1,594	—	1,579
$Sr_{14}Hg_{51}$	$Gd_{14}Ag_{51}$	hP.., $P6/m$	1,378	—	0,9880
$SrHg_3$	$SnNi_3$	hP8, $P6_3/mmc$	0,6906	—	0,5106
$SrHg_2$	$CeCu_2$	oI.., $Imma$	0,4985	0,7754	0,8550
SrHg	CsCl	cP2, $Pm\bar{3}m$	0,3955	—	—
Sr_3Hg_2	U_3Si_2	tP10, $P4/mbm$	0,8877	—	0,4556
Sr_3Hg	Fe_3C	oP16, $Pnma$	0,8523	1,108	0,7405

Литература

1. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1974. V 35. N 1. P. 153—157.
2. Bruzzone G., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285—306.

Л.Л. Зусман

Hg—Ta. РТУТЬ—ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Hg—Ta не построена. Попытки амальгировать Ta оказались безуспешными. Никакого взаимодействия Hg и Ta не было обнаружено даже при высоких температурах [X].

М.И. Бычкова

Hg—Tb. РТУТЬ—ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Hg—Tb (рис. 520) построена на основании данных дифференциального термического и рентгеновского анализа [1]. При исследовании использовали Hg чистотой 99,9 % (по массе) и Tb чистотой 99,0 % (по массе).

В системе существуют четыре промежуточные фазы. Соединение $TbHg_4$ образуется по перитектической реакции Ж + $TbHg_3$ ⇌ $TbHg_4$ при температуре ~150 °C. Соединения $TbHg_3$, $TbHg_2$, TbHg образуются в результате взаимодействия газообразной Hg с соединениями $TbHg_2$, TbHg и (αTb) соответственно. Кристаллическая структура

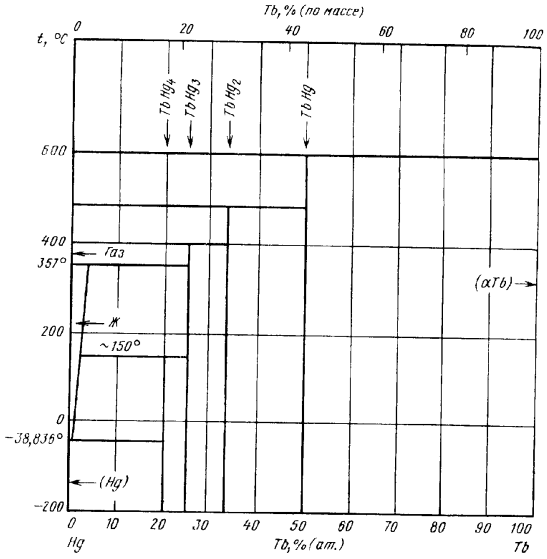


Рис. 520. Hg—Tb

известных промежуточных фаз системы Hg—Tb приведена в табл. 403 [V-C, 2].

Растворимость Tb в жидкой Hg составляет 0,1 % (ат.) при температуре 150 °C и ~1 % (ат.) при температуре 450 °C. Растворимость Hg в Tb не обнаружена.

Таблица 403. Кристаллическая структура соединений системы Hg—Tb [V-C, 2]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	c
$TbHg_3$	Mg_3Cd	$hP..$, $P6_3/mmc$	0,6565	0,4887
$TbHg_2$	AlB_2	$hP3$, $P6/mmm$	0,4833	0,3487
$TbHg_2$	$CeCd_2$	$hP..$, $P\bar{3}m1$	0,4833	0,3487
TbHg	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,3678	—

Литература

1. Kirchmayr H.R., Lugscheider W. // Z. Metallkunde. 1968. Bd. 59. N 4. S. 296—297.
2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Hg—Th. РТУТЬ—ТОРИЙ

Диаграмма состояния Hg—Th (рис. 521) построена на основании данных дифференциального термического, рентгеновского и резистометрического анализов [1].

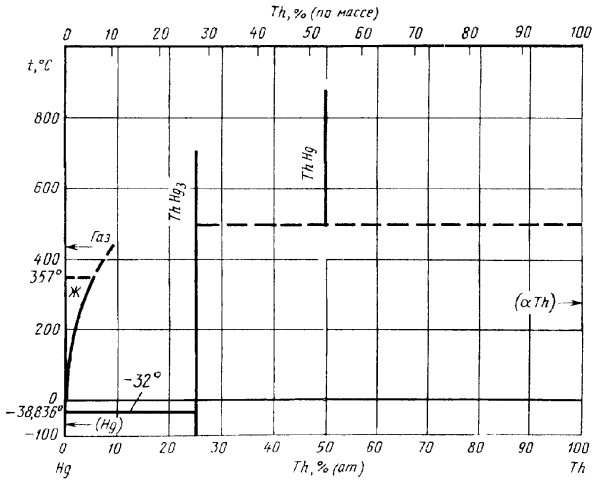


Рис. 521. Hg—Th

В системе установлено наличие двух соединений $ThHg_3$ и ThHg, характер образования которых не определен. Соединение ThHg распадается по эвектоидной реакции при ~400—600 °C, имеет гранецентрированную кубическую решетку с параметром a = 0,480 нм. Решетка соединения $ThHg_3$ — гексагональная с параметрами a = = 0,3361, c = 0,4905 нм. При температуре —32 °C в системе Hg—Th существует нонвариантная реакция, очевидно, перитектического типа Ж + $ThHg_3$ ⇄ (Hg). Растворимость Hg в Th практически отсутствует.

Растворимость Th в жидкой Hg, определенная химическим анализом фильтрованных насыщенных амальгам, приведена ниже [2]:

Температура, °C	400	350	300	200	150	100	20
Растворимость Th:							
% (ат.)	0,035	0,03	0,026	0,009	0,008	0,004	0,001
% (по массе)	0,04	0,035	0,03	0,01	0,009	0,005	0,001

Литература

1. Domagala R.F., Elliott R.P., Rostoker W. // Trans. AIME. 1958. V 21 P. 393—395.
2. Jangg G., Palman H. // Z. Metallkunde. 1963. Bd. 54. S. 364—369.

Г.И. Терехов

Hg—Ti. РТУТЬ—ТИТАН

Диаграмма состояния Hg—Ti (рис. 522) построена в интервале температур 0—600 °C на основании данных рентгеновского анализа и измерения давления паров Hg над амальгамами [1].

В системе подтверждено существование соединений TiHg и Ti_3Hg. При этом отмечено, что существует только одна модификация Ti_3Hg. Возможно, что низкотемпературная модификация Ti_3Hg стабилизируется кислородом и представляет собой тройное соединение со структурой типа Cu_3Au. В системе Hg—Ti существует еще одна фаза с широкой областью гомогенности 52—63 % (ат.) Ti при температуре 300 °C. Эта фаза существует в двух модификациях, температура полиморфного перехода 300 °C. Отмечается, что область существования высокотемпературной модификации этой фазы шире области гомогенности низкотемпературной. В богатых Hg сплавах по перитектической реакции при 128 °C образуется новая фаза, состав которой не установлен [1]. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 404.

Таблица 404. Кристаллическая структура соединений системы Hg—Ti

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
TiHg	AuCu	*tP*2, *P*4/*mmm*	0,3009	0,4041	[1, 2]
Ti_3Hg	Cu_3Si	*cF*.., $Fd\bar{3}m$	0,51888	—	[1, 2]
Ti_3HgO	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4166	—	[1]

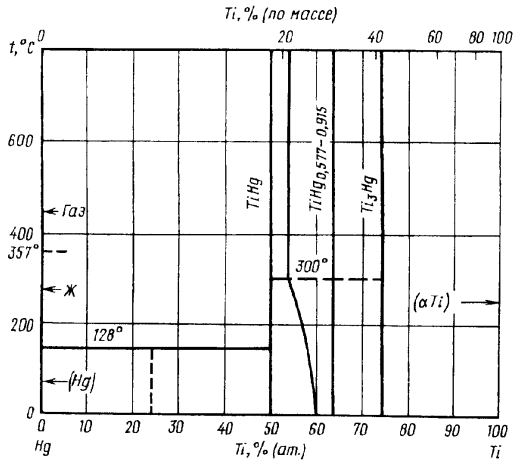


Рис. 522. Hg—Ti

Растворимость Ti в жидкой Hg, определенная химическим анализом фильтрованных насыщенных амальгам, приведена ниже [Ш]:

Температура, °C	550	500	400	300	200	100	20
Растворимость Ti:							
10^{-3} % (ат.)	21	17	8,4	3,4	1,2	0,17	0,017
10^{-4} % (по массе)	50	40	20	8	3	0,4	0,04

Литература

1. Lugscheider E., Jangg G. // Z. Metallkunde. 1973. V. 64. N 10. P. 711—715.
2. Гавзе М.Н. Взаимодействие ртути с металлами и сплавами. М.: Наука, 1966. 158 с.

В.П. Полякова

Hg—Tl. РТУТЬ—ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Hg—Tl (рис. 523) построена на основании данных дифференциального термического, рентгеновского анализа и измерения электродвижущей силы [X, 1].

Растворимость Tl в жидкой Hg высока и составляет при 0 °C ~18 %, при комнатной температуре ~44 %, при 70 °C ~50 % (ат.). В системе Hg—Tl найдено только одно соединение, соответствующее

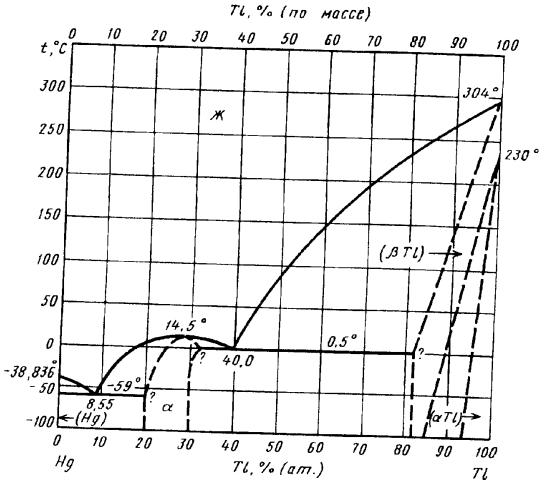


Рис. 523. Hg—Tl

формуле Hg_5Tl_2 (фаза α, 28,57 % (ат.) Tl [X]) и имеющего переменный состав. При этом максимум на кривых плавления соответствует 28,6—29,1 % (ат.) Tl при температуре 14,4—15 °С. Однако данные о кристаллической структуре не позволяют утверждать, что эта фаза имеет формулу Hg_5Tl_2. Фаза α обладает неупорядоченной решеткой типа Cu (символ Пирсона *cF*4, пр. гр. $Fm\bar{3}m$), параметр решетки *a* составляет 0,4673 нм при 29 % (ат.) Tl.

В твердом растворе на основе αTl растворяется до ~4 % (ат.) Hg. Область гомогенности (βTl) ограничена составами ~84,6—90,35 % (ат.) Tl при комнатной температуре. Для (βTl) приводятся следующие значения параметра решетки: *a* = 0,3819 нм при 86 % (ат.) и *a* = = 0,3827 нм при 90 % (ат.) Tl [X].

В системе Hg—Tl наблюдаются два эвтектических равновесия.

Ж ⇌ (Hg) + α при —59 °С и 8,55 % (ат.) Tl [X, 1];
Ж ⇌ α + (βTl) при 0 или 0,6 °С и 40 % (ат.) Tl [X, 1].

По данным работы [2], содержание Tl в эвтектиках составляет 8,7 и 40,5 % Tl.

Изучено влияние давления до 5 ГПа на температуру ликвидуса системы Hg—Tl и построена поверхность ликвидуса диаграммы *p—T—x* данной системы [3].

Литература

1. Гавзе М.Н. Взаимодействие ртути с металлами и сплавами. М.: Наука, 1966. 158 с.
2. Clayre Y., Rey J. // J. Less-Common Met. 1980. V. 70. N 1. P. 33—38.
3. Clark J.B., Thomas M.E., Richter P.W. // J. Less-Common Met. 1987. V. 132. N 2. P. 181—194.

В.П. Полякова

Hg—Tm. РТУТЬ—ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Hg—Tm не построена. Имеются сведения о существовании в системе двух металлических соединений: Hg_3Tm со структурой типа Mg_3Cd, пр. гр. $P6_3/mmc$, *a* = 0,6491 нм; *c* = = 0,4856 нм и HgTm типа CsCl, символ Пирсона *cP*2, пр. гр. $Pm\bar{3}m$, *a* = 0,3632 нм [1].

Литература

1. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Hg—U. РТУТЬ—УРАН

Диаграмма состояния при давлении 0,1 МПа Hg—U (рис. 524) построена на основании результатов дифференциального термического и рентгеновского анализа [1].

В системе образуется три соединения UHg_4, UHg_3 и UHg_2 при взаимодействии газообразной Hg с UHg_3, UHg_2 и UHg при температурах 375, 406 и 482 °С соответственно. Образование соединения UHg требует дальнейшего уточнения. Фаза UHg_3 при температуре ниже 70 °С распадается на UHg_2 и UHg_4. Предполагается, что структура соединения UHg_4 характеризуется псевдокубической решеткой с параметром *a* = 0,363 нм [X]. Соединению UHg_3 предписывается структура с гексагональной решеткой (два атома в элементарной ячейке), *a* = 0,332—0,333 нм; *c* = 0,488—0,489 нм; UHg_2 имеет структуру типа AlB_2, символ Пирсона *hP*3, пр. гр. $P6/mmm$, *a* = = 0,498—0,499 нм; *c* = 0,322—0,323 нм [X].

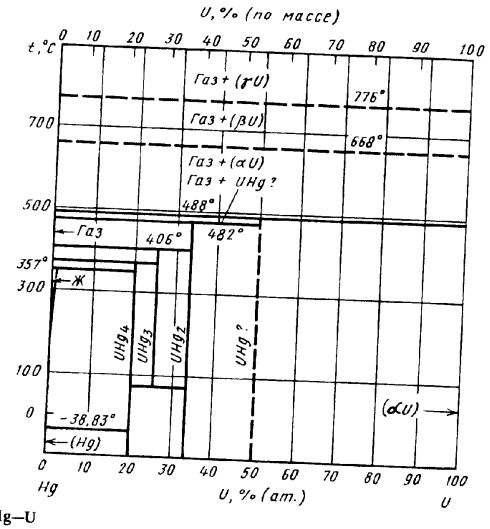


Рис. 524. Hg—U

Литература

1. Lee T.S., Chiotti P., Mason J.T. // J. Less-Common Met. 1979. V. 66. N 1. P. 33—40.

Г.И. Терехов

Hg—V. РТУТЬ—ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Hg—V не построена. Имеются данные о растворимости V в жидкой Hg, которые приведены ниже:

Температура, °C	Комнатная	538	638
Растворимость V:			
10^{-5} % (ат.)	—	1,6	5,9
10^{-5} % (по массе)	5	0,4	1,5
Источник	[X]	[Ш]	[Ш]

По-видимому, значения растворимости V в Hg, приведенные в справочнике [X], значительно завышены.

М.И. Бычкова

Hg—W. РТУТЬ—ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния Hg—W не построена. Имеются сведения, что W не взаимодействует с Hg вплоть до температуры ее кипения и с перегретыми парами Hg вплоть до температуры 1000 °C [X]. По данным работы [1], растворимость W в жидкой Hg составляет $1 \cdot 10^{-5}$ % (по массе).

Литература

1. Fleitman A.H., Romano A.J., Klamut C.J. // Corrosion. 1966. V. 22. N 5. P. 137—142.

К.Б. Поварова

Hg—Y. РТУТЬ—ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Hg—Y (рис. 525) построена на основании данных дифференциального термического и рентгеноструктурного анализа во всем интервале концентраций [1]. Сплавы изготовляли в танталовых тиглях в атмосфере Ar. В качестве исходных материалов использовали Hg чистотой 99,9 % и Y чистотой 99,0 % (по массе).

В системе Hg—Y установлено существование четырех промежуточных фаз YHg_4, YHg_3, YHg_2 и YHg. Соединение YHg_4 образуется по перитектической реакции Ж + YHg_3 ⇌ YHg_4 при 70 °C; соединения YHg_3, YHg_2, YHg образуются в результате взаимодействия газообразной Hg с YHg_2, YHg, Y при температурах 500, 530, 625 °C соответственно. Кристаллическая структура известных промежуточных фаз системы Hg—Y приведена в табл. 405 [2, V-C].

Растворимость Y в жидкой Hg составляет 0,1 % (по массе) при 150 °C и ~1 % (по массе) при 450 °C. Растворимость Hg в Y не обнаружена [1].

Таблица 405. Кристаллическая структура соединений системы Hg—Y

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
YHg_3	Mg_3Cd	*hP*.., $P6_3/mmc$	0,6546	0,4871
YHg_2	AlB_2	*hP*3, $P6/mmm$	0,4761	0,3529
YHg_2	$CeCd_2$	*hP*5, $P\bar{3}m1$	0,4761	0,3529
YHg	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3682	—

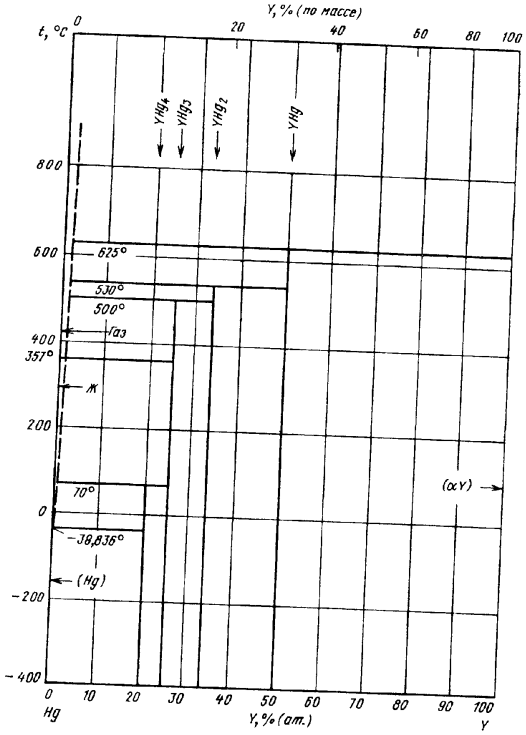


Рис. 525. Hg—Y

Литература

1. Kirchmayr H.R., Lungscheider W. // Z. Metallkunde. 1966. Bd. 57. N 10. S. 725—728.

2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Hg—Yb. РТУТЬ—ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Hg—Yb (рис. 526) построена на основании данных дифференциального термического и рентгеноструктурного анализа [1]. При исследовании использовали Hg чистотой 99,9 % и Yb чистотой 99,0 % (по массе).

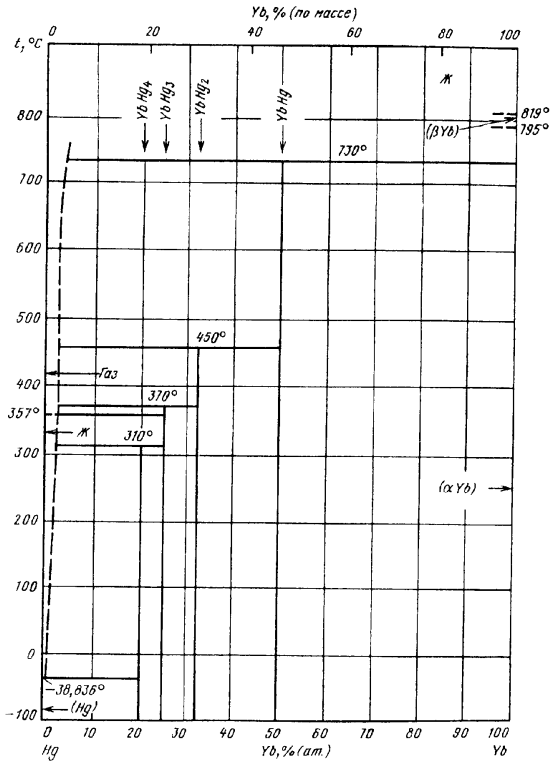


Рис. 526. Hg—Yb

В системе установлено существование четырех промежуточных фаз: $YbHg_4$ ($Yb_{14}Hg_{51}$), $YbHg_3$, $YbHg_2$ и YbHg. Соединение $YbHg_4$ образуется по перитектической реакции Ж + $YbHg_3$ ⇄ $YbHg_4$ при 310 °С. Соединения $YbHg_3$, $YbHg_2$, YbHg образуются в результате взаимодействия газообразной Hg с $YbHg_2$, YbHg и (αYb) при температурах 370, 450 и 730 °С соответственно. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 406 [2].

Таблица 406. **Кристаллическая структура соединений системы Hg—Yb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
$Yb_{14}Hg_{51}$	$Ag_{51}Gd_{14}$	*hP*.., *P*6/*m*	1,341	0,961
$YbHg_3$	Mg_3Cd	*hP*.., $P6_3/mmc$	0,6596	0,5021
$YbHg_2$	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,4896	0,3534
YbHg	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3735	—

Литература

1. Kirchmayr H.R., Lugscheider W. // Z. Metallkunde. 1968. Bd. 59. N 4 S. 296—297.

2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Hg—Zn. РТУТЬ—ЦИНК

Диаграмма состояния Hg—Zn (рис. 527) построена на основании ряда исследований, проведенных методами дифференциального термического, микро- и рентгеноструктурного анализов, измерения свойств жидких и твердых сплавов, и приведена по данным работы [1]. Hg и Zn неограниченно растворимы в жидком состоянии. При комнатной температуре (~20 °С) растворимость Zn в Hg составляет 5,83 % (ат.). Значения растворимости Hg в твердом Zn, определенные различными методами, сильно различаются и составляют по данным микроскопического анализа 13 % (ат.), измерения ЭДС 0,5—1,5 %, измерения параметра решетки 0,08 % (ат.). Эвтектическая реакция Ж ⇄ (Hg) + β протекает при температуре —41,6 °С и концентрации 1,7 % (ат.) Zn. Границы промежуточных фаз β и γ

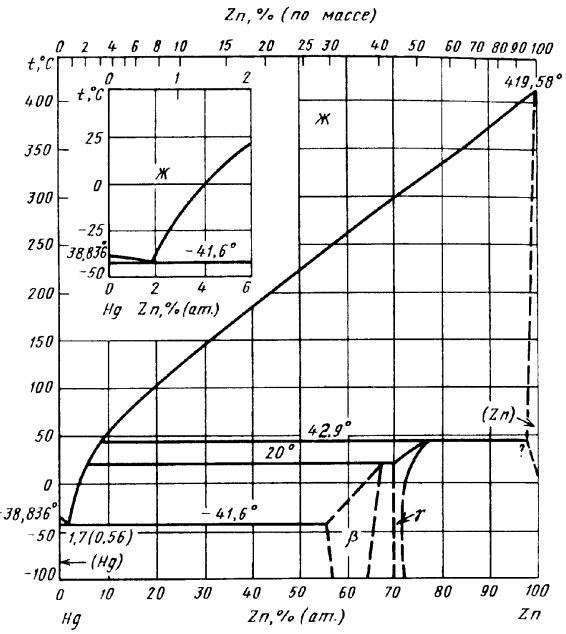


Рис. 527. Hg—Zn

определены методом измерения ЭДС сплавов, однако их соответствие равновесным условиям сомнительно, так как при сравнительно низких температурах реакций 42,9 и 20 °С вследствие малой скорости диффузии для достижения равновесия в системе требуются более длительные выдержки. Кроме приведенных на диаграмме фаз β и γ в системе Hg—Zn обнаружены соединения Hg_2Zn_3, $HgZn_2$, $HgZn_3$ или Hg_3Zn_8, наличие которых, характер образования, точный состав и положение в системе требуют дальнейшего уточнения.

Литература

1. Гавзе М.Н. Взаимодействие ртути с металлами и сплавами. М.: Наука, 1966. 158 с.

В.П. Полякова

Hg—Zr. РТУТЬ—ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Hg—Zr не построена. Методом измерения давления пара и рентгеновским анализом амальгам подтверждено существование в системе трех промежуточных фаз: $ZrHg_3$, ZrHg, Zr_3Hg, которые имеют очень узкие области гомогенности и стабильны в широком интервале температур [1]. При атмосферном давлении температуры распада соединений составляют 405 ± 2 °C для $ZrHg_3$, 423 ± 2 °C для ZrHg и 560 ± 5 °C для Zr_3Hg. Zr в Hg незначительно растворяется при повышенных температурах, Hg практически нерастворима в Zr. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 407.

Таблица 407. **Кристаллическая структура соединений системы Hg—Zr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
$ZrHg_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,43652	—
ZrHg	AuCu	*tP*2, *P*4/*mmm*	0,315	0,417
Zr_3Hg	Cr_3Si	*cP*8, $Pm\bar{3}n$	0,55583	—

Литература

1. Lugscheider E., Jangg G. // Z. Metallkunde. 1973. Bd. 64. N 10. S. 711—715.

Л.А. Третьяченко

Ho—In. ГОЛЬМИЙ—ИНДИЙ

Диаграмма состояния Ho—In (рис. 528) построена методами дифференциального термического, микроскопического и рентгеновского анализов [1]. При исследовании использовали Ho чистотой 99,9 %, In чистотой 99,999 % (по массе).

В системе образуется пять промежуточных фаз, из которых Ho_2In, HoIn, Ho_3In_5 и $HoIn_3$ образуются из расплава конгруэнтно при температурах 1240, 1270, 1100, 1110 °C соответственно. Соединение Ho_5In_3 образуется по перитектической реакции Ж + HoIn ⇄ Ho_5In_3 при 1250 °C. Предполагается, что Ho_5In_3 существует в двух модификациях.

В системе Ho—In существует пять эвтектических равновесий:

Ж ⇄ "βHo" + Ho_2In при 1130 °C и 22 % (ат.) In;
Ж ⇄ Ho_2In + Ho_5In_3 при 1230 °C и 37 % (ат.) In;

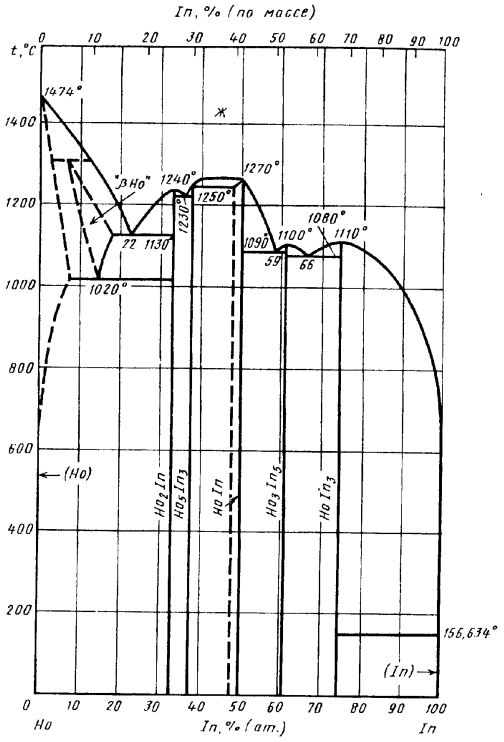


Рис. 528. Ho—In

Ж ⇄ HoIn + Ho_3In_5 при 1090 °C и 59 % (ат.) In;
Ж ⇄ Ho_3In_5 + $HoIn_3$ при 1080 °C и 66 % (ат.) In;
Ж ⇄ $HoIn_3$ + (In) при ~150 °C и ~100 % In.

Кристаллическая структура промежуточных фаз в системе Ho—In приведена в табл. 408.

Таблица 408. Кристаллическая структура соединений системы Ho—In (V-C)

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
Ho_2In	Ni_2In	hP6, $P6_3/mmc$	0,5319	—	0,6662
Ho_5In_3	Mn_5In_5	hP16, $P6_3/mcm$	0,8939	—	0,6595
Ho_5In_3	W_5Si_3	tI32, $I4/mcm$	1,2092	—	0,6010
HoIn	CsCl	cP2, $Pm\bar{3}m$	0,3774	—	—
HoIn*	—	—	0,96	—	0,84
Ho_3In_5	Pu_3Pd_5	oC.., Cmcm	0,981	0,799	1,026
$HoIn_3$	$AuCu_3$	cP4, $Pm\bar{3}m$	0,45725	—	—

*Тетрагональная сингония.

В работе [1] отмечают превращение, связанное, по мнению авторов [1], с полиморфизмом Ho. Однако так как данных о существовании полиморфизма в Ho нет [2], то характер обнаруженного превращения требует уточнения. Один из возможных вариантов строения системы в этой области показан на рис. 528 штриховыми линиями.

Литература

1. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Shakarov H.O. // J. Less-Common Met. 1983 V. 90. N 1. P. 95—108.
2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New York. Oxford. Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. P. 1—161.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ho—Ir. ГОЛЬМИЙ—ИРИДИЙ

Диаграмма состояния Ho—Ir не построена. Имеются сведения только о кристаллографических параметрах фаз, которые приведены в табл. 409 по данным работ [V-C].

Таблица 409. Кристаллическая структура соединений системы Ho—Ir

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
Ho_3Ir	Fe_3C	oP16, Pnma	0,7186	0,9139	0,6326
Ho_5Ir_2*	Mn_5C_2	mC.., C2/c	1,5497	0,6399	0,7169
Ho_5Ir_3	Mn_5Si_3	hP16, $P6_3/mcm$	0,8130	—	0,6318
Ho_5Ir_3	Pu_5Rh_3	tP, $P4/ncc$	1,0822	—	0,6255
Ho_3Ir_2	Y_3Rh_2	tI.., $I4/mcm$	1,1132	—	2,492
HoIr	CsCl	cP2, $Pm\bar{3}m$	0,3383	—	—
$HoIr_2$	$MgCu_2$	cF24, $Fd\bar{3}m$	0,7503	—	—

*β = 97,5°.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ho—La. ГОЛЬМИЙ—ЛАНТАН

Диаграмма состояния Ho—La не построена. В металлическом состоянии La и Ho изоэлектронны, обладают тремя коллективизированными валентными $5d^16s^2$ электронами. Их плотные гексагональные структуры имеют близкие параметры, атомные радиусы отличаются на 6,4 %. Благодаря близости электронного и кристаллического строения и атомных радиусов между La и Ho при высоких температурах образуются непрерывные ряды растворов, переходящие от ДГПУ структуры αLa к ГПУ структуре Ho.

Большое различие температур плавления La (918 °C) и Ho (1474 °C) предопределяет перитектическую реакцию кристаллизации их сплавов аналогично сплавам системы Nd—Er. В приближении идеальных растворов линии, соединяющие температуры плавления и превращения La и Ho (имеется в виду, что Ho претерпевает превращение в жидком состоянии $Ж_{ГПУ} \leftrightarrow Ж_{ОЦК}$), пересекаются в перитектической точке при температуре 1350 °C и 78 % (ат.) Ho (рис. 529) [1].

Структурные исследования сплавов системы Ho—La при комнатной температуре [2] показали, что в интервале концентраций

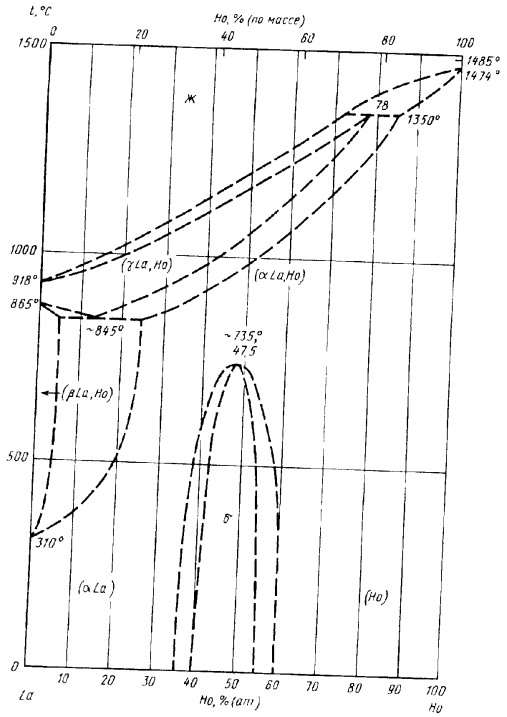


Рис. 529. Ho—La

40—55 % (ат.) Ho сплавы обладают структурой типа αSm. Возникновение куполообразной области существования фазы (δ) со структурой αSm при температурах ниже ~735 °С приводит к разделению областей твердых растворов со структурой ДГПУ на основе αLa и ГПУ на основе Ho [1].

Литература

1. Григорович В.К., Григорович К.В. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докл. на VII Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250—252.

2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New York. Oxford. Tokyo: North Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. P. 1—161.

В.К. Григорович

Ho—Lu. ГОЛЬМИЙ—ЛЮТЕЦИЙ

Диаграмма состояния Ho—Lu не построена. Ho и Lu имеют идентичное электронное строение с тремя валентными электронами $5d^16s^2$, одинаковую кристаллическую структуру типа Mg с близкими параметрами решетки и атомными радиусами, отличающимися всего лишь на 1,8 % [1]. На этом основании можно считать, что между Ho и Lu образуются непрерывные ряды идеальных твердых растворов со структурой типа Mg; при этом линии ликвидуса и солидуса на диаг-

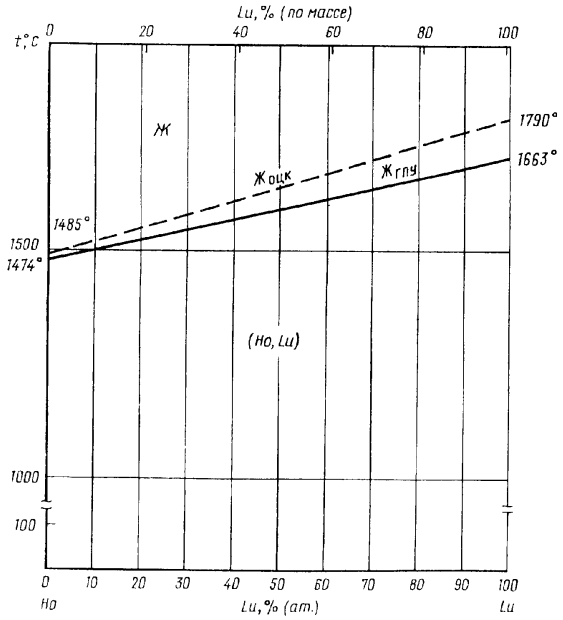


Рис. 530. Ho—Lu

рамме состояния должны сливаться в одну прямую линию, соединяющую их температуры плавления. Но и Lu не испытывают полиморфного превращения в твердом состоянии, но имеют изменение ближнего порядка в жидком состоянии ГПУ ⇄ОЦК при 1485 и 1790 °С соответственно [2]. Поскольку жидкие растворы Но и Lu также идеальны, на диаграмме состояния (рис. 530) проведена прямая линия ликвидуса, разделяющая области с $Ж_{ГПУ}$ и $Ж_{ОЦК}$ ближним порядком [2].

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New York. Oxford. Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co. 1986. V. 8. Ch. 54. P. 1—161.
2. Григорович В.К., Григорович К.В. // Строение и свойства металлических шлаковых расплавов: Тезисы докл. на VII Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250—252.

В.К. Григорович

Ho—Mg. ГОЛЬМИЙ—МАГНИЙ

Диаграмма состояния Но—Mg (рис. 531) построена по данным работ [1—3]. На основании рентгеновских исследований в системе установлено образование трех промежуточных фаз: MgHo, Mg_2Ho и $Mg_{24}Ho_5$ [1, 4—6], кристаллическая структура которых приведена в табл. 410. Соединение MgHo образуется по перитектической реакции при 851 °С, состав перитектики не определен.

Таблица 410. **Кристаллическая структура соединений системы Но—Mg**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
MgHo	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3776 0,3770 0,3758	— — —	[1] [4] [5]
Mg_2Ho	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,601	0,976	[5]
$Mg_{24}Ho_5$	αMn	*cI*58, $I\bar{4}3m$	1,1233	—	[5]

Со стороны Но в системе наблюдается эвтектоидная реакция при 710 °С, которая объясняется авторами работы [1] полиморфизмом Но. Согласно работе [7] Но не претерпевает полиморфного превращения. В связи с этим часть диаграммы состояния со стороны Но требует уточнения. Один из вариантов строения системы в этой части показан штриховыми линиями.

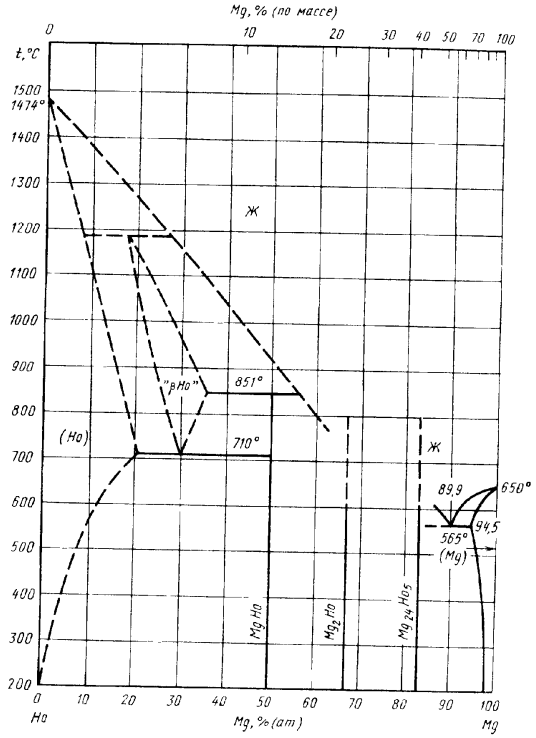


Рис. 531. Но—Mg

Со стороны Mg эвтектическое превращение протекает при температуре 565 °С и концентрации 89,9 % (ат.) Mg. Растворимость Но в твердом Mg составляет [2—3]:

Температура, °С	565	540	500	400	300	200
Растворимость Но:						
% (ат.)	5,44	5,05	4,50	3,43	2,55	1,92
% (по массе)	28,0	26,5	24,2	19,4	15,4	12,0

Литература

1. Miller A.E., Daane A.Y. // Trans. AIME. 1964. V. 230. N 4. P. 568—572.
2. Рохлин Л.Л., Деева Л.П. // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 5. С. 219—221
3. Рохлин Л.Л. Магниевые сплавы, содержащие редкоземельные металлы. М.: Наука, 1980. 192 с.
4. Iandelli A., Palenzona A. // J. Less-Common Met. 1965. V. 9. N 1. P. 1—6.
5. Крипякевич П.И., Евдокименко В.И., Гладышевский Е.И. // Кристаллография. 1964. Т. 9. № 3. С. 410—411.
6. Krypiakewytsch P.I., Evdokimenko V.I. // Z. Anorg. All. Chem. 1967. Bd. 355 N 1/2. S. 104—112.
7. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New York. Oxford. Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co. 1986. V. 8. P. 1—161.

Л.Л. Рохлин

Ho—Mn. ГОЛЬМИЙ—МАРГАНЕЦ

Диаграмма состояния Ho—Mn (рис. 532) построена методами дифференциального термического и рентгеноструктурного анализа [1].

В системе существуют три промежуточные фазы, образующиеся по перитектическим реакциям: Ж + (γMn) ⇄ $HoMn_{12}$ при температуре 1085 °С; Ж + $HoMn_{12}$ ⇄ Ho_6Mn_{23} при 1045 °С; Ж + Ho_6Mn_{23} ⇄ $HoMn_2$ при 965 °С. Для соединения Ho_6Mn_{23} в ранних работах [Э, Ш] дан состав $HoMn_5$. По данным работы [2], соединение $HoMn_2$ существует в двух модификациях, но на диаграмме состояния это не отображено. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 411.

При температуре 875 °С и концентрации 27 % (ат.) Mn в системе наблюдается эвтектическое равновесие: Ж ⇄ (Ho) + $HoMn_2$. Растворимость Mn в Ho практически отсутствует. Mn растворяет не более 1 % (по массе) Ho.

Таблица 411. Кристаллическая структура соединений в системе Ho—Mn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$HoMn_2$	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,5368	0,8764	[2]
$HoMn_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,757 0,7592	— —	[Ш] [2]
Ho_6Mn_{23}	Th_6Mn_{23}	*cF*..., $Fm\bar{3}m$	1,2324 1,2331	— —	[Ш] [2]
$HoMn_{12}$	$ThMn_{12}$	*tI*26, $I4/mmm$	0,8570	0,4747	[2]

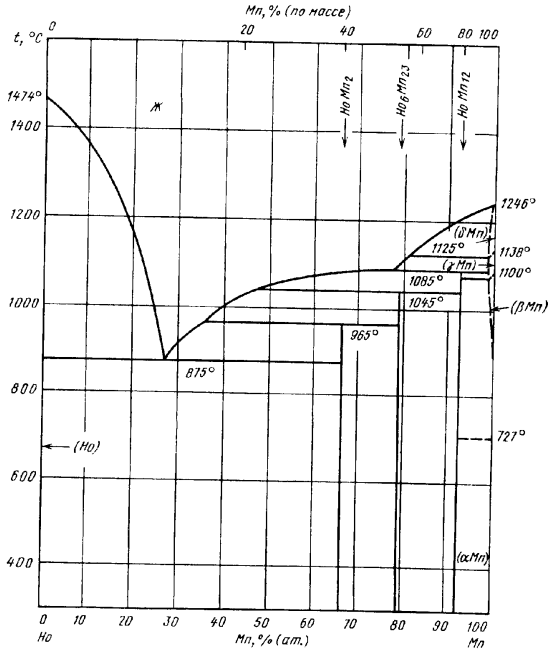


Рис. 532. Ho—Mn

Литература

1. Kirchmayr H.R., Lugscheider W. // Z. Metallkunde. 1967. V. 58. N 3. P. 185—188.
2. Hladyschewskyi E.I., Krypiakewytsch P.I., Bodak O.I. // Z. Anorg. All. Chem. 1966. Bd. 344. N 1/2. S. 95—101.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ho—N. ГОЛЬМИЙ—АЗОТ

Диаграмма состояния Ho—N не построена. Известен нитрид HoN с областью гомогенности $HoN_{0,985}$ — $HoN_{0,90}$, который находится в равновесии с Ho [1]. Сообщается о нитриде Ho_2N_3 [2]. Кристаллическая структура нитридов приведена в табл. 412.

Таблица 4 1 2. **Кристаллическая структура соединений системы Ho—N**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, *a*, нм	Источник
HoN	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,4874 0,4877	[Э] [III]
Ho_2N_3	Mn_2O_3	*cI*80, *Ia*3	1,056	[2]

Литература

1. Brown R.C., Clark N.J. // J. Inorg Nucl. Chem. 1974. V. 36. N 11. P. 2507—2514.
2. Kieffer R., Ettmayer P., Pajakoff S. // Monatsh. Chem. 1972. Bd. 103. N 5. S. 1285—1298.

Ю.Б. Кузьма

Ho—Nb. ГОЛЬМИЙ—НИОБИЙ

Диаграмма состояния Ho—Nb не построена. По данным работы [1], Ho и Nb не смешиваются в жидком состоянии.

Литература

1. Савицкий Е.М., Барон В.В., Ефимов Ю.В. // Редкоземельные металлы и сплавы. Сб. статей. М.: Наука, 1971. С. 81.

Е.Н. Шефтель

Ho—Nd. ГОЛЬМИЙ—НЕОДИМ

Диаграмма системы Ho—Nd экспериментально не построена. В металлическом состоянии Ho и Nd имеют идентичное электронное строение с тремя коллективизированными валентными электронами $5d^16s^2$. Их низкотемпературные структуры имеют одинаковую симметрию ДГПУ (αNd) и ГПУ (Ho) с близкими параметрами решеток. Атомные радиусы отличаются всего на 3,1 %.

Вследствие близкого электронного и кристаллического строения и малого различия атомных радиусов Ho и Nd должны образовывать друг с другом почти идеальные растворы. На гипотетической диаграмме состояния Ho—Nd (рис. 533), так же как в других системах между легкими и тяжелыми лантонидами (Nd—Y, Nd—Er и др.), должны наблюдаться при высоких температурах непрерывные ряды растворов. В приближении идеальных растворов кривые ликвидуса и солидуса должны сливаться в одну общую прямую, соединяющую их температуры плавления. В другую прямую должны сливаться кривые сольвуса, соединяющие температуру превращения αNd ⇄ βNd (863 °C) и температуру изменения ближнего порядка $Ж_{ГПУ} \rightleftarrows Ж_{ОЦК}$ жидкого Ho (1485 °C) [1]. Пересечение этих прямых определяет перитектическую точку при температуре 1440 °C и концентрации

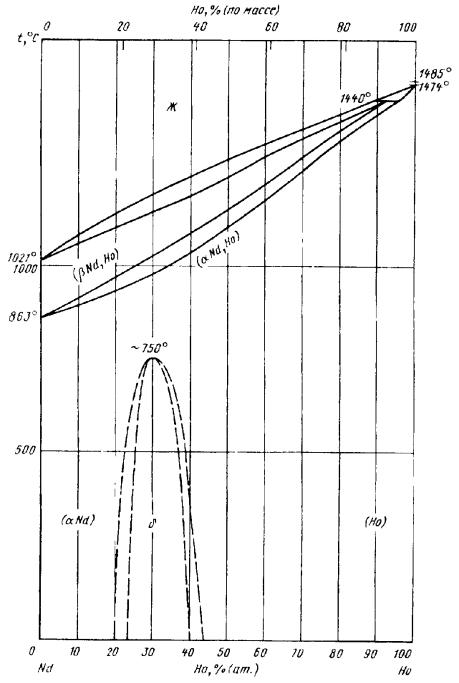


Рис. 533. Ho—Nd

94 % (ат.) Ho. Вследствие отклонения растворов от идеальных линии ликвидуса, солидуса и сольвуса изображены в виде кривых с узкими двухфазными областями [1].

Рентгенографические и микроструктурные исследования сплавов Ho—Nd показали, что в αNd растворяется до 20 % Ho, при этом параметр решетки *a* изменяется с небольшим положительным отклонением от правила Вегарда. Отмечено существование фазы со структурой αSm в интервале концентраций 25—40 % (ат.) Ho [2]. В соответствии с этим на диаграмме изображена куполообразная область существования фазы типа αSm, обозначенная δ на рис. 533.

Литература

1. Григорович В.К., Григорович К.В. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. Тезисы докл. на VII Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250—252.

2. Gschneidner, Jr., K.F., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New York. Oxford. Tokyo: North-Holland. Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Ch. 54. P. 1—161.

В.К. Григорович

Ho—Ni. ГОЛЬМИЙ—НИКЕЛЬ

Диаграмма состояния Ho—Ni не построена. Имеются сведения об образовании в системе ряда соединений, кристаллическая структура которых приведена в табл. 413 [1, V-C].

Таблица 413. Кристаллическая структура соединений системы Ho—Ni

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ho_3Ni	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,683	0,954	0,625
Ho_3Ni_2 (BT)	Er_3Ni_2	*hP*.., $R\bar{3}$	0,852	—	1,575
$Ho_3Ni_2^*$ (HT)	Dy_3Ni_2	*mC*.., *C*2/*m*	1,330	0,365	0,951
HoNi	CrB или	*oC*8, *Cmcm*	0,3707	1,0110	0,4198
	FeB	*oP*16, *Pnma*	0,7022	0,414	0,5435
$HoNi_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7138	—	—
$HoNi_3$	$NbBe_3$	*hR*.., $R\bar{3}m$	0,4951	—	2,431
Ho_2Ni_7	Gd_2Co_7	*hR*.., $R\bar{3}m$	0,4921	—	3,609
$HoNi_5$	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,4872	—	0,3966
Ho_2Ni_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*.., $P6_3/mmc$	0,828	—	0,8025

*β = 105,6°.

Литература

1. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ho—O. ГОЛЬМИЙ—КИСЛОРОД

Диаграмма состояния Ho—O не построена. Имеются сведения о соединении Ho_2O_3, которое плавится при температуре 2350 °C [Ш]. При температуре 2200 °C [1] или 2190 °C [2] происходит полиморфное превращение. Сообщается также о гексагональной модификации этого соединения (H-форма) [3]. Методом электронографии обнаружена модификация с дефектной структурой типа CaF_2, которая при температурах выше 250 °C переходит в модификацию со структурой типа Mn_2O_3 [4]. Закалкой от 1000 °C при давлении 2500 МПа зафиксирована моноклинная модификация Ho_2O_3 [Ш]. Кристаллическая структура соединения Ho_2O_3 приведена в табл. 414.

Таблица 414. Кристаллическая структура соединения Ho_2O_3

Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
		a	*b*	*c*	
$Sm_2O_3^*$ (BT)	*mc*.., *C*2/*m*	1,390	0,3492	0,8592	[5]
Mn_2O_3 (HT)	*cI*80, *Ia*3	1,06065 1,06080	— —	— —	[Э] [Ш]
La_2O_3 (H-форма)	*hP*.., $P\bar{3}m1$	0,380	—	0,608	[3]
CaF_2	*cF*12, $Fm\bar{3}m$	0,518	—	—	[4]

*β = 99,98°.

Литература

1. Браун С.М. // Порошковая металлургия. 1970. № 6. С. 82—84.
2. Лопато Л.М., Шевченко А.В., Кущевский А.Е. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1974. Т. 10. № 8. С. 1481—1487.
3. Gmelin Handbuch der Anorg. Chem. Berlin. 1974. N 39. Teil Cl. 436 s.
4. Кашаев А.А., Ущаповский Л.В., Ильин А.Г. // Кристаллография. 1975. Т. 20. № 1. С. 192—193.
5. Hoekstra H.R. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. N 5. P. 754—755.

Ю.Б. Кузьма

Ho—Os. ГОЛЬМИЙ—ОСМИЙ

Диаграмма состояния системы Ho—Os не построена. Имеются сведения о фазах, структура которых приведена в табл. 415.

Таблица 415. **Кристаллическая структура соединений системы Ho—Os [Ш, V-C]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$HoOs_2$	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,5295	—	0,8772
Ho_3Os	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,7340	0,8985	0,6222

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ho—P. ГОЛЬМИЙ—ФОСФОР

Диаграмма состояния Ho—P не построена. Имеются данные о соединениях HoP и HoP_5 [1]. HoP обладает структурой типа NaCl, символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, a = 0,5626 нм [Ш]; в работе [2] указывается на существование полиморфизма в этом соединении.

Литература

1. Schnering H.G., Wichelhaus W., Wittman M. // Reps. 5th Intern. Conf. Sc. Compounds of Transition Elements. Uppsala. 1976. Rep. 1168.
2. Fischer P., Furrer A., Kaldis E. et al. // Phys. Rev. B. Condens Matter. 1985. V. 31. N 1. P. 456—469.

Ю.Б. Кузьма

Ho—Pb. ГОЛЬМИЙ—СВИНЕЦ

Диаграмма состояния Ho—Pb не построена. Имеются данные о соединениях, кристаллическая структура которых приведена в табл. 416 [1].

Таблица 416. **Кристаллическая структура соединений системы Ho—Pb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ho_5Pb_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8915	—	0,6541
Ho_5Pb_4	Sm_5Ge_4	*oP*.., *Pnma*	0,8095	1,541	0,8148
$HoPb_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4800	—	—

Литература

1. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ho—Pd. ГОЛЬМИЙ—ПАЛЛАДИЙ

Диаграмма состояния Ho—Pd (рис. 534) приведена по аналитическому обзору [1]. В системе установлено существование восьми промежуточных фаз, из которых βHoPd, Ho_3Pd_4 и $HoPd_3$ образуются из расплава конгруэнтно при температурах 1480, ~1430 и ~1730 °С соответственно. Фазы Ho_5Pd_2, Ho_3Pd_2, βHo_2Pd_3, $Ho_{10}Pd_{21}$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 925, 970, 1281, 1313 °С соответственно. Предполагается, что соединение $HoPd_7$ образуется по перитектоидной реакции в твердом состоянии. Соединения HoPd и $HoPd_3$ обладают заметными областями гомогенности. HoPd и Ho_2Pd_3 существуют в двух модификациях. Кристаллическая структура фаз приведена в табл. 417.

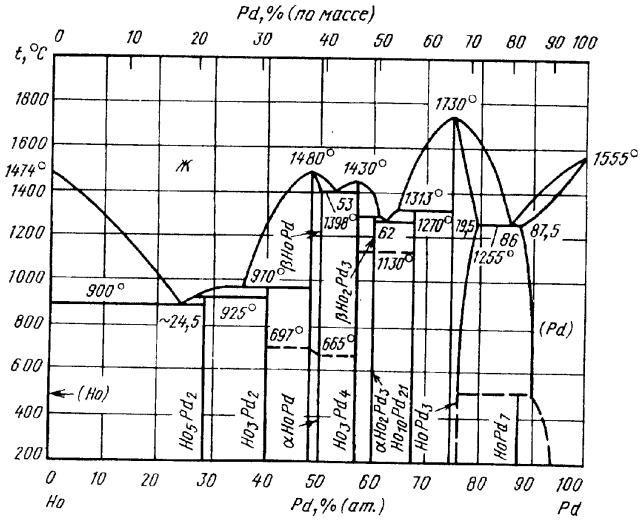


Рис. 534. Ho—Pd

Таблица 417. Кристаллическая структура соединений в системе Ho—Pd [1, 2, V-C]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
Ho_5Pd_2	Dy_5Pd_2	$tI49$, $I4_1/a$	0,945	—	1,3354
Ho_3Pd_2	U_3Si_2	$tP10$, $P4/mbm$	0,7718	—	0,3909
αHoPd	FeB	$oP8$, $Pnma$	0,7718	0,4242	0,5604
βHoPd	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,3467	—	—
Ho_3Pd_4	Pu_3Pd_4	$hR14$, $R\bar{3}$	1,3070	—	0,5677
$Ho_{10}Pd_{21}$	—	$mC124$, $C2/m$	—	—	—
$HoPd_3$	$AuCu_3$	$cP4$, $Pm\bar{3}m$	0,4069	—	—

В системе наблюдается четыре эвтектических равновесия:

Ж ⇄ (Ho) + Ho_5Pd_2 при 900 °C и ~24,5 % Pd;
Ж ⇄ βHoPd + Ho_3Pd_4 при 1398 °C и 53 % Pd;
Ж ⇄ βHo_2Pd_3 + $Ho_{10}Pd_{21}$ при 1270 °C и 62 % Pd;
Ж ⇄ $HoPd_3$ + (Pd) при 1255 °C и 86 % (ат.) Pd.

Растворимость Ho в Pd достигает 12,5 % (ат.) при 1255 °C и незначительно снижается при понижении температуры. Pd практически не растворяется в Ho.

Литература

1. Okamoto H. // J. Phase Equlibria. 1991. V. 12. N 2. P. 246—247.
2. Loebich O., Raub E. // J. Less-Common Met. 1973. V. 30. N 1. P. 47—62.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ho—Pm. ГОЛЬМИЙ—ПРОМЕТИЙ

Диаграмма состояния Ho—Pm экспериментально не построена. Pm и Ho в металлическом состоянии изоэлектронны, имеют три коллективизированных валентных $5d^16s^2$ электрона. Плотные гексагональные структуры ДГПУ αPm и ГПУ Ho имеют близкие параметры решеток. Атомные радиусы Ho и Pm отличаются на 2,5 %. Близость электронно-кристаллического строения и атомных радиусов предопределяет образование при высоких температурах твердых растворов ДГПУ—ГПУ, переходящих друг в друга по механизму дефектов упаковки. Система Ho—Pm благодаря большому различию температур плавления компонентов должна подобно системе Nd—Er относиться к перитектическому типу. В приближении идеальных растворов пересечение прямых линий, соединяющих температуры плавления (1042 и 1474 °C) и превращения (890 и 1485 °C) Pm и Ho опре-

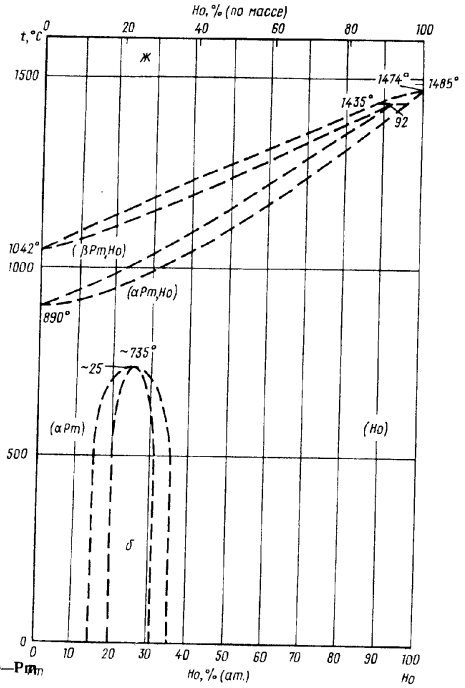


Рис. 535. Ho—Pm

деляет перитектическую точку при температуре ~1435 °C и концентрации 92 % (ат.) Ho (рис. 535). При температуре ниже ~735 °C возникает промежуточная фаза, обозначенная δ, типа αSm, разделяющая ДГПУ твердые растворы на основе αPm и ГПУ растворы на основе Ho [1]. Область фазы δ отвечает приблизительно составам сплавов с 20—30 % (ат.) Ho [1].

Литература

1. Григорович В.К., Григорович К.В. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докл. на VI Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250—252.

В.К. Григорович

Ho—Po. ГОЛЬМИЙ—ПОЛОНИЙ

Диаграмма состояния Ho—Po не построена. Сообщается о существовании соединений $Ho_2Po_{0,7}$, полученного взаимодействием паров Ho и Po [Ш], и HoPo со структурой типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, a = 0,6200 нм) [V-C].

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ho—Pr. ГОЛЬМИЙ—ПРАЗЕОДИМ

Диаграмма состояния Ho—Pr экспериментально не построена. Ho и Pr в металлическом состоянии изоэлектронны. Они имеют три валентных коллективизированных электрона $5d^16s^2$. Плотные гекса-

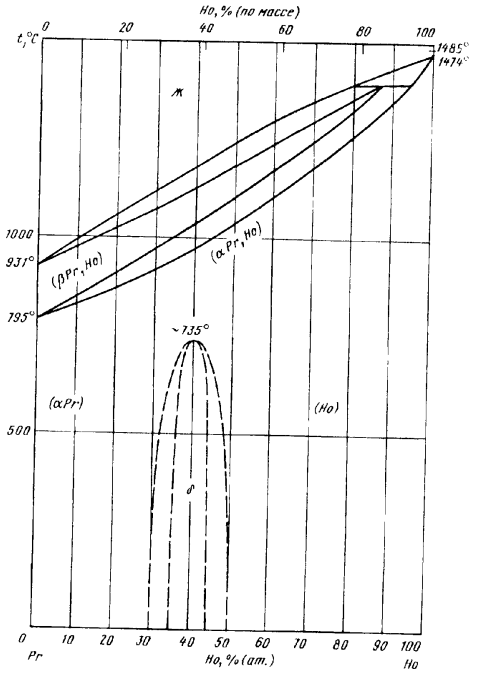


Рис. 536. Ho—Pr

гональные структуры ДГПУ αPr и ГПУ Ho имеют близкие параметры решеток, атомные радиусы их различаются на 3,5 %. Вследствие близости электронного и кристаллического строения, Ho и Pr должны образовывать при высоких температурах ряды плотных гексагональных твердых растворов, образующихся по перитектической реакции, как в системе Er—Nd [1]. В приближении идеальных растворов перитектическая точка отвечает ~1400 °C и ~85 % (ат.) Ho [2]. При температуре ниже ~735 °C вблизи концентрации 40 % (ат.) Ho возникает промежуточная фаза δ со структурой типа αSm (рис. 536).

Литература

1. **Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.** // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New York. Oxford. Tokyo: Physics Publising Co., 1986. V. 8. Ch 54. P. 1—161.

2. **Григорович В.К., Григорович К.В.** // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докл. на VII Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250—252.

В.К. Григорович

Ho—Pt. ГОЛЬМИЙ—ПЛАТИНА

Диаграмма состояния Ho—Pt не изучена. Имеются данные о существовании в системе девяти промежуточных фаз: Ho_3Pt, Ho_2Pt, Ho_5Pt_3, Ho_5Pt_4, HoPt, Ho_3Pt_4, $HoPt_2$, $HoPt_3$ и Hot_5, кристаллическая структура которых приведена в табл. 418 по данным работ [Э, Ш 1].

Таблица 418. **Кристаллическая структура соединений системы Ho—Pt [1, Э, Ш]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ho_3Pt	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,7019	0,9436	0,6394
Ho_2Pt	$PbCl_2$	*oP*.., *Pnma*	0,7054	0,4722	0,8686
Ho_5Pt_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8319	—	0,6191
Ho_5Pt_4	Sm_5Ge_4	*oP*.., *Pnma*	0,7435	1,4490	0,7512
HoPt	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,6951	0,4470	0,5532
Ho_3Pt_4	Pu_3Pd_4	*hR*14, $R\bar{3}$	1,3061	—	0,5661
$HoPt_2$	$MgCu_2$	*cF*24, *Fd*3*m*	0,7586	—	—
$HoPt_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4063	—	—
$HoPt_5$	—	o..,	0,5231	0,9091	2,649

Литература

1. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ho—Pu. ГОЛЬМИЙ—ПЛУТОНИЙ

Диаграмма состояния Ho—Pu не построена. В результате исследования отдельных сплавов установлено, что предельная растворимость Pu в твердом Ho составляет ~20 % (ат.), Ho в Pu до 2—3 % (ат.). Добавка Ho к Pu до 5 % повышает температуру плавления последнего до 645 °C и позволяет зафиксировать закалкой εPu [Ш], что позволяет предположить: богатые Pu сплавы кристаллизуются по перитектической реакции

$$Ж + (Ho) \rightleftharpoons (\varepsilon Pu)$$

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ho—Re. ГОЛЬМИЙ—РЕНИЙ

Диаграмма состояния Ho—Re не построена. Сплавы системы исследованы во всем интервале концентраций методами микроструктурного и рентгеновского анализов [1, 2]. Показано, что в системе Ho—Re образуется только одно стабильное соединение $HoRe_2$. Лавес-фаза со структурой типа $MgZn_2$ (символ Пирсона *hP*12, пр. гр. $P6_3/mmc$, a = 0,5378 нм, c = 0,8785 нм [1, 2]).

Растворимость Ho в Re < 1 % (ат.).

Предполагается, что по типу диаграмма состояния Ho—Re будет подобна диаграммам состояния систем Gd—Re и Y—Re.

Литература

1. **Савицкий Е.М., Хамидов О.Х.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т. 1. № 1. С. 1873—1877.

2. **Хамидов О.Х., Савицкий Е.М.** // Диаграммы состояния металлических систем. Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 178—184.

М.А. Тылкина

Ho—Rh. ГОЛЬМИЙ—РОДИЙ

Диаграмма состояния Ho—Rh не построена. Имеются сведения только о шести соединениях, кристаллографические параметры которых приведены в табл. 419 по данным работ [1, Э, Ш].

Таблица 419. **Кристаллическая структура соединений системы Ho—Rh**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ho_3Rh	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,7119	0,9359	0,6265
Ho_7Rh_3	Th_7Fe_3	*hP*20, $P6_3mc$	0,9694	—	0,6098

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ho_5Rh_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8100	—	0,6335
Ho_3Rh_2	Y_3Rh_2	*tI*, $I4/mcm$	1,111	—	2,499
HoRh	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3387	—	—
$HoRh_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7426	—	—

Литература

1. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ho—Ru. ГОЛЬМИЙ—РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния Ho—Ru не построена. Имеются данные о существовании в системе трех промежуточных фаз $HoRu_2$, Ho_5Ru_2 и Ho_3Ru, кристаллическая структура которых приведена в табл. 420 по данным работы [1].

Таблица 420. **Кристаллическая структура соединений системы Ho—Ru**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$HoRu_2$	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,5244	—	0,8810
Ho_5Ru_2*	Mn_5C_2	*mC*..., $C2/c$	1,5564	0,6251	0,7264
Ho_3Ru	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,7277	0,9106	0,6235

*β = 97,26°.

Литература

1. **Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ho—S. ГОЛЬМИЙ—СЕРА

Диаграмма состояния системы Ho—S не построена. Известно несколько соединений в сплавах системы Ho—S: HoS, Ho_5S_7, Ho_2S_3, $HoS_{1,67-1,72}$, кристаллическая структура которых приведена в табл. 421.

Таблица 421. **Кристаллическая структура соединений системы Ho—S**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
HoS	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,5465 0,5457	— —	— —	[1] [2]
Ho_5S_7*	—	—	1,2729	0,3796	1,1515	[3]
Ho_2S_3**	—	—	1,75	0,4002	1,015	[4]
$HoS_{1,67-1,72}$***	—	—	0,766	—	0,784	[5]

*Моноклинная сингония, β = 104,83°.
**Моноклинная сингония, β = 99,4°.
***Тетрагональная сингония

Литература

1. Bruzzone G. // Atti Accad. Naz. Linc. Rend. C. Sci. Fiz. Mat. Nat. 1961. V. 30. P. 208—213.
2. Guittard M. // Compt. Rend. 1965. V. 261. N 10. P. 2109—2112.
3. Adolphe C., Guittard M., Laruelle P. // Compt. Rend. 1964. V. 258. N 19. P. 4773—4775.
4. White J.G., Yocom P.N., Lerner S. // Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 1872—1875.
5. King S.A., Tecotzky M. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. N 2. P. 183—185.

Н.И. Никитина

Ho—Sb. ГОЛЬМИЙ—СУРЬМА

Сплавы системы Ho—Sb исследовали методами дифференциального термического, микроскопического и рентгеновского анализов [1, 2]. Сплавы синтезировали из компонентов в запаянных ампулах с использованием дистиллированного Ho чистотой 99,8 % (по массе) и Sb чистотой 99,999 % (по массе). Диаграмма состояния системы, построенная по данным работ [1, 2], приведена на рис. 537.

Диаграмма состояния характеризуется наличием четырех интерметаллических соединений: Ho_5Sb_3, Ho_4Sb_3, HoSb и $HoSb_2$. Соединение HoSb плавится конгруэнтно при температуре 2160 °С. Соединения Ho_5Sb_3, Ho_4Sb_3 и $HoSb_2$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 1680, 1830 и 670 °С, соответственно. Соединения

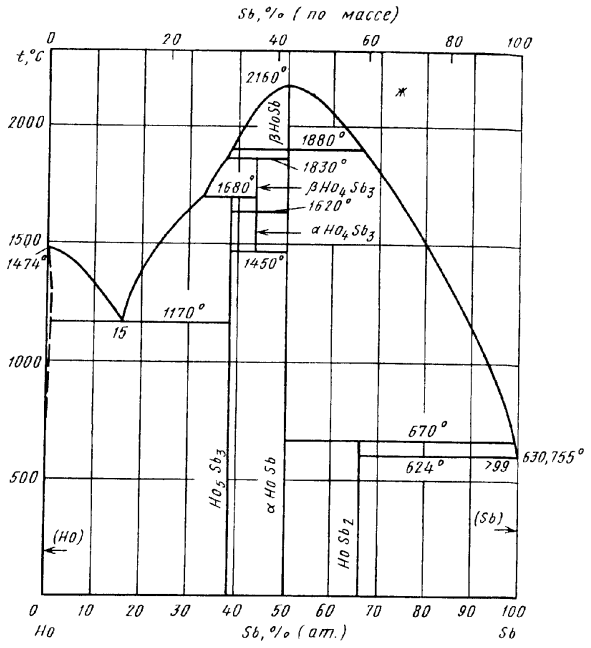


Рис. 537. Ho—Sb

Ho_4Sb_3 и HoSb существуют в двух модификациях. В системе образуются две эвтектики: в сплавах, богатых Ho, при температуре 1170 °С и содержании 15 % (ат.) Sb и в сплавах, богатых Sb, при температуре 624 °С и содержании Ho менее 1 % (ат.).

Авторы работы [1] на основании данных термического анализа установили со стороны Ho наличие нонвариантного превращения при 1400 °С, связанного с полиморфным превращением Ho при 1425 °С. Наличие найденного превращения при 1400 °С вызывает сомнение в связи с тем, что согласно работам [3, 4] в Ho отсутствует полиморфное превращение в области температур, близких к его температуре плавления.

Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в табл. 422.

Таблица 422. Кристаллическая структура соединений системы Ho—Sb

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	c	
Ho_5Sb_3	Mn_5Si_3	$hP16$, $P6_3/mcm$	0,8847 0,885	0,6231 0,6234	[1, 2] [5]
αHo_4Sb_3	Анти-Th_4P_3	$cI28$, $I43d$	0,9071	—	[1, 2]
αHoSb	NaCl	$cF8$, $Fm\bar{3}m$	0,613 0,6129 0,613 0,61	— — — —	[1, 2] [6] [7] [8]

Литература

1. Abdusalyamova M.N., Burnashev O.R., Mironov K.E. // J. Less-Common Met. 1984. V. 102. N 1. P. L19—L22.
2. Abdusalyamova M.N., Burnashev O.R., Mironov K.E. // J. Less-Common Met. 1986. V. 125. P. 1—6.
3. Gschneidner, Jr., K.A. // J. Less-Common Met. 1985. V. 114. N 1. P. 29—42.
4. Spedding F.H., Sanden B., Beaudry B.J. // J. Less-Common Met. 1973. V. 31. N 1. P. 1—13.
5. Rieger W., Parthe E. // Acta Crystallogr. 1968. V. 24. P. 456—458.
6. Brixner L.H. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1960. V. 15. P. 199—201.
7. Bruzzone G. // Atti Accad. Naz. Linc. Rend. C. Sci. Fiz. Mat. Nat. 1961. V. 30. P. 208—213.
8. Кузьмин Р.Н., Никитина С.В. // Кристаллография. 1963. № 8. С. 453—454.

Н.И. Никитина

Ho—Sc. ГОЛЬМИЙ—СКАНДИЙ

Экспериментально фазовая диаграмма Ho—Sc не построена [1]. Однако Sc и Ho в металлическом состоянии почти изоэлектронны и имеют три коллективизированных валентных электрона $3d^14s^2$ и $5d^16s^2$, соответственно. Они имеют ГПУ структуру с близкими параметрами a и c при температурах от —273 °С до высоких температур. Их атомные радиусы отличаются на 7,6 % и составляют 0,16406 и 0,17661 нм, соответственно. Сведения по кристаллическим структурам элементов приведены в табл. 423.

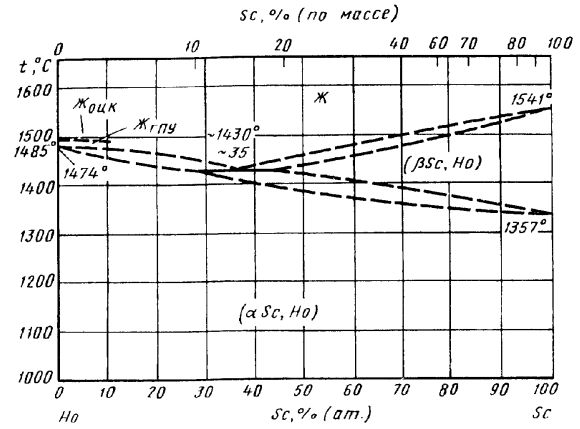


Рис. 538. Ho—Sc

Таблица 423. Кристаллическая структура и полиморфные превращения элементов системы Ho—Sc

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура, °С	Реакция	Источник
			a	c			
67, Ho	—	Mg, ГПУ	0,35778	0,56178	1474 1485	Ж ⇄ Ho $Ж_{ОЦК} \rightleftarrows Ж_{ГПУ}$	[1] [2]
21, Sc	αSc βSc	Mg, ГПУ W, ОЦК	0,33088 0,373	0,52680 —	1312 1541	αSc ⇄ βSc Ж ⇄ βSc	[1] [1]

Вследствие близости электронного строения и изоструктурности Ho и Sc должны образовывать непрерывный ряд твердых растворов. Действительно, экспериментально исследованные пять сплавов системы Ho—Sc имели ГПУ структуры, параметры a_0, c_0 которых показали лишь небольшое положительное отклонение от прямых Вегарда [1]. Благодаря небольшой разнице температур плавления компонентов (67 °С) и значительному различию атомных радиусов растворы Ho и Sc существенно отклоняются от идеальных, и кривые ликвидус—солидус должны значительно провисать, образуя эвтекти-

ческую систему (рис. 538). Область высокотемпературных ОЦК растворов в приближении идеальных растворов [2] простирается приблизительно от 43 до 100 % (ат.) Sc. Фазовая диаграмма аналогична диаграмме системы Er—Sc.

Литература

1. Gschneidner, Jr. K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New York. Oxford. Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co. 1986. V. 8. Chap. 5. P. 1—161.
2. Григорович В.К., Григорович К.В. Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Сб. статей. Челябинск. ЧПИ, 1990. Т. 2. С. 250—252.

В.К. Григорович

Ho—Se. ГОЛЬМИЙ—СЕЛЕН

В сплавах системы Ho—Se обнаружено несколько соединений: HoSe, Ho_3Se_4, $HoSe_2$, Ho_2Se_3 [1—4], данные по их кристаллической структуре приведены в табл. 424.

Таблица 424. **Кристаллическая структура соединений системы Ho—Se**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
HoSe*	—	—	0,568	—	—	[1]
			0,5687	—	—	[2]
Ho_3Se_4**	—	—	0,695	—	—	[2]
				—	—	
$HoSe_2$***	$ErSe_2$	—	1,637	1,592	1,194	[3]
Ho_2Se_3	—	*oF*128, *Fddd*	1,1380	0,8110	2,4279	[4]

*Кубическая сингония.
**Ромбоэдрическая сингония, α = 33,6°.
***Ромбическая сингония.

Литература

1. Bruzzone G. // Atti Accad. Naz. Linc. Rend. C. Sci. Fiz. Mat. Nat. 1961 V 30. P. 208—212.
2. Guittard M., Flahaut J. // Bull. Soc. Chim. Franc. 1968. N 12. P. 4759—4765.
3. Wang R., Steinfink H. // Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 1685—1692.
4. Range K.-J., Eglmeier Ch. // J. Less-Common Met. 1991. V. 171. N 1 P L.27—L.30.

Н.И. Никитина

Ho—Si. ГОЛЬМИЙ—КРЕМНИЙ

Сведения о диаграмме состояния Ho—Si очень ограниченны. На рис. 539 приведена линия ликвидуса в системе со стороны Si по данным работы [1].

Синтез образцов осуществляли отжигом контактируемых пластин монокристального Si и фольги Ho в вакууме. Процесс вплавления Ho в Si контролировали визуально. Образцы выдерживали 30 мин при температуре контактного плавления.

В качестве исходных компонентов использовали Ho чистотой 99,911 % (по массе) и монокристаллический Si, содержащий ~$4 \cdot 10^{-5}$ % B.

Со стороны Si обнаружена эвтектика при температуре 1185 °C и концентрации 73 % (ат.) Si.

В системе Ho—Si образуются пять соединений Ho_5Si_3, Ho_5Si_4, HoSi, $HoSi_{2-x}$, $HoSi_2$, структура которых приведена в табл. 425 [2].

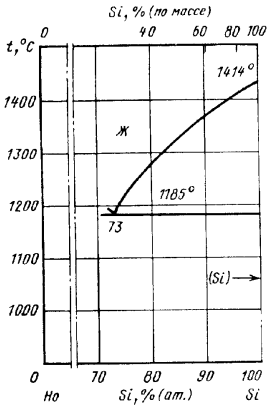


Рис. 539. Ho—Si

Таблица 425. **Кристаллическая структура соединений системы Ho—Si**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ho_5Si_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,834	—	0,622
Ho_5Si_4	Sm_5Ge_4	*oP*36, *Pnma*	0,7338	1,4449	0,7625
HoSi (HT)	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,4228	1,0429	0,3801
HoSi (BT)	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,781	0,379	0,563
$HoSi_{2-x}$	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,3816	—	0,4107
$HoSi_2$	$\alpha GdSi_2$	*oI*20, *Imma*	0,403	0,392	1,329

Литература

1. Лозовский В.Н., Колесниченко А.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1981. Т. 17. № 3. С. 554—555.
2. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ho—Sm. ГОЛЬМИЙ—САМАРИЙ

Экспериментально фазовая диаграмма Ho—Sm не построена [1]. Однако Sm и Ho имеют в металлическом состоянии идентичное электронное строение с тремя коллективизированными валентными электронами $5d^16s^2$, одинаковую плотную гексагональную структуру типа Mg с близкими параметрами решетки и атомные радиусы, отличающиеся всего на 2,15 %, и равные 0,18041 и 0,17661 нм.

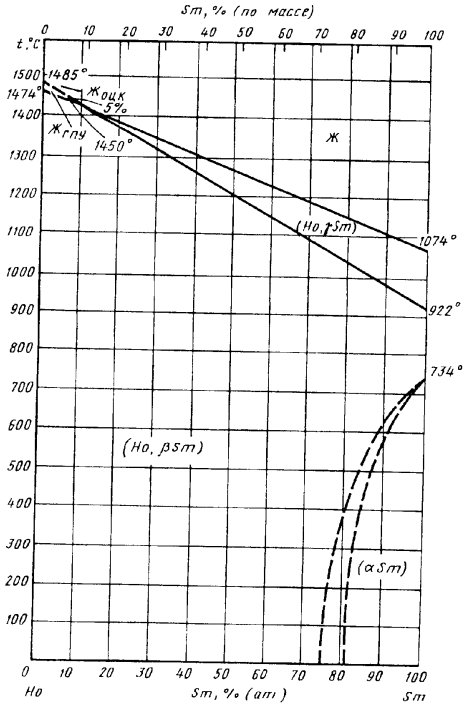


Рис. 540. Ho—Sm

Таблица 426. Кристаллическая структура и полиморфные превращения элементов системы Ho—Sm

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура, °C	Реакция	Источник
			a	c			
67, Ho	—	Mg, ГПУ	0,35778	0,56178	1474 1485	Ж ⇄ Ho $Ж_{ОЦК} \rightleftarrows Ж_{ГПУ}$	[1] [2]
62, Sm	αSm	αSm, ромбическая	0,36290	2,6207	734	αSm ⇄ βSm	[1]
	βSm	Mg, ГПУ	0,36630	0,58448	922	βSm ⇄ γSm	[1]
	γSm	W, ОЦК	0,410	—	1074	Ж ⇄ γSm	[1]

Сведения по кристаллическим структурам элементов системы приведены в табл. 426.

Можно предположить, что Ho образует с βSm непрерывные ряды ГПУ твердых растворов. Вследствие близости строения растворы должны быть почти идеальными, поэтому линии ликвидуса—солидуса и две линии сольвуса должны практически сливаться в две прямые линии с узкими двухфазными областями между ними. Но вблизи температуры плавления в отличие от большинства редкоземельных металлов не имеет высокотемпературный ОЦК фазы [1], однако в жидком состоянии при температуре 1485 °C он испытывает изменение ближнего порядка $Ж_{ГПУ} \rightleftarrows Ж_{ОЦК}$ [2]. Это позволяет провести прямую ликвидус—сольвус, соединяющую температуры превращений Ho при 1485 °C и Sm при 922 °C. Полученная таким образом диаграмма состояния Ho—Sm относится к перитектическому типу с перитектической точкой при температуре 1450 °C и концентрации 5 % (ат.) Sm (рис. 540). Область ОЦК растворов на основе γSm простирается от 5 до 100 % Sm. Сплавы, содержащие до 5 % Sm, плавятся, сохраняя ГПУ ближний порядок, который при дальнейшем нагреве сплавов переходит в ОЦК ближний порядок. В αSm растворяется до 19—25 % (ат.) Ho.

Литература

1. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.

2. Григорович В.К., Григорович К.В. Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Сб. статей. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. 2. № 2. С. 250—252.

В.К. Григорович

Ho—Sn. ГОЛЬМИЙ—ОЛОВО

По диаграмме состояния Ho—Sn имеются ограниченные сведения, касающиеся образования соединений: Ho_5Sn_3, $Ho_{11}Sn_{10}$, $HoSn_2$, $HoSn_3$ [1]. Сведения по их кристаллической структуре приведены в табл. 427 [1].

Таблица 427. **Кристаллическая структура соединений системы Ho—Sn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ho_5Sn_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8848	—	0,6461
$Ho_{11}Sn_{10}$	$Ho_{11}Ge_{10}$	*tI*84, $I4/mmm$	1,152	—	1,680
$HoSn_2$	$ZrSi_2$	*oC*12, $Cmcm$	0,4377	1,6185	0,4292
$HoSn_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4653	—	—

Литература

1. **Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ho—Ta. ГОЛЬМИЙ—ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Ho—Ta исследована в ограниченной области концентраций [1].

Сплавы изготовляли в индукционной печи в вакууме путем нагрева Ho выше его температуры плавления в толстостенных тиглях

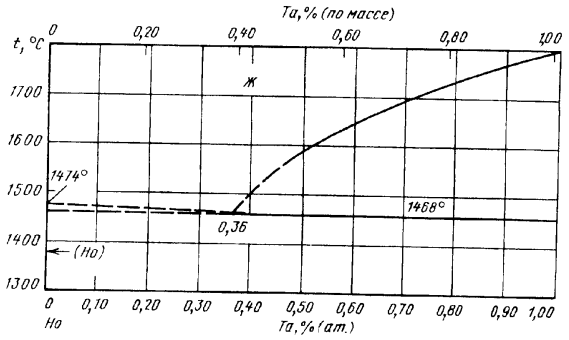


Рис. 541. Ho—Ta

из Ta в течение 1 ч с последующим сбрасыванием в водоохлаждаемый медный приемник.

В качестве исходных компонентов использовали Ho чистотой 99,93 % (по массе) и Ta чистотой 99,9 % (по массе).

Температуру измеряли оптическим пирометром, содержание Ta в сплавах определяли с помощью химического анализа. Критические точки сплавов определяли методом дифференциального термического анализа.

На рис. 541 представлена часть диаграммы состояния от 0 до 1 % (ат.) Ta, приведенная в работе [M], на которой показана эвтектика, образующаяся при концентрации 0,36 % (ат.) Ta и температуре 1468 °C.

Литература

1. **Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner K.A.** // J. Less-Common Met. 1965. V. 10. N 2. P. 108—115.

А.С. Адамова

Ho—Tb. ГОЛЬМИЙ—ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Ho—Tb (рис. 542) построена на основании данных термического, рентгеноструктурного и металлографического анализов [1]. Слитки выплавляли в дуговой печи в атмосфере Ar, прокатывали в листы, которые отжигали 20 ч при температуре 550 °C в вакууме.

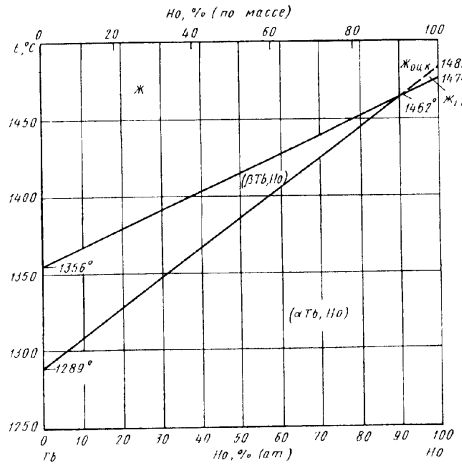


Рис. 542. Ho—Tb

Tb и Ho близко расположены в ряду лантанидов (65Tb и 67Ho), в металлическом состоянии имеют три коллективизированных валентных электрона ($5d^1 6s^2$), изоструктурны (имеют ГПУ решетки). Их атомные радиусы отличаются всего на 1 %. Поэтому Tb и Ho образуют почти идеальные твердые и жидкие растворы.

Значения параметров решеток *a* и *c* исследованных в работе [2] сплавов располагаются на прямой, соединяющей параметры решеток Tb и Ho. Это отвечает правилу Вегарда. Точки для ликвидуса и солидуса различаются менее чем на 1,5 °С, и обе линии вследствие идеальности растворов сливаются в прямую, соединяющую температуры плавления Tb и Ho (рис. 542). В другую прямую, идущую под большим наклоном, сливаются линии сольвуса. Обе прямые пересекаются в точке при температуре 1462 °С и концентрации 10 % (ат.) Tb, образуя вырожденную перитектику. Экстраполяция прямой сольвуса в область жидкого состояния определяет узкую область расплавов, имеющих ближний порядок $Ж_{ГПУ}$, над которой находится область $Ж_{ОЦК}$ с кластерами ОЦК типа. Температура 1485 °С отвечает превращению $Ж_{ГПУ} \rightleftarrows Ж_{ОЦК}$ [3].

Литература

1. Spedding F.H., Sanden B., Beaudry B.J. // J. Less-Common Met. 1973. V 31 P. 1—13.
2. Сирота Н.Н., Семиренко В.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1977. № 6. С. 167
3. Григорович В.К., Григорович К.В. Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докладов на VII Всесоюзной конференции. Челябинск ЧПИ, 1990. Т. 2. № 2. С. 250—252.

В.К. Григорович

Ho—Tc. ГОЛЬМИЙ—ТЕХНЕЦИЙ

Диаграмма состояния Ho—Tc не построена. Согласно данным, приведенным в работе [Ш], единственное известное соединение имеет формулу $HoTc_2$ и структуру типа $MgZn_2$ (символ Пирсона *hP*12, пр. гр. $P6_3/mmc$), a = 0,5353, c = 0,8813 нм.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ho—Te. ГОЛЬМИЙ—ТЕЛЛУР

На рис. 543 приведена диаграмма состояния Ho—Te [1]. Сплавы готовили прямым синтезом из элементов в откачанных кварцевых ампулах. Исследование проводили методами дифференциального термического, рентгеновского и микроскопического анализов.

В сплавах системы обнаружено три соединения: HoTe, Ho_2Te_5 и $HoTe_3$. Соединение HoTe плавится конгруэнтно при температуре 1370 °С и является фазой переменного состава, образуя односторонние твердые растворы в интервале концентраций 50—55 % (ат.) Te.

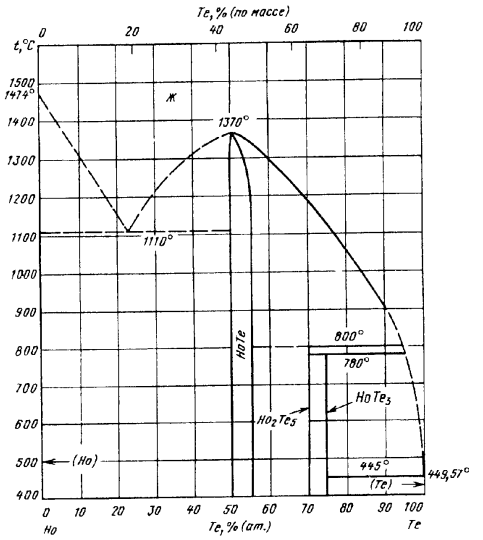


Рис. 543. Ho—Te

Соединения Ho_2Te_5 и $HoTe_3$ образуются по перитектическим реакциям соответственно при температурах 800 и 780 °С. В системе образуются две эвтектики: Ho + HoTe при температуре 1110 °С и концентрации 23 % (ат.) Te и $HoTe_3$ + Te при температуре 445 °С. Последняя температура скорректирована в сторону понижения на 10 °С в соответствии с принятой температурой плавления Te.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 428.

Таблица 428. **Кристаллическая структура соединений системы Ho—Te**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
HoTe	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,6072 0,6049	— —	— —	[2] [3,4]
Ho_2Te_5	Na_2Te_5	—	0,4411	—	4,503	[1]
$HoTe_3$*	—	—	0,4273	0,4273	2,487	[1]

*Ромбическая сингония.

Литература

1. Ярембаш Е.И., Вигилева Е.С., Елисеев А.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1974. № 10. № 8. С. 1409—1413.
2. Brixner L.H., // J. Inorg. Nucl. Chem. 1960. V. 15. P. 199—201.
3. Bruzzone G. // Atti Accad. Naz. Linc. Rend. C. Sci. Fiz. Mat. Nat. 1961. V. 30 P. 208—213.
4. Iandelli A. // Rare Earth Researsch. New York: The McMillan Company, 1961 P. 135—141.

Н.И. Никитина

Ho—Th. ГОЛЬМИЙ—ТОРИЙ

Отрывочные сведения о строении системы Ho—Th содержатся в справочнике [Ш], наиболее полные результаты ее исследования с построением диаграммы состояния приведены в работе [1].

Сплавы готовили плавлением Ho чистотой 99,91 % (по массе) и Th чистотой 99,5 % (по массе) в дуговой печи в атмосфере Ar.

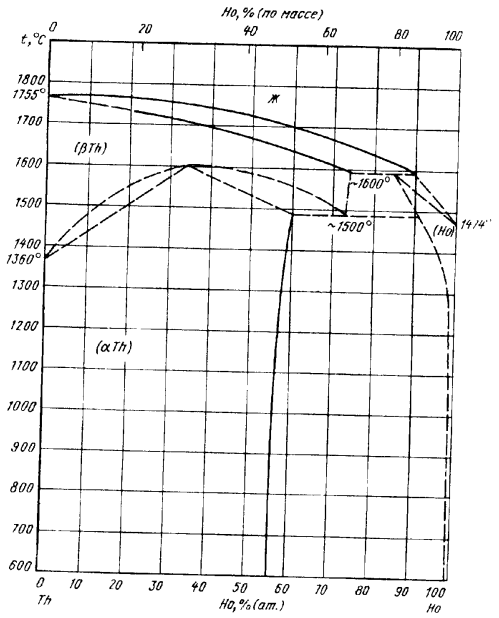


Рис. 544. Ho—Th

Отжиг сплавов проводили в кварцевых ампулах при 900 °C (24 ч) и 600 °C (168 ч) с последующим охлаждением с печью.

Для изучения сплавов применяли термический, микроскопический и рентгеноструктурный анализ, а также метод твердости.

В системе надежно установлены линии ликвидуса и солидуса за исключением части, примыкающей к Th и границы однофазного раствора (αTh) с двухфазной областью (αTh) + (Ho). Построенная авторами работы [1] диаграмма состояния вызывает сомнение в ее правильности в части, прилегающей к Ho, так как при построении диаграммы принималось во внимание полиморфное превращение Ho. По данным работы [2] полиморфное превращение в Ho в твердом состоянии не существует. Авторы работы [1] отмечают, что термические эффекты в твердом состоянии проявляются недостаточно четко.

Диаграмма состояния Ho—Th, приведенная на рис. 544, построена по данным работы [1] и исправлена в части, богатой Ho с учетом температуры плавления Ho, равной 1474 °C (вместо 1461 °C) и отсутствия полиморфного превращения.

В системе, по-видимому, наблюдаются перитектическое превращение при ~1600 °C (βTh) + Ж ⇄ (Ho) и эвтектическое превращение при ~1500 °C (βTh) ⇄ (αTh) + (Ho). Превращение (αTh) ⇄ (βTh) имеет максимум при ~1600 °C и содержании Ho ~35 % (ат.). Растворимость Ho в (αTh) при комнатной температуре составляет около 55 % (ат.), а Th в (Ho) при комнатной температуре — незначительна.

Литература

1. Бадаева Т.А., Кузнецова Р.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1967. № 6. С. 187—192.
2. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.

А.С. Адамова

Ho—Tl. ГОЛЬМИЙ—ТАЛЛИЙ

Имеются сведения об образовании в системе Ho—Tl нескольких соединений: Ho_5Tl_3, HoTl, Ho_3Tl_5, $HoTl_3$.

Сведения о чистоте компонентов и методах приготовления сплавов не сообщены.

Для исследования соединений использовался метод рентгеноструктурного анализа. Данные по кристаллической структуре соединений системы приведены в табл. 429 [1].

Таблица 429. **Кристаллическая структура соединений системы Ho—Tl**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ho_5Tl_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8883	—	0,6553
HoTl	CsCl	*cP*12, $Pm\bar{3}m$	0,3720	—	—
Ho_3Tl_5	Pu_3Pd_5	*oC*32, *Cmcm*	0,993	0,804	1,031
$HoTl_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4666	—	—

Литература

1. **Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов. Вища школа. 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ho—Tm. ГОЛЬМИЙ—ТУЛИЙ

Экспериментально фазовая диаграмма Ho—Tm не построена [1]. Однако Tm и Ho близко расположены в периодической системе, имеют в металлическом состоянии идентичное электронное строение с тремя коллективизированными валентными электронами $5d^16s^2$, одинаковую плотную гексагональную структуру типа Mg с очень близкими параметрами решетки [1] и атомные радиусы, отличающиеся всего на 1,1 % (0,17661 и 0,17462 нм).

Сведения о кристаллической структуре элементов системы приведены в табл. 430.

Таблица 430. **Кристаллическая структура и полиморфные превращения элементов системы Ho—Tm**

Атомный номер элемента	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура, °C	Реакция превращения	Источник
			a	*c*			
67, Ho	—	Mg, ГПУ	0,35778	0,56178	1474 1485	Ж ⇄ Ho $Ж_{ГПУ}$ ⇄ $Ж_{ОЦК}$	[1] [3]
69, Tm	—	Mg, ГПУ	0,35375	0,55540	1545 1655	Ж ⇄ Tm $Ж_{ГПУ}$ ⇄ $Ж_{ОЦК}$	[1] [3]

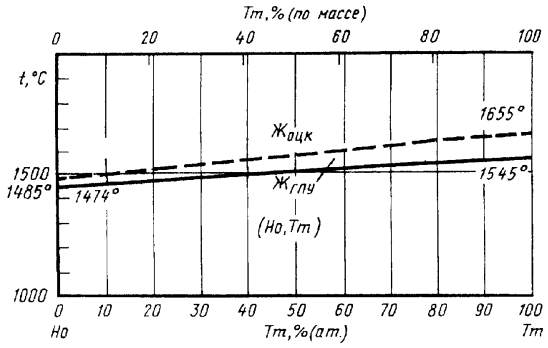


Рис. 545. Ho—Tm

Можно предположить, что Ho и Tm образуют непрерывные ряды идеальных твердых растворов с ГПУ структурой типа Mg. Линии ликвидуса и солидуса на диаграмме Ho—Tm (рис. 545) вследствие идеальности растворов должны, так же как на экспериментально построенной диаграмме Ho—Er [2], сливаться в одну прямую, соединяющую их температуры плавления с очень узкой двухфазной областью между ними.

Ho и Tm не испытывают полиморфного превращения ГПУ ⇄ ОЦК в твердом состоянии вблизи температуры плавления [M, 1], но имеют изменение ближнего порядка в жидкости: $Ж_{ГПУ}$ ⇄ $Ж_{ОЦК}$ при 1485 и 1655 °C соответственно [3]. Поскольку жидкие растворы Ho и Tm также идеальны, на диаграмме проведена прямая линия ликвидуса, разделяющая области с $Ж_{ГПУ}$ и $Ж_{ОЦК}$ ближним порядком.

Литература

1. **Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.** // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.

2. **Spedding F.H., Sandeen B., Beaudry B.J.** // J. Less-Common Met. 1973. V. 31. P. 1.

3. **Григорович В.К., Григорович К.В.** Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докладов на VII Всесоюзной конференции. Челябинск. ЧПИ, 1990. Т. 2. № 2. С. 250—252.

В.К. Григорович

Ho—U. ГОЛЬМИЙ—УРАН

Для взаимодействия Ho и U характерна несмешиваемость в жидком состоянии [Э]. В работе [Э] отмечено, что растворимость Ho в жидком U, по данным одной из работ, при температуре 1250 °C равна 0,11 % (ат.), а при температуре 1150 °C — 0,36 % (ат.). По другой работе, растворимость Ho в жидком U при температуре 1200 °C составляет 0,072 % (ат.), а растворимость Ho в (αU) — менее 0,02 % (ат.).

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ho—V. ГОЛЬМИЙ—ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Ho—V приведена на рис. 546 согласно работе [M]. В работе [1] приведены данные о том, что все системы РЗМ—V, кроме Sc, монотектического типа.

При температуре выше 1890 °C в системе существует область несмешиваемости компонентов в жидком состоянии с содержанием V от ~15 до ~98 % (ат.); обнаружены эвтектическая и монотектическая точки, имеющие координаты: 1405 °C и 8 % (ат.) V и 1890 °C и ~98 % (ат.) V. При температуре 1405 °C Ho растворяет до 0,5 % (ат.) V.

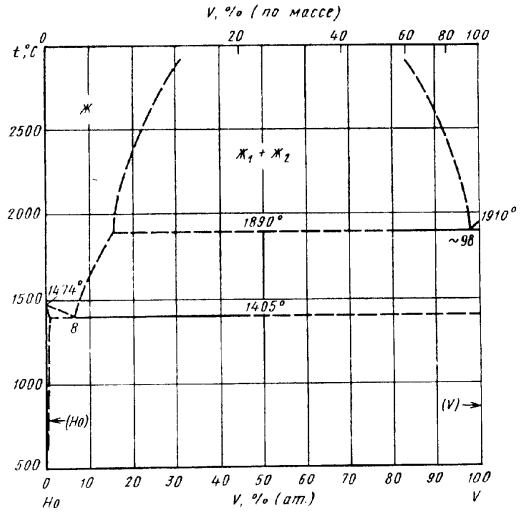


Рис. 546. Ho—V

Двойных соединений нет.

Литература

1. Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 255 с.

А.С. Адамова

Ho—W. ГОЛЬМИЙ—ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния Ho—W не построена. Растворимость W чистотой 99,9 % (по массе) в Ho чистотой 99,8 % (по массе) приведена ниже [1]:

Температура, °C	1639	1785	1872	2050	2072
Растворимость W:					
% (ат.)	0,249	0,589	0,517	1,798	2,221
% (по массе)	0,278	0,656	0,576	2,000	2,459

Растворимость W в жидком Ho при температуре его плавления (1474 °C) составляет около 0,075 % (ат.).

Литература

1. Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner, Jr., K.A. // J. Less- Common Met. 1966. V. 11. N 6. P. 423—435.

К.Б. Поварова

Ho—Y. ГОЛЬМИЙ—ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Ho—Y построена в работе [1].

Сплавы синтезировали из дистиллированных Ho чистотой 99,6 % (по массе) и Y чистотой 99,6 % (по массе) в дуговой печи в атмосфере очищенного He. При исследовании были использованы методы рентгеновского, микроскопического и некоторых других анализов.

Было установлено, что линия солидуса в системе представляет собой приблизительно прямую линию, соединяющую точки плавления Y и Ho, а между низкотемпературными модификациями с гексагональной решеткой образуется непрерывный ряд твердых растворов. Авторы работы [1] предполагали также образование непрерывных твердых растворов между высокотемпературными ОЦК модификациями Ho и Y.

Согласно работе [2] в Ho отсутствует полиморфное превращение с образованием высокотемпературной ОЦК фазы. Учитывая это, авторы работы [3] предположили, что ОЦК твердый раствор (βY, Ho) является ограниченным и в системе имеет место перитектическое

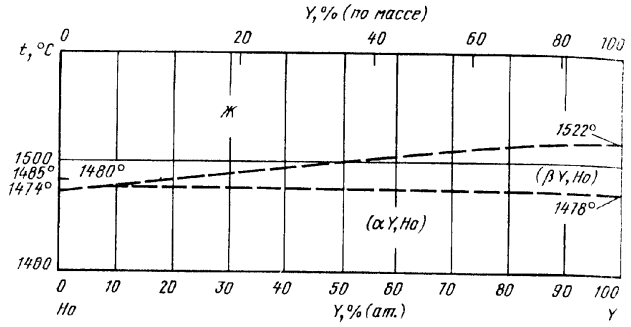


Рис. 547. Ho—Y

превращение Ж + (βY, Ho) ⇄ (αY, Ho). По приблизительной оценке, предельная концентрация (βY, Ho) равна 8,5 % (ат.) Y, температура реакции ~1480 °C [M].

Представленная на рис. 547 диаграмма состояния Ho—Y построена с учетом данных работ [1, 3, 4]. Двухфазные области Ж + (βY, Ho): Ж + (αY, Ho) и (βY, Ho) + (αY, Ho) ввиду их узости представлены как линии, а линия, соответствующая перитектическому превращению Ж + (βY, Ho) ⇄ (αY, Ho), как точка (1480 °C).

Литература

1. Маркова И.А., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. № 7. С. 392—394.
2. Spedding F.H., Sandeen B., Beaudry B.J. // J. Less-Common Met. 1973. V. 31 P. 1.
3. Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. New York. Oxford. Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1—161.
4. Gschneidner, Jr., K.A. // J. Less-Common Met. 1985. V. 114. N 1. P. 29—42.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ho—Yb. ГОЛЬМИЙ—ИТТЕРБИЙ

В работе [M] сообщается, что в системе Ho—Yb не образуются соединения и, вероятно, имеет место несмешиваемость в жидком состоянии.

Л.Л. Рохлин

Ho—Zn. ГОЛЬМИЙ—ЦИНК

Сведения о диаграмме состояния Ho—Zn касаются лишь существования в этой системе соединений между Ho и Zn.

Для исследования структуры этих соединений использовался метод рентгеноструктурного анализа. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 431 [1].

Таблица 431. **Кристаллическая структура соединений системы Ho—Zn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
HoZn	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3547	—	—
$HoZn_2$	KHg_2	—, *Imma*	0,4456	0,7039	0,7641
$HoZn_3$	YZn_3	*oP*16, *Pnma*	0,6697	0,4366	1,0099
Ho_6Zn_{23}	Th_6Mn_{23}	*cF*16, $Fm\bar{3}m$	1,265	—	—
$Ho_{13}Zn_{58}$	$Ho_{13}Zn_{58}$	—, $P6_3mc$	1,421	—	1,397
$HoZn_5$	$EuMg_5$	—, $P6_3/mmc$	0,8866	—	0,9188
Ho_2Zn_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8963	—	0,8747
Ho_2Zn_{17}	Th_2Zn_{17}	*hR*19, $R\bar{3}m$	0,8956	—	1,3133
$HoZn_{12}$	$ThMn_{12}$	*tI*26, $I4/mmm$	0,8868	—	0,5195

Литература

1. Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ho—Zr. ГОЛЬМИЙ—ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния системы Ho—Zr экспериментально не построена. В работе [1] диаграмма Ho—Zr построена в предположении сходства ее с диаграммами других редкоземельных металлов с Zr. Ho повышает температуру полиморфного превращения Zr. При температуре перитектоидной реакции 905 °C в (αZr) растворяется ~3,7 % (ат.) Ho, в (βZr) ~1,1 % (ат.) Ho [Э].

В работе [2] исследование богатых Zr сплавов выполнено методами измерения термического расширения, удельного электросопротивления и температурного коэффициента электросопротивления. Согласно работе [2] температура превращения фазы на основе Zr повышается до ~950 °С с увеличением содержания Ho до ~8,5 % (ат.).

Диаграмма состояния системы Ho—Zr на рис. 548 построена с учетом предположения об эвтектическом характере этой системы [1] и данных работы [2] о влиянии Ho на температуру превращения в Zr.

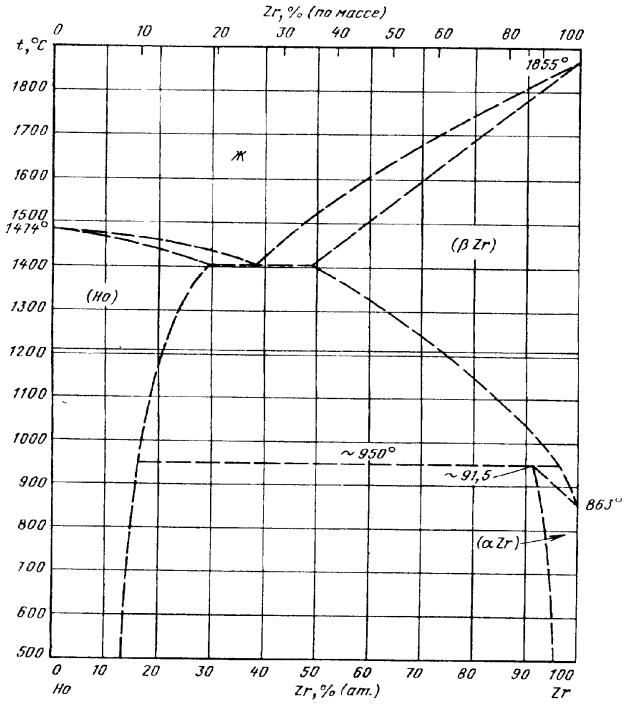


Рис. 548. Ho—Zr

Температура плавления Ho и отсутствие полиморфного превращения в Ho соответствует данным работы [3].

Точное определение координат перитектоидной реакции затрудняло присутствие примесей в сплавах.

При резкой закалке из жидкого состояния (скорость охлаждения 10^7 °С/с), практически во всем интервале концентраций получен непрерывный ряд метастабильных твердых растворов с ГПУ структурой (α′) [4, 5]. Параметры решетки фазы α′ обнаруживают отрицательное отклонение от правила Вегарда, наименьшее отклонение наблюдалось при концентрации 58 % (ат.) Zr (наиболее нестабильная область).

Литература

1. Moffatt W.G. Handbook of Binary Phase Diagrams. New York: Business Growth Services. General Electric Co. Schenactady, 1981. V. 3. 385 p.
2. Iandelli L., Burr A. // J. Appl. Physics. 1962. V. 33. N 9. P. 2689—2690.
3. Spedding F.H., Sandeen B., Beaudry B.J. // J. Less-Common Met. 1973. V. 31. P. 1—13.
4. Wang R. // Met. Trans. 1972. V. 3. N 5. P. 1213—1221.
5. Wang R., Kim I.B. // Ibid. 1974. V. 5. N 9. P. 1973—1977.

Л.А. Третьяченко

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 5
Cf—Mo. Калифорний—молибден . . . 8
Cl—Mo. Хлор—молибден 8
Cl—Re. Хлор—рений 10
Cl—Te. Хлор—теллур 11
Cm—Cr. Кюрий—хром 11
Cm—O. Кюрий—кислород 12
Co—Cr. Кобальт—хром 13
Co—Cu. Кобальт—медь 15
Co—Dy. Кобальт—диспрозий 17
Co—Er. Кобальт—эрбий 19
Co—Fe. Кобальт—железо 22
Co—Ga. Кобальт—галлий 23
Co—Gd. Кобальт—гадолиний 26
Co—Ge. Кобальт—германий 30
Co—H. Кобальт—водород 32
Co—Hf. Кобальт—гафний 33
Co—Ho. Кобальт—гольмий 35
Co—In. Кобальт—индий 37
Co—Ir. Кобальт—иридий 39
Co—K. Кобальт—калий 40
Co—La. Кобальт—лантан 40
Co—Li. Кобальт—литий 43
Co—Lu. Кобальт—лютеций 44
Co—Mg. Кобальт—магний 44
Co—Mn. Кобальт—марганец 46
Co—Mo. Кобальт—молибден 47
Co—N. Кобальт—азот 49
Co—Na. Кобальт—натрий 50
Co—Nb. Кобальт—ниобий 51
Co—Nd. Кобальт—неодим 53
Co—Ni. Кобальт—никель 56
Co—O. Кобальт—кислород 58
Co—Os. Кобальт—осмий 59
Co—Pb. Кобальт—свинец 60
Co—Pd. Кобальт—палладий 61
Co—Pr. Кобальт—празеодим 63
Co—Pt. Кобальт—платина 67
Co—Pu. Кобальт—плутоний 68
Co—Re. Кобальт—рений 70
Co—Rh. Кобальт—родий 72
Co—Ru. Кобальт—рутений 73
Co—S. Кобальт—сера 73
Co—Sb. Кобальт—сурьма 75
Co—Sc. Кобальт—скандий 77
Co—Se. Кобальт—селен 79
Co—Si. Кобальт—кремний 80
Co—Sm. Кобальт—самарий 82
Co—Sn. Кобальт—олово 86
Co—Ta. Кобальт—тантал 88
Co—Tb. Кобальт—тербий 90
Co—Tc. Кобальт—технеций 91
Co—Te. Кобальт—теллур 91
Co—Th. Кобальт—торий 93
Co—Ti. Кобальт—титан 95
Co—Tl. Кобальт—таллий 97
Co—Tm. Кобальт—тулий 97
Co—U. Кобальт—уран 97
Co—V. Кобальт—ванадий 99
Co—W. Кобальт—вольфрам 100
Co—Y. Кобальт—иттрий 102
Co—Yb. Кобальт—иттербий 104
Co—Zn. Кобальт—цинк 105
Co—Zr. Кобальт—цирконий 107
Cr—Cs. Хром—цезий 110
Cr—Cu. Хром—медь 112
Cr—Dy. Хром—диспрозий 115
Cr—Er. Хром—эрбий 116
Cr—Eu. Хром—европий 117
Cr—Fe. Хром—железо 118
Cr—Ga. Хром—галлий 120
Cr—Gd. Хром—гадолиний 122
Cr—Ge. Хром—германий 123
Cr—H. Хром—водород 126
Cr—Hf. Хром—гафний 126
Cr—Hg. Хром—ртуть 129
Cr—Ho. Хром—гольмий 130
Cr—In. Хром—индий 131
Cr—Ir. Хром—иридий 132
Cr—K. Хром—калий 133
Cr—La. Хром—лантан 134
Cr—Li. Хром—литий 135
Cr—Lu. Хром—лютеций 136
Cr—Mg. Хром—магний 137
Cr—Mn. Хром—марганец 137
Cr—Mo. Хром—молибден 140

Cr—N. Хром—азот 142
Cr—Na. Хром—натрий 144
Cr—Nb. Хром—ниобий 144
Cr—Nd. Хром—неодим 146
Cr—Ni. Хром—никель 148
Cr—Np. Хром—нептуний 149
Cr—O. Хром—кислород 150
Cr—Os. Хром—осмий 152
Cr—P. Хром—фосфор 154
Cr—Pb. Хром—свинец 156
Cr—Pd. Хром—палладий 157
Cr—Pr. Хром—празеодим 159
Cr—Pt. Хром—платина 161
Cr—Pu. Хром—плутоний 163
Cr—Rb. Хром—рубидий 164
Cr—Re. Хром—рений 165
Cr—Rh. Хром—родий 167
Cr—Ru. Хром—рутений 169
Cr—S. Хром—сера 171
Cr—Sb. Хром—сурьма 174
Cr—Sc. Хром—скандий 176
Cr—Se. Хром—селен 177
Cr—Si. Хром—кремний 179
Cr—Sm. Хром—самарий 182
Cr—Sn. Хром—олово 183
Cr—Ta. Хром—тантал 184
Cr—Tb. Хром—тербий 187
Cr—Tc. Хром—технеций 188
Cr—Te. Хром—теллур 189
Cr—Th. Хром—торий 192
Cr—Ti. Хром—титан 193
Cr—Tm. Хром—тулий 195
Cr—U. Хром—уран 197
Cr—V. Хром—ванадий 198
Cr—W. Хром—вольфрам 199
Cr—Y. Хром—иттрий 200
Cr—Yb. Хром—иттербий 201
Cr—Zn. Хром—цинк 202
Cr—Zr. Хром—цирконий 204
Cs—Cu. Цезий—медь 206
Cs—Fe. Цезий—железо 206
Cs—Ga. Цезий—галлий 207
Cs—Ge. Цезий—германий 208
Cs—H. Цезий—водород 210
Cs—Hf. Цезий—гафний 210
Cs—Hg. Цезий—ртуть 211
Cs—In. Цезий—индий 212
Cs—K. Цезий—калий 214
Cs—Li. Цезий—литий 215
Cs—Mg. Цезий—магний 216
Cs—Mo. Цезий—молибден 217
Cs—N. Цезий—азот 217
Cs—Na. Цезий—натрий 218
Cs—Nb. Цезий—ниобий 219
Cs—O. Цезий—кислород 219
Cs—Pb. Цезий—свинец 221
Cs—Pr. Цезий—празеодим 222
Cs—Rb. Цезий—рубидий 222
Cs—S. Цезий—сера 223
Cs—Sb. Цезий—сурьма 224
Cs—Se. Цезий—селен 225
Cs—Si. Цезий—кремний 226
Cs—Sn. Цезий—олово 226
Cs—Sr. Цезий—стронций 227
Cs—Te. Цезий—теллур 228
Cs—Ti. Цезий—титан 229
Cs—Tl. Цезий—таллий 230
Cs—V. Цезий—ванадий 232
Cs—Y. Цезий—иттрий 232
Cs—Zn. Цезий—цинк 233
Cs—Zr. Цезий—цирконий 233
Cu—Dy. Медь—диспрозий 234
Cu—Er. Медь—эрбий 236
Cu—Eu. Медь—европий 238
Cu—Fe Медь—железо 240
Cu—Ga. Медь—галлий 243
Cu—Gd. Медь—гадолиний 247
Cu—Ge. Медь—германий 249
Cu—H. Медь—водород 252
Cu—Hf. Медь—гафний 253
Cu—Hg. Медь—ртуть 256
Cu—Ho. Медь—гольмий 257
Cu—In. Медь—индий 259
Cu—Ir. Медь—иридий 263
Cu—K. Медь—калий 264
Cu—La. Медь—лантан 265
Cu—Li. Медь—литий 267
Cu—Lu. Медь—лютеций 268
Cu—Mg. Медь—магний 270
Cu—Mn. Медь—марганец 273
Cu—Mo. Медь—молибден 275
Cu—N. Медь—азот 276
Cu—Na. Медь—натрий 277
Cu—Nb. Медь—ниобий 278
Cu—Nd. Медь—неодим 279
Cu—Ni. Медь—никель 283
Cu—O. Медь—кислород 285
Cu—Os. Медь—осмий 287
Cu—P. Медь—фосфор 287
Cu—Pb. Медь—свинец 288

Cu—Pd. Медь—палладий 290
Cu—Pm. Медь—прометий 292
Cu—Po. Медь—полоний 293
Cu—Pr. Медь—празеодим 293
Cu—Pt. Медь—платина 295
Cu—Pu. Медь—плутоний 297
Cu—Rb. Медь—рубидий 299
Cu—Re. Медь—рений 299
Cu—Rh. Медь—родий 299
Cu—Ru. Медь—рутений 301
Cu—S. Медь—сера 301
Cu—Sb. Медь—сурьма 306
Cu—Sc. Медь—скандий 309
Cu—Se. Медь—селен 311
Cu—Si. Медь—кремний 316
Cu—Sm. Медь—самарий 320
Cu—Sn. Медь—олово 323
Cu—Sr. Медь—стронций 327
Cu—Ta. Медь—тантал 328
Cu—Tb. Медь—тербий 329
Cu—Tc. Медь—технеций 331
Cu—Te. Медь—теллур 331
Cu—Th. Медь—торий 335
Cu—Ti. Медь—титан 337
Cu—Tl. Медь—таллий 341
Cu—Tm. Медь—тулий 342
Cu—U. Медь—уран 344
Cu—V. Медь—ванадий 345
Cu—W. Медь—вольфрам 347
Cu—Y. Медь—иттрий 348
Cu—Yb. Медь—иттербий 350
Cu—Zn. Медь—цинк 352
Cu—Zr. Медь—цирконий 356
D—Fe. Дейтерий—железо 361
D—Nb. Дейтерий—ниобий 362
D—Ta. Дейтерий—тантал 363
D—V. Дейтерий—ванадий 364
D—Zr. Дейтерий—цирконий . . . 365
Dy—Er. Диспрозий—эрбий 367
Dy—Fe. Диспрозий—железо 368
Dy—Ga. Диспрозий—галлий 370
Dy—H Диспрозий—водород 371
Dy—Hg. Диспрозий—ртуть 372
Dy—Ho. Диспрозий—гольмий 373
Dy—In. Диспрозий—индий 374
Dy—Ir. Диспрозий—иридий 376
Dy—La. Диспрозий—лантан 376
Dy—Lu. Диспрозий—лютеций . . . 377
Dy—Mg. Диспрозий—магний 379
Dy—Mn. Диспрозий—марганец . . . 380
Dy—Mo. Диспрозий—молибден . . 381
Dy—Nb. Диспрозий—ниобий 382
Dy—Nd. Диспрозий—неодим 382
Dy—Ni. Диспрозий—никель 383
Dy—Pb. Диспрозий—свинец 384
Dy—Pd. Диспрозий—палладий . . . 386
Dy—Pr. Диспрозий—празеодим . . 387
Dy—Pm. Диспрозий—прометий . . . 389
Dy—Re. Диспрозий—рений 393
Dy—S. Диспрозий—сера 393
Dy—Sb. Диспрозий—сурьма 393
Dy—Sc. Диспрозий—скандий 394
Dy—Si. Диспрозий—кремний . . . 396
Dy—Sm. Диспрозий—самарий 396
Dy—Ta. Диспрозий—тантал 398
Dy—Tb. Диспрозий—тербий 399
Dy—Te. Диспрозий—теллур 401
Dy—Th. Диспрозий—торий 402
Dy—Tm. Диспрозий—тулий 403
Dy—W. Диспрозий—вольфрам . . . 404
Dy—Y. Диспрозий—иттрий 405
Dy—Zr. Диспрозий—цирконий . . . 406
Er—Fe. Эрбий—железо 408
Er—Ga. Эрбий—галлий 410
Er—Gd. Эрбий—гадолиний 411
Er—Ge. Эрбий—германий 412
Er—H. Эрбий—водород 414
Er—Hf. Эрбий—гафний 415
Er—Hg. Эрбий—ртуть 416
Er—Ho. Эрбий—гольмий 417
Er—In. Эрбий—индий 418
Er—La. Эрбий—лантан 419
Er—Lu. Эрбий—лютеций 420
Er—Mg. Эрбий—магний 422
Er—Mn. Эрбий—марганец 423
Er—Mo. Эрбий—молибден 424
Er—Nb. Эрбий—ниобий 424
Er—Nd. Эрбий—неодим 425
Er—Ni. Эрбий—никель 426
Er—O. Эрбий—кислород 427
Er—Pd. Эрбий—палладий 428
Er—Pm. Эрбий—прометий 430
Er—Po. Эрбий—полоний 432
Er—Pr. Эрбий—празеодим 432
Er—Pt. Эрбий—платина 434
Er—Pu. Эрбий—плутоний 436
Er—Re. Эрбий—рений 436
Er—Rh. Эрбий—родий 437
Er—S. Эрбий—сера 439
Er—Sb. Эрбий—сурьма 439

Er—Sc. Эрбий—скандий 440
Er—Se. Эрбий—селен 441
Er—Sm. Эрбий—самарий 442
Er—Sn. Эрбий—олово 444
Er—Ta. Эрбий—тантал 445
Er—Tb. Эрбий—тербий 446
Er—Te. Эрбий—теллур 447
Er—Th. Эрбий—торий 448
Er—Ti. Эрбий—титан 450
Er—Tm. Эрбий—тулий 451
Er—V. Эрбий—ванадий 452
Er—W. Эрбий—вольфрам 453
Er—Y. Эрбий—иттрий 453
Er—Zr. Эрбий—цирконий 454
Eu—Ga. Европий—галлий 455
Eu—Ge. Европий—германий 457
Eu—H. Европий—водород 459
Eu—Hf. Европий—гафний 459
Eu—Hg. Европий—ртуть 460
Eu—In. Европий—индий 460
Eu—Ir. Европий—иридий 462
Eu—La. Европий—лантан 462
Eu—Mg. Европий—магний 463
Eu—Mn. Европий—марганец 464
Eu—N. Европий—азот 465
Eu—Nb. Европий—ниобий 465
Eu—Ni. Европий—никель 465
Eu—O. Европий—кислород 466
Eu—P. Европий—фосфор 467
Eu—Pb. Европий—свинец 469
Eu—Pd. Европий—палладий 470
Eu—Po. Европий—полоний 472
Eu—Pt. Европий—платина 472
Eu—Pu. Европий—плутоний 474
Eu—Re. Европий—рений 474
Eu—S. Европий—сера 475
Eu—Sb. Европий—сурьма 476
Eu—Sc. Европий—скандий 477
Eu—Se. Европий—селен 477
Eu—Si. Европий—кремний 478
Eu—Sm. Европий—самарий 479
Eu—Sn. Европий—олово 479
Eu—Ta. Европий—тантал 480
Eu—Te. Европий—теллур 480
Eu—Th. Европий—торий 482
Eu—Ti. Европий—титан 482
Eu—Tl. Европий—таллий 482
Eu—U. Европий—уран 483
Eu—V. Европий—ванадий 483
Eu—W. Европий—вольфрам 484
Eu—Y. Европий—иттрий 485
Eu—Yb. Европий—иттербий 485
Eu—Zn. Европий—цинк 486
Eu—Zr. Европий—цирконий 486
F—Ru. Фтор—рутений 488
Fe—Ga. Железо—галлий 488
Fe—Gd. Железо—гадолиний 491
Fe—Ge. Железо—германий 493
Fe—H. Железо—водород 496
Fe—Hf. Железо—гафний 497
Fe—Hg. Железо—ртуть 499
Fe—Ho. Железо—гольмий 500
Fe—In. Железо—индий 501
Fe—Ir. Железо—иридий 503
Fe—K. Железо—калий 504
Fe—Kr. Железо—криптон 504
Fe—La. Железо—лантан 505
Fe—Li. Железо—литий 506
Fe—Lu. Железо—лютеций 506
Fe—Mg. Железо—магний 508
Fe—Mn. Железо—марганец 509
Fe—Mo. Железо—молибден 511
Fe—N. Железо—азот 513
Fe—Na. Железо—натрий 515
Fe—Nb. Железо—ниобий 515
Fe—Nd. Железо—неодим 518
Fe—Ni. Железо—никель 520
Fe—O. Железо—кислород 522
Fe—Os. Железо—осмий 524
Fe—P. Железо—фосфор 526
Fe—Pb. Железо—свинец 527
Fe—Pd. Железо—палладий 528
Fe—Pm. Железо—прометий 531
Fe—Pr. Железо—празеодим 532
Fe—Pt. Железо—платина 533
Fe—Pu. Железо—плутоний 536
Fe—Re. Железо—рений 538
Fe—Rh. Железо—родий 540
Fe—Rn. Железо—радон 542
Fe—Ru. Железо—рутений 542
Fe—S. Железо—сера 543
Fe—Sb. Железо—сурьма 545
Fe—Sc. Железо—скандий 547
Fe—Se. Железо—селен 549
Fe—Si. Железо—кремний 551
Fe—Sm. Железо—самарий 554
Fe—Sn. Железо—олово 556
Fe—Sr. Железо—стронций 558
Fe—T. Железо—тритий 558
Fe—Ta. Железо—тантал 558

Fe—Tb. Железо—тербий 561
Fe—Tc. Железо—технеций 563
Fe—Te. Железо—теллур 565
Fe—Th. Железо—торий 567
Fe—Ti. Железо—титан 569
Fe—Tl. Железо—таллий 571
Fe—Tm. Железо—туллий 572
Fe—U. Железо—уран 574
Fe—V. Железо—ванадий 576
Fe—W. Железо—вольфрам 578
Fe—Y. Железо—иттрий 580
Fe—Yb. Железо—иттербий 582
Fe—Zn. Железо—цинк 584
Fe—Zr. Железо—цирконий 586
Ga—Gd. Галлий—гадолиний 591
Ga—Ge. Галлий—германий 593
Ga—H. Галлий—водород 594
Ga—Hf. Галлий—гафний 595
Ga—Hg. Галлий—ртуть 586
Ga—Ho. Галлий—гольмий 597
Ga—I. Галлий—йод 600
Ga—In. Галлий—индий 601
Ga—Ir. Галлий—иридий 603
Ga—K. Галлий—калий 604
Ga—La. Галлий—лантан 606
Ga—Li. Галлий—литий 608
Ga—Lu. Галлий—лютеций 611
Ga—Mg. Галлий—магний 613
Ga—Mn. Галлий—марганец 615
Ga—Mo. Галлий—молибден 618
Ga—N. Галлий—азот 619
Ga—Na. Галлий—натрий 619
Ga—Nb. Галлий—ниобий 621
Ga—Nd. Галлий—неодим 624
Ga—Ni. Галлий—никель 626
Ga—O. Галлий—кислород 629
Ga—Os. Галлий—осмий 629
Ga—P. Галлий—фосфор 630
Ga—Pb. Галлий—свинец 630
Ga—Pd. Галлий—палладий 632
Ga—Pr. Галлий—празеодим 634
Ga—Pt. Галлий—платина 637
Ga—Pu. Галлий—плутоний 640
Ga—Rb. Галлий—рубидий 642
Ga—Re. Галлий—рений 644
Ga—Rh. Галлий—родий 645
Ga—Ru. Галлий—рутений 645
Ga—S. Галлий—сера 646
Ga—Sb. Галлий—сурьма 647
Ga—Sc. Галлий—скандий 649
Ga—Se. Галлий—селен 651
Ga—Si. Галлий—кремний 653
Ga—Sm. Галлий—самарий 654
Ga—Sn. Галлий—олово 657
Ga—Sr. Галлий—стронций 658
Ga—Ta. Галлий—тантал 659
Ga—Tb. Галлий—тербий 660
Ga—Te. Галлий—теллур 663
Ga—Th. Галлий—торий 665
Ga—Ti. Галлий—титан 666
Ga—Tl. Галлий—таллий 668
Ga—Tm. Галлий—тулий 669
Ga—U. Галлий—уран 671
Ga—V. Галлий—ванадий 673
Ga—W. Галлий—вольфрам 676
Ga—Y. Галлий—иттрий 676
Ga—Yb. Галлий—иттербий 678
Ga—Zn. Галлий—цинк 681
Ga—Zr. Галлий—цирконий 682
Gd—He. Гадолиний—германий . . . 685
Gd—H. Гадолиний—водород 687
Gd—Hg. Гадолиний—ртуть 688
Gd—Ho. Гадолиний—гольмий 690
Gd—In. Гадолиний—индий 691
Gd—Ir. Гадолиний—иридий 693
Gd—La. Гадолиний—лантан 694
Gd—Lu. Гадолиний—лютеций . . . 695
Gd—Mg. Гадолиний—магний 697
Gd—Mn. Гадолиний—марганец . . . 698
Gd—Mo. Гадолиний—молибден . . . 700
Gd—N. Гадолиний—азот 701
Gd—Nb. Гадолиний—ниобий 702
Gd—Nd. Гадолиний—неодим 702
Gd—Ni. Гадолиний—никель 703
Gd—O. Гадолиний—кислород 705
Gd—Os. Гадолиний—осмий 706
Gd—P. Гадолиний—фосфор 706
Gd—Pb. Гадолиний—свинец 707
Gd—Pd. Гадолиний—палладий . . . 708
Gd—Pm. Гадолиний—прометий . . . 711
Gd—Po. Гадолиний—полоний 712
Gd—Pr. Гадолиний—празеодим . . . 713
Gd—Pt. Гадолиний—платина 715
Gd—Pu. Гадолиний—плутоний . . . 716
Gd—Re. Гадолиний—рений 718
Gd—Rh. Гадолиний—родий 719
Gd—Ru. Гадолиний—рутений 721
Gd—S. Гадолиний—сера 723
Gd—Sb. Гадолиний—сурьма 725
Gd—Sc. Гадолиний—скандий 727

Gd—Se. Гадолиний—селен 728
Gd—Si. Гадолиний—кремний . . . 730
Gd—Sm. Гадолиний—самарий 731
Gd—Sn. Гадолиний—олово 733
Gd—Ta. Гадолиний—тантал 734
Gd—Tb. Гадолиний—тербий 735
Gd—Tc. Гадолиний—технеций . . . 735
Gd—Te. Гадолиний—теллур 736
Gd—Th. Гадолиний—торий 737
Gd—Ti. Гадолиний—титан 739
Gd—Tl. Гадолиний—таллий 740
Gd—Tm. Гадолиний—тулий 742
Gd—U. Гадолиний—уран 743
Gd—V. Гадолиний—ванадий 743
Gd—W. Гадолиний—вольфрам . . . 744
Gd—Y. Гадолиний—иттрий 744
Gd—Yb. Гадолиний—иттербий . . . 745
Gd—Zn. Гадолиний—цинк 747
Gd—Zr. Гадолиний—цирконий . . . 748
Ge—H. Германий—водород 749
Ge—Hf. Германий—гафний 750
Ge—Hg. Германий—ртуть 751
Ge—Ho. Германий—гольмий 751
Ge—In. Германий—индий 754
Ge—Ir. Германий—иридий 755
Ge—K. Германий—калий 755
Ge—La. Германий—лантан 757
Ge—Li. Германий—литий 759
Ge—Lu. Германий—лютеций 760
Ge—Mg. Германий—магний 762
Ge—Mn. Германий—марганец 763
Ge—Mo. Германий—молибден 765
Ge—N. Германий—азот 768
Ge—Na. Германий—натрий 768
Ge—Nb. Германий—ниобий 769
Ge—Nd. Германий—неодим 772
Ge—Ni. Германий—никель 774
Ge—O. Германий—кислород 776
Ge—Os. Германий—осмий 777
Ge—P. Германий—фосфор 778
Ge—Pb. Германий—свинец 779
Ge—Pd. Германий—палладий 780
Ge—Pr. Германий—празеодим . . . 782
Ge—Pt. Германий—платина 785
Ge—Pu. Германий—плутоний 786
Ge—Rb. Германий—рубидий 787
Ge—Re. Германий—рений 788
Ge—Rh. Германий—родий 789
Ge—Ru. Германий—рутений 791
Ge—S. Германий—сера 792
Ge—Sb. Германий—сурьма 793
Ge—Sc. Германий—скандий 794
Ge—Se. Германий—селен 796
Ge—Si. Германий—кремний 798
Ge—Sm. Германий—самарий 800
Ge—Sn. Германий—олово 802
Ge—Sr. Германий—стронций 803
Ge—Ta. Германий—тантал 804
Ge—Tb. Германий—тербий 805
Ge—Te. Германий—теллур 807
Ge—Th. Германий—торий 808
Ge—Ti. Германий—титан 810
Ge—Tl. Германий—таллий 812
Ge—Tm. Германий—тулий 812
Ge—U. Германий—уран 814
Ge—V. Германий—ванадий 816
Ge—W. Германий—вольфрам . . . 819
Ge—Y. Германий—иттрий 820
Ge—Yb. Германий—иттербий 822
Ge—Zn. Германий—цинк 823
Ge—Zr. Германий—цирконий . . . 824
H—Hf. Водород—гафний 827
H—Hg. Водород—ртуть 828
H—Ho. Водород—гольмий 828
H—Ir. Водород—иридий 829
H—K. Водород—калий 829
H—La. Водород—лантан 830
H—Li. Водород—литий 832
H—Lu. Водород—лютеций 833
H—Mg. Водород—магний 834
H—Mn. Водород—марганец 836
H—Mo. Водород—молибден 837
H—Na. Водород—натрий 838
H—Nb. Водород—ниобий 839
H—Nd. Водород—неодим 841
H—Ni. Водород—никель 843
H—Np. Водород—нептуний 844
H—Os. Водород—осмий 845
H—Pa. Водород—протактиний . . . 845
H—Pb. Водород—свинец 845
H—Pd. Водород—палладий 845
H—Po. Водород—полоний 847
H—Pr. Водород—празеодим 847
H—Pt. Водород—платина 848
H—Pu. Водород—плутоний 848
H—Rb. Водород—рубидий 850
H—Re. Водород—рений 850
H—Rh. Водород—родий 850
H—Ru. Водород—рутений 851
H—Sb. Водород—сурьма 852

H—Sc. Водород—скандий 852
H—Si. Водород—кремний 853
H—Sm. Водород—самарий 855
H—Sn. Водород—олово 856
H—Sr Водород—стронций 857
H—Ta. Водород—тантал 858
H—Tb. Водород—тербий 860
H—Th. Водород—торий 861
H—Ti. Водород—титан 862
H—Tl. Водород—таллий 864
H—Tm. Водород—тулий 865
H—U. Водород—уран 865
H—V. Водород—ванадий 866
H—W. Водород—вольфрам 868
H—Y. Водород—иттрий 868
H—Yb. Водород—иттербий 870
H—Zn. Водород—цинк 870
H—Zr. Водород—цирконий . . . 871
Hf—In. Гафний—индий 874
Hf—Ir. Гафний—иридий 874
Hf—K. Гафний—калий 876
Hf—Li. Гафний—литий 877
Hf—Mn. Гафний—марганец 878
Hf—Mo. Гафний—молибден 879
Hf—N. Гафний—азот 881
Hf—Na. Гафний—натрий 883
Hf—Nb. Гафний—ниобий 884
Hf—Ni. Гафний—никель 885
Hf—O. Гафний—кислород 889
Hf—Os. Гафний—осмий 890
Hf—P. Гафний—фосфор 892
Hf—Pd. Гафний—палладий 892
Hf—Pr. Гафний—празеодим 894
Hf—Pt. Гафний—платина 895
Hf—Pu. Гафний—плутоний 897
Hf—Rb. Гафний—рубидий 898
Hf—Re. Гафний—рений 899
Hf—Rh. Гафний—родий 901
Hf—Ru. Гафний—рутений 903
Hf—S. Гафний—сера 905
Hf—Sb. Гафний—сурьма 905
Hf—Sc. Гафний—скандий 906
Hf—Se. Гафний—селен 907
Hf—Si. Гафний—кремний 907
Hf—Sn. Гафний—олово 909
Hf—Ta. Гафний—тантал 911
Hf—Tc. Гафний—технеций 912
Hf—Te. Гафний—теллур 913
Hf—Th. Гафний—торий 914
Hf—Ti. Гафний—титан 915
Hf—U. Гафний—уран 916
Hf—V. Гафний—ванадий 917
Hf—W. Гафний—вольфрам 918
Hf—Y. Гафний—иттрий 920
Hf—Yb. Гафний—иттербий 921
Hf—Zn. Гафний—цинк 922
Hf—Zr. Гафний—цирконий 922
Hg—Ho. Ртуть—гольмий 924
Hg—In. Ртуть—индий 925
Hg—Ir. Ртуть—иридий 927
Hg—K. Ртуть—калий 928
Hg—La. Ртуть—лантан 929
Hg—Li. Ртуть—литий 931
Hg—Lu. Ртуть—лютеций 933
Hg—Mg. Ртуть—магний 933
Hg—Mn. Ртуть—марганец 935
Hg—Mo. Ртуть—молибден 935
Hg—N. Ртуть—азот 936
Hg—Na. Ртуть—натрий 936
Hg—Nd. Ртуть—неодим 938
Hg—Ni. Ртуть—никель 939
Hg—O. Ртуть—кислород 940
Hg—Pb. Ртуть—свинец 941
Hg—Pd. Ртуть—палладий 942
Hg—Po. Ртуть—полоний 943
Hg—Pr. Ртуть—празеодим 943
Hg—Pt. Ртуть—платина 945
Hg—Pu. Ртуть—плутоний 946
Hg—Rb. Ртуть—рубидий 947
Hg—Re. Ртуть—рений 948
Hg—Rh. Ртуть—родий 949
Hg—Ru. Ртуть—рутений 950
Hg—S. Ртуть—сера 950
Hg—Sb. Ртуть—сурьма 951
Hg—Sc. Ртуть—скандий 952
Hg—Se. Ртуть—селен 953
Hg—Si. Ртуть—кремний 954
Hg—Sm. Ртуть—самарий 954
Hg—Sn. Ртуть—олово 956
Hg—Sr. Ртуть—стронций 957
Hg—Ta. Ртуть—тантал 959
Hg—Tb. Ртуть—тербий 959
Hg—Th. Ртуть—торий 961
Hg—Ti. Ртуть—титан 962
Hg—Tl. Ртуть—таллий 963
Hg—Tm. Ртуть—тулий 965
Hg—U. Ртуть—уран 965
Hg—V. Ртуть—ванадий 966
Hg—W. Ртуть—вольфрам 967
Hg—Y. Ртуть—иттрий 967

Hg—Yb. Ртуть—иттербий 969
Hg—Zn. Ртуть—цинк 970
Hg—Zr. Ртуть—цирконий 972
Ho—In. Гольмий—индий 972
Ho—Ir. Гольмий—иридий 974
Ho—La. Гольмий—лантан 975
Ho—Lu. Гольмий—лютеций 977
Ho—Mg. Гольмий—магний 978
Ho—Mn. Гольмий—марганец 980
Ho—N. Гольмий—азот 981
Ho—Nb. Гольмий—ниобий 982
Ho—Nd. Гольмий—неодим 982
Ho—Ni. Гольмий—никель 984
Ho—O. Гольмий—кислород 985
Ho—Os. Гольмий—осмий 986
Ho—P. Гольмий—фосфор 986
Ho—Pb. Гольмий—свинец 986
Ho—Pd. Гольмий—палладий 987
Ho—Pm. Гольмий—прометий 988
Ho—Po. Гольмий—полоний 990
Ho—Pr. Гольмий—празеодим 990
Ho—Pt. Гольмий—платина 991
Ho—Pu. Гольмий—плутоний 992
Ho—Re. Гольмий—рений 992
Ho—Rh. Гольмий—родий 992
Ho—Ru. Гольмий—рутений 993
Ho—S. Гольмий—сера 994
Ho—Sb. Гольмий—сурьма 994
Ho—Sc. Гольмий—скандий 996
Ho—Se. Гольмий—селен 998
Ho—Si. Гольмий—кремний 999
Ho—Sm. Гольмий—самарий 1000
Ho—Sn. Гольмий—олово 1002
Ho—Ta. Гольмий—тантал 1002
Ho—Tb. Гольмий—тербий 1003
Ho—Tc. Гольмий—технеций . . . 1004
Ho—Te. Гольмий—теллур 1004
Ho—Th. Гольмий—торий 1006
Ho—Tl. Гольмий—таллий 1007
Ho—Tm. Гольмий—тулий 1008
Ho—U. Гольмий—уран 1010
Ho—V. Гольмий—ванадий 1010
Ho—W. Гольмий—вольфрам 1011
Ho—Y. Гольмий—иттрий 1011
Ho—Yb. Гольмий—иттербий 1012
Ho—Zn. Гольмий—цинк 1013
Ho—Zr. Гольмий—цирконий . . . 1013

СПРАВОЧНОЕ ИЗДАНИЕ

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Том 2

Редактор *Н.Г. Сальникова*
Художник *В.Н. Погорелов*
Художественный редактор *Т.Н. Погорелова*
Технический редактор *О.В. Панкрашина*
Корректоры *А.П. Сизова, Л.Е. Сонюшкина*

Н/К

Лицензия ЛР № 080003 от 12.09.96.

Сдано в набор 06.01.97. Подписано в печать 21.08.97
Формат 60×88 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная
Усл.печ.л. 63,21. Усл.кр.-отт. 63,21. Уч.-изд.л. 66,48
Тираж 1030 экз. Заказ 2144.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Машиностроение"
107076, Москва, Стромынский пер., 4

Отпечатано в АООТ "Политех-4"
129110, Москва, Б. Переяславская ул., 46,
с оригинал-макета, изготовленного в издательстве "Машиностроение"

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

справочник

3 ТОМ

КНИГА 2

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ двойных металлических систем

справочник

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Справочник в трех томах

Редакционный совет:
акад. РАН Н.П. Лякишев
(главный редактор издания),
акад. РАН О.А. Банных
(зам. гл. ред.),
д-р техн. наук Л.Л. Рохлин
(зам. гл. ред.),
канд. техн. наук С.П. Алисова,
канд. техн. наук Н.Р. Бочвар,
канд. техн. наук П.Б. Будберг,
канд. техн. наук Т.В. Добаткина,
канд. техн. наук Е.В. Лысова,
д-р техн. наук В.П. Полякова,
д-р техн. наук К.Б. Поварова,
д-р техн. наук М.А. Тылкина,
д-р хим. наук Л.Е. Шелимова,
д-р техн. наук Е.Н. Шефтель

МОСКВА
МАШИНОСТРОЕНИЕ
2000

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ им. А.А. БАЙКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

ТОМ 3 КНИГА 2

**Под общей редакцией
академика РАН Н.П. Лякишева**

МОСКВА
МАШИНОСТРОЕНИЕ
2000

УДК 669.017.11
ББК 34.2
Д 44

Издание осуществлено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту 96-03-46024

Д44 **Диаграммы** состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 3. Кн. 2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2000. – 448 с.: ил.
ISBN 5-217-02932-3

Приведены критически рассмотренные и обобщенные сведения о диаграммах состояния двойных металлических систем, знание которых необходимо для выбора и разработки промышленных металлических материалов, технологии их производства и практического использования. Содержатся сведения об образующихся в системах соединениях и их кристаллических структурах, типах и температурах фазовых превращений, взаимных растворимостях компонентов друг в друге и изменении их с температурой.

Для инженерно-технических работников научно-исследовательских институтов и промышленных предприятий металлургии, машиностроения и других отраслей промышленности, а также для профессорско-преподавательского состава и студентов высших учебных заведений.

ISBN 5-217-02932-3(Т. 3, кн. 2) **ББК 34.2**
ISBN 5-217-02687-1

© Н.П. Лякишев, О.А. Банных, Л.Л. Рохлин и др., 2000
© Издательство "Машиностроение", 2000

Pm–Pr. ПРОМЕТИЙ–ПРАЗЕОДИМ

Диаграмма состояния Pm–Pr экспериментально не построена. Однако Pm и Pr в Периодической системе элементов расположены рядом. В металлическом состоянии металлы имеют идентичное электронное строение с тремя внешними коллективизированными электронами $5d^1 6s^2$, одинаковые кристаллические структуры с близкими постоянными решетки, атомные радиусы, отличающиеся всего лишь на 0,9 %.

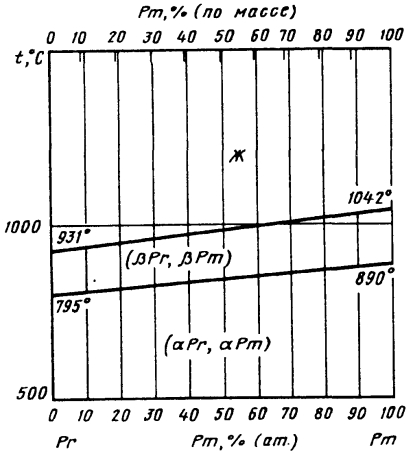


Рис. 436. Pm – Pr

На этом основании следует считать, что Pm и Pr образуют непрерывные ряды твердых растворов. Вследствие близости электронного строения растворы являются идеальными, и поэтому линии ликвидуса-солидуса и две линии сольвуса сливаются в прямые с очень узкими двухфазными областями между ними. Построенная на этой основе диаграмма состояния Pm–Pr приведена на рис. 436.

В.К. Григорович

Pm–Sc. ПРОМЕТИЙ–СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Pm–Sc не построена. Известно, что Pm и Sc имеют при высоких температурах изоструктурные модификации, а низкотемпературные модификации обладают близкими гексагональными структурами: ДГПУ для αPm и ГПУ для αSc; их атомные радиусы различаются на 10,4 %. Исходя из изложенного выше, вследствие близости электронного строения Pm и Sc должны образовывать непрерывные ряды твердых растворов при высоких температурах (рис. 437). При температурах ниже ~700 °С твердый раствор на основе гексагональных модификаций (αPm, αSm) будет распадаться на (αPm) и (αSc), так же как в системе Nd–Sc [1], где значительное различие

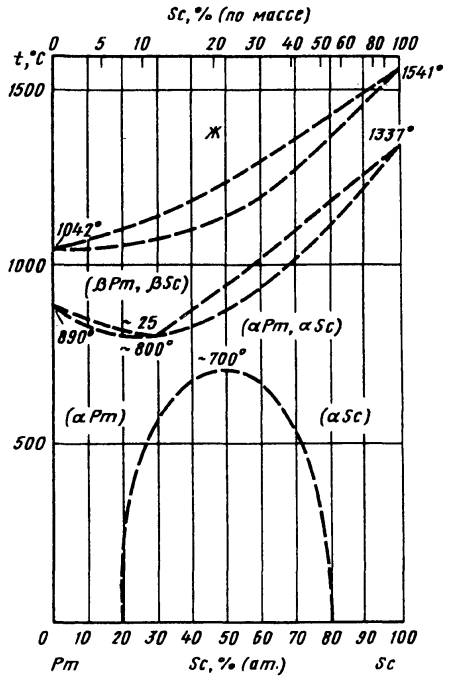


Рис. 437. Pm – Sc

атомных радиусов приводит к отклонению растворов от идеальных и провисанию линий ликвидуса-солидуса и сольвуса, а также возникновению купола несмешиваемости при температурах ниже ~700 °С.

Литература

1. **Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.** // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North-Holland. Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1–161.

В.К. Григорович

Pm–Sm. ПРОМЕТИЙ–САМАРИЙ

Диаграмма состояния Pm–Sm экспериментально не построена. Так как Pm и Sm являются ближайшими соседями в Периодической системе элементов, имеют в металлическом состоянии идентичную электронную

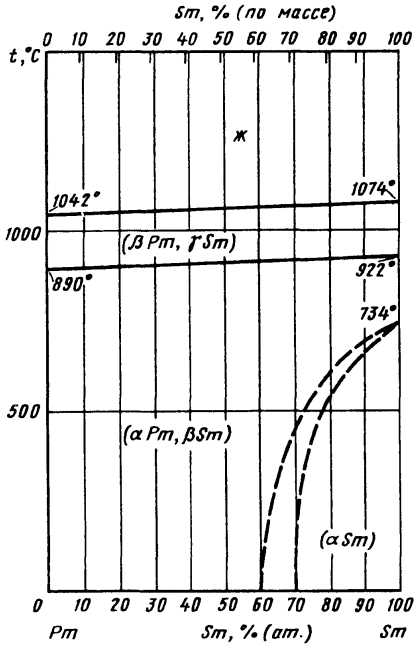


Рис. 438. Pm – Sm

структуру с тремя коллективизированными электронами $5d^16s^2$, одинаковое кристаллическое строение высокотемпературных модификаций с очень близкими параметрами решеток, разницу атомных радиусов лишь 0,4 %, следует ожидать, что металлы образуют идеальные твердые растворы при высоких температурах. Идеальность растворов приводит к слиянию линий ликвидуса и солидуса, а также линий сольвуса в прямые линии. На предполагаемой диаграмме состояния Pm–Sm (рис. 438) показана также область твердого раствора на основе αSm(δ), в которой вероятно, растворяется 30–40 % (ат.) Pm.

В.К. Григорович

Pm–Tb. ПРОМЕТИЙ–ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Pm–Tb экспериментально не построена. Близко расположенные в ряду лантонидов Pm и Tb в металлическом состоянии имеют идентичное электронное строение с тремя коллективизированными валентными электронами $5d^16s^2$, изоструктурные высокотемпературные модификации с близкими параметрами решеток, структурно близкими низкотемпературными модификациями. Их атомные радиусы отличаются всего на 1,5 %. На этом основании можно предполагать, что Pm и Tb будут образовывать между собой непрерывные ряды почти идеальных твердых растворов высоко- и низкотемпературных модификаций (рис. 439). При температурах ниже ~750 °С в системе предполагается возникновение промежуточной упорядоченной фазы δ со структурой типа αSm аналогично фазам, наблюдаемым в системах между легкими и тяжелыми лантонидами (Nd–Gd, Nd–Dy) [1].

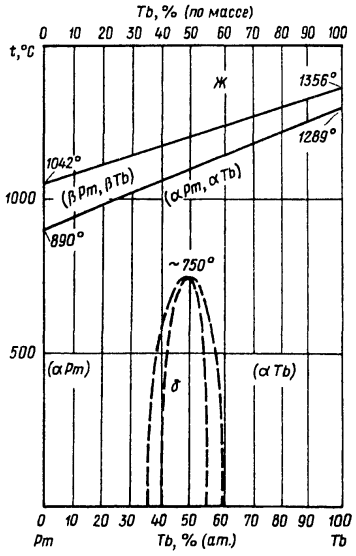


Рис. 439. Pm – Tb

Литература

1. **Gshneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.** // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North-Holland. Physics Publishing Co. 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1–161.

В.К. Григорович

Pm–Tm. ПРОМЕТИЙ–ТУЛИЙ

Фазовая диаграмма Pm–Tm экспериментально не построена. Pm и Tm в металлическом состоянии изоэлектронны, имеют три коллективизированных валентных $5d^16s^2$ электрона. Плотные гексагональные структуры αPm и Tm сходны между собой и имеют близкие параметры. Атомные радиусы отличаются на 3,7 %. Вследствие близости электронно-

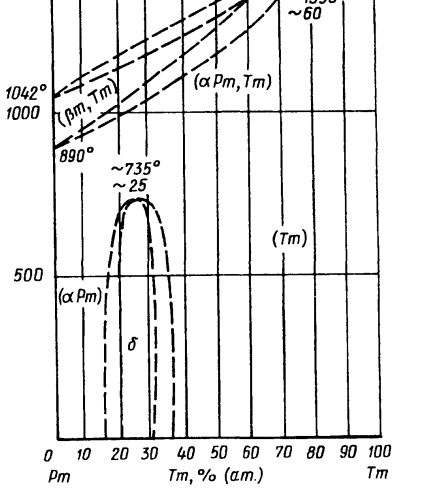


Рис. 440. Pm – Tm

кристаллического строения и атомных радиусов Pm и Tm при высоких температурах должны образовывать непрерывный ряд ДГПУ–ГПУ растворов, переходящих друг в друга по механизму дефектов упаковки. В то же время система Pm–Tm из-за большой разницы температур плавления, подобно системе Nd–Er, должна относиться к перитектическому типу (рис. 440). В приближении идеальных растворов перитектическая точка, определяемая пересечением прямых, соединяющих температуры плавлений (1042–1545 °C) Pm и Tm, соответствует 1350 °C и 60 % (ат.) Tm. Следует отметить, что превращение Tm имеет место в жидком состоянии [1], когда расплав с ГПУ структурой переходит в расплав со структурой ОЦК. При температуре 735 °C возникает фаза δ типа αSm, которая разделяет непрерывный ряд твердых растворов с ГПУ структурой на растворы на основе αPm и Tm.

Литература

1. **Григорович В.К., Григорович К.В.** // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докладов на VII Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250–252.

В.К. Григорович

Pm–Y. ПРОМЕТИЙ–ИТТРИЙ

Фазовая диаграмма Pm–Y экспериментально не построена. Pm и Y имеют близкое электронное строение с тремя коллективизированными валентными электронами $5d^1 6s^2$ и $4d^1 5s^2$ в металлическом состоянии. Они имеют изоморфные структуры высокотемпературных β модификаций, аналогичные ДГПУ и ГПУ структуры α модификаций с близкими параметрами решетки; атомные радиусы различаются всего лишь на 0,5 %.

Близость электронного и кристаллического строения Pm и Y должны приводить к образованию непрерывных рядов твердых растворов со структурой ОЦК между высокотемпературными модификациями и со структурой ГПУ между низкотемпературными модификациями. Вследствие малого различия параметров решеток и атомных размеров растворы близки к идеальным, и линии ликвидуса-солидуса и сольвуса мало отклоняются от прямых, соединяющих температуры плавлений и превращений Pm и Y. На предлагаемой фазовой диаграмме (рис. 441) эти линии разделены узкими двухфазными областями. При температурах ниже 750 °C появляется промежуточная фаза (δ) типа αSm по аналогии с известными системами Nd–Tb, Nd–Y.

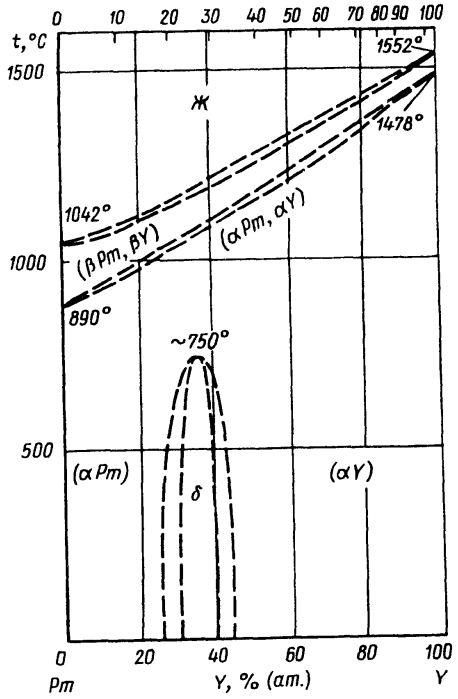


Рис. 441. Pm – Y

Литература

1. **Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.** // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North–Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1–161.

В.К. Григорович

Po–Pt. ПОЛОНИЙ–ПЛАТИНА

Диаграмма состояния Po–Pt неизвестна. Существует соединение $PtPo_2$ с гексагональной структурой и параметрами решетки a = 0,4104, c = = 0,5606 нм [Ш]. Это соединение разлагается при 600 °C.

В.П. Полякова

Po–Sb. ПОЛОНИЙ–СУРЬМА

Диаграмма состояния Po–Sb не построена.

В работе [X] приводятся данные по растворимости Po в Sb при температурах несколько выше температуры плавления Sb, полученные методом активационного анализа. Величина растворимости оценена в $\sim 10^{-11}$ % (по массе).

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Po–Sc. ПОЛОНИЙ–СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Po–Sc не построена. При взаимодействии паров Po с массивным образцом Sc получен продукт с атомным отношением Po:Sc = 0,07:2, плавящийся при температуре больше 1840∓50 °C [1]. Однако эти результаты вызывают сомнение в отношении получения действительно двойного соединения [Ш].

Литература

1. **Kershner C.J., Steinmeyer R.H.** // U.S. At. Energy Comm. MLM–1163. 1963. P. F1–F6.

Л.Л. Рохлин

Po–Sm. ПОЛОНИЙ–САМАРИЙ

Диаграмма состояния Po–Sm не построена. При взаимодействии паров Po с массивным образцом Sm получен продукт с атомным отношением Po:Sm = 1,6:2, который плавится при температурах более 1495∓50 °C [1]. Эти результаты, однако, вызывают сомнение в отношении получения действительно двойного соединения [Ш].

Литература

1. **Kershner C.J., Steinmeyer R.H.** // U.S. At. Energy Comm. MLM–1163. 1963. P. F1–F6.

Л.Л. Рохлин

Po–Sn. ПОЛОНИЙ–ОЛОВО

Диаграмма состояния Po–Sn не построена. В справочнике [X] приводятся данные по растворимости Po в Sn, которые получены методом активационного анализа. Растворимость Po в Sn составляет 10^{-11} % (по массе).

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Po–Sr. ПОЛОНИЙ–СТРОНЦИЙ

Диаграмма Po–Sr не построена. В системе существует соединение SrPo [1], которое было получено сублимацией при температуре более 600 °C. Кристаллическая структура соединений SrPo относится к типу NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр.гр. $Fm\bar{3}m$) с a = 0,6796 нм.

Литература

1. **Witteman W.G., Giorgi A.L., Vier D.T.** // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. N 4. P. 434–440.

Л.Л. Рохлин

Po–Ta. ПОЛОНИЙ–ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Po–Ta не изучена. В работе [1] установлено, что при воздействии паров Po на Ta не происходит взаимодействия Po и Ta вплоть до температуры 700 °C.

Литература

1. **Witteman W.G., Giorgi A.L., Vier D.T.** // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. N 4. P. 434–440.

Л.Л. Рохлин

Po–Tb. ПОЛОНИЙ–ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Po–Tb не построена. В работе [1] указывается, что при взаимодействии паров Po с массивным образцом Tb получен продукт с атомным отношением Po:Tb = 1,2:2, который плавится при температурах более 1370∓50 °C. Однако имеются сомнения в отношении получения действительно двойного соединения [Ш].

Литература

1. **Kershner C.J., Steinmeyer R.H.** // U.S. At. Energy Comm. MLM–1163. 1963. P. F1–F6.

Л.Л. Рохлин

Po–Te. ПОЛОНИЙ–ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Po–Te не исследована. Изучена только растворимость Po в Te при температурах несколько выше температуры плавления Te [X]. Величина растворимости оценена в $\sim 10^{-10}$ % (по массе).

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Po–Tm. ПОЛОНИЙ–ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Po–Tm не изучена. При взаимодействии паров Po с массивным образцом Tm был получен продукт с атомным отношением Po:Tm = 0,6:2 [1]. Эти результаты, однако, вызывают сомнение в отношении получения действительно двойного соединения [Ш].

Литература

1. **Kershner C.J., Steinmeyer R.H.** // U.S. At. Energy Comm. MLM–1163. 1963. P. F1–F6.

Л.Л. Рохлин

Po–W. ПОЛОНИЙ–ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния Po–W не изучена. W не взаимодействует с Po при температурах вплоть до 700 °C [1]. По аналогии с диаграммами Po–U, Po–Pu, Po образует с W вырожденную эвтектику при температуре, практически совпадающей с температурой плавления Po, а взаимная растворимость элементов друг в друге находится на уровне примесной растворимости.

Литература

1. **Witteman W.G., Giorgi A.L., Vier D.T.** // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. N 4. P. 434–440.

К.Б. Поварова

Po–Y. ПОЛОНИЙ–ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Po–Y не изучена. В работе [1] сообщается, что при взаимодействии паров Po с массивным образцом Y был получен продукт с атомным отношением Po:Y = 2,1:2, который плавится при температуре более 1700±50 °C. Однако эти результаты вызывают сомнения в отношении получения действительно двойного соединения [Ш].

Литература

1. **Kershner C.J., Steinmeyer R.H.** // U.S. At. Energy Comm. MLM–1163. 1963. P. F1–F6.

Л.Л. Рохлин

Po–Yb. ПОЛОНИЙ–ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Po–Yb не построена. В работе [1] указано, что пары Po реагируют с массивным образцом Yb и образуют продукт, который плавится при температурах более 2400 °C. Состав этого продукта не определен. Как указано в справочнике [Ш], вероятно, это двойное нестабильное соединение.

Литература

1. **Kershner C.J., Steinmeyer R.H.** // U.S. Energy Comm. MLM–1163. 1963. P. F1–F6.

Л.Л. Рохлин

Po–Zn. ПОЛОНИЙ–ЦИНК

Диаграмма состояния Po–Zn не построена. В работе [1] указано на образование соединения PoZn, которое сублимируется при температуре 500 или 400 °C. Соединение PoZn имеет структуру типа ZnS (символ Пирсона $cF8$, пр.гр. $F\bar{4}3m$), a = 0,6308 нм.

Литература

1. **Witteman W.G., Giorgi A.L., Vier D.T.** // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. N 4. P. 434–440.

Л.Л. Рохлин

Pr–Pt. ПРАЗЕОДИМ–ПЛАТИНА

Диаграмма состояния Pr–Pt (рис. 442) построена только со стороны Pr [1]. Она корректирована согласно данным работы [M]. При температуре 718 °C и содержании 13,4 % (ат.) Pt в системе кристаллизуется

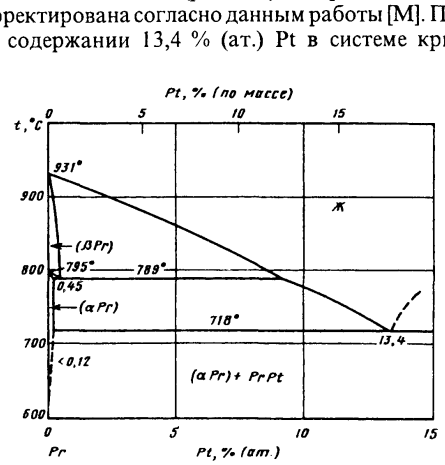


Рис. 442. Pr – Pt

эвтектика (αPr) + PrPt. При температуре 789 °С имеет место кататектическая реакция: (βPr) ⇌ (αPr) + Ж.

Растворимость Pr в (Pt) не исследовалась. Растворимость Pt в (αPr) составляет менее 0,12 % (ат.), а в (βPr) – 0,45 % (ат.).

В системе установлено образование нескольких соединений, кристаллическая структура которых приведена в табл. 346 [2].

Таблица 346. **Кристаллическая структура соединений системы Pt–Pr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$PrPt_5$	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5348	–	0,4385
$PrPt_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,40650		
$PrPt_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,76470		
PrPt	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,7294	0,4560	0,5698

Литература

1. **Griffin R.B., Gschneidner, Jr., K.A.** // Metal. Trans. 1971. V. 2. N 9. P. 2517–2524.
2. **Благородные металлы:** Справочник / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984. 592 с.

В.П. Полякова

Pr–Pu. ПРАЗЕОДИМ–ПЛУТОНИЙ

Исследованию диаграммы состояния Pr–Pu посвящены работы [1, 2]. Исследование выполнено методами дифференциального термического, микроскопического и рентгеновского анализов, в качестве шихтовых материалов были использованы металлы чистотой не менее 99,9 % (по массе). Диаграмма состояния Pr–Pu (рис. 443) характеризуется полной смешиваемостью компонентов в жидком состоянии, двойные соединения не образуются. Твердый раствор, обозначенный (α′Pr) с простой гексагональной плотноупакованной структурой сосуществует с твердым раствором (αPr) с двойной гексагональной структурой. Границы области (α′Pr) на рис. 443 приведены штриховой линией. Однако существование (α′Pr) как самостоятельной фазы вызывает сомнение. Эта фаза может

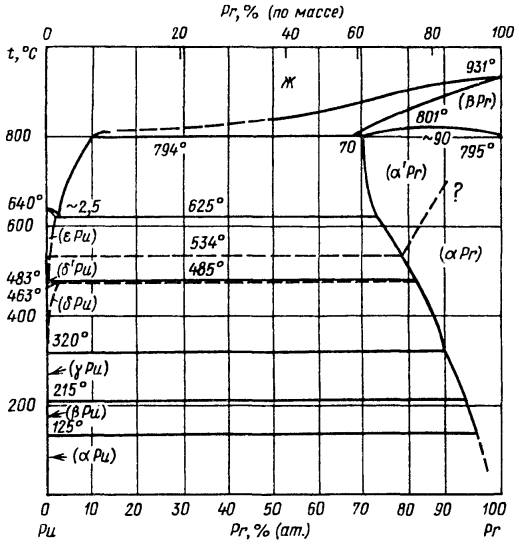


Рис. 443. Pr – Pu

быть стабилизирована примесями, присутствующими в исследованных сплавах, или образовываться вследствие распада (βPr) при понижении температуры.

В системе протекает эвтектическая реакция Ж ⇌ (εPu) + (αPr) при 625 °С и ~2,5 % (ат.) Pr и кататектическая реакция (βPr) ⇌ Ж + (αPr) при 794 °С и 70 % (ат.) Pr. Остальные реакции протекают в твердом состоянии и связаны с полиморфизмом Pu.

Двухфазная область (αPr) + (βPr) очень узкая и имеет максимум при 801 °С и ~90 % (ат.) Pr.

Максимальная растворимость Pu в (βPr) при температуре 794 °С равна 30 % (ат.), а в (αPr) – 29 % (ат.). Растворимость Pr в (εPu) и (δPu) составляет около 2 % (ат.), а в остальных модификациях Pu она незначительна.

Литература

1. **Кутайцев В.И., Чеботарев Н.Т., Андрианов М.А. и др.** // Атомная энергия. 1967. Т. 23. № 6. С. 511–519.
2. **Ellinger F.H., Land C.C., Johnson K.A.** // J. Nucl. Mater. 1969. V. 29. N 2. P. 178–183.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

55590

Pr–Re. ПРАЗЕОДИМ–РЕНИЙ

Диаграмма состояния Pr–Re полностью не исследована. Средняя часть системы изучена в работе [1]. Исследование проведено методами микроструктурного и рентгеновского анализа, а также измерением микротвердости фаз. Сплавы готовили из материалов чистотой, % (по массе): 99,98 Re и 99,0 Pr. Было установлено образование соединения $PrRe_2$, имеющего две модификации. Высокотемпературная модификация кристаллизуется в кубической решетке фазы Лавеса типа Cu_2Mg (символ Пирсона *cF*24, пр.гр. $Fd\bar{3}m$), параметр решетки a = 0,7572 нм.

Низкотемпературная модификация кристаллизуется в гексагональной решетке фазы Лавеса типа $MgZn_2$ (символ Пирсона *hP*12, пр.гр. $P6_3/mmc$), параметры решетки a = 0,5336, c = 0,8805 нм. Температура полиморфного превращения не установлена. Соединение $PrRe_2$ стабильно и не имеет широкой области гомогенности. О наличии двух модификаций соединения $PrRe_2$ сообщается также в работе [3].

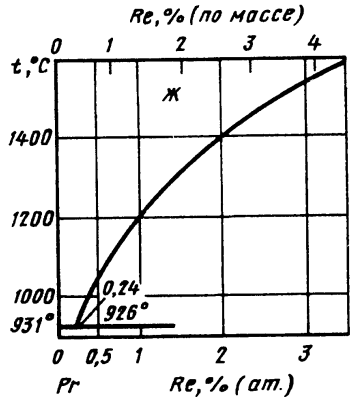


Рис. 444. Pr – Re

Часть диаграммы состояния, богатая Pr, изучена в работе [2] (рис. 444). Сплавы готовили в танталовых тиглях в атмосфере He и выдерживали в течение 1 ч при температурах, превышающих температуру плавления на 200–250 °C. Чистота исходных материалов составляла 99,49 % (по массе.) Pr и 99,99 % (по массе) Re. Исследование проводили методами рентгеноструктурного, микроструктурного и термического анализов. Было установлено, что Re снижает температуру плавления Pr примерно на 5 °C, так что при температуре 926 °C кристаллизуется эвтектика. Содержание Re в эвтектике составляет 0,24 % (ат.). С повышением содержания Re наблюдается непрерывное повышение температуры начала плавления сплавов.

Растворимость Re в жидкости при различных температурах приведена ниже:

Температура расплава, °C	1140	1362	1480	1765
Растворимость Re, % (ат.)	0,63	2,38	2,57	4,50

Литература

1. **Савицкий Е.М., Хамидов О.Х.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т. 1. № 9. С. 1621–1622.
2. **Griffin R.B., Gschneidner, Jr.,K.A.** // Metal. Trans. 1971. V. 2. N 9. P. 2517–2524.
3. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

М.А. Тылкина

Pr–Rh. ПРАЗЕОДИМ–РОДИЙ

Диаграмма состояния Pr–Rh не построена. Тем не менее имеются сведения о существовании нескольких соединений в этой системе. В табл. 347 собраны сведения о составах и структуре всех известных двойных фаз системы Pr–Rh [V–C].

Таблица 347. **Кристаллическая структура соединений системы Pr–Rh [V–C]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Pr_7Rh_3	Th_7Fe_3	*hP*20, $P6_3/mc$	1,0012	–	0,6846
Pr_3Rh_2	Er_3Ni_2	*hR*, $R\bar{3}$	0,8784	–	1,668
Pr_5Rh_4	Sm_5Ge_4	*oP*, *Pnma*	0,7465	1,483	0,7707
PrRh	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,3905	1,0910	0,4210
$PrRh_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7575	–	–

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pr–Ru. ПРАЗЕОДИМ–РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния Pr–Ru не построена. По данным работ [1, Э, Ш, V-C] в системе существует не менее трех промежуточных фаз. Соединение $PrRu_2$ образуется инконгруэнтно при температуре 1681±15 °C [Ш]. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 348.

Таблица 348. **Кристаллическая структура соединений системы Pr–Ru [V–C]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$PrRu_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,76223	–	–
Pr_3Ru	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,7379	0,9768	0,6435
Pr_5Ru_2*	Mn_5C_2	*mC*28, *C*2/*c*	1,6424	0,6545	0,7341

*β = 96,26°.

Литература

1. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pr–S. ПРАЗЕОДИМ–СЕРА

Диаграмма состояния Pr–S не построена. В работах [1–5] имеются данные о существовании в системе нескольких промежуточных фаз, структура которых приведена в табл. 349.

Моносульфид PrS плавится при 2230 °C [Э]; его область гомогенности описывается формулой $PrS_{0,75-1}$ или $PrS_{0,84-1}$ [1]. Фаза Pr_3S_4 плавится при 2100 °C [Э]. Соединение Pr_2S_3 существует в трех модификациях. При температуре 1795 °C кристаллизуется высокотемпературная модификация γPr_2S_3, существующая до температуры 1300 °C. Соединение γPr_2S_3 образует непрерывный ряд твердых растворов с фазой Pr_3S_4, его состав соответствует формуле $PrS_{1,33-1,50}$ [1]. В интервале температур 1300–925 °C стабильна фаза βPr_2S_3 [Э]. При температурах ниже 925 °C существует модификация αPr_2S_3 [Э]. По данным работы [2] соединение βPr_2S_3 не существует. Вместо этого соединения авторы работы [3] обнаружили при температуре 1100 °C соединение $Pr_{4,8-5}S_7$.

Таблица 349. **Кристаллическая структура соединений системы Pr–S**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
PrS	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,5727	–	–	[Э]
Pr_5S_7	–	–, $I4_1/acd$	1,510	–	2,005	[4]
αPr_2S_3	αLa_2S_3	*oP*20, *Pnma*	0,749 0,7472	1,569 1,5604	0,410 0,4058	[5] [2]
βPr_2S_3	βNd_2S_3	*cF*, $Fd\bar{3}m$	1,995	–	–	[6]
γPr_2S_3	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,8589	–	–	[6]
Pr_3S_4	–	*tI*, $I\bar{4}2d$	0,8539	–	0,8539	[7]
PrS_2	LaS_2	–	0,808	–	–	[Э]
PrS_2 (Pr_4S_7)	La_4Te_7	*tP*44, $P\bar{4}b2$	0,798	–	0,807	[1, 8]

Литература

1. **Ярембаш Е.И., Елисеев А.А.** Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука, 1975. 258 с.
2. **Sleight A.W., Prewitt C.T.** // Inorgan. Chem. 1968. V. 7. N 11. P. 2232–2237.
3. **Besancon P.** // Comp. Rend. Acad. Sci. C. 1968. V. 67. N 7. P. 1130–1132.
4. **Besancon P., Adolphe C., Flahaut J. et. al.** // Mat. Res. Bull. 1969. V. 4. N 2. P. 227–231.
5. **Besancon P., Adolphe C., Flahaut J.** // Comp. Rend. Acad. Sci. C. V. 266. N 1. P. 111–113.
6. **Picon M., Domanbge L., Flahaut J.** // Bull. Soc. Chim. France. 1960. V. 26. N 2. P. 221–228.
7. **Dernier P.-D., Bucher E., Longinotti L.D.** // J. Solid State Chem. 1975. V. 15. N 2. P. 203–207.
8. **Елисеев А.А., Толстова В.А., Кузьмичева Г.М.** // Журнал неорганической химии. 1978. Т. 23. № 12. С. 3171–3180.

Ю.Б. Кузьма

Pr–Sb. ПРАЗЕОДИМ–СУРЬМА

Диаграмма состояния Pr–Sb (рис. 445) построена по результатам дифференциального термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [1–2].

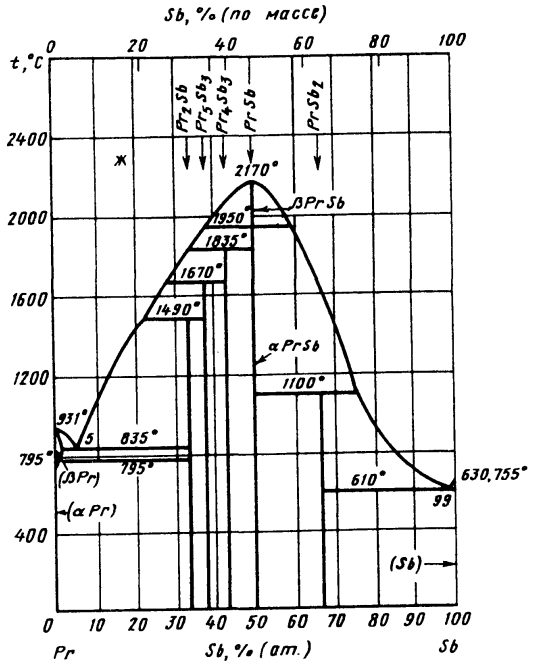


Рис. 445. Pr – Sb

В системе обнаружено пять промежуточных фаз, из которых соединение PrSb образуется конгруэнтно непосредственно из расплава при температуре 2170 °C и претерпевает полиморфный распад при температуре 1950 °C; структура высокотемпературной β модификации PrSb неизвестна. Соединения $PrSb_2$, Pr_4Sb_3, Pr_5Sb_3, Pr_2Sb образуются по перитектическим реакциям:

$PrSb_2$ ⇌ Ж + αPrSb при 1100 °C;
Pr_4Sb_3 ⇌ Ж + αPrSb при 1835 °C;
Pr_5Sb_3 ⇌ Ж + Pr_4Sb_3 при 1670 °C;
Pr_2Sb ⇌ Ж + Pr_5Sb_3 при 1490 °.

Кристаллическая структура соединений системы Pr–Sb приведена в табл. 350.

В системе Pr–Sb наблюдаются две эвтектические реакции:

Ж ⇌ (βPr) + Pr_2Sb при 835 °C и концентрации ~5 % (ат.) Sb;
Ж ⇌ $PrSb_2$ + (Sb) при 610 °C и концентрации ~99 % (ат.) Sb.

Sb практически не растворяется в (Pr).

Таблица 350. **Кристаллическая структура соединений системы Pr–Sb [1, 2]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Pr_2Sb	La_2Sb	*tI*12, *I*4/*mmm*	0,455	–	1,782
Pr_5Sb_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,923	–	0,651
Pr_4Sb_3	Анти-Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,935	–	–
αPrSb	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,638	–	–
$PrSb_2$	$SmSb_2$	*oC*, *Cmca*	0,626	0,612	1,816

Литература

1. **Абдусалямова М.Н., Рахматов О.И., Фазлыева Н.Д.** // Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по физике и химии редкоземельных полупроводников. Новосибирск. 1987. С. 112.
2. **Абдусалямова М.Н.** Антимониды и висмутиды редкоземельных металлов: Автореферат дис. д-р техн. наук. Свердловск, 1987. 46 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pr–Sc. ПРАЗЕОДИМ–СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Pr–Sc экспериментально не построена. В металлическом состоянии Pr и Sc имеют близкое электронное строение с тремя валентными коллективизированными электронами $3d^14s^2$ и $5d^16s^2$ соответственно. Их высокотемпературные модификации изоструктурны,

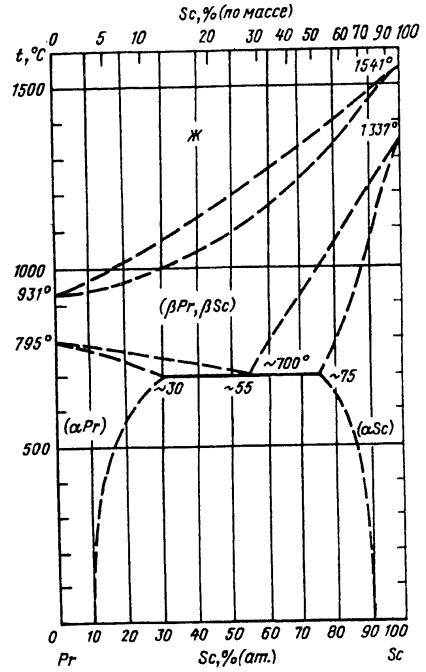


Рис. 446. Pr – Sc

низкотемпературные гексагональные модификации ДГПУ αPr и ГПУ αSc имеют сходное строение, но существенно отличаются по параметрам *a* и *c*. Разница атомных радиусов составляет 11,5 %. Исходя из этого следует ожидать, что в системе Pr–Sc изоморфные высокотемпературные модификации при кристаллизации будут образовывать непрерывные ряды твердых растворов. При понижении температуры до ~700 °C растворы (βPr, βSc) распадаются по эвтектической реакции на твердые растворы (αPr) с решеткой ДГПУ и (αSc) с решеткой ГПУ (рис. 446). Растворимость Sc в (αPr) и Pr в (αSc) будет выше, чем в системах La–Sc и Ce–Sc вследствие меньшей разницы атомных радиусов.

В.К. Григорович

Pr–Se. ПРАЗЕОДИМ–СЕЛЕН

Диаграмма состояния Pr–Se (рис. 447) построена в работе [1]. В системе достоверно установлено существование пяти промежуточных фаз, из которых PrSe плавится конгруэнтно, а соединения $Pr_{3-x}Se_4$, $Pr_4Se_{7\pm x}$, $PrSe_{2-x}$, $Pr_3Se_{7\pm x}$ образуются по перитектическим реакциям. В интервале концентраций между PrSe и $Pr_{3-x}Se_4$ предполагается образование по перитектической реакции еще одного соединения. Соединение $Pr_{3-x}Se_4$ гомогенно в пределах концентраций 57,14–59,97 % (ат.) Se (при x = 0–0,33), соединение $Pr_4Se_{7\pm x}$ гомогенно в пределах концентраций 62,96–64,28 % (ат.) Se (при $0 \le x \le 0{,}2$). Область гомогенности фазы $PrSe_2$ простирается от 64,3 до 65,5 % (ат.) Se [2]. Кристаллическая структура промежуточных фаз в системе Pr–Se приведена в табл. 351. При температурах ниже -233 °C кубическая структура Pr_3Se_4 деформируется в тетрагональную [3].

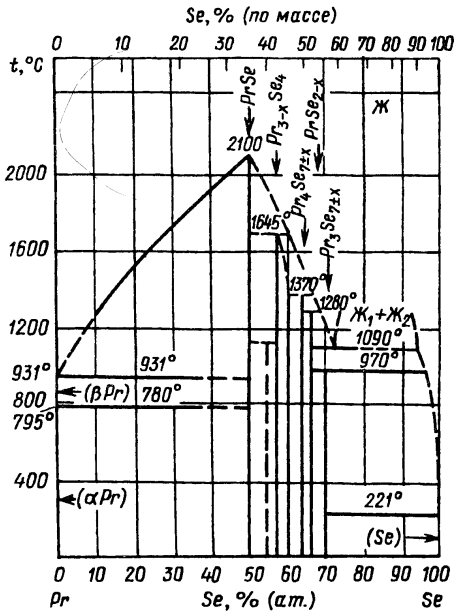


Рис. 447. Pr – Se

В области высокого содержания Se при температуре 1090 °C в системе Pr–Se имеет место монотектическая реакция [1]. Температуры нонвариантных превращений со стороны Pr и Se практически совпадают с температурами плавления компонентов. Температура нонвариантного превращения 780 °C заметно ниже температуры связанного с ним полиморфного превращения Pr (795 °C). Это указывает на эвтектоидный характер превращения со стороны Pr.

Таблица 351. **Кристаллическая структура соединений системы Pr–Se**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
PrSe	NaCl	*cF*8, *Fm*$\bar{3}$*m*	0,5947 0,5952	– –	– –	[Э] [Э]
$Pr_{3-x}Se_4$	Th_3P_4	*cI*28, *I*$\bar{4}$3*d*	0,8881– –0,8895 0,89038	– –	– –	[2] [3]
		или				
	–	*tI*, *I*$\bar{4}$2*d*	0,8844	–	0,8890	[3]
$Pr_4Se_{7\pm x}$	–	*tP*, *P*4/*mbm*	0,844	–	0,849	[2]
		или				
	La_4Se_7	*mP*, $P2_1/a$	0,844 0,832	0,844 0,832	0,849 0,843	[4]* [5]*
$PrSe_{2-x}$	$SbCu_2$	*tP*6, *P*4/*nmm*	0,4170	–	0,8400	[2]

*β = 90,0° [4, 5].

Литература

1. **Калитин В.И., Ярембаш Е.И., Лужная Н.П.** // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2. N 11. С. 1930–1938.
2. **Ярембаш Е.И., Елисеев А.А., Калитин В.И., Антонова Л.И.** // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2. N 6. С. 984–990.
3. **Dernier P.D., Ducher E., Longinotti L.D.** // J. Solid State Chem. 1975. V. 15. N 2. P. 203–207.
4. **Елисеев А.А., Ярембаш Е.И.** // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. N 9. С. 1467–1471.
5. **Елисеев А.А., Кузнецов В.Г., Новицкая Г.Н.** // Химическая связь в кристаллах. Минск: Наука и техника, 1969. С. 372–376.

Ю.Б. Кузьма

Pr–Si. ПРАЗЕОДИМ–КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния Pr–Si (рис. 448) исследована методами дифференциального термического, микро- и рентгеноструктурного анализов [1]. Для исследования использовали Pr чистотой 99,75 % (по массе) Si и чистотой 99,99 % (по массе).

В системе Pr–Si установлено пять соединений, из которых PrSi и $PrSi_{1,8}$ образуются конгруэнтно при температурах 1657 и 1712 °C соответственно. Соединение $PrSi_{1,8}$ претерпевает полиморфное превращение, температура которого требует уточнения. Соединения Pr_5Si_4 и Pr_5Si_3 образуются по перитектическим реакциям:

Ж + PrSi ⇌ Pr_5Si_4 при 1532 °C;
Ж + Pr_5Si_4 ⇌ Pr_5Si_3 при 1417 °C.

Соединение Pr_3Si_4 образуется в твердом состоянии по перитектоидной

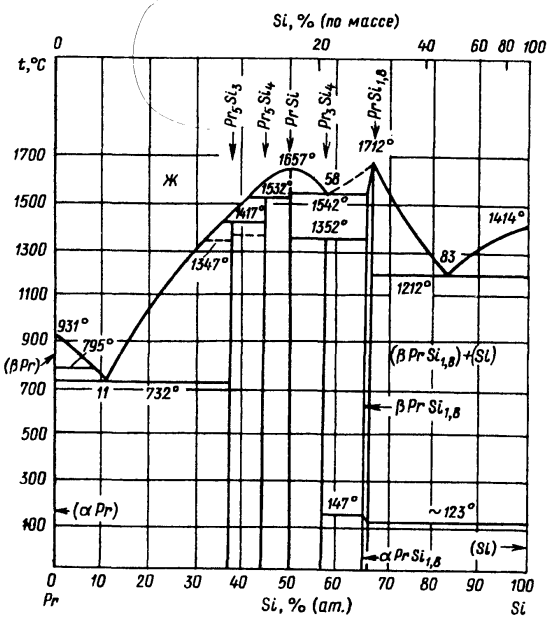


Рис. 448. Pr – Si

реакции при температуре 1352 °С. Существование ранее известного соединения Pr_3Si_2 [2] не было подтверждено в работе [1].

В системе существуют три эвтектических равновесия:

Ж ⇌ (Si) + $PrSi_{1,8}$ при 1212 °С и 83 % (ат.) Si;
Ж ⇌ $PrSi_{1,8}$ + PrSi при 1542 °С и 58 % (ат.) Si;
Ж ⇌ Pr_5Si_3 + (Pr) при 732 °С и 11 % (ат.) Si.

Взаимная растворимость компонентов друг в друге практически отсутствует [1].

Кристаллическая структура промежуточных фаз системы Pr–Si приведена в табл. 352.

Таблица 352. **Кристаллическая структура соединений системы Pr–Si [2]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Pr_5Si_3	Cr_5B_5	*tI*32, *I*4/*mcm*	0,793	–	1,397
Pr_5Si_4	Zr_5Si_4	*tP*36, $P4_12_12$	0,790	–	1,491
PrSi	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,829	0,394	0,594
$\beta PrSi_{1,8}$	$\alpha ThSi_2$	*tI*12, $I4_1/amd$	0,429	–	1,376
$\alpha PrSi_{1,8}$	$\alpha GdSi_2$	*oI*12, *Imma*	0,417	0,411	1,385

Литература

1. **Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И.** // Изв. Вузов. Цветная металлургия. 1986. N 3. С. 82–87.
2. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pr–Sm. ПРАЗЕОДИМ–САМАРИЙ

Диаграмма состояния Pr–Sm экспериментально не построена. Pr и Sm близко расположены в Периодической системе, имеют в металлическом состоянии идентичное электронное строение с тремя коллективизированными $5d^16s^2$ электронами, изоморфные структуры высокотемпературных модификаций и почти одинаковые гексагональные структуры ДГПУ αPr и ГПУ βSm с близкими параметрами решеток. Их атомные радиусы

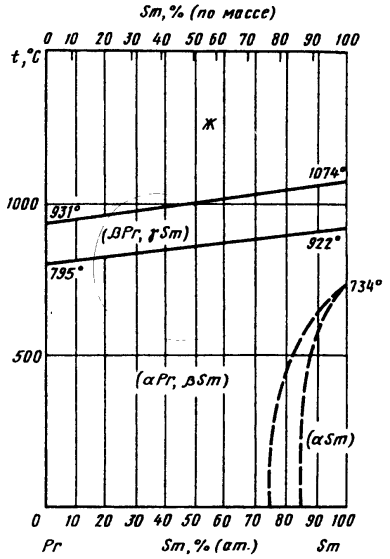


Рис. 449. Pr – Sm

отличаются всего на 1,3 %. На этом основании следует предположить, что Pr и Sm должны образовывать друг с другом непрерывные ряды идеальных растворов.

Вследствие идеальности растворов линии солидуса и ликвидуса и две линии сольвуса представлены на диаграмме (рис. 449) слившимися практически в прямые линии с предполагаемой узкой двухфазной областью между ними.

На основе αSm образуется область растворов, содержащих до 15–25 % (ат.) Pr. Над нею происходит переход от ДГПУ к ГПУ растворам по механизму образования дефектов упаковки.

В.К. Григорович

Pr–Sn. ПРАЗЕОДИМ–ОЛОВО

Диаграмма состояния Pr–Sn (рис. 450) построена в работе [1] на основании собственных экспериментальных и литературных данных.

Диаграмма Pr–Sn характеризуется образованием шести соединений: Pr_3Sn, Pr_5Sn_3, Pr_5Sn_4, PrSn, Pr_3Sn_5, $PrSn_3$. Фазы Pr_5Sn_3 и $PrSn_3$ существуют в двух модификациях. Кристаллическая структура промежуточных фаз системы Pr–Sn представлена в табл. 353.

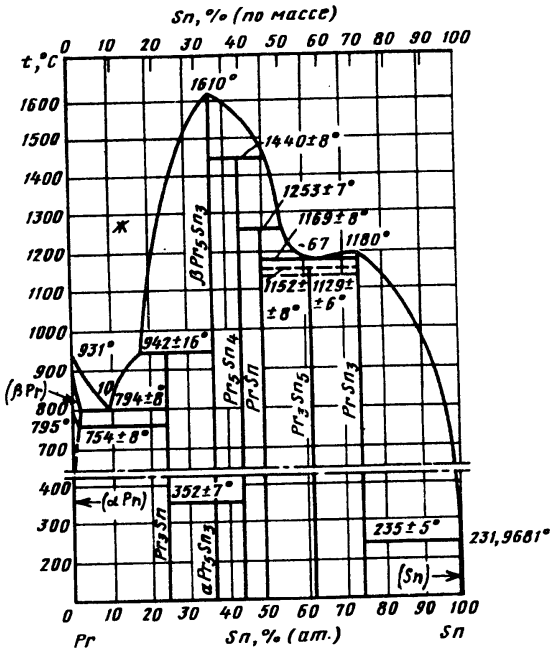


Рис. 450. Pr – Sn

Моновариантные и нонвариантные превращения, наблюдаемые в системе Pr–Sn, представлены в табл. 354. Эвтектические точки в реакциях Ж = (βPr) + + Pr_3Sn и Ж = PrSn + $PrSn_3$ находятся при 10 и ~67 % (ат.) Sn соответственно.

Таблица 353. **Кристаллическая структура соединений системы Pr–Sn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
αPr_5Sn_3	W_5Si_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	1,2512	–	0,6146	[V-C]
βPr_5Sn_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,9275 0,9287	– –	0,6752 0,6577	[V-C] [1]
Pr_5Sn_4	Sm_5Ge_4	*oP*36, *Pnma*	0,8270	1,594	0,8429	[V-C]
$PrSn_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4713 0,4716	– –	– –	[V-C] [1]
αPr_3Sn_5	Pu_3Pd_5	*oC*32, *Cmcm*	1,018	0,821	1,054	[1]

Таблица 354. **Моно- и нонвариантные превращения в системе Pr–Sn**

Превращение	Температура, °C	Характер превращения
Ж = (βPr) + Pr_3Sn	794±8	Эвтектическое
Ж + βPr_5Sn_3 = Pr_3Sn	942±16	Перитектическое
Ж = βPr_5Sn_3	1610	Плавление
Ж + βPr_5Sn_3 = Pr_5Sn_4	1440±8	Перитектическое
Ж + Pr_5Sn_4 = PrSn	1253±7	"
Ж = PrSn + $PrSn_3$	1169±8	Эвтектическое
Ж = $PrSn_3$	1180	Плавление
Ж + $PrSn_3$ = (Sn)	235±5	Перитектическое
PrSn + $PrSn_3$ = βPr_3Sn_5	1152±2	Перитектоидное
βPr_3Sn_5 = αPr_3Sn_5	1129±6	Полиморфное
βPr_5Sn_3 = αPr_5Sn_3	352±7	"
(βPr) = (αPr) + Pr_3Sn	754±8	Эвтектоидное

Литература

1. **Еременко В.Н., Бурлакова М.В., Листовичий В.Е., Петюх В.М.** // Украинский химический журнал. Т. 54. N 8. С. 787–795.

Л.Л. Рохлин

Pr–Ta. ПРАЗЕОДИМ–ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Pr–Ta (рис. 451) построена в области богатой Pr [M]. По данным работы [1] в системе Pr–Ta существует широкая область расслоения в жидком состоянии. Промежуточные фазы не

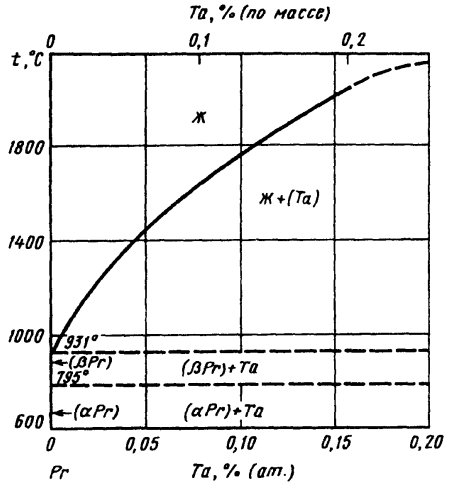


Рис. 451. Pr – Ta

обнаружены. Растворимость Ta в жидком Pr растет в интервале температур 1200–2000 °C от 0,0397 до 0,1746 % (ат.). Растворимость Ta в жидком Pr при температуре плавления 931 °C составляет 0,0055 % (ат.) [1].

Литература

1. **Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner, Jr., K.A.** // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 6. P. 423–435.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pr–Tb. ПРАЗЕОДИМ–ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Pr–Tb не построена. В работе [1] сообщается о некоторых результатах определения взаимной растворимости компонентов в системе методом рентгеноструктурного анализа. На основе Pr и Tb существуют ограниченные твердые растворы. (αPr) растворяет до 28,4 % (ат.) Tb; (αTb) растворяет до 20 % (ат.) Pr. Обнаружена одна промежуточная фаза со структурой типа αSm, символ Пирсона $hR3$, пр.гр. $R\bar{3}m$, a = 0,3626 нм, c = 2,617 нм. Ей приписана формула $Pr_{1-x}Tb_x$, где x = 0,501...0,665 [V-C].

Литература

1. **Speight J.D., Harris L.R., Raynor G.V.** // J. Less-Common Met. V. 15. N 3. P. 317–330.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pr–Tc. ПРАЗЕОДИМ–ТЕХНЕЦИЙ

Диаграмма состояния Pr–Tc не построена. При рентгеновском исследовании сплава Pr, содержащего 66,7 % (ат.) Tc и отожженного при 900 °C, не выявлено ни одной из фаз Лавеса (типа $MgZn_2$, $MgCu_2$ или $MgNi_2$) [1, Ш].

Литература

1. **Darby J.B., Norton L.J., Downey J.W.** // J. Less-Common Met. 1964. V. 6. P. 165–167.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pr–Te. ПРАЗЕОДИМ–ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Pr–Te (рис. 452) построена по результатам дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов [1]. Для приготовления сплавов использован Pr с содержанием примесей 0,5–0,6 % (по массе) и Te с содержанием примесей 0,01 % (по массе).

В системе обнаружено девять промежуточных фаз, из которых PrTe и Pr_3Te_4 образуются конгруэнтно при температурах 1950±50 и 1650±50 °C соответственно. Соединения Pr_2Te_3, Pr_4Te_7, $PrTe_{1,9}$, Pr_3Te_7, Pr_2Te_5, Pr_4Te_{11}, $PrTe_3$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 1500±50, 1280±20, 1210±20, 1140±20, 880, 830 и 455 °C соответственно. Концентрационные пределы областей гомогенности соединений приведены ниже:

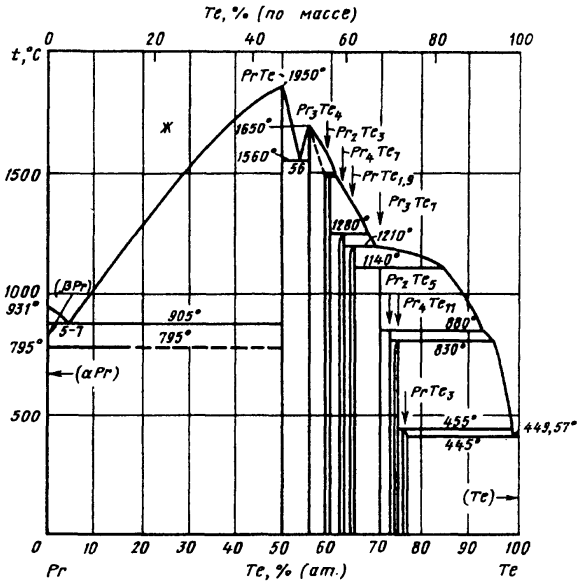


Рис. 452. Pr – Te

Соединение	Pr_3Te_4	Pr_4Te_7	$PrTe_{1,9}$	Pr_3Te_7	Pr_2Te_5	$PrTe_3$
Концентрация Te, % (ат.)	57,2–60	62,7–64	64,3–65,5	69,5–70,5	71,8–72	74–74,5

Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 355. В работе [1] предполагается, что структура соединений Pr_3Te_7 и Pr_4Te_{11} относится к тетрагональной сингонии.

В системе наблюдаются три эвтектических реакции:

Ж ⇌ (βPr) + PrTe при 905 °C и ~5–7 % (ат.) Te;
Ж ⇌ PrTe + Pr_3Te_4 при 1560 °C и 56 % (ат.) Te;
Ж ⇌ $PrTe_3$ + (Te) при 445 °C.

Таблица 355. **Кристаллическая структура соединений системы Pr–Te**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
PrTe	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,6307 0,6322	– –	[1] [2]
Pr_3Te_4	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,9481 0,9487	– –	[1] [4]
Pr_2Te_3	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,9482 0,9481	– –	[1] [1]
Pr_4Te_7	–	*tP*, *P*4/*mbm*	0,8853	0,9064	[1]
$PrTe_{1,9}$	Анти-Cu_2Sb	*tP*6, *P*4/*nmm*	0,4459 0,446–0,444	0,9072 0,905–0,906	[1] [5]
Pr_2Te_5*	–	–	0,436	?	[1]
$PrTe_3$*	–	–	0,4374	2,557	[1]

*Тетрагональная сингония.

Литература

1. **Ярембаш Е.И., Вагилева Е.П.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. N 9. С. 1572–1578.
2. **Iandelli A.** // Atti Accad. Nazl. Linsei Rend. Classe Sci Fis. Mat. 1960. V. 29. P. 62–69.
3. **Жузе В.П., Голубков А.В., Гончарова Е.В. и др.** // Физика твердого тела. 1964. Т. 6. С. 257–267.
4. **Prado M.P., Flahaut J., Domange L.** // Compt. Rend. 1963. V. 256. P. 1793–1796.
5. **Prado M.P., Flahaut J., Domange I.** // Compt. Rend. 1963. V. 256. P. 953–955.

Н.И. Никитина

Pr–Th. ПРАЗЕОДИМ–ТОРИЙ

Диаграмма состояния Pr–Th (рис. 453) исследована методами дифференциального термического, микро- и рентгеноструктурного анализов и измерения твердости сплавов [1]. Система Pr–Th характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов с ОЦК

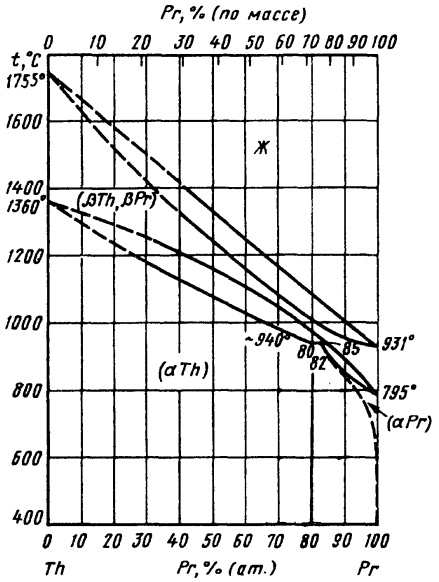


Рис. 453. Pr – Th

решеткой между высокотемпературными модификациями Th и Pr. Твердый раствор на основе αTh простирается до 80 % (ат.) Pr. Твердый раствор на основе αPr имеет небольшую протяженность. Растворимость Th в (αPr) резко снижается с понижением температуры и при 650 °C приближается к 0. Перитектоидное превращение (βTh, βPr) + (αTh) ⇌ (αPr) протекает при ~940 °C; концентрация Pr, % (ат.), в участвующих в превращении фазах составляет 85 для (βTh, βPr), 80 для (αTh), 82 для (αPr). Предложенный в работе [1] вариант диаграммы состояния Pr–Th является предпочтительнее, чем вариант диаграммы, опубликованный в работе [2].

Литература

1. **Бадаева Т.А., Кузнецова Р.И.** // Известия АН СССР. Металлы. 1967. № 1. С. 175–181.
2. **Niemiec J.** // Roczn. Chem. 1968. V. 42. N 13. P. 413–419.

Л.Л. Рохлин

Pr–Ti. ПРАЗЕОДИМ–ТИТАН

По данным справочника [Ш] диаграмма состояния Pr–Ti описывается как монотектическая с широкой областью несмешиваемости компонентов в жидком состоянии и почти полной нерастворимостью в твердом.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pr–Tl. ПРАЗЕОДИМ–ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Pr–Tl (рис. 454) исследована методами дифференциального термического, микро- и рентгеноструктурного анализов [1]. Для изготовления сплавов использовали Pr чистотой 99,9 % и Tl чистотой 99,99 % (по массе).

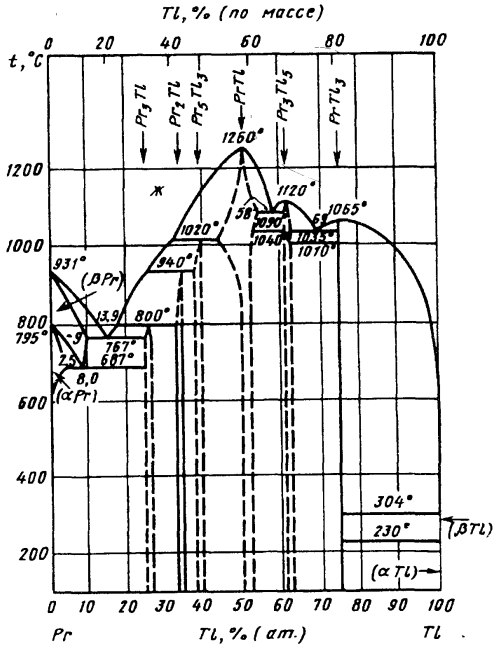


Рис. 454. Pr – Tl

В системе Pr–Tl установлено образование шести промежуточных фаз, из которых PrTl, Pr_3Tl_5, $PrTl_3$ образуются конгруэнтно из расплава при температурах 1260, 1120, 1065 °C соответственно. По перитектическим реакциям образуются три других соединения:

Pr_3Tl ⇌ Ж + Pr_2Tl при 800 °C;
Pr_2Tl ⇌ Ж + Pr_5Tl_3 при 940 °C;
Pr_5Tl_3 ⇌ Ж + PrTl при 1020 °C.

Кристаллическая структура промежуточных фаз системы Pr–Tl приведена в табл. 356.

В системе наблюдаются четыре эвтектических равновесия:

Ж ⇌ (βPr) + Pr_3Tl при 767 °C и 13,9 % (ат.) Tl;
Ж ⇌ PrTl + Pr_3Tl_5 при 1090 °C и 58 % (ат.) Tl;
Ж ⇌ Pr_3Tl_5 + $PrTl_3$ при 1035 °C и 69 % (ат.) Tl;
Ж ⇌ $PrTl_3$ + (βTl) – вырожденная эвтектика при 304 °C и менее 0,5 % (ат.) Tl.

Растворимость Pr в (Tl) практически отсутствует [1]. В (βPr) растворяется ~9 % (ат.) Tl при температуре эвтектики; в (αPr) ~2,5 % (ат.) Tl при температуре эвтектоидного распада 687 °C [2].

Таблица 356. **Кристаллическая структура соединений системы Pr–Tl [3, V-C]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Pr_3Tl	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4926	–	–
Pr_2Tl	Ni_2In	*hP*6, $P6_3/mmc$	0,5522	–	0,6869
Pr_5Tl_3	W_5Si_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	1,2553	–	0,6172
PrTl	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3895	–	–
Pr_3Tl_5	Pu_3Pd_5	*oC*32, *Cmcm*	0,828	0,3867	1,026
$PrTl_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4752	–	–

Литература

1. **Delfino S., Saccone A., Ferro R.** // J. Less-Common Met. 1981. V. 79. N 1. P. 47–55.
2. **Griffin R.B., Gschneidner, Jr., K.A.,** // Metal. Trans. 1971. V. 2. N 9. P. 2517–2524.
3. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pr–Tm. ПРАЗЕОДИМ–ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Pr–Tm экспериментально не построена. Pr и Tm в металлическом состоянии изоэлектронны, имеют три коллективизированных валентных электрона $5d^16s^2$. Плотные гексагональные структуры ДГПУ αPr и ГПУ Tm имеют близкие параметры решеток. Атомные радиусы отличаются на 4,7 %.

Вследствие близости электронно-кристаллического строения и малой разницы атомных радиусов Pr и Tm при высоких температурах должны

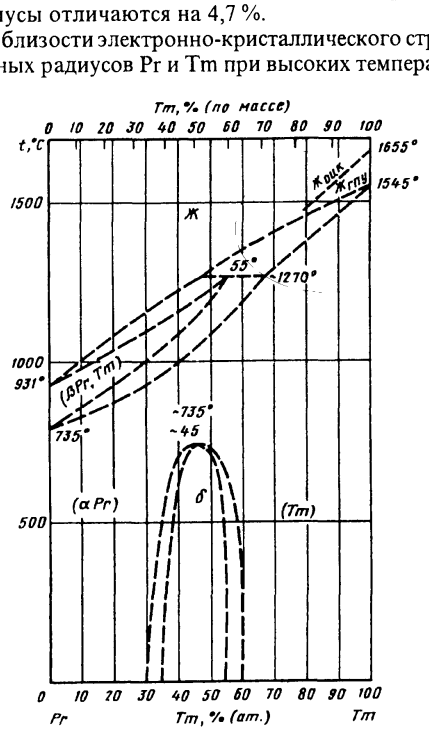


Рис. 455. Pr – Tm

образовывать непрерывный ряд твердых растворов ДГПУ–ГПУ, переходящих друг в друга по механизму дефектов упаковки. Система Pr–Tm, аналогично системе Nd–Er, относится к перитектическому типу. В приближении идеальных растворов перитектическая точка, отвечающая пересечению прямых плавления и превращения [1], соответствует температуре 1270 °C и 55 % (ат.) Tm (рис. 455). Над ликвидусом богатых Tm сплавов указана линия превращения ближнего порядка расплавов $Ж_{ГПУ}$–$Ж_{ОЦК}$, отвечающая температуре полиморфного превращения в Tm при 1655 °C [1]. При температуре ниже ~735 °C в системе образуется фаза δ со структурой αSm.

Литература

1. **Григорович В.К., Григорович К.В.** // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докладов на VII Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250–252.

В.К. Григорович

Pr–U. ПРАЗЕОДИМ–УРАН

Диаграмма состояния Pr–U (рис. 456) построена теоретически по аналогии с системой Nd–U [1] с учетом результатов работы [2]. Система характеризуется обширной областью несмешиваемости компонентов в жидком состоянии. Отмечается заметная растворимость Pr в (γU). Значения растворимости компонентов друг в друге в жидком состоянии приведены в табл. 357.

Таблица 357. **Взаимная растворимость Pr и U в жидком состоянии [2, Э]**

Температура, °C	Растворимость Pr в Tm		Растворимость Tm в U	
	% (ат.)	% (по массе)	% (ат.)	% (по массе)
1250	0,66	0,39	1,22	2,028
1200	0,51	0,30	1,18	1,987
1150	0,38	0,22	0,92	1,555
1100	–	–	0,71	1,189
1000	–	–	0,63	1,062

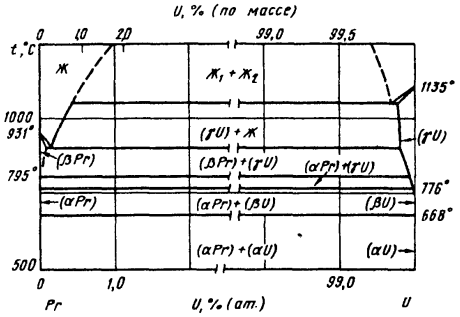


Рис. 456. Pr – U

Литература

1. **Peatfield M., Brett N.H., Potter P.E.** // J. Nucl. Mater. 1980. V. 89. N 1. P. 27–34.
2. **Haefling J.F., Daane A.H.** // Trans. AIME. 1950. V. 215. P. 336–338.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pr–V. ПРАЗЕОДИМ–ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Pr–V (рис. 457) характеризуется широкой областью несмешиваемости в жидком состоянии. Монотектическое

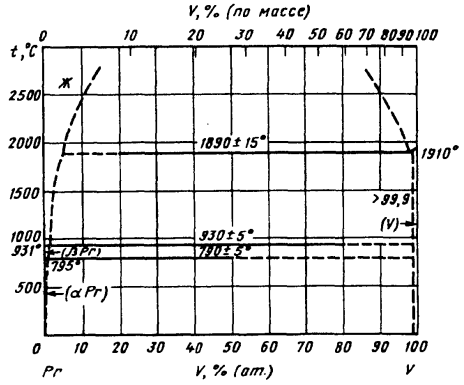


Рис. 457. Pr – V

превращение протекает при температуре 1890 °C. Промежуточные фазы не обнаружены [M].

Л.Л. Рохлин

Pr–W. ПРАЗЕОДИМ–ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния Pr–W не построена. По данным работы [1] растворимость W в Pr приведена ниже:

Температура, °C	1473	1668	1803	1922	2037	2134
Растворимость W:						
% (ат.)	0,005	0,039	0,104	0,062	0,091	0,074
% (по массе)	0,007	0,051	0,135	0,081	0,110	0,965

Растворимость W в жидком Pr может быть описана уравнением:

$$\lg x = -7{,}246 \cdot 10^{-3} T^{-1} + 0{,}125,$$

где x – атомная доля W, T – температура, K.

Растворимость W в жидком Pr при температуре его плавления 931 °C, рассчитанная по этому уравнению, составляет $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ % (ат.).

Литература

1. **Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner, Jr., K.A.,** // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 5. P. 423–435.

К.Б. Поварова

Pr–Y. ПРАЗЕОДИМ–ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Pr–Y экспериментально не построена. Авторами работ [1] методом рентгеноструктурного анализа обнаружена одна промежуточная фаза $\delta(Pr_3Y_2)$ со структурой типа αSm, символ Пирсона $hR3$, пр.гр. $R\bar{3}m$, a = 0,3666, c = 2,6417 нм [V-C].

Металлографические и рентгеноструктурные исследования [1, 2] показали, что при низких температурах сплавы на основе Pr, содержащие до 30 % (ат.) Y, имеют ДГПУ структуру. Сплавы, содержащие 50–100 % (ат.) Y, обнаруживают ГПУ структуру. Область существования фазы δ находится в интервале концентраций 33–46 % (ат.) Y.

Так как Pr и Y в металлическом состоянии имеют близкое электронное строение с тремя коллективизированными валентными электронами $4d^15s^2$ и $5d^16s^2$ соответственно, одинаковые высокотемпературные ОЦК модификации вблизи температур плавления и плотные гексагональные модификации ДГПУ αPr и ГПУ αY с близкими параметрами решеток, а их атомные радиусы отличаются всего на 1,5 %, то следует ожидать, что Pr и Y должны образовывать непрерывные ряды почти идеальных

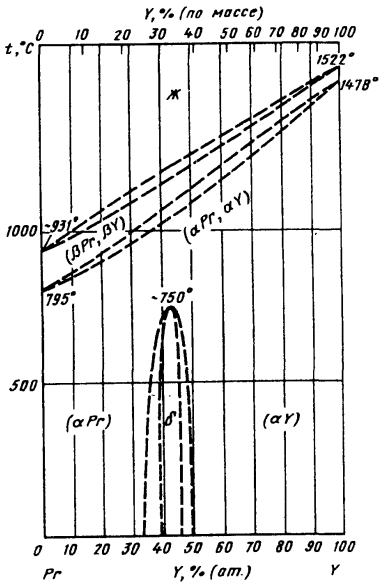


Рис. 458. Pr – Y

твердых растворов между β и α модификациями, и кривые ликвидуса – солидуса и сольвуса лишь немного отклоняются от прямых, соединяющих температуры плавления и превращения компонентов, образуя узкие двухфазные области (рис. 458). Фаза δ образуется при температуре ниже ~750 °C.

Литература

1. **Harris I.R., Koch C.C., Raynor G.V.** // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. P. 439.
2. **Tayaraman A., Sherwood R.C., Williams H.J.** // Phys. Rev. 1966. V. 148. P. 502.

В.К. Григорович

Pr–Zn. ПРАЗЕОДИМ–ЦИНК

Диаграмма состояния Pr–Zn (рис. 459) исследована методами дифференциального термического, рентгеновского и микроструктурного анализов [1].

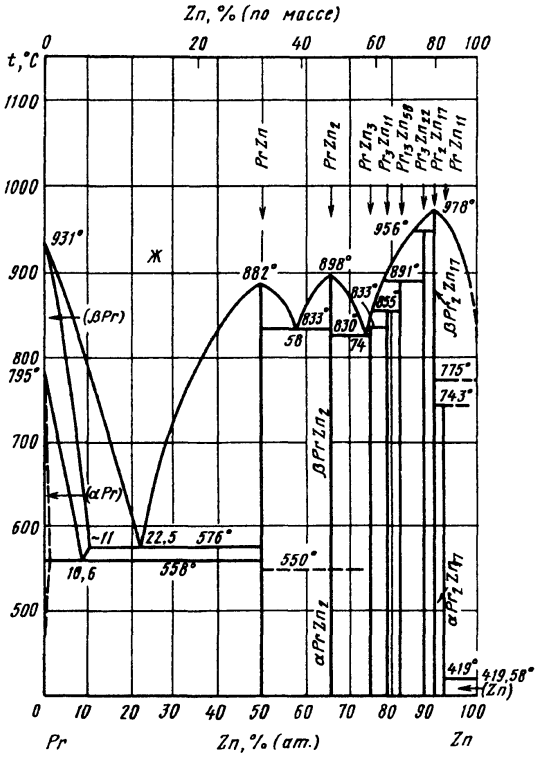


Рис. 459. Pr – Zn

В системе Pr–Zn установлено восемь промежуточных фаз, из которых PrZn, $PrZn_2$ и Pr_2Zn_{17} кристаллизуются из расплава конгруэнтно при температурах 882, 898 и 978 °C соответственно. В результате перитектических реакций образуются соединения:

$PrZn_3$ ⇄ Ж + Pr_3Zn_{11} при 833 °C;
Pr_3Zn_{11} ⇄ Ж + $Pr_{13}Zn_{58}$ при 855 °C;
$Pr_{13}Zn_{58}$ ⇄ Ж + Pr_3Zn_{22} при 891 °C;
Pr_3Zn_{22} ⇄ Ж + Pr_2Zn_{17} при 956 °C;
$PrZn_{11}$ ⇄ Ж + Pr_2Zn_{17} при 743 °C.

Все соединения в системе Pr–Zn имеют узкие области гомогенности. Фазы

Pr_2Zn_{17} и $PrZn_2$ претерпевают полиморфное превращение при температурах 775 и 550 °C соответственно. Фаза состава ~$PrZn_{5,25}$ при систематическом изучении и построении диаграммы состояния в работе [1] обнаружена не была. Кристаллическая структура промежуточных фаз системы Pr–Zn приведена в табл. 358.

В системе протекают четыре эвтектических реакции:

Ж ⇄ (βPr) + PrZn при 576 °C и 22,5 % (ат.) Zn;
Ж ⇄ PrZn + $PrZn_2$ при 833 °C и 58 % (ат.) Zn;
Ж ⇄ $PrZn_2$ + $PrZn_3$ при 830 °C и 74 % (ат.) Zn;
Ж ⇄ $PrZn_{11}$ + (Zn) при 419 °C и 99,9 % (ат.) Zn.

Растворимость Pr в твердом Zn практически отсутствует. (βPr) растворяет до 11 % (ат.) Zn при температуре эвтектики 576 °C. (βPr) эвтектоидно распадается при температуре 558 °C на (αPr) + PrZn. (αPr) содержит до 1 % (ат.) Zn.

Таблица 358. **Кристаллическая структура соединений системы Pr–Zn [V-C, 2]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
PrZn	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3684	–	–
$PrZn_2$	KHg_2	*oI*, *Imma*	0,4621	0,7459	0,7516
$PrZn_3$	YZn_3	*oP*16, *Pnma*	0,6555	0,4575	1,0383
Pr_3Zn_{11}	La_3Al_{11}	*oI*28, *Immm*	0,4502	1,3384	0,8756
$Pr_{13}Zn_{58}$	$Gd_{13}Zn_{58}$	*hP*142, $P6_3mc$	1,4560	–	1,4109
~$PrZn_{5,25}$	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5414	–	0,4211
Pr_3Zn_{22}	Ce_3Zn_{22}	*tI*, $I4_1/amd$	0,8708	–	1,2303
Pr_2Zn_{17}	Th_2Zn_{17}	*hR*19, $R\bar{3}m$	0,9067	–	1,3253

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Pr_2Th_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*, $P6_3/mmc$	0,9063	–	0,8847
$PrZn_{11}$	$BaCd_{11}$	*tI*48, $I4_1/amd$	1,0646	–	0,6850

Литература

1. **Mason J.T., Chiotti P.** // Metal. Trans. 1970. V. 1. N 8. P. 2119–2123.
2. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pt–Pu. ПЛАТИНА–ПЛУТОНИЙ

Диаграмма состояния Pt–Pu (рис. 460) исследована методами дифференциального термического, металлографического, рентгенос-

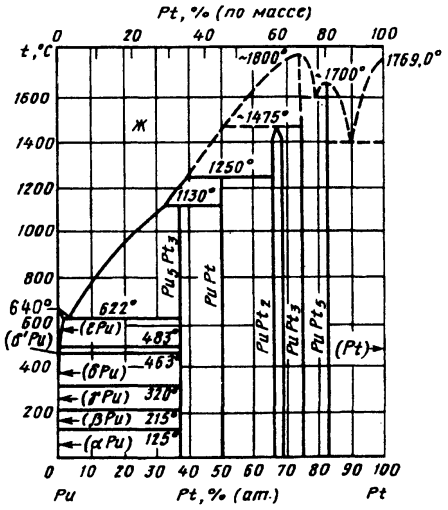


Рис. 460. Pt – Pu

структурного и дилатометрического анализов [1]. В системе Pt–Pu установлено образование пяти промежуточных фаз, из которых $PuPt_3$ и $PuPt_5$ плавятся конгруэнтно при температурах ~1800 и ~1700 °С соответственно. Соединения Pu_5Pt_3, PuPt, $PuPt_2$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 1130, 1250, 1475 °С соответственно. Фаза $PuPt_2$ имеет область гомогенности ~1,5 % (ат.). Кристаллическая структура расшифрованных промежуточных фаз системы Pt–Pu приведена в табл. 359.

При ~10 % (ат.) Pu в системе наблюдается эвтектическое равновесие Ж ⇌ (Pt) + $PuPt_5$, температура которого требует уточнения. Растворимость Pu в (Pt) незначительна. Растворимость Pt в (εPu) ~1 % (ат.), в (δPu) менее 1 %.

Таблица 359. **Кристаллическая структура соединений системы Pt–Pu [1]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
PuPt	TaB (CrB)	*oC*8, *Cmcm*	0,3816	1,0694	0,4428
$PuPt_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7631	–	–
$PuPt_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4107	–	–

Литература

1. **Кутайцев В.И., Чеботарев Н.Т., Андрианов М.А. и др.** // Атомная энергия. 1967. Т. 23. N 6. С. 511–519.

Г.П. Жмурко

Pt–Re. ПЛАТИНА–РЕНИЙ

Диаграмма состояния Pt–Re (рис. 461) исследована методами измерения температур плавления, рентгеноструктурного и микроструктурного анализов, измерения твердости [1].

Система Pt–Re перитектического типа без промежуточных фаз. Температура перитектической реакции 2450 °С. Растворимость Re в (Pt) и Pt в (Re) примерно одинакова и составляет ~40 % и почти не изменяется с понижением температуры.

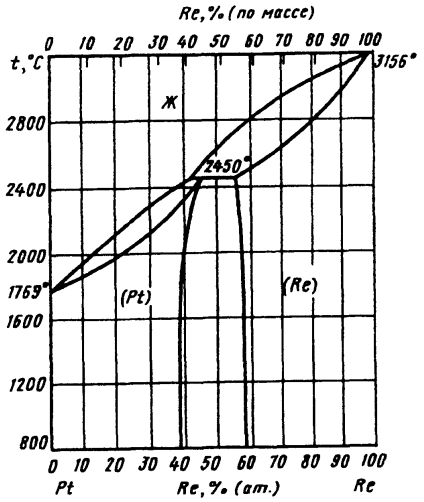


Рис. 461. Pt – Re

В работе [2] была измерена твердость и электросопротивление сплавов в области (Pt). На основании аномального хода кривых твердости и электросопротивления высказано предположение об образовании в твердом состоянии при температурах ниже 1600 °С и концентрациях 23–25 % (ат.) Re соединения Курнакова.

Литература

1. **Тжебятовский В., Берак И.** // Известия Польской Академии Наук. 1954. Т. 2. N 1. С. 37.
2. **Воронова Л.И., Полякова В.П., Савицкий Е.М.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1984. N 1. С. 185–187.

М.А. Тылкина

Pt–Rh. ПЛАТИНА–РОДИЙ

Диаграмма плавкости Pt–Rh (рис. 462) построена на основании измерения температуры солидуса сплавов по методу Пирани с точностью ± 25 °С [1]. Полученные результаты использовали для расчета линии ликвидуса на диаграмме состояния. По данным работ [Ш, Э, Х, 1] взаимодействие Pt с Rh приводит к образованию непрерывного ряда

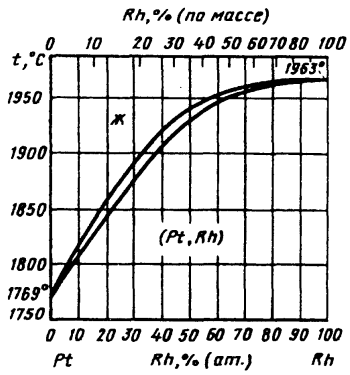


Рис. 462. Pt – Rh

твердых растворов. По аналогии с другими системами платиноидов предполагался распад твердых растворов при температурах ниже 780 °С. Результаты измерения термоэлектродвижущей силы и магнитных свойств в сплавах системы Pt–Rh свидетельствовали об этом предположении. Однако зафиксировать двухфазную область не удалось даже после отжига в течение четырех лет [Ш].

Литература

1. **Кузнецов Г.М., Рытвин Е.И., Никонова И.В. и др.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. N 4. С. 194–197.

Г.П. Жмурко

Pt–Ru. ПЛАТИНА–РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния Pt–Ru (рис. 463) построена по совокупности данных работ [1, 2]. Диаграмма состояния Pt–Ru представляет собой диаграмму перитектического типа без промежуточных фаз, что полностью подтверждает ранее проведенные исследования [Х, Ш]. Температура перитектической реакции Ж + (Ru) ⇌ (Pt) составляет 2100 °С [1] или 2000°С [2]. Растворимость Ru в (Pt) при 1000 °С равна 62 %, при 1900 °С – 70 % (ат.) [1] или 67 % (ат.) при температуре перитектической реакции 2000 °С [2]. Растворимость Pt в (Ru) практически не меняется при температурах от 1000 °С до температуры перитектической реакции и составляет 20 % [1] или ~13 % (ат.) [2].

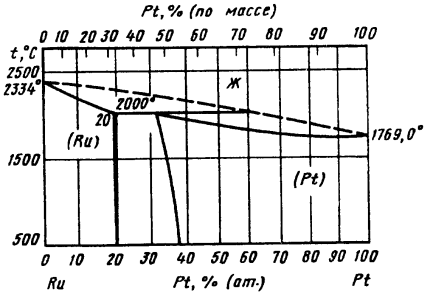


Рис. 463. Pt – Ru

Литература

1. **Hitchinson J.H.** // Platinum Metals Rev. 1972. V. 16. N 3. P. 88–90.
2. **Савицкий Е.М., Полякова В.П., Рошан Н.Р.** // Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем: Сб. статей. М.: Наука. 1973. С. 47–49.

Г.П. Жмурко

Pt–S. ПЛАТИНА–СЕРА

Диаграмма состояния Pt–S не построена. По данным обзора [X] в системе существуют только два сульфида PtS (14,11 % (по массе) S) и PtS_2 (24,73 % (по массе) S). Оба соединения имеют узкую область гомогенности. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 360. В твердом состоянии в (Pt) растворяется до 1,4 % (ат.) или 0,23 % (по массе) S [X].

Таблица 360. **Кристаллическая структура соединений системы Pt–S**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
PtS	PtS	*tP*4, $P4_2/mmc$	0,493 0,34700 1,044	0,613 0,61096 0,612	[X] [Э] [Ш]
PtS_2	CdI_2	*hP*3, $P\bar{3}m1$	0,3544 0,35432	0,5029 0,50388	[X] [Э]

В.П. Полякова

Pt–Sb. ПЛАТИНА–СУРЬМА

Диаграмма состояния Pt–Sb (рис. 464) построена в работе [X] по совокупности данных исследований, проведенных методами дифференциального термического и металлографического анализов. В системе Pt–Sb

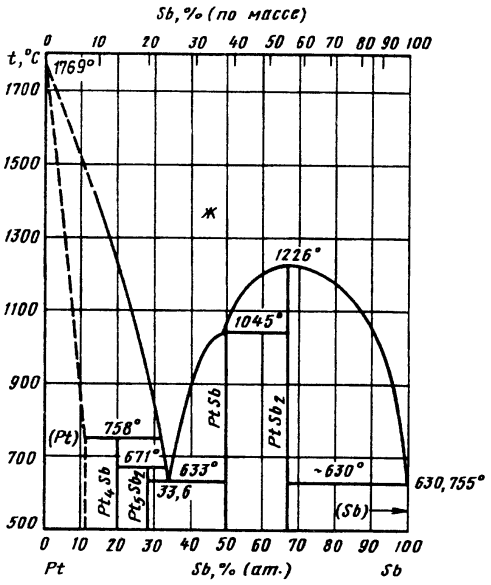


Рис. 464. Pt – Sb

установлено существование четырех соединений Pt_4Sb, Pt_5Sb_2, PtSb, $PtSb_2$, из которых $PtSb_2$ кристаллизуется из расплава конгруэнтно при температуре 1226 °C; PtSb, Pt_5Sb_2, Pt_4Sb образуются по перитектическим реакциям при температурах 1045, 671 и 758 °C соответственно. Кристаллическая структура промежуточных фаз системы Pt–Sb приведена в табл. 361 [1].

Таблица 361. **Кристаллическая структура соединений системы Pt–Sb [1]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
$PtSb_2$	FeS_2	*cP*12, *Pa*3	0,64400	–
PtSb	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,413	0,5488

Литература

1. **Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина Н.Б., Рошан Н.Р.** Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия. 1975. 424 с.

Г.П. Жмурко

Pt–Sc. ПЛАТИНА–СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Pt–Sc (рис. 465) исследована в интервале концентраций 0–50 % Sc методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов [1]. В исследованном интервале концентраций в системе подтверждено существование двух соединений PtSc и Pt_3Sc. Соединение PtSc, вероятно, кристаллизуется конгруэнтно при температуре <2000 °С. Фаза Pt_3Sc образуется при температуре 1850±25 °С по перитектической реакции $Pt_3Sc \rightleftharpoons PtSc + Ж$ [1]. В

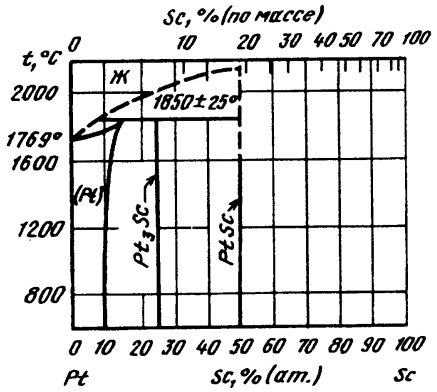


Рис. 465. Pt – Sc

справочнике [V-C] приведена структура соединения $PtSc_2$. Кристаллическая структура промежуточных фаз системы Pt–Sc приведена в табл. 362.

Максимальная растворимость Sc в Pt при температуре перитектики составляет ~8,14 % (ат.) [1].

Таблица 362. **Кристаллическая структура соединений системы Pt–Sc**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Pt_3Sc	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,3956 0,3958	– –	– –	[2] [3]
PtSc	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3270	–	–	[4]
$PtSc_2$	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,6592	0,4991	0,8206	[V-C]

Литература

1. **Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина Н.Б., Рошан Н.Р.** Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия. 1975. 424 с.
2. **Bronger W., Klemm W.** // Z. Anorg. All. Chem. 1962. V. 319. N 1. P. 58–81.
3. **Dwidht A.E., Downey J.M., Conner R.A.** // Acta Cristallogr. 1961. V. 14. N 1. P. 75–76.
4. **Aldred A.J.** // Trans. AIME. 1962. V. 224. N 5. P. 1082–1083.

В.П. Полякова

Pt–Se. ПЛАТИНА–СЕЛЕН

Диаграмма состояния Pt–Se не построена. В системе имеются два селенида [Э]. Моноселенид PtS (28,8 % (по массе) Se) плавится при температуре 1055±15 °С и имеет моноклинную решетку с параметрами *a* = 0,65806 нм; *b* = 0,46248 нм; *c* = 1,1145 нм; β = 78,40°. Область гомогенности этой фазы находится в интервале концентраций $PtSe_{0,70}$–$PtSe_{0,85}$.

Диселенид $PtSe_2$ (44,72 % (по массе) Se) обладает структурой типа CdI_2, символ Пирсона *hP*3, пр.гр. $P\bar{3}m1$, *a* = 0,37278 нм; *c* = 0,50813 нм и не имеет области гомогенности. Se практически не растворяется в Pt [Э].

В.П. Полякова

Pt–Si. ПЛАТИНА–КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния Pt–Si (рис. 466) построена по совокупности данных работ [X, Э, Ш]. Исследования проведены методами дифференциального термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов.

В системе установлено существование пяти промежуточных фаз: Pt_3Si, Pt_7Si_3 ($Pt_{12}Si_5$), Pt_2Si, Pt_6Si_5, PtSi и предполагается соединение Pt_4Si. Соединения Pt_2Si и PtSi плавятся конгруэнтно при температурах 1100 и 1229 °C соответственно. Силициды Pt_3Si и Pt_7Si_3 образуются по перитектическим реакциям при температурах ~870 и 986 °C соответственно; силицид Pt_6Si_5 образуется в твердом состоянии по перитектоидной

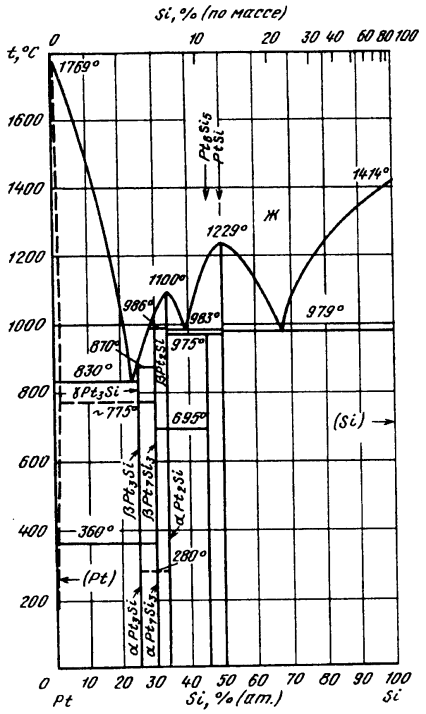


Рис. 466. Pt – Si

реакции при температуре 975 °C. Силицид Pt_3Si существует в трех модификациях; температуры перехода α⇌β и β⇌γ для Pt_3Si составляют 360±20 и ~775 °C соответственно [Ш, 1]. Фазы Pt_7Si_3 ($Pt_{12}Si_5$) и Pt_2Si существуют в двух модификациях, температуры полиморфного превращения 280 °C и 695±5 °C [1, Ш].

В системе Pt–Si существуют три эвтектических равновесия:

Ж ⇌ (Pt) + γPt_3Si при 830 °C и 23 % (ат.) Si;

Ж ⇌ βPt_2Si + PtSi при 983±5 °C и 39 % (ат.) Si;

Ж ⇌ PtSi + (Si) при 979±4 °C и 67,5 % (ат.) Si.

Pt практически не растворяется в (Si). Растворимость Si в (Pt) при температуре эвтектики 830 °C составляет 1,4 % (ат.) [X].

Авторы работы [2] исследовали энтальпию смешения жидких сплавов Pt с Si при 1400 °C и рассчитали стандартные энтальпии образования, энтальпии и энтропии плавления фаз Pt_2Si и PtSi.

Кристаллическая структура промежуточных фаз системы приведена в табл. 363.

Таблица 363. **Кристаллическая структура соединений системы Pt–Si**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
αPt_3Si^*	Pt_3Ge	*mC*, *c*2/*m*	0,7702	0,7765	0,7765	[3]
βPt_3Si	Fe_3C?	*hP*16, *P*6/*mmm*	–	–	–	[M]
γPt_3Si	U_3Si	*tI*16, *I*4/*mcm*	0,546	–	0,786	[3]
$\beta Pt_7Si_3^{**}$	–	–	1,3395	–	0,554	[3]
αPt_7Si_3	$Ni_{12}C_5$	*tI*, *I*4/*m*	1,3404	–	0,5451	[1]
βPt_2Si	Fe_2P	*hP*9, $P\bar{6}2m$	0,6440	–	0,3573	[3]
αPt_2Si	ZrH_2 (искаженная структура)	*tI*, *I*4/*mmm*	0,3933	–	0,5910	[3]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Pt_xSi_{1-x}	CaF_2	*cF*12, $Fm\bar{3}m$	0,563	–	–	[3]
PtSi	MnP	*oP*8, *Pnma*	0,5932	0,5595	0,3608	[4]

*β = 80,18°.
**Тетрагональная сингония.

Литература

1. **Gold W., Schubert K.** // Z. Kryst. 1969. Bd. 128. N 3–6. S. 406–413.
2. **Topor L., Klehha O.J.** // Z. Metallkunde. 1986. Bd. 77. N 2. S. 65–71.
3. **Gohlt R., Schubert K.** // Z. Metallkunde. 1964. Bd. 55. N 9. S. 503–511.
4. **Pfistere H., Schubert K.** // Z. Metallkunde. 1950. Bd. 41. S. 358–367.

Г.П. Жмурко

Pt–Sm. ПЛАТИНА–САМАРИЙ

Диаграмма состояния Pt–Sm не построена. Имеются данные [1–4] о существовании в системе соединений $SmPt_5$, $SmPt_3$, $SmPt_2$, SmPt, кристаллическая структура которых приведена в табл. 364.

Таблица 364. **Кристаллическая структура соединений системы Pt–Sm**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
$SmPt_5$	$SmPt_5$	–	0,530	0,911	2,642	[1]
$SmPt_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,406	–	–	[2]
$SmPt_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,766	–	–	[3]
SmPt	FeB	*op*8, *Pnma*	0,715	0,453	0,563	[3, 4]

Литература

1. **Bronger W.** // J. Less-Common Met. 1967. V. 12. N 1. P. 63–68.
2. **Moriarty J.L., Humphreys J.E., Gordon R.O., Baenziger N.C.** // Acta Crystallogr. 1966. V. 21. N 5. P. 840–841.
3. **Steeb S., Gebhardt E., Reule H.** // Monatsh. Chem. V. 103. N 3. P. 716–735.
4. **Baenziger N.C., Moriarty J.L.** // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. N 9. P. 946–950.

В.П. Полякова

Pt–Sn. ПЛАТИНА–ОЛОВО

Диаграмма состояния Pt–Sn (рис. 467) представлена в справочнике [X] по совокупности ряда работ. В системе установлено существование пяти промежуточных фаз, из которых Pt_3Sn и PtSn плавятся конгруэнтно при температурах 1406 и 1305 °С. Соединения Pt_2Sn_3, $PtSn_2$ и $PtSn_4$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 840, 745 и 522 °С соответственно. Кристаллическая структура промежуточных фаз системы Pt–Sn приведена в табл. 365.

В системе Pt–Sn существуют три эвтектических равновесия: Ж ⇌ (Pt) + + Pt_3Sn при температуре 1365 °С, состав эвтектической точки не определен; Ж ⇌ Pt_3Sn + PtSn при 1070 °С и 40 % (ат.) Sn; Ж ⇌ $PtSn_4$ + + (Sn) при ~228 °С и ~99,5 % (ат.) Sn. Растворимость Sn в (Pt) требует уточнения, предполагается ~8 % (ат.) при температуре 750–800 °С. Растворимость Pt в (Sn) менее 0,1 % (ат.).

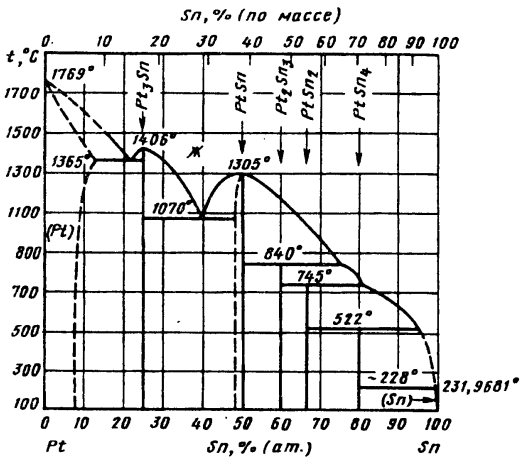


Рис. 467. Pt – Sn

Таблица 365. **Кристаллическая структура соединений системы Pt–Sn [X]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Pt_3Sn	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,401	–	–
PtSn	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,4103–0,4115	– –	0,5437–0,5441
Pt_2Sn_3	Pt_2Sn_3	*hP*10, $P6_3/mmc$	0,4334	–	1,2960
$PtSn_2$	CaF_2	*cF*12, $Fm\bar{3}m$	0,6425	–	–
$PtSn_4$	$PdSn_4$	*oC*20, *Aba*2	0,6388	0,6419	1,1357

Г.П. Жмурко

Pt–Sr. ПЛАТИНА–СТРОНЦИЙ

Диаграмма состояния Pt–Sr (рис. 468) исследована методами дифференциального термического, рентгеновского и микроструктурного анализов в интервале концентраций 0–50 % (ат.) Pt [1]. Для приготовления сплавов использовали: Pt чистотой 99,999 % и Sr чистотой 99,5 % (по массе) [1]. В системе Pt–Sr обнаружено семь химических соединений: ~Sr_9Pt, Sr_7Pt_3, Sr_3Pt_2, Sr_5Pt_4, $SrPt_2$, $SrPt_3$ и $SrPt_5$. Соединения, наиболее богатые Sr, такие как Sr_9Pt, Sr_7Pt_3, Sr_3Pt_2, Sr_5Pt_4 образуются по перитектическим реакциям при температурах соответственно 720, 715, 930, 970 °С. Характер и температуры образования остальных соединений требуют детального исследования. Кристаллическая структура промежуточных фаз системы Pt–Sr приведена в табл. 366. Эвтектическое равновесие Ж ⇌ Sr_9Pt + Sr_7Pt_3 протекает при температуре 670 °С и концентрации 23 % (ат.) Pt.

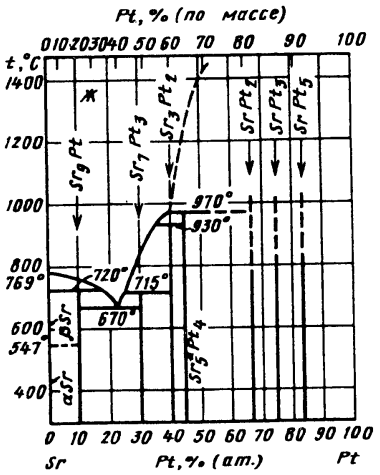


Рис. 468. Pt – Sr

Таблица 366. **Кристаллическая структура соединений системы Pt–Sr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Sr_9Pt	–	–	0,6091	–	–	[1]
Sr_7Pt_3	–	*oP*, *Pnma*	0,7937	2,4333	0,71019	[1]
Sr_3Pt_2	Er_3Ni_2	*hR*15, $R\bar{3}$	0,9337	–	1,7762	[1]
Sr_5Pt_4	Pu_5Rh_4	*oP*, *Pnma*	0,7879	1,5606	0,8147	[1]
$SrPt_2$	$MgCu_2$	*cF*24, *Fd*3*m*	0,7742 0,7777	– –	– –	[2] [3]
$SrPt_5$	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mnm*	0,5397	–	0,4364	[3]

Литература

1. **Palenzona A.**// J. Less-Common Met. 1981. V. 78. N 2. P. 49–53.
2. **Wood E.A., Compton V.B.** // Acta Crystallogr. 1958. V. 11. P. 420–433.
3. **Heumann T., Kniepmeyr M.** // Z. Anorg. All. Chem. 1957. V. 290. N 3–4. S. 191–204.

Л.Л. Зусман

Pt–Ta. ПЛАТИНА–ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Pt–Ta (рис. 469) построена по совокупности исследований [1, 2], проведенных методами измерения температуры плавления, микроструктурного, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов, измерения некоторых свойств.

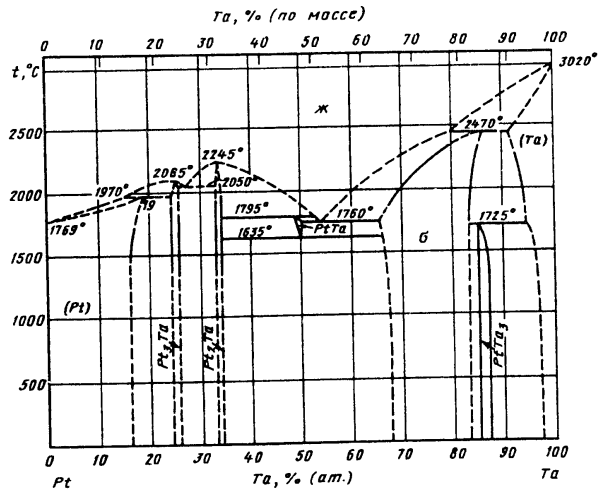


Рис. 469. Pt – Ta

В системе Pt–Ta наиболее достоверно установлено существование пяти промежуточных фаз, из которых Pt_3Ta и Pt_2Ta образуются конгруэнтно из расплава при температурах 2065 и 2245 °С соответственно. В работах [3, Х, Э, Ш] указывается, что оба соединения существуют в двух модификациях.

Соединение PtTa образуется по перитектической реакции Pt_2Ta + + Ж ⇌ PtTa при температуре 1795 °С, существует в узком интервале концентраций и температур и при температуре 1635 °С эвтектоидно распадается на Pt_2Ta и фазу σ ($PtTa_2$).

Соединение $PtTa_2$ (фаза σ) также образуется по перитектической реакции (Ta) + Ж ⇌ $PtTa_2$ при температуре 2470 °С. $PtTa_2$ содержит 15±0,3 % (ат.) Pt при температуре 2300 °С и 16,5±0,3 % (ат.) Pt при температуре 2000 °С.

Фаза $PtTa_3$ образуется в твердом состоянии по перитектоидной реакции при температуре ~1725 °С. Кроме приведенных на диаграмме соединений в справочниках [3, Ш] указано на существование соединения Pt_4Ta. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 367.

В системе наблюдаются два эвтектических взаимодействия: Ж ⇌ Pt_3Ta + Pt_2Ta при температуре 2050 °С и Ж ⇌ PtTa + σ при температуре 1760 °С.

Таблица 367. **Кристаллическая структура соединений системы Pt–Ta [1–3]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Pt_4Ta	–	–	0,858	–	1,060
	$TiAl_3$	*tI*8, *I*4/*mmm*	0,391	–	0,794
αPt_3Ta*	$TiCu_3$	*oP*8, *Pmmn*	0,5538	0,4874	0,4560
Pt_2Ta**	VAu_3	–	0,8403 0,837	0,4785 0,478	0,4744 0,473
$PtTa_2$	βU	*tP*30, $P4_2/mnm$	0,995	–	0,516
$PtTa_5$	Cr_3Si	*cP*8, $Pm\bar{3}n$	–	–	–

*β = 90,5°.
**Ромбическая сингония.

Литература

1. **Giessen B.C., Kane R.H., Grant N.J.** // Trans. Met. 1965. V. 233. N 5. P. 855–864.
2. **Waterstrat R.M.** // J. Less-Common Met. 1981. V. 80. P. 31–36.
3. **Благородные металлы.** Справочник. / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия. 1984. 592 с.

В.П. Полякова

Pt–Tb. ПЛАТИНА–ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Pt–Tb не построена. По данным различных авторов в системе существует девять соединений, кристаллическая структура которых приведена в табл. 368.

Литература

1. **Bronger W.** // J. Less-Common Met. 1967. V. 12. N 1. P. 63–68.
2. **Steeb S., Gefhardt E., Reule H.** // Monatsh. Chem. 1972. Bd. 103. N 3. S. 716–735.
3. **Palenzona A.** // J. Less-Comm. Met. 1977. V. 53. N 1. P. 133–136.
4. **Le Roy F., Moreau F.M., Paccard D., Parthe E.** // Acta Crystallogr. 1978. V. B34. N 1. P. 9–13.

5. **Le Roy F., Moreau F.M., Paccard D., Parthe E.**// Acta Crystallogr. 1978. V. B34. N 11. P. 3315–3318.
6. **Le Roy F., Moreau F.M., Paccard D., Parthe E.**// Acta Crystallogr. 1979. V. B35. N 6. P. 1437–1439.

Таблица 368. **Кристаллическая структура соединений системы Pt–Tb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Pt_5Tb	Pt_5Sm	–	0,5278	0,9092	2,644	[1]
Pt_3Tb	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,40823	–	–	[2]
Pt_2Tb	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,760	–	–	[2]
Pt_4Tb_3	Pd_4Pu_3	*hR*14, $R\bar{3}$	1,3163	–	0,5689	[3]
PtTb	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,7021	0,4491	0,5558	[2]
Pt_4Tb_5	Ge_4Sm_5	*oP*36, *Pnma*	0,7495	1,4602	0,7565	[4]
Pt_3Tb_5	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mmc$	0,8415	–	0,6230	[5]
$PtTb_2$	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,7147	0,4772	0,8763	[4]
$PtTb_3$	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,7077	0,9541	0,6444	[6]

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pt–Tc. ПЛАТИНА–ТЕХНЕЦИЙ

Диаграмма состояния Pt–Tc не построена. В работах [1, 2, Ш] установлено, что в системе нет промежуточных фаз и наблюдается образование широких областей твердых растворов на основе исходных компонентов. Растворимость Tc в (Pt) составляет ~40 % (ат.) при температуре 1500 °C [1] и 25–33 % (ат.) при 1050 °C [2]. Растворимость

Pt в (Tc) равна ~30 % (ат.) при температуре 1500 °C [1] и 14–33 % (ат.) при 1050 °C [2].

Литература

1. **Niemiec J.** // Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. 1963. V. 11. P. 665–669.
2. **Darby J.B., Norton L.J., Downey J.W.** // J. Less-Common Met. 1963. V. 5. N 5. P. 397–402.

Г.П. Жмурко

Pt–Te. ПЛАТИНА–ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Pt–Te (рис. 470) построена на основании результатов дифференциального термического, микро- и рентгеноструктурного анализов высокочистых сплавов [Ш]. В системе установлено существование двух промежуточных фаз PtTe и $PtTe_2$.

Соединение PtTe образуется по перитектической реакции Ж + + $PtTe_2$ ⇌ PtTe при температуре 920 °C. Между Pt и соединением PtTe наблюдается эвтектическое равновесие при температуре 860 °C и концентрации 32,2 % (ат.) или 23,7 % (по массе) Te.

При избыточном давлении паров Te фаза $PtTe_2$ плавится при температуре 1125 °C. При атмосферном давлении соединение $PtTe_2$ при температуре 1020 °C разлагается и происходит сублимация Te.

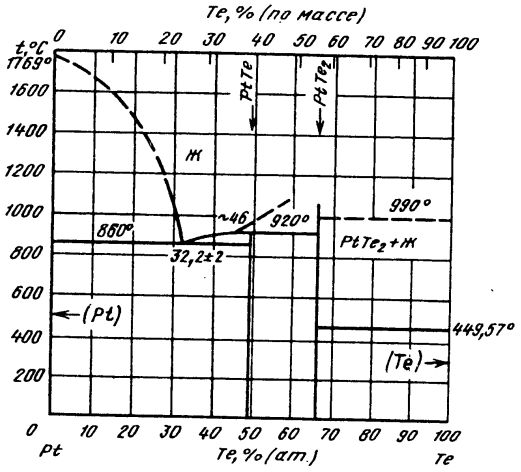


Рис. 470. Pt – Te

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 369.

В работе [Ш] указывается нулевая растворимость компонентов друг в друге в твердом состоянии.

Таблица 369. **Кристаллическая структура соединений системы Pt–Te [Э, Ш]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
PtTe*	– или	–	0,66144	0,56360	1,1862
	NiAs	*hP*4, Ph_3/mmc	0,4111	–	0,5446
$PtTe_2$	CdI_2	*hP*3, $P\bar{3}m1$	0,40259	–	0,52209

*Ромбическая сингония.

В.П. Полякова

Pt–Th. ПЛАТИНА–ТОРИЙ

Диаграмма состояния Pt–Th (рис. 471) построена по результатам дифференциального термического, микро- и рентгеноструктурного анализов в интервале температур 1000–1500 °С [1]. В системе обнаружено восемь промежуточных фаз.

По мнению автора работы [1] соединения ThPt, Th_3Pt_5, $ThPt_3$, вероятно, образуются конгруэнтно непосредственно из расплава при температурах выше 1500 °С. По перитектическим реакциям при температурах выше 1500 °С образуются соединения Th_3Pt_4, $ThPt_2$, $ThPt_4$, $ThPt_5$. Соединение Th_7Pt_3 также образуется по перитектической реакции Ж + ThPt ⇄ Th_7Pt_3 при температуре 1362±12 °С.

Взаимная растворимость компонентов друг в друге менее 1 % (ат.)

В системе Pt–Th установлены четыре эвтектических взаимодействия

Ж ⇄ (Pt) + $ThPt_5$ при 1337±12 °С и 10 % (ат.) Th;
Ж ⇄ $ThPt_3$ + $ThPt_2$ при t > 1500 °С и 31 % (ат.) Th;
Ж ⇄ Th_3Pt_4 + ThPt при t > 1500 °С и 47 % (ат.) Th;
Ж ⇄ Th_7Pt_3 + (Th) при 1237±12 °С и 83 % (ат.) Th.

Кристаллическая структура большинства промежуточных фаз не

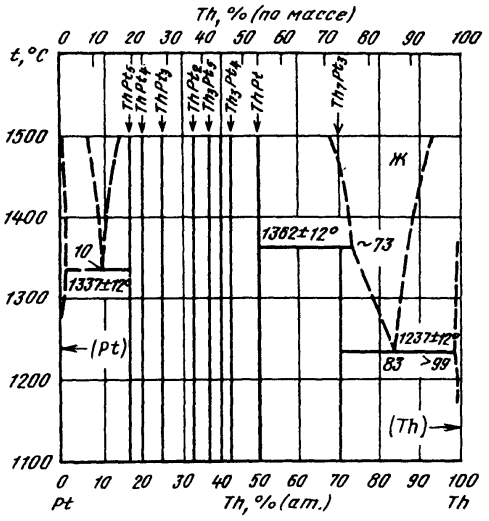


Рис. 471. Pt – Th

индифицирована. Кристаллическая структура индифицированных фаз приведена в табл. 370.

Таблица 370. **Кристаллическая структура соединений системы Pt–Th**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Th_3Pt_5	Th_3Pd_5	*hP*8, $P\bar{6}2m$	0,7162	–	0,3908
ThPt	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,3900	1,109	0,4454
Th_7Pt_3*	Th_7Os_3 (Th_7Ir_3)	–	1,0126	–	0,6346

*Гексагональная сингония.

Литература

1. **Thomson J.R.** // J. Less-Common Met. 1964. V. 6. N 1. P. 3–10.

В.П. Полякова

Pt–Ti. ПЛАТИНА–ТИТАН

Диаграмма состояния Pt–Ti (рис. 472) приведена на основании анализа литературных данных в работе [1]. В системе Pt–Ti отмечается образование большого числа промежуточных фаз, из которых наиболее достоверны $TiPt_8$ (89–98 % (ат.) Pt), фаза γ (75–81 % (ат.) Pt), $TiPt_3$ (<75 % (ат.) Pt), Ti_3Pt_5 (62,5 % (ат.) Pt), TiPt (46–54 % (ат.) Pt), Ti_3Pt (22–29 % (ат.) Pt). В справочнике [X] указывается на существование соединения $TiPt_2$ со структурой типа Ti_2Ni, однако автор работы [1] предполагает, что данная структура относится к тройному соединению системы Ti–Pt–O.

По данным работы [1] соединения фаза γ, Ti_3Pt_5, TiPt и Ti_3Pt кристаллизуются из расплава конгруэнтно при температурах ~1950, ~1900, 1830 и 1370 °C соответственно; соединение $TiPt_3$ образуется по перитектической реакции, температура протекания которой требует уточнения. Соединение $TiPt_8$ образуется в твердом состоянии по перитектоидной реакции при температуре 1080 °C. Эквиатомное соединение TiPt существует в двух модификациях, при этом фазовый

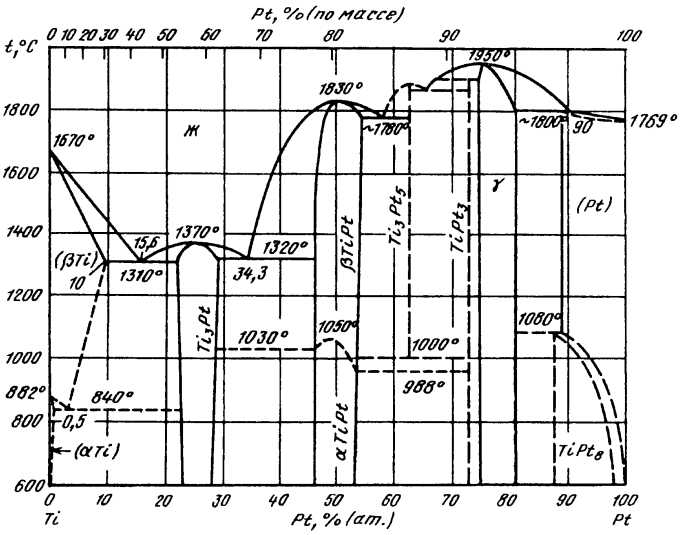


Рис. 472. Pt – Ti

переход протекает по мартенситному типу в интервале температур и концентраций [2]:

$t_{перехода}$, C°	1030	1052	1055	998
Pt, %	45	47,5	50	52,5

В работе [1] предполагается, что соединение Ti_3Pt_5 существует в ограниченном интервале температур и при температуре ~1000 °C эвтектоидно распадается. Кристаллическая структура промежуточных фаз системы Pt–Ti приведена в табл. 371.

Максимальная растворимость Ti в (Pt) составляет 10–11 % (ат.) [1], Pt в (βTi) – 10 % (ат.), Pt в (αTi) – 0,5 % (ат.) [Э].

Pt снижает температуру α ⇄ β перехода Ti: эвтектоидная реакция протекает при температуре 840 °C и концентрации 3,2 % (ат.) Pt [1].

По данным работы [1] в системе Pt–Ti установлены два эвтектических равновесия Ж ⇄ (βTi) + Ti_3Pt при температуре 1310 °C и концентрации 15,6 % (ат.) Pt и Ж ⇄ Ti_3Pt + βTiPt при температуре 1320 °C и концентрации 34,3 % (ат.) Pt ; предполагаются также эвтектические реакции Ж ⇄ ⇄ βTiPt + Ti_3Pt_5 и Ж ⇄ Ti_3Pt_5 + $TiPt_3$ [1].

В работе [3] сообщается о существовании двух новых длиннопериодных структур с антифазными границами на основе исходной решетки твердого раствора Pt, установленными методами высокоразрешающей электронной микроскопии.

Таблица 371. **Кристаллическая структура соединений системы Pt–Ti [1]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$TiPt_8$	$MoNi_4$	*tI*10, *I*4/*mmm*	0,8312	–	0,3897
γ	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,3898–0,3916	–	–
$TiPt_3$	Ni_3Ti	*hP*16, $P6_3/mmc$	0,552	–	0,9029
Ti_3Pt_5	Au_5GaZn_2	*oI*, *Ibam*	0,8312	–	0,3897
αTiPt	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3172	–	–
βTiPt	AuCd	*oP*4, *Pmma*	0,4592–0,455	0,2761–0,273	0,4838–0,479
Ti_3Pt	Cr_3Si	*cP*8, $Pm\bar{3}n$	0,5024	–	–

Литература

1. **Murray J.L.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 3. N 3. P. 329–335.
2. **Donkirsloot H.C., Vucht J.H.N.** // J. Less-Common Met. 1970. V. 20. N 1. P. 83–91.
3. **Schryvers D, van Landuyt J., van Tendeloo G., Amelinckx S.** // Phys. Status. A. 1983. V. 76. N 2. P. 575–593.

В.П. Полякова

Pt–Tl. ПЛАТИНА–ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Pt–Tl (рис. 473) построена на основании данных термического и рентгеноструктурного анализов [1]. Для изготовления сплавов использовали Pt чистотой 99,9 % (по массе) и Tl чистотой 99 % (по массе).

В системе Pt–Tl существуют три интерметаллические фазы: Pt_3Tl_2, PtTl, $PtTl_2$, которые образуются по перитектическим реакциям при температурах 900, 750 и 480 °C соответственно. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 372.

Эвтектическая реакция Ж ⇌ (Tl) + $PtTl_2$ протекает при температуре 291 °C и концентрации 98,3 % (ат.) Tl [1].

Таблица 372. **Кристаллическая структура соединений системы Pt–Tl [1]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
Pt_3Tl_2	Pt_3Tl_2	–	0,5645	1,3851
PtTl	CoSn	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5605	0,4639
$PtTl_2$	Al_2Cu	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,682	0,5563

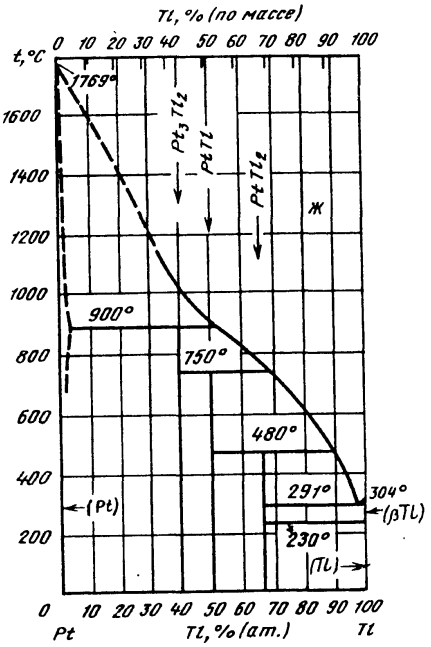


Рис. 473. Pt – Tl

Литература

1. **Bhan S., Gödeske T., Pfaday R.K., Schubert K.** // J. Less-Common Met. 1968. V. 16. N 4. P. 415–425.

Г.П. Жмурко

Pt–Tm. ПЛАТИНА–ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Pt–Tm не построена. По данным ряда авторов в системе существует девять промежуточных фаз, состав и кристаллическая структура которых приведены в табл. 373.

Таблица 373. **Кристаллическая структура соединений системы Pt–Tm**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Pt_5Tm	Pt_5Sm	–	0,5213	0,9071	2,649	[1]
Pt_3Tm	Cu_3Au	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4044	–	–	[2]
Pt_2Tm	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7556	–	–	[2]
Pt_4Tm_3	Pd_4Pu_3	*hR*14, $R\bar{3}$	1,2933	–	0,5635	[3]
PtTm	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,6855	0,4446	0,5496	[4]
Pt_4Tm_5	Ge_4Sm_5	*oP*36, *Pnma*	0,7385	1,4378	0,7460	[5]
Pt_3Tm_5	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8252	–	0,6128	[6]
$PtTm_2$	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,7008	0,4688	0,8619	[6]
$PtTm_3$	Fe_3C	*Op*16, *Pnma*	0,6981	0,9314	0,6349	[7]

Литература

1. **Bronger W.** // J. Less-Common Met. 1967. V. 12. N 1. P. 63–68.
2. **Moriarty J.L., Humphreys J.E., Gordon R.O., Baenziger N.C.** // Acta Crystallogr. 1966. V. 21. N 5. P. 840–841.
3. **Palenzona A.** // J. Less-Common Met. 1977. V. 53. N 1. P. 133–136.
4. **Dwight A.E., Conner R.A., Downey J.W.** // Acta Crystallogr. 1965. V. 18. N 5. P. 835–839.
5. **Le Roy J., Moreau J.M., Paccard D., Parthe E.** // Acta Crystallogr. B. 1978. V. 34. N 11. P. 3315–3318.
6. **Le Roy J., Moreau J.M., Paccard D., Parthe E.** // Acta Crystallogr. B. 1978. V. 34. N 1. P. 9–13.
7. **Le Roy J., Moreau J.M., Paccard D., Parthe E.** // Acta Crystallogr. B. 1979. V. 35. N 6. P. 1437–1439.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pt–U. ПЛАТИНА–УРАН

Диаграмма состояния Pt–U (рис. 474) построена на основании данных дифференциального термического, микро- и рентгеноструктурного анализов, измерения твердости [1]. В системе Pt–U установлены четыре промежуточные фазы: PtU, Pt_2U, Pt_3U и Pt_5U.

Соединение Pt_3U кристаллизуется из расплава конгруэнтно при температуре 1700 °C; фазы Pt_2U и Pt_5U образуются по перитектическим реакциям при температурах 1370 °C [1] или 1220 °C [Э] и 1460 °C [1] соответственно; соединение PtU образуется в твердом состоянии в результате перитектоидной реакции при температуре 961 °C [1]. Кристаллическая структура промежуточных фаз системы Pt–U приведена в табл. 374.

В системе наблюдаются две эвтектические реакции:

Ж ⇄ (Pt) + Pt_5U при 1345 °C и 12,5 % (ат.) U;
Ж ⇄ Pt_2U + (γU) при 1005 °C и 88 % (ат.) U.

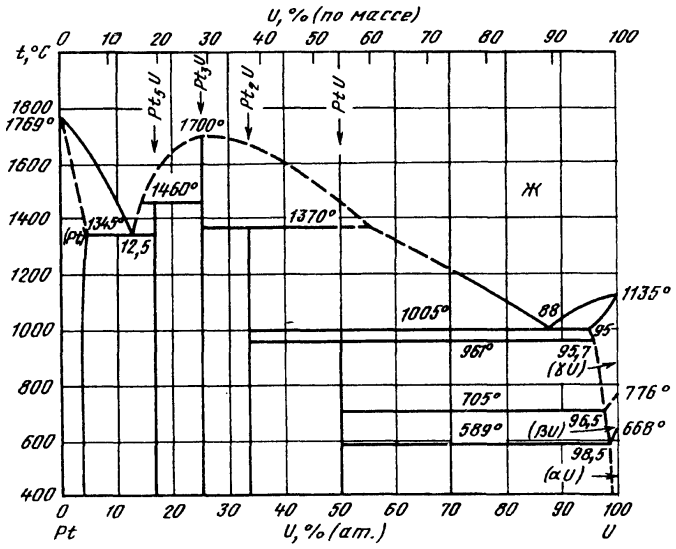


Рис. 474. Pt – U

Максимальная растворимость U в (Pt) при эвтектической температуре 1345 °C составляет 4,5 % (ат.), при комнатной температуре – 4 % (ат.).

В твердых растворах на основе U установлены эвтектоидные превращения: (γU) ⇌ (βU) + PtU при температуре 705 °C и концентрации 96,5 % (ат.) U; (βU) ⇌ (αU) + PtU при температуре 589 °C и концентрации 98,5 % (ат.) U. Максимальная растворимость Pt в (γU) составляет ~5 % (ат.); в (βU) ~2,35 %; в (αU) ~0,9 % (ат.).

Таблица 374. **Кристаллическая структура соединений системы Pr–S [V-C]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Pt_2U*	–	–, *Ama*2	0,560	0,968	0,412	[Э]
Pt_3U	–	*hP*, *P*6/*mmc*	0,5764 0,5763	– –	0,4899 0,4898	[X] [2]
Pt_5U	~$AuBe_5$	*cF*24, $F\bar{4}3m$	0,7417	–	–	[2]

*Ромбическая сингония.

Литература

1. **Park J.J., Fickle D.P.** // J. Res. Nat. Bur. Standards. 1960. V. A64. N 1. P. 107–117.
2. **Erdmann B., Keller C.** // Inorg. Nucl. Chem. Letters. 1971. V. 7. N 7. P. 675–683.

Г.К. Алексеенко

Pt–V. ПЛАТИНА–ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Pt–V (рис. 475) построена в работе [1] на основании данных дифференциального термического, микро- и рентгеноструктурного анализов, полученных в работах [2, 3]. Система характеризуется образованием четырех промежуточных фаз и широких областей ограниченных твердых растворов на основе исходных компонентов. При понижении температуры в твердом состоянии конгруэнтно образуются соединения Pt_3V, Pt_2V и PtV при температурах ~1015, 1100 и 1500 °C, между соединениями наблюдаются эвтектоидные равновесия: (Pt) ⇌ Pt_3V + Pt_2V при температуре ~970 °C; (Pt) ⇌ Pt_2V + PtV при ~980 °C и 39 % (ат.) V; (Pt) ⇌ PtV + PtV_3 при ~1410 °C и 55 % (ат.) V.

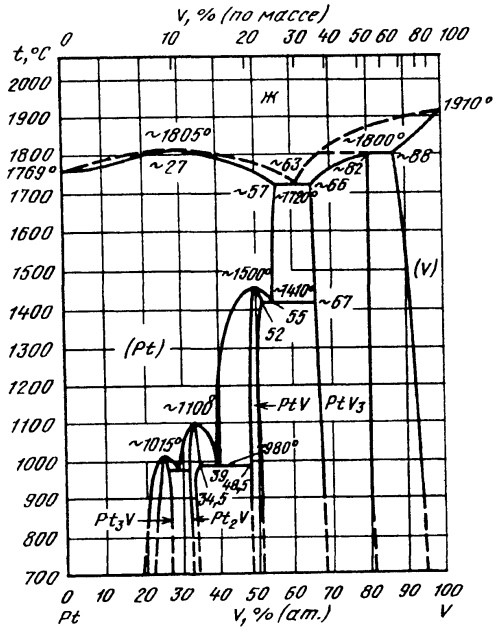


Рис. 475. Pt – V

Соединение PtV_3 кристаллизуется из расплава по перитектической реакции Ж + (V) ⇌ PtV_3 при температуре ~1800 °C и концентрации 82 % (ат.) V. Область гомогенности PtV_3 располагается при концентрации ~66–82 % (ат.) V при температуре 1720 °C и ~67–82 % (ат.) V при 1410 °C [1–3]. Кроме того, в литературе имеются данные [4–6] об образовании в системе Pt–V метастабильных фаз, которые, возможно, стабилизируются примесями внедрения [1]. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 375.

Между соединением Pt_3V и [Pt] наблюдается эвтектическое равновесие при температуре ~1720 °C и концентрации 63 % (ат.) V. Максимальная растворимость V в Pt при температуре эвтектики составляет ~57 % (ат.) [1]. Температуры плавления твердых растворов на основе [Pt] проходят через максимум при температуре ~1805 °C и концентрации ~27 % (ат.) V [1].

Таблица 375. **Кристаллическая структура соединений системы Pt–V**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Pt_3V	Al_3Ti	*tI*8, *I*4/*mmm*	0,3860–0,3847	– –	0,7819–0,7796	[2]
Pt_2V	$MoPt_2$	*oI*6, *Imm*m	0,2724	0,8302	0,3786	[2]
PtV	AuCd	*oP*4, *Pmma*	0,4413	0,2693	0,4767	[2]
PtV_3	Cr_3Si	*cP*8, *Pm*3*n*	0,4831–0,4813	–	–	[2]
Pt_3V	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,387	–	–	[5]
PtV	AuCu	*tP*2, *P*4/*mmm*	0,381	–	0,388	[5]
PtV_3	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,3918	–	–	[6]

Литература

1. **Smith J.F.** // J. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 4. N 1. P. 5–13.
2. **Waterstrat R.M.** // Met. Trans. 1973. V. 4. N 1. P. 455–466.
3. **Статнова Е.А., Куприна В.В.** // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. 1974. Т. 15. № 2. С. 243–245.
4. **Schryvers D., Amelinckx S.** // Acta Metalurg. 1986. V. 34. N 1. P. 43–54.
5. **Maldonado A., Schubert K.** // Z. Metallkunde. 1964. Bd. 55. N 7. S. 619–626.
6. **Philipsborn H., Laves F.** Acta Crystallogr. 1964. V. 17. P. 213–214.

Г.П. Жмурко

Pt–W. ПЛАТИНА–ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния Pt–W приведена на рис. 476 на основании обобщения результатов ранее опубликованных работ и проведенного специально рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального исследования сплавов платины при температуре 1400 ° С [1].

Подтверждено, что система Pt–W перитектического типа, в перитектическом равновесии при 2460 °С участвуют только два граничных твердых

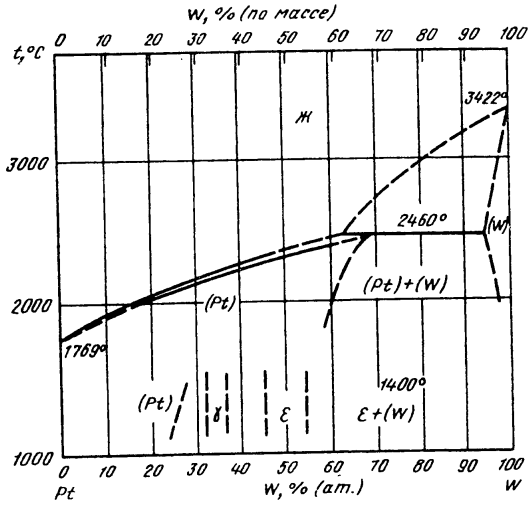


Рис. 476. Pt – W

раствора (Pt) и (W). При этом отмечается, что растворимость W в (Pt) составляет ~60 % (ат.), Pt в (W) – не более 3,5–5 % (ат.).

При низких температурах ~1400 °С в твердом состоянии обнаружены две фазы, границы существования которых требуют уточнения. Фаза γ по химическому составу и кристаллической структуре аналогична фазе β(Pt_3Mo) в системе Pt–Mo, имеет тетрагональную решетку с параметрами a = 0,3895; c = 0,3943 нм (в спеченном сплаве) и a = 0,3896; c = 0,3933 нм (в сплаве дуговой плавки) при 35 % (ат.) W. Фаза ε аналогична фазе δ(Pt_3Mo_2) и имеет гексагональную решетку типа Mg (символ Пирсона *hP*2, пр.гр $P6_3/mmc$) с параметрами a = 0,2796; c = 0,4493 нм в спеченном сплаве при 50 % (ат.) W и a = 0,279; c = 0,450 нм в сплаве дуговой плавки при 70 % (ат.) W [1].

Литература

1. **Knapton A.G.** // Platinum Metals Rev. 1980. V. 24. N 2. P. 64–69.

К.Б. Поварова, В.П. Полякова

Pt–Y. ПЛАТИНА–ИТТРИЙ

Часть диаграммы состояния в интервале концентраций 0–16 % (ат.) Y исследована методами дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Для исследования использовали Pt, чистотой 99,99 % (по массе) и Y чистотой 99,6 % (по массе) [1]. В исследованном интервале температур и концентраций подтверждено существование соединения Pt_5Y, образующееся, вероятно, конгруэнтно непосредственно из расплава при температуре ~1800 °C [1]; установлено эвтектическое равновесие Ж ⇄ (Pt) + Pt_5Y при температуре 1615 °C и концентрации ~7 % (ат.) Y [1]. В работе [2] указывается температура 1495 °C. Растворимость Y в твердой Pt по данным работы [2] приведена ниже:

Температура, °C	1500	1400	1300	1200	1000
Растворимость Y, % (по массе)	0,34	0,26	0,14	0,105	0,032

Кроме того, известно о существовании в системе помимо соединения Pt_5Y девяти промежуточных фаз, состав и кристаллическая структура которых приведены в табл. 376.

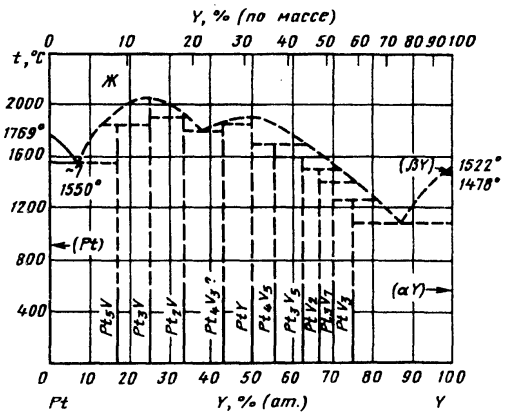


Рис. 477. Pt – Y

Таблица 376. **Кристаллическая структура соединений системы Pt–Y**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Pt_5Y*	Pt_5Sm	–	0,5240	0,0123	2,653	[3]
Pt_3Y	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,40751	–	–	[4]
Pt_2Y	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7590	–	–	[5]
PtY	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,7010	0,4471	0,5552	[6]
Pt_4Y_3	Pd_4Pu_3	*hR*42, $R\bar{3}$	1,312	–	0,578	[10]
Pt_4Y_5	Ge_4Sm_5	*oP*36, *Pnma*	0,7458	1,4546	0,7519	[7]
Pt_3Y_5	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mmc$	0,8370	–	0,6276	[8]
PtY_2	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,7141	0,4764	0,8753	[8]
PtY_3	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,7101	0,9584	0,6454	[9]
Pt_3Y_7	Fe_3Th_7	*hP*20, $P6_3mc$	0,9864	–	0,6299	[8]

*Ромбическая сингония.

В работе [10] обобщены все результаты, полученные по диаграмме Pt–Y и вычерчена предполагаемая диаграмма, приведенная на рис. 477.

Литература

1. **Воронова Л.И., Полякова В.П., Савицкий Е.М.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1983. N 4. С. 176–179.
2. **Yifen X., Loebich O.** // J. Less-Common Met. 1988. V. 144. N 2. P. 301–309.
3. **Bronger W.**// J. Less-Common Met. 1967. V 12. N 1. P. 63–68.
4. **Steeb S., Gebhardt E., Reule H.** // Monatsh. Chem. 1972. Bd. 103. N 3. S. 716–735.

5. **Compton V., Matthias B.T.** // Acta Crystallogr. 1959. V. 12. P. 651–654.
6. **Dwight A.E., Conner R.A., Downey T.W.** // Acta Crystallogr. 1965. V. 18. N 5. P. 835–839.
7. **Le Roy J., Moreau J.M., Paccard D., Parthe E.** // Acta Crystallogr. B. 1978. V. 34. N 11. P. 3315–3318.
8. **Le Roy J., Moreau J.M., Paccard D., Parthe E.** // Acta Crystallogr. B. 1978. V. 34. N 1. P. 9–13.
9. **Le Roy J., Moreau J.M., Paccard D., Parthe E.** // Acta Crystallogr. B. 1979. V. 34. N 6. P. 1437–1439.
10. **Palenzona A., Cirafici S.** // Bull. Alloy Phase Diagram. 1990. V. 11. N 5. P. 493–497.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pt–Yb. ПЛАТИНА–ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Pt–Yb в интервале концентраций 0–50 % (ат.) Y (рис. 478) построена на основании данных дифференциального термического, металлографического и рентгеноструктурного анализов

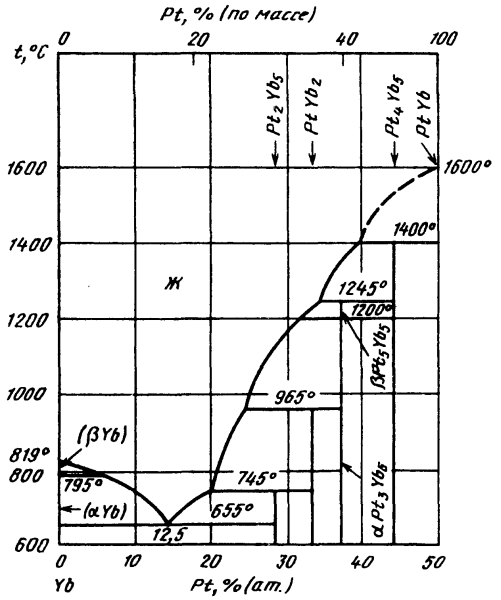


Рис. 478. Pt – Yb

[1]. Для исследования использованы Pt чистотой 99,99 % (по массе) и Yb чистотой 99,91 % (по массе).

В исследованном интервале концентраций в системе Pt–Yb подтверждено существование пяти промежуточных фаз, из которых соединение PtYb кристаллизуется, вероятно, конгруэнтно непосредственно из расплава при температуре ~1600 °С. Соединения Pt_2Yb_5, $PtYb_2$, Pt_3Yb_5 и Pt_4Yb_5 образуются по перитектическим реакциям при температурах 745, 965, 1245 и 1400 °С соответственно. Для соединения Pt_3Yb_5 обнаружено полиморфное превращение при температуре 1200 °С.

В работе [1] также указано на существование еще нескольких соединений, более богатых Pt. Кристаллическая структура промежуточных фаз системы Pt–Yb приведена в табл. 377.

В сплавах системы Pt–Yb существует эвтектическое равновесие: Ж ⇌ (βYb) + Pt_2Yb_5 при температуре 635 °С и концентрации 12,5 % (ат.) Pt.

Таблица 377. **Кристаллическая структура соединений системы Pt–Yb [1]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Pt_3Yb	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4040–0,4047	–	–
Pt_2Yb	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7546	–	–
Pt_4Yb_3	Pd_4Pu_3	*hR*14, $R\bar{3}$	1,2888	–	0,5629
PtYb	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,6814	0,4429	0,5480
Pt_4Yb_5	Ge_4Sm_5	*op*36, *Pnma*	0,7390	1,4319	0,7506
Pt_3Yb_5	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8337	–	0,6251
$PtYb_2$	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,7614	0,4400	0,8957
Pt_2Yb_5*	Mn_5C_2	*mC*28, *C*2/*c*	1,5896	0,6476	0,7576

*β = 97,6°.

Литература

1. **Iandelli A., Palenzona A.** // J. Less-Common Met. 1975. V. 43. P. 205–209.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pt–Zn. ПЛАТИНА–ЦИНК

Фазовая диаграмма системы Pt–Zn (рис. 479) [1] построена на основе анализа результатов микроструктурного и рентгеноструктурного исследований в интервале температур 400–750 °С. Для сплавов, содержащих 87,4–96,5 % (ат.) Zn, были сняты термические кривые.

В исследованном интервале температур фазовые равновесия сложны и их особенности еще требуют дополнительных исследований, а состав, характер образования, области существования и кристаллическая структура промежуточных фаз системы Pt–Zn требуют уточнения.

По данным работы [X] при температуре 800 °С образуется упорядоченная фаза Pt_3Zn или Pt_5Zn_2 [Э]. Соединение Pt_3Zn обладает кристаллической структурой типа $AuCu_3$, символ Пирсона cP_4, пр.гр. $Pm\bar{3}m$, параметр решетки a = 0,3893 нм [2].

Фаза υ (PtZn) имеет область гомогенности, расположенную от 30 до 50 % (ат.) Zn, и обладает кристаллической структурой типа AuCu, символ Пирсона $tP2$, пр.гр. $P4/mmm$, параметры решетки a = 0,4307; c = 0,3473 нм; c/a = 0,860 при содержании в сплаве 47,2 % (ат.) Zn. Отношение c/a уменьшается от 0,954 до 0,860 по мере увеличения в сплаве содержания Zn [2].

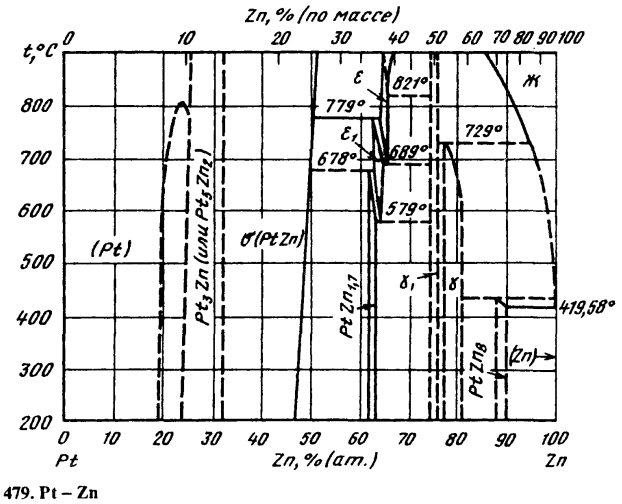


Рис. 479. Pt – Zn

Предполагается, что фаза ε ($PtZn_{2-1,7}$) имеет гексагональную решетку и относится к структурному типу AlB_2 (символ Пирсона $hP3$, пр.гр. $P6/mmm$, параметры решетки a = 0,4111; c = 0,2744 нм при содержании 64,7 % (ат.) Zn) [2]. По кристаллической структуре фаза ε_1 подобна фазе ε, но имеет более низкую симметрию [2]. По данным работы [3] кристаллическая структура соединения ε_1(Pt_7Zn_{12}) ромбическая (пр.гр. $Pbam$), параметры решетки a = 2,879; b = 0,694; c = 0,276 нм по концентрации 38 % (ат.) Pt после отжига при температуре 700 °С.

Фазы γ, γ_1 относятся к структурному типу γ латуни, структура фазы γ_1 (Pt_5Zn_{21}) несколько сложнее, a = 1,8116 нм. Соединение $PtZn_8$ (88,89 % (ат.) Zn) имеет структуру низкой симметрии [X].

В системе Pt–Zn отмечается значительная (< 20 % (ат.)) растворимость Zn в (Pt) [4]; Pt практически нерастворима в (Zn) [X].

Литература

1. **Moser Z.** // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 4. P. 439–443.
2. **Nowotny H., Bauer E., Stempfl A., Bittner H.** // Monatsh. Chem. 1952. Bd. 83. S. 221–236.
3. **Carl W., Schubert K.** // J. Less-Common Met. 1969. V. 19. N 3. P. 279–283.
4. **Harris I.R., Normann M., Bryant A.W.** // J. Less-Common Met. 1968. V. 16. N 4. P. 427–440.

В.П. Полякова

Pt–Zr. ПЛАТИНА–ЦИРКОНИЙ

Исследование диаграммы состояния Pt–Zr (рис. 480) выполнено методами микроскопического и рентгеновского анализов, а также определения температуры солидуса (начинающееся плавление) [1] и дифференциального термического анализа измерения твердости и микротвердости [2], рентгеновского анализа [3–6]. Работа [1] посвящена более подробному исследованию диаграммы со стороны Zr, а работа [2] изучению диаграммы состояния со стороны Pt. В системе найдены соединения $ZrPt_3$, ZrPt, Zr_5Pt_3, Zr_9Pt_{11}, Zr_7Pt_{10}. В работе [3] было установлено, что в действительности фаза, которой был приписан состав Zr_2Pt [1], отвечает стехиометрии Zr_5Pt_3. В этой же работе [3] обнаружена также фаза типа Ti_2Ni, возникновение которой связано с присутствием кислорода в сплавах, и фаза $ZrPt_{1+x}$, стабильная только при высоких температурах. Эти фазы на диаграмме (рис. 480) не указаны. В работе [4] установлено существование соединений Zr_9Pt_{11} (соответствует Zr_4Pt_5, найденному в работах [3], [6]) и Zr_7Pt_{10} (вероятно, то же, что Zr_2Pt_3 [3]). Существование соединения Zr_9Pt_{11} при 1000 °С подтверждено в работе [5].

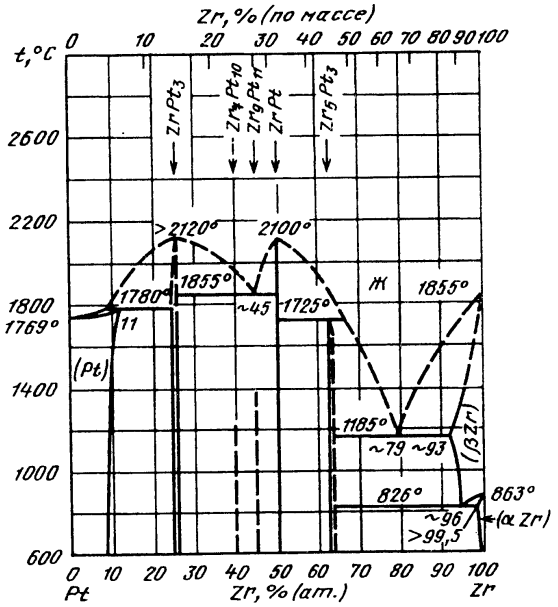


Рис. 480. Pt – Zr

Соединения $ZrPt_3$ и ZrPt плавятся конгруэнтно: $ZrPt_3$ при >2120 °C [1] или 2000 °C [2] и ZrPt – при 2100 °C [1, 2]; эвтектика между этими соединениями плавится при 2000 °C [1] или 1855 °C [2]. Соединение Zr_5Pt_3 (Zr_2Pt) образуется по перитектической реакции при 1725 °C [1]. Способ образования соединений Zr_9Pt_{11} (Zr_4Pt_5) и Zr_7Pt_{10} (Zr_2Pt_3) не установлен.

Платина понижает температуру превращения (βZr) ⇌ (αZr). При 1185 °C происходит эвтектическая реакция Ж ⇌ (βZr) + Zr_5Pt_3, при 826 °C – эвтектоидный распад (βZr) ⇌ (αZr) + Zr_5Pt_3. Растворимость Pt в (βZr) около 7 % (ат.) при температуре эвтектической реакции, уменьшается до ~4 % (ат.) при температуре эвтектоидной реакции. В (αZr) растворяется 0,5 % (ат.) Pt [1].

Температура плавления Pt повышается при растворении Zr и при 1780 °C происходит перитектическая реакция Ж + $ZrPt_3$ ⇌ (Pt). Растворимость Zr при перитектической температуре составляет 11 % (ат.) и уменьшается до 10 % (ат.) при 1500 °C [2]. Следует отметить, что в справочнике [M] указана температура перитектической реакции 1963 °C

и растворимость Zr в (Pt), равная 22 % (ат.), однако, источник этих сведений не известен. Параметры решетки твердых растворов на основе палладия определяли в работе [7].

Сведения о кристаллической структуре соединений даны в табл. 378.

Таблица 378. **Кристаллическая структура соединений системы Pt–Zr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$ZrPt_3$	Ni_3Ti	*hP*16, $P6_3/mmc$	0,5644–0,5624	– –	0,9225 0,9213	[X] [3]
Zr_9Pt_{11}	–	*tI**, *I*4/*m*	1,0296	–	0,6888	[4]
$ZrPt_{1+x}$	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,333	–	–	[3]
ZrPt	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,3409	1,031	0,4277	[3]
Zr_5Pt_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8201	–	0,5405	[8]

Кристаллографические данные о соединении Zr_7Pt_{10} отсутствуют.

В работе [3] Zr_5Pt_3 относят к типу Zr_5Ir_3, полагая последнее соединение первым представителем нового структурного типа (см. также [9]).

Литература

1. **Kendall E.G., Hays C., Swift R.E.** // Trans. AIMME. 1961. V. 221. N 3. P. 445–452.
2. **Савицкий Е.М., Полякова В.П., Воронова Л.М.** // Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем. М.: Наука, 1974. С. 164–166.
3. **Raman A., Schubert K.** // Z. Metallkunde. 1964. B. 55. N 11. S. 704–710.
4. **Panda S.C., Bhan S.** // J. Less-Common Met. 1974. V. 34. N 2. P. 344–347.
5. **Соколовская Е.М., Соколова И.Г.** // Вестник Моск. ун-та. Химия. 1987. Т. 28. N 6. С. 566–568.
6. **Konobas Y.J., Raevskaya M.V., Sokolova I.G.** // J. Less-Common Met. 1985. V. 115. N 2. P.L5–L6.
7. **Schaller H.-J.** // Z. Metallkunde. 1979. Bd. 70. N 5. S. 318–321.
8. **Biswas T.K., Schubert K.** // Z. Metallkunde. 1967. Bd. 58. N 8. S. 558–559.
9. **Cenzual K., Parthé E.** // Acta Crystallogr. 1986. V. 42. N 9. P. 1101–1105.

Л.А. Третьяченко

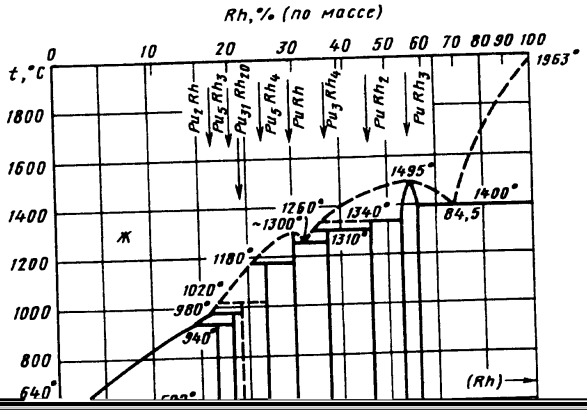
Pu–Re. ПЛУТОНИЙ–РЕНИЙ

В системе обнаружено соединение $PuRe_2$, образующее эвтектику с Pu [Э]. В работе [Ш] указывается, что в области с содержанием более 80 % (ат.) Pu промежуточные фазы не обнаружены. Соединение $PuRe_2$ относится к фазам Лавеса, имеет структуру типа $MgZn_2$ (символ Пирсона $hP12$, пр.гр. $P6_5/mmc$), параметры решетки a = 0,5396 нм, c = 0,8729 нм [Э].

М.А. Тылкина

Pu–Rh. ПЛУТОНИЙ РОДИЙ

Диаграмма состояния Pu–Rh приведена на рис. 481 по данным работы [М]. Она в основном соответствует диаграмме, построенной в работе [1] на основании термического анализа, микроскопического, рентгеновского и других методов. В системе обнаружено восемь промежуточных фаз, из



которых PuRh и $PuRh_3$ образуются непосредственно из расплава при температурах ~1300 и 1495 °С. Показано, что $PuRh_3$ имеет область гомогенности ~3 % (ат.). Соединения Pu_2Rh, Pu_5Rh_3, $Pu_{31}Rh_{20}$, Pu_5Rh_4, Pu_3Rh_4, $PuRh_2$ кристаллизуются из расплава по перитектическим реакциям при температурах 940, 980, 1020 (?), 1180, 1310, 1340 °С соответственно и практически не имеют областей гомогенности. Взаимная растворимость Pu в (Rh) и Rh во всех модификациях (Pu) мала, за исключением (εPu), где растворимость Rh составляет ~2 % (ат.). В системе установлены три эвтектических равновесия: (εPu) + Pu_2Rh при 590 °С, PuRh + Pu_3Rh_4 при 1260 °С, $PuRh_3$ + (Rh) при 1400 °С.

Кристаллическая структура индицирована только для богатых Rh фаз $PuRh_2$ и $PuRh_3$ (табл. 379).

Таблица 379. **Кристаллическая структура соединений системы Pu–Rh [1]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметр решетки a, нм
$PuRh_3$	$AuCu_3$	$cP4$, $Pm\bar{3}m$	0,4009–0,4040
$PuRh_2$	$MgCu_2$	$cF24$, $Fd\bar{3}m$	0,7488

Литература

1. **Кутайцев В.И., Чеботарев Н.Т., Андрианов М.А. и др.** // Атомная энергия. 1967. Т. 23 N 6. С. 511–519.

В.П. Полякова

Pu–Ru. ПЛУТОНИЙ–РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния Pu–Ru представлена на рис. 482 по данным работы [1]. Растворимость Ru в (εPu) составляет ~3 % (ат.). Соединение

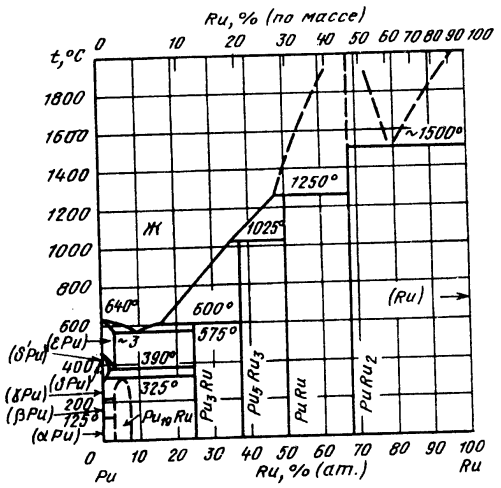


Рис. 482. Pu – Ru

Кристаллическая структура фаз указана в табл. 380.

Таблица 380. **Кристаллическая структура соединений системы Pu–Ru**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$PuRu_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7472–0,7476	–	–	[1]
PuRu	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,33635	–	–	[1]
Pu_5Ru_3	–	*tP*, *P*4/*mmm*	0,8092	–	1,0023	[Ш, 2]
Pu_3Ru	–	*oP*, *Pmmm*	0,6216	0,6924	0,8093	[Ш, 2]

Структура $Pu_{19}Ru$ не установлена.

Литература

1. **Кутайцев В.И., Чеботарев Н.Т., Андрианов М.А. и др.** // Атомная энергия. 1967. Т. 23. N 6. С. 511–519.
2. **Berndt A.E.** // Adva. X-Ray Anal. 1980. V. 91. N 2–3. P. 306–310.

М.В. Раевская

Pu–S. ПЛУТОНИЙ–СЕРА

Диаграмма состояния Pu–S не построена. Известно о существовании двух сульфидов: PuS и Pu_2S_3, кристаллографические характеристики которых указаны в табл. 381 [Э, 1].

Таблица 381. **Кристаллическая структура соединений системы Pu–S**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметр решетки *a*, нм
PuS	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,5536
Pu_2S_3	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,8454

Сульфид Pu_2S_3 плавится конгруэнтно при 1725±10 °С (давление 1,3 Па) и не разлагается при температурах <2300 ° в Ar [Ш].

Литература

1. **Кутайцев В.И.** Сплавы тория, урана и плутония. М.: Госатомиздат, 1962. 224 с.

Л.Л. Рохлин

Pu–Sc. ПЛУТОНИЙ–СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Pu–Sc представлена на рис. 483 согласно данным работы [1] с некоторыми исправлениями, обусловленными наличием у Sc только двух модификаций: высокотемпературной β с ОЦК решеткой и низкотемпературной α с гексагональной плотноупакованной решеткой.

Диаграмма состояния характеризуется полной смешиваемостью компонентов в жидком состоянии и непрерывным рядом твердых растворов между высокотемпературными модификациями компонентов εPu и βSc с ОЦК решеткой. При содержании ~40 % (ат.) Sc образуется

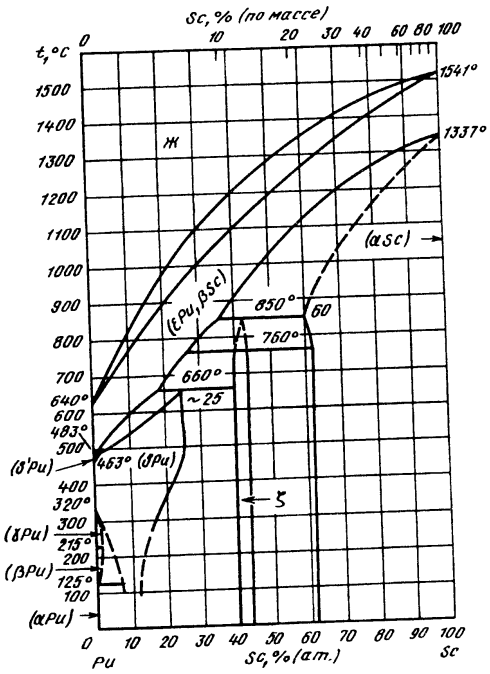


Рис. 483. Pu – Sc

фаза ζ. В работе [1] предполагалось, что между температурами 1090 и ~1340 °C существует третья модификация Sc с ГЦК решеткой. Твердый раствор на основе этой модификации предположительно распадается эвтектоидно при 850 °C на (εPu, βSc) и (αSc). Поскольку указанная модификация Sc с ГЦК решеткой не существует, следует отказаться от наличия на диаграмме областей твердого раствора на ее основе. С учетом этого, предположительно внесено изменение в диаграмму, которое показано штриховой линией, разграничивающей области (αSc) и (αSc) + (εPu, βSc). Термический анализ четко фиксировал нонвариантные превращения при 850 и 760 °C. В связи с этим можно предположить, что фаза ζ образуется не при 760 °C, как указано в работе [1], а при 850 °C. Реакция образования фазы ζ, согласно представленной диаграмме,

перитектоидная: (αSc) + (εPu, βSc) ⇄ ζ при 850 °C. При температуре 760 °C возможно полиморфное превращение этой фазы.

Максимальная растворимость Pu в (αSc) определена равной 40 % (ат.) при температуре 850 °C. Растворимость Sc в (δPu) составляет ~25 % (ат.), а в остальных полиморфных модификациях (α, β и γ) – не превышает 10 % (ат.).

Состав фазы ζ соответствует формуле $Sc_{2-1,2}Pu_{3-2,7}$. Приблизительно можно принять для нее формулу Sc_2Pu_3. Фаза ζ(Sc_2Pu_3) имеет структуру типа (αLa), символ Пирсона *hP*4, пр.гр. $P6_3/mmc$, параметры решетки: *a* = 0,3310...0,3307 нм, *c* = 1,0715...1,0718 нм.

Литература

1. **Кутайцев В.И., Чеботарев Н.Т., Андрианов М.А. и др.** // Атомная энергия. 1967. Т. 23. № 6. С. 511–519.

Л.Л. Рохлин

Pu–Se. ПЛУТОНИЙ–СЕЛЕН

Диаграмма состояния не построена, но установлено существование нескольких соединений: PuSe, ηPu_2Se_3 (HT), γPu_2Se_3(BT), $PuSe_2$ и $PuSe_{2-x}$. Соединение PuSe плавится при 2075 °C [1]. При нагреве до 1400 °C

Таблица 382. **Кристаллическая структура соединений системы Pu–Se**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
PuSe	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,57934	–	–	[1]
ηPu_2Se_3(HT)	Sb_2S_3	*oP*20, *Pnma*	1,110	0,410	1,132	[4]
γPu_2Se_3(BT)	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,87868	–	–	[4]
$PuSe_2$	Cu_2Sb	*tP*6, *P*4/*nmm*	0,833	–	0,841	[4]
$PuSe_{2-x}$	Cu_2Sb	*tP*6, *P*4/*nmm*	0,8198	–	0,8364	[4]

ηPu_2Se_3 переходит в другую полиморфную модификацию γPu_2Se_3 [2]. Обзор данных о системе Pu–Se проведен в работе [3].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 382.

Соединение $PuSe_2$ нестабильно и разлагается, переходя в соединение $PuSe_{2-x}$.

Литература

1. **Kruger O.L., Moser J.B.** // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. N 11. P. 2321–2325.
2. **Marcon J.P., Pascard R.** // J. Inorg. Nuclear. Chem. 1966. V. 28. N 12. P. 2551–2560.
3. **Оболончик В.А.** // Селениды. М.: Металлургия, 1972. 296 с.
4. **Marcon J.P., Pascard R., Rerrin F.** // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1966. V. 262. N 24. P. 1679–1681.

Ю.Б. Кузьма

Pu–Si. ПЛУТОНИЙ–КРЕМНИЙ

Представленная на рис. 484 диаграмма состояния Pu–Si построена по данным работы [1]. Исследование выполнено методами микроструктурного, рентгеновского, термического и дилатометрического анализов

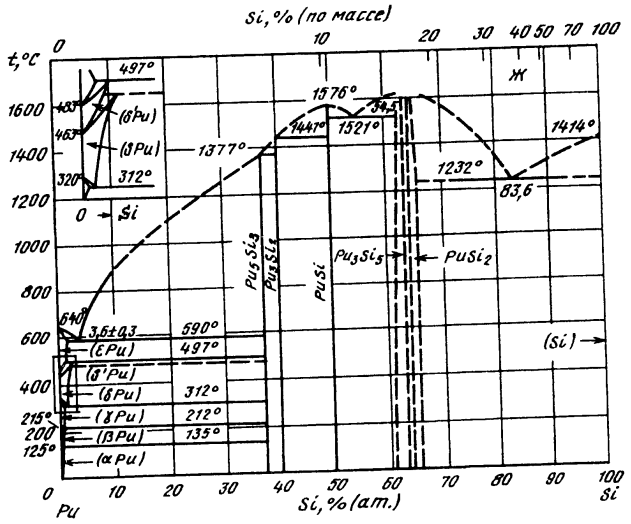


Рис. 484. Pu – Si

и путем определения температур начала плавления сплавов. Исходными материалами служили Pu чистотой 99,96 % (по массе) (примеси, % (по массе): 0,0215 C, 0,006 Fe, 0,0045 Ni, 0,005 O и Si полупроводниковый).

В сплавах существуют пять соединений: Pu_5Si_3, Pu_3Si_2, PuSi, Pu_3Si_5, $PuSi_2$. Соединение Pu_5Si_3 содержит ~38 % (ат.) Si и образуется по перитектической реакции при 1377 °C: Ж + Pu_3Si_2 ⇄ Pu_5Si_3. Соединение Pu_3Si_2 с 40 % (ат.) Si образуется при 1441 °C по реакции Ж + PuSi ⇄ ⇄ Pu_3Si_2. Соединение PuSi (50 % (ат.) Si) плавится конгруэнтно при 1576 °C. Соединение Pu_3Si_5 (63,5 % (ат.) Si) плавится при 1646 °C, а $PuSi_2$ (64,5 % (ат.) Si) – при 1638 °C.

В сплавах системы кристаллизуются три эвтектики:

Ж ⇄ (εPu) + Pu_5Si_3 при 590±2 °C и 3,6±0,3 % (ат.) Si;
Ж ⇄ PuSi + Pu_3Si_5 при 1521±10 °C и 54,5±0,05 % (ат.) Si;
Ж ⇄ $PuSi_2$ + (Si) при 1232±5 °C и 83,6±0,2 % (ат.) Si.

Фаза (δ'Pu) образуется по перитектоидной реакции: (εPu) + Pu_5Si_3 ⇄ ⇄ (δ'Pu) при 497±3 °C. При температуре 312±2 °C (δPu) распадается по реакции (δPu) ⇄ (γPu) + Pu_5Si_3. Растворимость Si в (εPu) и (δ'Pu) при 497 °C составляет 0,5 и 1 % (ат.) соответственно.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 383.

Таблица 383. **Кристаллическая структура соединений системы Pu–Si**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Pu_5Si_3	W_5Si_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	1,1407	–	0,5444	[Ш, 1]
Pu_3Si_2	U_3Si_2	*tP*10, *P*4/*mom*	0,7483	–	0,4048	[Ш, 1]
PuSi	TiSi	*oP*8, *Pnma*	0,5727	0,7933	0,3847	[1]
Pu_3Si_5	AlB_2	hP3, *P*6/*mmm*	3,875	–	4,102	[X, Ш, 1]
$PuSi_2$*	–	*oI*, –	3,988	3,957	1,354	[Ш, 1]

*Указаны значения параметров решетки, полученные для сплава $PuSi_2$ с 64,5 % (ат.) Si.

Литература

1. **Land C.C., Jonson K.A., Ellinger F.N.** // J. Nucl. Mater., 1965. V. 15. N 1. P. 23–32.

П.Б. Будберг

Pu–Sm. ПЛУТОНИЙ–САМАРИЙ

Результаты исследования диаграммы состояния Pu–Sm приведены в работе [1]. Уточненная диаграмма состояния (рис. 485) построена в основном по данным работы [1] с учетом данных о полиморфизме Sm. Исследование [1] выполнено с помощью микроструктурного, рентгеновского и термического анализов.

При температуре 637 °С и содержании 2–3 % (ат.) Sm кристаллизуется эвтектика (εPu) + (βSm), а при температуре 491 °С протекает перитектоидная реакция (εPu) + (βSm) ⇌ (δ′Pu). Максимальная растворимость Pu в (βSm) составляет 29 % (ат.). Эта точка соответствует кататектической

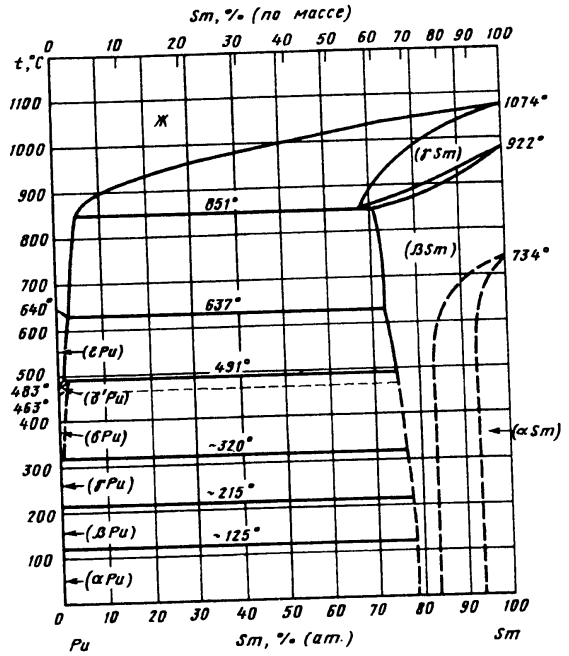


Рис. 485. Pu – Sm

реакции распада (γSm) на (βSm) и жидкость, обогащенную Pu. Растворимость Sm в (δPu) и (εPu) составляет ~2 % (ат.).

В области твердого раствора (αSm) с ромбоэдрической структурой в интервале концентраций 7–17 % (ат.) Pu обнаружено существование ГП-структуры с удвоенной ячейкой.

Литература

1. **Ellinger F.H., Land C.C., Jonson K.A.** // J. Nucl. Mater. 1969. V. 29. N 2. P. 178–183.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pu–Sn. ПЛУТОНИЙ–ОЛОВО

Исследованию физико-химического взаимодействия Pu–Sn посвящены работы [1–3 и др.]. Было установлено образование нескольких соединений в системе: Pu_3Sn, Pu_5Sn_3, Pu_5Sn_4, Pu_8Sn_7, Pu_7Sn_8, $PuSn_2$, $PuSn_3$. Согласно работе [1] в системе имеет место эвтектическое превращение Ж ⇌ (εPu) + + Pu_3Sn при содержании в жидкости 13 % (ат.) Sn. Соединение $PuSn_3$ плавится при 1198±5 °С [2]. В работе [2] определена также растворимость Pu в жидком Sn, которая с повышением температуры возрастает от 0,0032 % (ат.) при 400 °С до 8,21 % (ат.) при 1102 °С.

Результаты исследований взаимодействия Pu с Sn обобщены в работе [4], в которой построена диаграмма состояния Pu–Sn, показанная на рис. 486.

Значительная часть диаграммы является предположительной (штриховые линии). При построении диаграммы предполагалась ее аналогия с диаграммой состояния Pu–Pb.

Кристаллическая структура фаз указана в табл. 384. Она установлена только для ряда соединений.

Таблица 384. **Кристаллическая структура соединений системы Pu–Sn [4]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Pu_3Sn	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4680	–	[4]
$PuSn_2$	Ga_2Hf	*tI*24, $I4_1/amd$	0,443	0,310	[4]
$PuSn_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,463	–	[4]

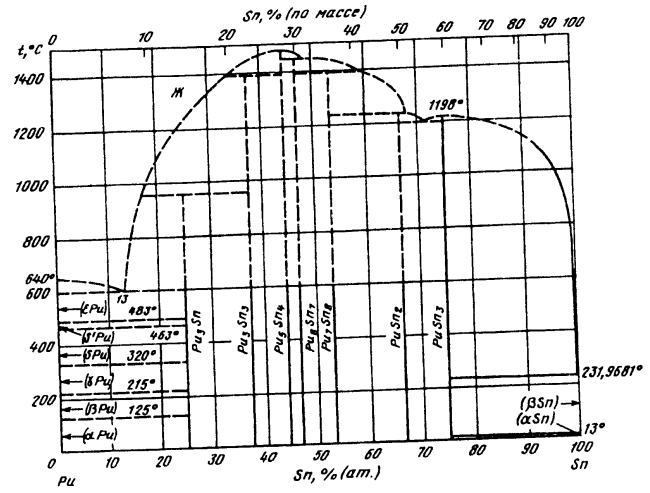


Рис. 486. Pu – Sn

Сведения о кристаллической структуре соединений Pu_5Sn_3, Pu_5Sn_4, Pu_8Sn_7, Pu_7Sn_8 отсутствуют.

Литература

1. **Schonfield F.W., Cramer E.M., Miner W.H., Ellinger F.H., Coffinberry A.S.** // Metallurgy and Fuels 2. / H.M. Finniston and J.P. Howe. Eds., Progress in Nuclear Energy. Ser. V. Pergamon Press. 1959. P. 578.
2. **Ward J.W., Mulford R.N.R.** // J. Nucl. Mater. 1964. V. 12. P. 335–336.
3. **Wallace P.L., Harvey M.R.** // J. Nucl. Mater. 1974. V. 54. N 2. P. 171–174.
4. **Foltyn E.M., Peterson D.E.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. N 2. P. 152–155, 203. 204.

Г.И. Терехов

Pu–Sr. ПЛУТОНИЙ–СТРОНЦИЙ

Изучение малых количеств сплавов Pu–Sr указывает, что в системе существует неограниченная растворимость в твердом и жидком состояниях [1]. Эти данные можно, однако, рассматривать лишь как ориентировочные ввиду наличия нескольких различных модификаций у Pu и Sr.

Литература

1. **Кутайцев В.И.** Сплавы тория, урана и плутония. М.: Госатомиздат, 1962. 224 с.

Л.Л. Рохлин

Pu–Ta. ПЛУТОНИЙ–ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Pu–Ta по данным работы [M] приведена на рис. 487. В сплавах системы не образуются интерметаллические

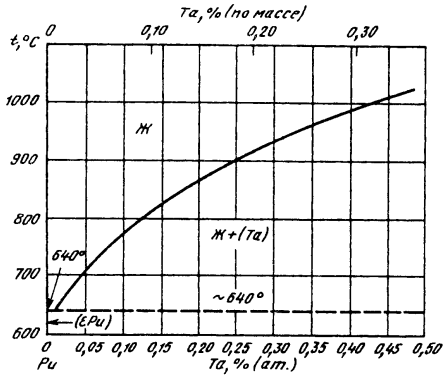


Рис. 487. Pu – Ta

соединения, а в сплавах богатых Pu при 640 °C кристаллизуется вырожденная эвтектика (εPu) + (Ta). Взаимной растворимости компонентов друг в друге не установлено.

П.Б. Будберг

Pu–Tb. ПЛУТОНИЙ–ТЕРБИЙ

Предварительное исследование выплавленных в дуговой печи сплавов свидетельствует об отсутствии промежуточных фаз в системе. Рентгеновские данные показывают, что максимальная растворимость в твердом состоянии Tb в (Pu) (по-видимому, ε-модификация) составляет 2–3 % (ат.), а Pu в (Tb) ~20 % (ат.) [Ш].

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pu–Te. ПЛУТОНИЙ–ТЕЛЛУР

Путем нагрева в вакууме или в гелии под давлением, несколько меньшим атмосферного, получено соединение PuTe, которое имеет структуру типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр.гр. $Fm\bar{3}m$), параметр решетки a = 0,6183 нм [1].

Согласно работе [1] соединение достаточно стабильно и при нагреве скорее разлагается, чем плавится при температурах вблизи 2000 °С.

Литература

1. **Gorum A.E.** // Acta Crystallogr. 1957. V. 10. N 2. P. 144.

Л.Л. Рохлин

Pu–Th. ПЛУТОНИЙ–ТОРИЙ

Результаты исследования диаграммы состояния Pu–Th приведены в работах [1–3 и др.]. В работе [4] представлен расчетный вариант диаграммы, базирующийся на экспериментальных данных. Окончательный вариант диаграммы состояния Pu–Th (рис. 488) приведен в обзоре [5].

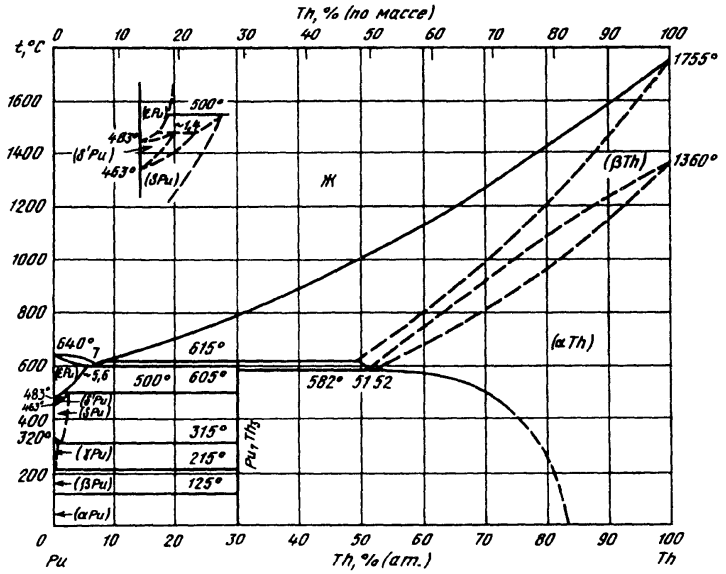


Рис. 488. Pu – Th

Единственное соединение Pu_7Th_3 (фаза ζ), относительно кристаллической структуры и состава которого есть разногласия [6], образуется по перитектической реакции Ж + (βTh) ⇌ ζ при 615 °С. При температуре несколько ниже 605 °С протекает эвтектическая реакция Ж ⇌ (εPu) + ζ при концентрации 7 % (ат.) Pu. Максимальная растворимость Th в (εPu) ~5,6 % (ат.). При температуре 500 °С имеет место перитектоидная реакция (εPu) + ζ ⇌ (δPu) с перитектоидной точкой, соответствующей максимальному значению растворимости Th в (δPu) около 2,6 % (ат.). Предполагается, что перитектоидная реакция (εPu) + (δPu) ⇌ (δ'Pu) протекает при 490 °С и концентрации ~1,4 % (ат.) Th. Превращения, связанные с (δ'Pu), схематически показаны в увеличенном масштабе на диаграмме состояния в виде вставки. Растворимость Th в (γPu) и (βPu) незначительна. Температуры эвтектоидных реакций (δPu) ⇌ (γPu) + ζ (315 °С) и (γPu) ⇌ (βPu) + ζ (215 °С) близки к температурам соответствующих полиморфных превращений Pu. Характер взаимодействия фаз (αPu), (βPu) и ζ на стороне Pu не установлен. Температура 125 °С этого превращения соответствует α ⇌ β-превращению чистого плутония.

На стороне Th диаграммы установлено эвтектоидное превращение (βTh) ⇌ ζ + (αTh) при 582 °С. Максимальная растворимость Pu в (αTh) составляет около 48 % (ат.), а эвтектоидная точка существует при 51 % (ат.) Th. Границы фазовых областей (βTh) и (βTh) + (αTh) намечены предположительно, поскольку экспериментальные точки, определяющие положения этих областей, недостаточно согласуются между собой.

Кристаллическая структура соединения Pu_7Th_3 (фаза ζ) принимается орторомбической с параметрами a = 0,622 нм, b = 1,162 нм, c = 0,709 нм [5].

Литература

1. **Poole D.M., Williamson G.K., Marples J.A.** // J. Inst. Met. 1957. V. 86. N 4. P. 172–176.
2. **Portnoff A.Y., Calais D.** // J. Less. Common Met. 1965. V. 9. N 1. P. 74–76.
3. **Portnoff A.Y., Calais D.** // J. Nucl. Mater. 1967. V. 24. N 2. P. 158–163.
4. **Chan K.S., Lee J.K., Aaronson H.I.** // J. Nucl. Mater. 1980. V. 92. N 2/3. P. 237–242.
5. **Peterson D.E.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 4. P. 342–345, 397, 398.
6. **Кутайцев В.И.** Сплавы тория, урана и плутония. М.: Госатомиздат, 1962. 224 с.

Г.И. Терехов

Pu–Ti. ПЛУТОНИЙ–ТИТАН

Исследованию диаграммы состояния Pu–Ti посвящен ряд работ [1–4]. Общепризнанным является вариант диаграммы состояния (рис. 489), установленный в работе [1]. Сплавы исследованы методами микроструктурный

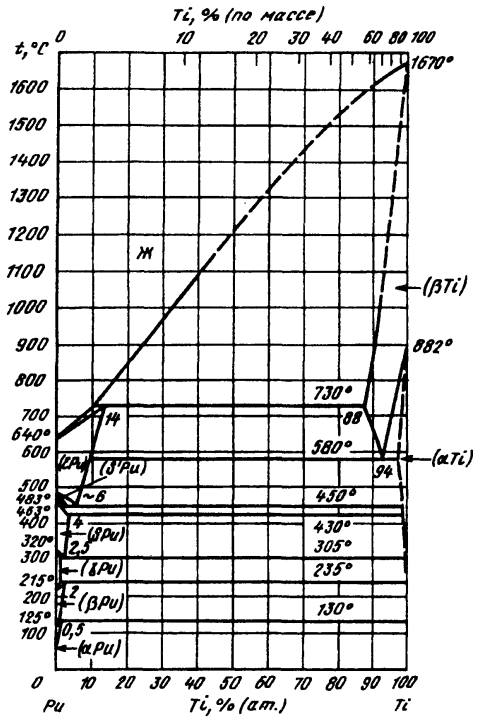


Рис. 489. Pu – Ti

турного, рентгеновского, термического анализов, а также методами определения электропроводности и магнитных свойств.

Максимальная растворимость Ti в (εPu) достигает 14 % (ат.) при 730 °C, снижаясь до ~6 % (ат.) при 450 °C. Растворимость Ti в (δPu) находится в пределах 4–2,5 % (ат.). Максимальная растворимость Ti в (βPu) достигает 2 % (ат.), а в (αPu) и (γPu) составляет ~0,5 % (ат.). Растворимость Pu в (βTi) достигает 12 % (ат.) при 730 °C, снижаясь до 6 % (ат.) при 580 °C, при этой температуре протекает эвтектоидный распад (βTi).

По данным работы [2] максимальная растворимость Pu в (βTi) достигает 22 % (ат.) при 765 °C; эвтектоидная точка расположена при ~15 % (ат.) Pu и 527 °C. Pu расширяет область устойчивости (βTi) и

является так называемым β-стабилизатором. Авторы работы [3] исследовали влияние высокого давления до 5,0 ГПа на устойчивость полиморфных модификаций в сплавах Pu с 1,3 и 6 % (ат.) Ti. В работе [4] сделана попытка рассчитать на основе термодинамических приближений кривые ликвидуса и солидуса в сплавах системы Pu–Ti, при содержании Ti до 10 % (ат.).

Литература

1. **Кутайцев В.И., Чеботарев Н.Т., Андрианов М.А. и др.** // Атомная энергия. 1967. Т. 23. № 6. С. 511–519.
2. **Zanguille A.** // Met. Sci. Rev. 1971. V. 68. N 6. P. 435–441.
3. **Ziptai R.G., Friddle R.G.** // J. Nucl. Mater. 1967. V. 21. N 1. P. 114–116.
4. **Woznikova B., Kuchar Z.** // Sb. Ved. Pr. Vys. Sk. Ban. Ost. / Rada hutn. 1978, V. 24. N 2. P. 67–80.

П.Б. Буоберг

Pu–Tl. ПЛУТОНИЙ–ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Pu–Tl не построена. В работе [Ш] сообщается об исследовании кристаллических структур соединений системы Pu–Tl, характеристики которых указаны в табл. 385.

Таблица 385. **Кристаллическая структура соединений системы Pu–Tl [Ш]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Pu_3Tl	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4723	–	–
$PuTl_3$	Mg	*hP*2, $P6_3/mmc$	0,3458	–	0,5519

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pu–Tm. ПЛУТОНИЙ–ТУЛИЙ

Согласно работе [Ш] в системе Pu–Tm промежуточные фазы не образуются. Максимальная растворимость в твердом состоянии Tm в (εPu) составляет 2–3 % (ат.), а Pu в (Tm) ~20 % (ат.).

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pu–U. ПЛУТОНИЙ–УРАН

Диаграмма состояния Pu–U исследована экспериментально [1]. Исследование сплавов проводили методами микроструктурного, термического, рентгеновского и дилатометрического анализов, а также измерением плотности.

Диаграмма состояния Pu–U приведена на рис. 490 [M], в которой она построена, в основном, по данным работы [1]. На вставке показана часть диаграммы Pu–U со стороны Pu в увеличенном масштабе согласно работе [1]. В сплавах системы при высоких температурах наблюдается образование непрерывных рядов твердых растворов между (εPu) и (γU). Температурный интервал существования непрерывной растворимости

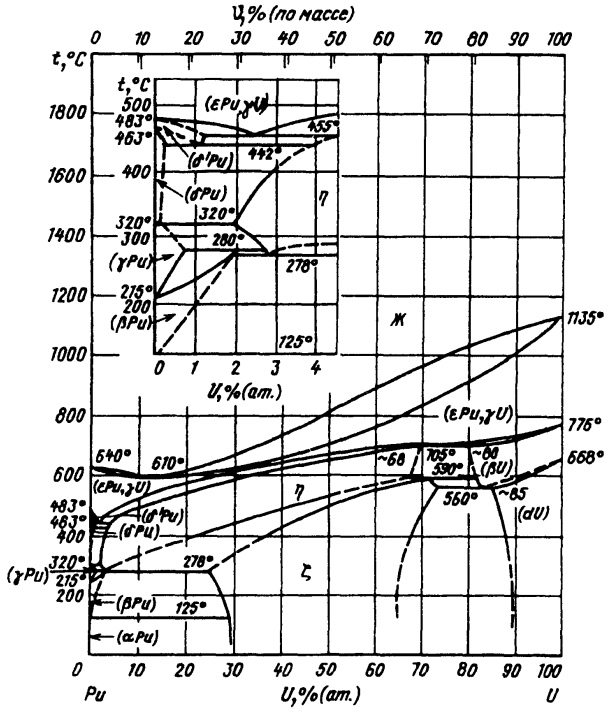


Рис. 490. Pu – U

является наименьшим в сплавах с 30–40 % (ат.) U. На кривых ликвидуса и солидуса имеется минимум с общей точкой касания при температуре 610 °C и концентрации 12 % (ат.) U.

U незначительно растворяется в полиморфных модификациях Pu: в α <0,2 % (ат.), в β ~2 % (ат.), в γ – 0,7 % (ат.), в δ – 0,3 % (ат.), в δ′ ~1,5 % (ат.). Pu снижает температуры полиморфных превращений U. В сплавах системы в широких интервалах температур и составов существуют две промежуточные фазы η и ζ, первая из них устойчива только при высоких температурах, а вторая – до комнатной температуры. Фаза η образуется по перитектоидной реакции (εPu, γU) + (βU) ⇌ η при температуре 705 °C. Интервал гомогенности фазы η простирается от ~68 % (ат.) при перитектоидной реакции до 2 % (ат.) U при 320 °C. Фаза η устойчива при понижении температуры до 278 °C, затем она распадается эвтектоидно η ⇌ (βPu) + ζ при концентрации ~3 % (ат.) U. Фаза ζ также образуется по перитектоидной реакции: η + (βU) ⇌ ζ при температуре 590 °C и концентрации 72 % (ат.). Максимальное содержание Pu в ζ достигает 75 % (ат.) при 278 °C, снижаясь до ~69 % (ат.) Pu при комнатной температуре. При 560 °C в (αU) растворяется ~15 % (ат.) Pu, при 250 °C ~11 % (ат.) Pu. Максимальная растворимость Pu в (βU) ~20 % (ат.) при 705 °C и понижается до ~18 % (ат.) при 560 °C [1].

Фаза η имеет сложную решетку на основе тетрагональной решетки с параметрами a = 1,057 нм, c = 1,076 нм. Фаза ζ обладает кубической решеткой с параметрами a = 1,0692 нм при 35 % (ат.) U и a = 1,0651 нм при 70 % (ат.) U [1].

В работах [2, 3] с использованием различных термодинамических приближений приведен расчет линий ликвидуса и солидуса системы Pu–U. Подтверждены в основном данные работы [1].

Литература

1. **Ellinger F.H., Elliot R.O., Cramer E.M.** // J. Nucl. Mater. 1959. V. 1. N 3. P. 233–243.
2. **Иванов О.С., Удовский А.Л., Гайдуков А.М.** // Диаграммы состояния металлических систем. Термодинамические расчеты и экспериментальные методы. Сб. статей: М.: Наука, 1981. С. 60–64.
3. **Chan K.S., Lee J.K., Aaronson H.I.** // J. Nucl. Mater. 1980. V. 92. N 2/3. P. 237–242.

П.Б. Будберг

Pu–V. ПЛУТОНИЙ–ВАНАДИЙ

На рис. 491 дана диаграмма состояния Pu–V, построенная в работе [M] по данным работы [1]. Сплавы исследовали методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов. При температуре 625 °C кристаллизуется эвтектика (εPu) + (V), эвтектическая точка расположена

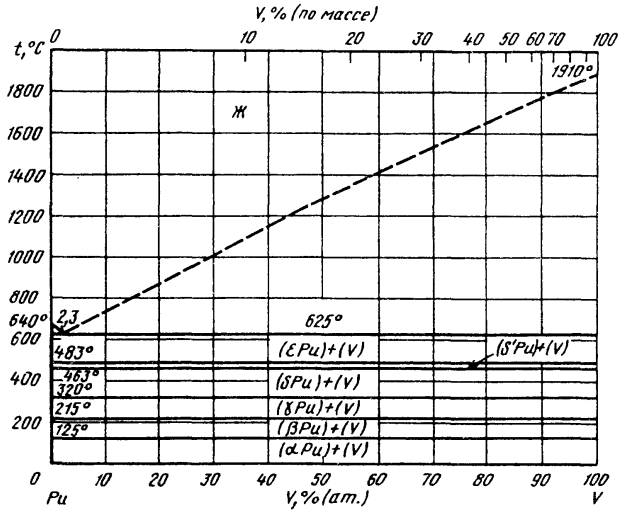


Рис. 491. Pu – V

при <2,3 % (ат.) V. Остальные температуры на рис. 491 соответствуют температурам полиморфных превращений в чистом Pu.

Литература

1. **Конобеевский С.Т.** // Тр. сессии АН СССР по мирному использованию атомной энергии. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 352–376.

П.Б. Будберг

Pu–W. ПЛУТОНИЙ–ВОЛЬФРАМ

Результаты исследования взаимодействия Pu с W [Э, Ш, 1–2] обобщены в работе [3] (рис. 492).

Pu и W практически не растворяются друг в друге в твердом состоянии и не образуют промежуточных фаз [1, Э], что подтверждено термодинамическими расчетами [2]. Растворимость W в жидком Pu составляет 0,0038; 0,0072; 0,0105; 0,0159; 0,0255 и 0,0379 % (ат.) при 700, 750, 800, 850, 900 и 950 °C соответственно [3]. По аналогии с диаграммой состояния Pu–Mo предполагается, что в системе Pu–W образуется эвтектика, близко расположенная к Pu [Э]. Нонвариантные превращения

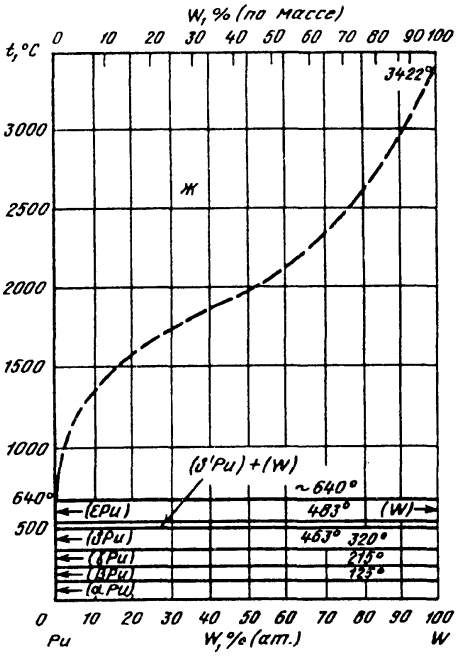


Рис. 492. Pu – W

в твердом состоянии происходят при температурах, практически совпадающих с температурами соответствующих полиморфных превращений Pu.

Литература

1. **Ellinger F.H., Miner W.N., O'Boyle D.R., Schonfeld F.W.** // Constitution of Plutonium Alloys. New Mexico: Los Alamos Scientific Laboratory. University of California, 1968. P. 63–64, 125–126.

2. **Miedema A.R.** // Philips Technical Review. 1976. V. 36. N 8. P. 217–231.

3. **Pandian S., Nagender Naidu S.V., Rama Rao P.** // J. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 4 N 3. P. 154–159.

К.Б. Поварова

Pu–Y. ПЛУТОНИЙ–ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Pu–Y (рис. 493) исследована с помощью методов дифференциального термического, микроскопического, рентгеноструктурного и других анализов [1].

Диаграмма состояния характеризуется полной смешиваемостью компонентов в жидком состоянии. Двойные соединения не образуются. Максимальная растворимость Pu в (αY) равна ~15 % (ат.) при ~820 °С. Растворимость во всех полиморфных модификациях Pu – незначительна.

В системе наблюдалось семь нонвариантных превращений, связанных с кристаллизацией и полиморфными превращениями Pu. Это вырожденное эвтектическое превращение Ж ⇌ (εPu) + (αY) при 640 °С, эвтектоидные превращения: (εPu) ⇌ (δ'Pu) + (αY) при 475 °С, (δPu) ⇌ (γPu) + (αY) при 318 °С, (γPu) ⇌ (βPu) + (αY) при 208 °С и (βPu) ⇌ (αPu) + (αY) при 122 °С. Нонвариантного превращения, связанного с δ' ⇌ δ превращением

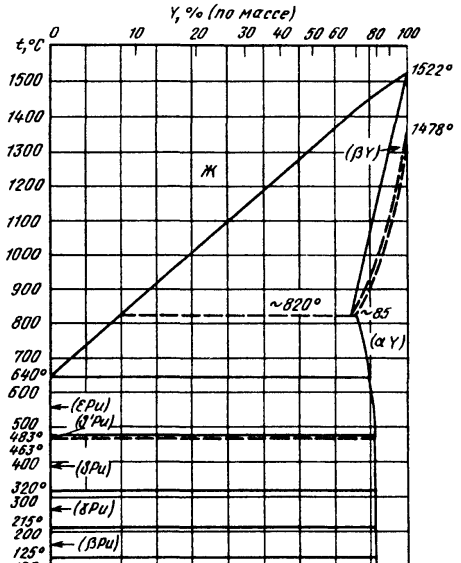


Рис. 493. Pu – Y

при 318 °С, (γPu) ⇌ (βPu) + (αY) при 208 °С и (βPu) ⇌ (αPu) + (αY) при 122 °С. Нонвариантного превращения, связанного с δ' ⇌ δ превращением Pu при термическом анализе не обнаружено. Можно предполагать, что оно очень близко к превращению при 475 °С и поэтому не выявляется. Это превращение, показанное штриховой линией, происходит при температуре ~475 °С более высокой, чем температура δ' ⇌ δ превращения Pu (463 °С) и поэтому должно быть перитектоидным: (δ'Pu) + (αY) ⇌ ⇌ (δPu). При ~ 820 °С происходит кататектическое превращение: (βY) ⇌ ⇌ Ж + (αY).

Литература

1. **Кутайцев В.И., Чеботарев Н.Т., Андрианов М.А. и др.** // Атомная энергия. 1967. Т. 23. № 6. С. 511–519.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pu–Yb. ПЛУТОНИЙ–ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Pu–Yb не построена. По данным работы [Ш] система характеризуется несмешиваемостью в жидком состоянии. Промежуточные фазы не образуются.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Pu–Zn. ПЛУТОНИЙ–ЦИНК

Представленная на рис. 494 диаграмма состояния Pu–Zn приведена согласно работе [М]. В значительной степени она основывается на данных работ [1, 2]. Для системы характерно образование нескольких соединений: $PuZn_2$, $Pu_{13}Zn_{58}$, Pu_3Zn_{22}, Pu_2Zn_{17}, К и λ. Соединению $Pu_{13}Zn_{58}$ в работах [1, 2] приписывалась формула Pu_2Zn_9. В работе [2], в которой подробно исследовалась часть диаграммы со стороны Zn – до 25 % (ат.) Pu, соединениям К и λ также приписывалась формула Pu_2Zn_{17}, но принималось, что они имеют другие кристаллические решетки. Соединения $PuZn_2$ и Pu_2Zn_{17} плавятся конгруэнтно соответственно при 935 и 928 °С. Остальные соединения по перитектическим реакциям: $Pu_{13}Zn_{58}$ – 879 °С, Pu_3Zn_{22} – 890 °С, фаза К – 812 °С, фаза λ – 700 °С. Фаза К претерпевает полиморфное превращение при 770 °С. Эвтектика $PuZn_2$ + $Pu_{13}Zn_{58}$ кристаллизуется при температуре 829 °С (при 827 °С [2], 830 °С [1]). Со стороны Zn протекает нонвариантное превращение при температуре, практически совпадающей с температурой плавления Zn. Со стороны Pu имеет место перитектическое превращение:

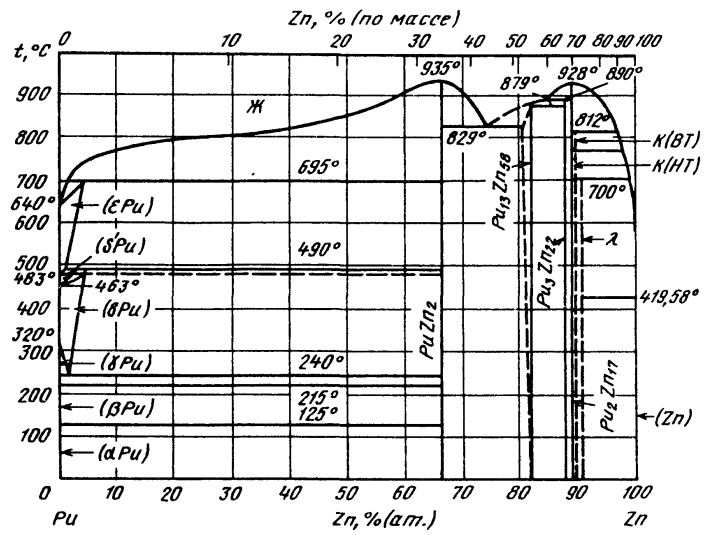


Рис. 494. Pu – Zn

Ж + $PuZn_2$ ⇌ (εPu) при 695 °C и ряд нонвариантных превращений в твердом состоянии, связанных с полиморфизмом Pu:

(εPu) + $PuZn_2$ ⇌ (δ'Pu) при 490 °C;
$PuZn_2$ + (δ'Pu) ⇌ (δPu) при <490 °C;
(δPu) ⇌ (γPu) + $PuZn_2$ при 240 °C.

Имеющиеся экспериментальные данные не позволяют выявить различие в температурах реакций образования (δ) и (δ') фаз. Нонвариантные превращения, связанные с γ ⇌ β и β ⇌ α превращениями Pu, проходят практически при этих же температурах, что и в чистом Pu.

Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 386.

Таблица 386. **Кристаллическая структура соединений системы Pu–Zn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$PuZn_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7760–0,7747		[1]
$Pu_{13}Zn_{58}$	$Gd_{13}Zn_{58}$	*hP*142, $P6_3mc$	1,443	1,414	[3]
Pu_3Zn_{22}	Pu_3Zn_{22}	*tI*100, $I4_1/amd$	0,885	2,118	[4]
Pu_2Zn_{17}	Th_2Zn_{17}	*hR*19, $R\bar{3}m$	0,895	1,31	[2]
K (BT)	–	*hP**, $P6/mmm$	0,89	1,77	[2]
K (HT)	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,898	0,885	[2]
λ	–	*hP**, $P6_322$	0,898	0,885	[2]

*Гексагональная сингония.

Литература

1. **Ellinger F.H., Cramer E.M., Land C.C.** // Extractive and Physical Metallurgy of Plutonium and Its Alloys. New York: Interscience Publishers. Inc., 1960. P. 169–180.
2. **Cramer E.M., Wood D.H.** // J. Less-Common Met. 1967. V. 13. N 1. P. 112–121.
3. **Larson A.C., Cromer D.T.** // Acta Crystallogr. 1967. V. 23. N 1. P. 70–77.
4. **Johnson Q., Wood D.H., Smith G.S.** // Acta Crystallogr. 1968. V. B24. N 4. P. 480–484.

Л.Л. Рохлин

Pu–Zr. ПЛУТОНИЙ–ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Pu–Zr (рис. 495) построена с использованием данных [1–3, 6, 9]. Изоструктурные высокотемпературные модификации (εPu) и (βZr) образуют непрерывный ряд твердых растворов, температура плавления которых непрерывно повышается с увеличением содержания Zr [1, 2]. На основе δPu имеется значительный по протяженности твердый раствор: до 74 % (ат.) Zr [1] или до ~70 % (ат.) Zr [2]. Максимальная

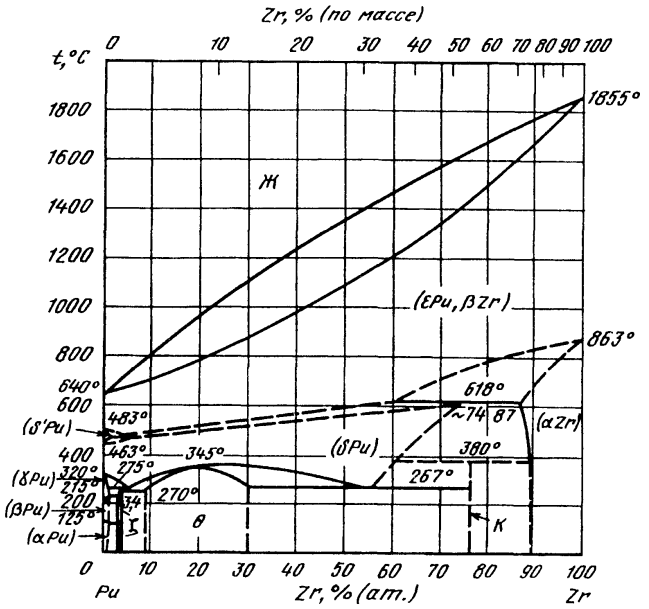


Рис. 495. Pu – Zr

растворимость Pu в (αZr) составляет ~13 % (ат.). Твердые растворы на основе δ'Pu, βPu, γPu и αPu имеют незначительную протяженность.

При температуре ~618 °C происходит перитектоидная реакция образования фазы (δPu): (εPu, βZr) + (αZr) ⇌ (δPu) [3]. В работе [1] температура этой реакции соответствует 630 °C, а в работе [2] указывается на эвтектоидный распад (εPu, βZr) при 618 °C.

В твердом состоянии обнаружено три фазы: ζ [4–6], θ и K [2]. Фаза ζ образуется по перитектоидной реакции (γPu) + (δPu) ⇌ ζ при 275 °C и устойчива при охлаждении до комнатной температуры. Она имеет область гомогенности в интервале концентраций 2,5–2,9 % (ат.) Zr [6]. В работе [5] указывается, что фаза ζ стабильна лишь при температурах 220–300 °C, а при более низкой температуре может существовать в метастабильном состоянии. Фаза θ образуется при 345 °C и имеет широкую область гомогенности от 10 до 30 % (ат.) Zr [2]. Фаза K ($PuZr_3$) образуется по перитектоидной реакции: (δPu) + (αZr) ⇌ K при 380±10 °C

[2]. В работе [1] вместо фаз θ и K указываются фазы Pu_6Zr и $PuZr_2$. При температурах 270 и 267 °C происходят две эвтектоидные реакции: (δPu) ⇌ ζ + θ и (δPu) ⇌ θ + K.

Подтверждена незначительная растворимость Zr во всех модификациях Pu (<1 % (ат.)).

Кристаллическая структура фаз указана в табл. 387.

Таблица 387. **Кристаллическая структура соединений системы Pu–Zr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
ζ	–	*t*4, $I4_1/a$	1,81899(2)	–	0,78576(2)	[7]
θ (Pu_6Zr)	–	o^*56 –	1,039	1,044	1,118	[1]
K	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,5060 0,5055	– –	0,3119 0,3123	[1] [2]

Структура фазы ζ имеет некоторые общие черты со структурой βPu. Прямые доказательства упорядоченного расположения атомов Zr в решетке фазы ζ не получены.

Параметры решетки твердых растворов (εPu, βZr) (0–20 % (ат.) Zr) и (δPu) (0–60 % (ат.) Zr) при высоких температурах указаны в работе [8]. Найдено положительное отклонение от правила Вегарда.

В работе [9] были рассчитаны ликвидус и солидус Pu–Zr в предположении идеального поведения жидких растворов и регулярного поведения твердых растворов. Рассчитанные данные диаграммы плавкости более близки к данным работы [2], чем к данным работы [1].

Литература

1. **Бочвар А.А., Конобеевский С.Т., Кутайцев В.И. и др.** // Тр. Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Доклады советских ученых. Т. 3. Ядерное горючее и реакторные металлы. М.: Атомиздат, 1959. С. 376–395.
2. **Marples J.A.C.** // J. Less-Common Met. 1960. V. 2. N 5. P. 331–351.
3. **Lautier J.C., Housseau N., van Craeynest A., Calais D.** // J. Nucl. Mater. 1967. V. 23. N 3. P. 313–319.
4. **Дуглас Д.** // Металловедение циркония / Пер. с англ.; Под ред. А.С. Займовского. М.: Атомиздат. 1975. 360 с.
5. **Кутайцев В.И., Чеботарев Н.Т., Андрианов М.А. и др.** // Атомная энергия. 1967. Т. 23. N 6. С. 511–519.
6. **Taylor J.M.** // J. Nucl. Mater. 1969. V. 30. B 3. P. 346–350.
7. **Cromer D.T.** // Acta Crystallogr. B. 1979. V. 35. N 1. P. 14–19.

8. **Marples J.A.C.** // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. N 6. P. 521–534.
9. **Leibowitz L., Veleckis E., Blomquist R.A., Pelton A.D.** // J. Nucl. Mater. 1988. V. 154. N 1. P. 145–153.

Л.А. Третьяченко

Rb–S. РУБИДИЙ–СЕРА

Известно существование сульфида Rb_2S, который имеет кристаллическую структуру типа CaF_2, символ Пирсона *cF12, пр.гр.* $Fm\bar{3}m$, a = = 0,7665 нм [П]. В работе [1] при взаимодействии Rb с жидким аммиаком получены сульфиды с формулами Rb_2S_2, Rb_2S_3, Rb_2S_5. О характеристиках кристаллической структуры этих сульфидов в работе [1] не сообщается.

Литература

1. **Feher F., Naused K.** // Z. Anorg. All. Chem. 1956. Bd. 283. N 1/6. S. 79–87.

Л.Л. Рохлин

Rb–Sb. РУБИДИЙ–СУРЬМА

Диаграмма состояния Rb–Sb (рис. 496) построена по результатам термического и рентгеновского анализов [1].

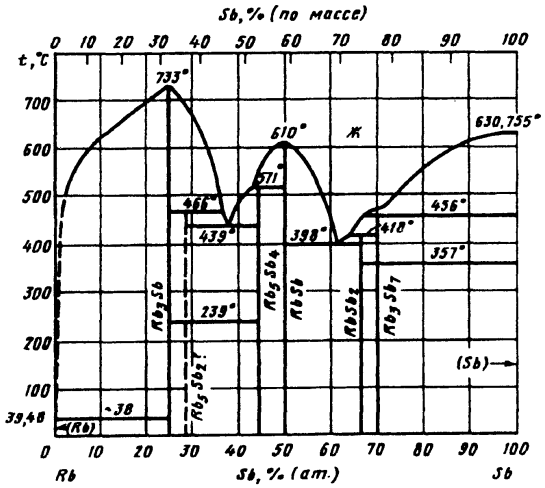


Рис. 496. Rb – Sb

В системе Rb–Sb установлено существование шести химических соединений. Rb_3Sb и RbSb плавятся конгруэнтно при температурах соответственно 733 и 610 °С. Rb_5Sb_4, $RbSb_2$ и Rb_3Sb_7 образуются по перитектическим реакциям при температурах 515, 418 и 456 °С соответственно. Соединения $RbSb_2$ и Rb_3Sb_7 могут содержать на 1,5 % (ат.) Sb меньше, чем это следует из формул соединений. Еще одно соединение имеет предположительно формулу Rb_5Sb_2. Оно образуется по перитектической реакции при 466 °С и при 239 °С претерпевает превращение.

Кристаллическая структура соединений, для которых она известна, приведена в табл. 388.

Таблица 388. **Кристаллическая структура соединений системы Rb–Sb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Rb_3Sb	Na_3As	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,6283	–	1,118	[2]
RbSb	NaP	*oP*16, $P2_12_12_1$	0,7315	0,7197	1,2815	[3]

Известна также метастабильная фаза с кубической решеткой состава Rb_3Sb с параметрами a = 0,884 нм [4].

Литература

1. **Dorn F.W., Klemm W.** // Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 309. N 3/4. S. 189–203.
2. **Gnutzmann C., Dorn F.W., Klemm W.** // Z. Anorg. All. Chem. 1961. Bd. 309. N 3/4. S. 210–225.
3. **Schvering H.G., Hoole W., Krogull G.** // Z. Naturforsch. B. 1979. Bd. 34B. N 12. S. 1678–1682.
4. **Chikawa J., Imamura S., Tanaka K., Shiojiri M.** // J. Phys. Soc. Japan. 1961. V. 16. N 8. P. 1175–1180.

Л.Л. Зусман

Rb–Se. РУБИДИЙ–СЕЛЕН

Диаграмма состояния Rb–Se исследована методами дифференциального термического, рентгеновского анализов и путем измерения плотности [1]. Диаграмма состояния представлена на рис. 497. Она характеризуется образованием нескольких соединений: Rb_2Se, $Rb_{11}Se_8$, RbSe, Rb_2Se_3, $RbSe_2$, $RbSe_3$. Два соединения: Rb_2Se и Rb_2Se_3 плавятся конгруэнтно при

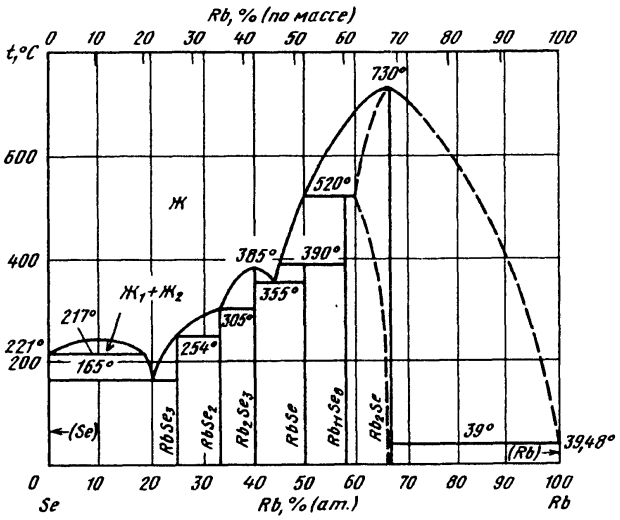


Рис. 497. Rb – Se

730 и 385 °C, остальные плавятся инконгруэнтно. Авторы работы [1] отмечают, что точный состав соединений, плавящихся инконгруэнтно, установить не представляется возможным, но соединения с формулами RbSe и $RbSe_2$ имели аналоги в других системах S и Se со щелочными металлами, так что эти формулы можно принять с достаточной определенностью. Формулы же $Rb_{11}Se_8$ и $RbSe_3$, с точки зрения авторов работы [1], менее надежны. В системе кристаллизуются три эвтектики при 39, 355 и 165 °C. Со стороны Se в системе имеет место расслаивание в жидком состоянии с температурой монотектики при 217 °C.

Литература

1. **Яценко С.П., Кузнецов А.Н., Чунтонов К.А.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1977. Т. 13. N 4. С. 738–739.

Л.Л. Рохлин

Rb–Si. РУБИДИЙ–КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния сплавов Rb с Si не построена.

Синтезировано эквиатомное химическое соединение RbSi, кристаллическая решетка которого указана в табл. 389. Соединение $RbSi_6$

образуется при разложении RbSi в вакууме приблизительно при 525 °C. Рентгенограмма, снятая с порошка этого соединения, имеет очень сложный вид и близка к рентгенограммам KSi_6, KGe_4 и $RbGe_4$. Характеристики кристаллической решетки соединения $RbSi_6$ указаны в табл. 389 как предположительные [Э].

Таблица 389. **Кристаллическая структура соединений в системе Rb–Si [Э]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметр решетки *a*, нм
RbSi	KGe	*cP*64, $P\bar{4}3n$	1,304
$RbSi_6$*	–	–	1,34

*Кубическая сингония.

Л.Л. Зусман

Rb–Sn. РУБИДИЙ–ОЛОВО

Диаграмма состояния Rb–Sn, изученная методами термического и нейтронографического анализов [1], приведена на рис. 498. При

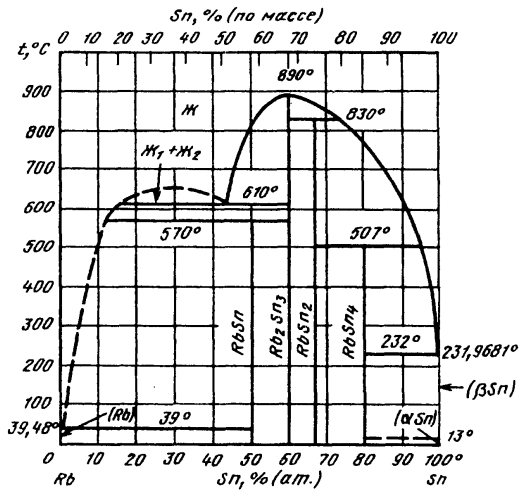


Рис. 498. Rb – Sn

содержании в сплавах приблизительно от 10 до 40 % (ат.) Sn, вероятно, имеет место расслаивание в жидком состоянии; температура монотектики составляет 610 °С.

В системе Rb–Sn имеется лишь одно конгруэнтно плавящееся соединение Rb_2Sn_3 при температуре 890 °С. Остальные три соединения RbSn, $RbSn_2$ и $RbSn_4$ образуются по нонвариантным перитектическим реакциям при температурах соответственно 570, 830 и 507 °С.

По результатам нейтронографического анализа установлено, что соединение Rb_2Sn_3 кристаллизуется в одну из двух пространственных групп: *P*4/*mc* или *P*4*cc*, параметры кристаллической решетки указаны в табл. 390.

Таблица 390. **Кристаллическая структура соединений системы Rb–Sn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Rb_2Sn_3	–	*tP*, *P*4/*mcc* или *P*4*cc*	0,738	–	1,280	[2]
RbSn	NaPb	*tI*64, $I4_1/acd$	1,171	–	1,909	[Ш, 3]

Литература

1. **Дриц М.Е., Фридман А.С., Зусман Л.Л., Кусиков В.А.** // Фазовые равновесия в металлических сплавах. Сб. статей. М.: Наука, 1981. С. 176–178.
2. **Дриц М.Е., Фридман А.С., Зусман Л.Л., Сизов Р.А.** // Тезисы докладов на VIII Всесоюзной конференции по химии редких щелочных металлов. Апатиты. 1988. С. 21.
3. **Hawaidy I.F., Busmann E., Klemm W.** // Z. Anorg. All. Chem. 1964. Bd. 328. S. 283–293.

Л.Л. Зусман

Rb–Sr. РУБИДИЙ–СТРОНЦИЙ

Система Rb–Sr характеризуется фактически полной несмешиваемостью в жидком и твердом состоянии. При рентгеновских исследованиях никаких соединений в системе обнаружено не было [1].

Литература

1. **Pelton A.D.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 1. p. 46.

Л.Л. Рохлин

Rb–Te. РУБИДИЙ–ТЕЛЛУР

Соединение Rb_2Te_3 удалось синтезировать из чистых компонентов в жидком аммиаке при 227 °С и давлении 100 МПа [1]. Соединение Rb_2Te_5 синтезировали из чистых компонентов также в среде аммиака при температуре 200 °С и давлении 200 МПа [2]. Кристаллическая структура соединений указана в табл. 391.

Таблица 391. **Кристаллическая структура соединений системы Rb–Te**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Rb_2Te_3	K_2Te_3	*oP*20, *Pnma*	1,6109	1,0591	0,4786	[1]
Rb_2Te_5*	Rb_2Te_5	*mC*14, *C*2/*m*	1,2144	0,9124	0,5750	[2]

*β = 121,13°.

Литература

1. **Böttcher P.** // J/ Less-Common Met. 1980. V. 70. N 2. S. 263–271.
2. **Böttcher P., Kretschmann U.** // J. Less-Common Met. 1983. V. 95. N 1. S. 81–91.

Л.Л. Рохлин

Rb–Ti. РУБИДИЙ–ТИТАН

В работе [1] по аналогии с другими системами (щелочной металл–металл IVA группы) делается предположение, что система Rb–Ti имеет почти полную несмешиваемость компонентов в жидком и твердом состояниях. Путем расчета делается предположение, что в газовой фазе на основе Rb при давлении 0,1 МПа и температуре 2000 °С может содержаться в равновесных условиях над жидким Ti приблизительно 0,04 % (ат.) Ti. Значение растворимости Ti в жидком Rb при температурах 760–1093 °С, равное 0,0002–0,0007 % (ат.), приводимое в работе [1], является весьма ненадежным, так как устанавливалось при изучении взаимодействия жидкого Rb со сплавом Mo – 0,5 Ti.

Литература

1. **Bale C.W.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 2. P. 140–141.

Л.Л. Рохлин

Rb–Tl. РУБИДИЙ–ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Rb–Tl (рис. 499) построена на основании данных термического анализа, измерения плотности и рентгеновским методом [1]. Она характеризуется наличием одного конгруэнтно плавящегося соединения Rb_4Tl_5 и двух инконгруэнтно плавящихся соединений: $RbTl_2$ и $RbTl_3$. Со стороны Tl в системе имеет место

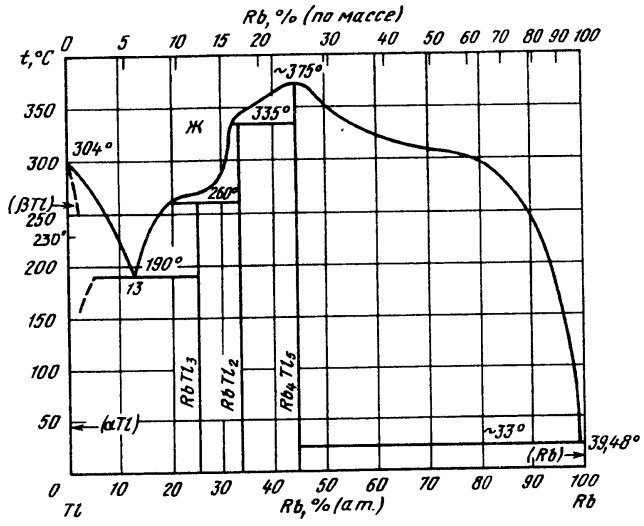


Рис. 499. Rb – Tl

эвтектическое превращение при температуре 190 °C и концентрации 13 (ат.) Rb. Соединения $RbTl_2$ и $RbTl_3$ образуются по перитектическим реакциям, протекающим при 335 и 260 °C. В соответствии с приведенной диаграммой температура плавления Rb_4Tl_5, по данным работы [1], составляет около 375 °C, а температура эвтектики со стороны Rb – на несколько градусов ниже температуры плавления Rb и равна приблизительно 33 °C. Кристаллическая структура промежуточных фаз в работе [1] установлена не была.

Литература

1. **Thümmel R., Klemm W.** // Z. Anorg. All. Chem. 1970. Bd. 376. N 1. S. 44–63.

Л.Л. Рохлин

Rb–Zn. РУБИДИЙ–ЦИНК

В работе [1] путем совместного нагрева до 400 °C Rb чистотой 99,98 % (по массе) и Zn чистотой 99,999 % (по массе) под низким давлением чистого Ar было получено соединение с формулой $Rb–Zn_{13}$. В работе [2] по аналогии с диаграммами состояния Na–Zn и K–Zn построена диаграмма состояния Rb–Zn (рис. 500). Диаграмма характеризуется

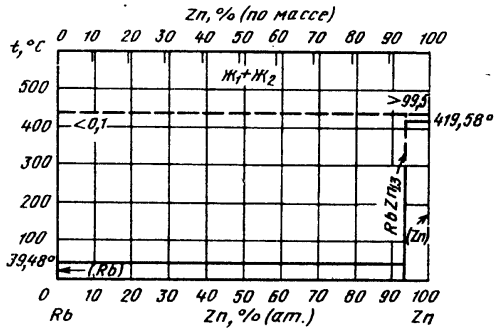


Рис. 500. Rb – Zn

значительной несмешиваемостью в жидком состоянии. С учетом того, что область несмешиваемости в системе K–Zn больше, чем в Na–Zn, оценена область несмешиваемости в Rb–Zn в соответствии с увеличением величины атомного радиуса щелочного металла. По этой оценке при температуре 500 °C растворимость Zn в Rb < 0,1 % (ат.), а Rb в Zn < 0,5 % (ат.).

Соединение $RbZn_{13}$ имеет структуру типа $NaZn_{13}$ (символ Пирсона $cF112$, пр.гр. $Fm\bar{3}c$), параметр решетки a = 1,2420 нм [1].

Литература

1. **Bruzzone G.** // Acta Crystallogr. B. 1971. V. 27. N 4. P. 762–763.
2. **Pelton A.D.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 5. P. 485–486, 505, 506.

Л.Л. Рохлин

Rb–Zr. РУБИДИЙ–ЦИРКОНИЙ

Сообщается, что при температуре 929–1093 °C растворимость Zr в жидком Rb составляет порядка 0,01 % (ат.) при содержании кислорода

в Rb $55 \cdot 10^{-4}$ % (ат.) [1]. Зависимость растворимости Zr в жидком Rb от температуры может быть рассчитана по уравнению

$$\lg x = 1{,}238 - 4566/T,$$

где x – концентрация Zr, % (ат.), T – температура, К.

Литература

1. **Bale C.W.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 1. P. 51–52.

Л.Л. Зусман

Re–Rh. РЕНИЙ–РОДИЙ

Систему Re–Rh исследовали методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением температуры плавления и твердости [1]. Сплавы получали вакуумным плавлением из металлов чистотой 99,8 % (по массе) с последующими отжигами при 800 и 1000 °С. Диаграмма состояния системы представляет собой диаграмму перитектического типа (рис. 501 [1]).

Перитектическая реакция имеет место при 2620±25 °С: Ж + (Re) ⇌ (Rh). Растворимость Re в (Rh) при температуре 1000 °С составляет 19 %

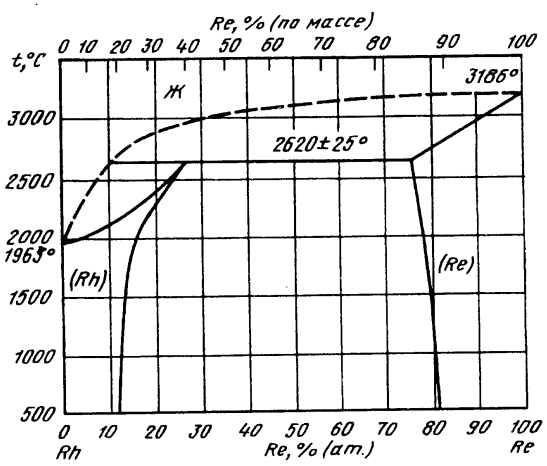


Рис. 501. Re – Rh

(по массе) или 12 % (ат.), а Rh в (Re) – 15 % (по массе) или 24 % (ат.). Сплавы в области (Rh) имеют ГЦК решетку с параметрами, плавно уменьшающимися от 0,380 до 0,364 нм по мере увеличения содержания Re до 12 % (ат.). Промежуточных соединений в системе не обнаружено [1, 2].

Литература

1. **Тылкина М.А., Цыганова И.А., Савицкий Е.М.** // Журнал неорганической химии. 1962. Т. 7. Вып. 8. С. 1917–1927.
2. **Благородные металлы:** Справочник / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984. 592 с.

М.А. Тылкина

Re–Ru. РЕНИЙ–РУТЕНИЙ

Диаграмма состояния Re–Ru построена в работе [1] и представлена на рис. 502. Сплавы выплавляли в дуговой печи в атмосфере гелия из брикетов, предварительно спрессованных в требуемых соотношениях порошков исходных металлов и спеченных при 1200 °С. Чистота исходных металлов 99,8 % (по массе). Сплавы исследовали методами микроструктурного и рентгеноструктурного анализов, измерением температуры плавления и твердости. Были изучены литые и деформированные сплавы после ряда отжигов и закалки при 2000, 1500 и 1000 °С с выдержкой 1, 2 и 30 ч соответственно [1].

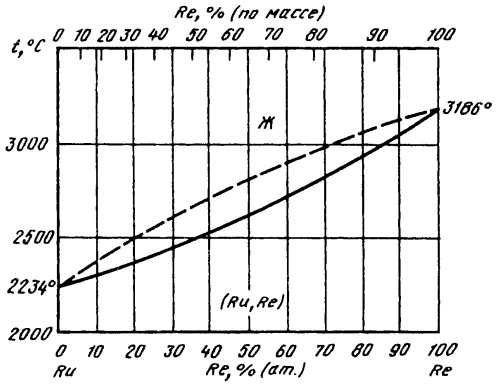


Рис. 502. Re – Ru

Re и Ru образуют непрерывный ряд твердых растворов во всем интервале концентраций (рис. 502). Параметры твердого раствора с ГПУ решеткой плавно возрастают по мере увеличения содержания Re с a = = 0,27003 нм, c = 0,4273 нм для 0 % (ат.) Re до a = 0,27277 нм, c = = 0,43204 нм для 64,0 % (ат.) Re и до a = 0,2755 нм, c = 0,4493 нм для 100 % (ат.) Re. Температура плавления сплавов плавно повышается от 2234 °С для Ru до 3186 °С для Re [1, 2].

Литература

1. **Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Полякова В.П.** // Журнал неорганической химии. 1962. Т. 7. Вып. 2. С. 439–441.
2. **Благородные** металлы: Справочник / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984. 592 с.

М.А. Тылкина

Re–S. РЕНИЙ–СЕРА

Диаграмма состояния Re–S не построена. В системе образуются три сульфида Re_2S_7, ReS_2 и ReS_3 [1].

Re_2S_7 получен при взаимодействии сероводорода и перрената, имеет тетрагональную решетку (a = 0,137 нм, c = 0,1024 нм), почти нерастворим в воде и соляной кислоте и растворим в азотной кислоте.

Дисульфид ReS_2 получен при взаимодействии Re с S при ~700–800 °С или термическим разложением Re_2S_7 в вакууме. ReS_2 растворяется в азотной кислоте. Обладает гексагональной структурой с параметрами a = 0,3166 нм, c = 1,2192 нм [Ш].

ReS_3 при температуре 800 °С разлагается на S и ReS_2. Низшие сульфиды Re_2S_3 и ReS аморфны.

Литература

1. **Борисова Л.В., Ермаков А.Н.** Аналитическая химия рения. М.: Наука, 1974. 318 с.

М.А. Тылкина

Re–Sc. РЕНИЙ–СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Re–Sc представлена на рис. 503 по данным работы [1] и является диаграммой перитектического типа, характеризующейся наличием двух соединений $ScRe_2$ и Sc_5Re_{24}.

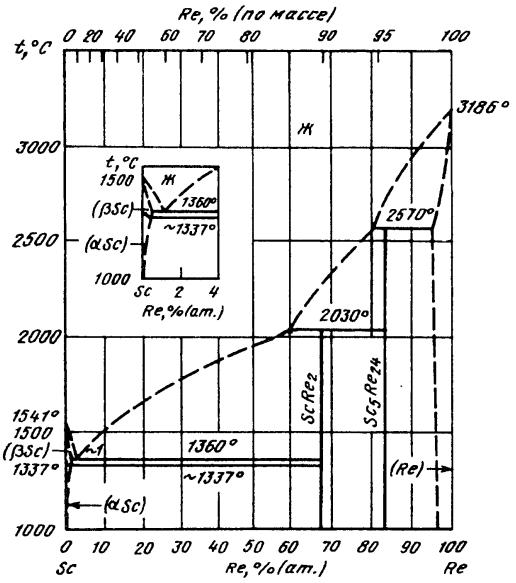


Рис. 503. Re – Sc

Система исследована во всем интервале концентраций. Сплавы изготовляли в дуговой печи с применением заранее приготовленной лигатуры с 24,32 % (ат.) Sc в атмосфере очищенного гелия с многократным переплавом. В качестве исходных компонентов использовали Re чистотой 99,98 % (по массе) и дистиллированный Sc чистотой 99,5 % (по массе). Сплавы исследовали методами рентгеноструктурного, микроструктурного, дифференциального термического анализов, определением температуры плавления, твердости сплавов, микротвердости структурных составляющих и термо-э.д.с. Фазовый анализ проводили на литых и отожженных в вакууме сплавах при 1600 и 1100 °С с выдержкой 3 и 150 ч соответственно.

Соединение Sc_5Re_{24} образуется по перитектической реакции Ж + + (Re) ⇄ Sc_5Re_{24} при 2570 °С.

Соединение $ScRe_2$ также образуется по перитектической реакции Ж + + Sc_5Re_{24} ⇄ $ScRe_2$ при 2030 °С. Оба соединения стабильны и обладают узкой областью гомогенности.

Между твердым раствором на основе Sc и $ScRe_2$ образуется эвтектика при температуре 1360 °С и содержании ~1 % (ат.) Re. Растворимость Re в (Sc) весьма мала и составляет <1 % (ат.) при 1360 °С, растворимость Sc в (Re) установлена ориентировочно и равна ~5 % (ат.) при 2570 °С [1].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 392. Данные по параметрам решеток обоих соединений согласуются с данными работы [3].

Таблица 392. **Кристаллическая структура соединений системы Re–Sc**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$ScRe_2$	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,5270 0,5271	0,8590 0,8592	[1] [2]
Sc_5Re_{24}	$Re_{24}Ti_5$	–, $I\bar{4}3m$	0,9645 0,965	– –	[1] [2]

Литература

1. **Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Хамидов О.Х.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1966. N 4. С. 116–121.
2. **Крипякевич П.И., Кузьма Ю.Б., Протасов В.С.** // Доклады АН УССР. 1963. N 4. С. 492–495.
3. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 255 с.

М.А. Тылкина

Re–Se. РЕНИЙ–СЕЛЕН

Диаграмма состояния Re–Se не построена. В системе имеются два соединения: Re_2Se_7 и $ReSe_2$, получаемые при химических реакциях.

Re_2Se_7 разлагается при нагреве до 330 °С в вакууме с образованием $ReSe_2$ и свободного селена [1].

$ReSe_2$ синтезирован также из Re и Se чистотой 99 и 99,9 % (по массе) соответственно при 700 °С в вакууме [2]. Предполагается, что его кристаллическая структура имеет более низкую симметрию, чем гексагональная [2, 3].

Литература

1. **Briscoe H.V.A., Robinson P.L., Stoddart E.M.** // J. Chem. Soc. 1931. V. 134. P. 1439–1443.

2. **Украинский Ю.М., Новоселова А.В.** // Доклады АН СССР. 1961. Т. 139. N 5. С. 1136–1137.
3. **Борисова Л.В., Ермаков А.Н.** Аналитическая химия рения. М.: Наука. 1974. 318 с.

М.А. Тылкина

Re–Si. РЕНИЙ–КРЕМНИЙ

Система Re–Si изучена в ряде работ [X, Э, 1–4]. Диаграмма состояния этой системы построена лишь в одной работе [1]. Литые, выплавленные в дуговой печи, и спеченные сплавы исследовали методами рентгеноструктурного, микроструктурного и термического анализов. На рис. 504 представлена диаграмма состояния, построенная по данным работы [1] и скорректированная по результатам более поздней работы [2] в части, касающейся идентификации одного из соединений.

В системе имеет место существование трех силицидов: $ReSi_2$, ReSi и Re_2Si.

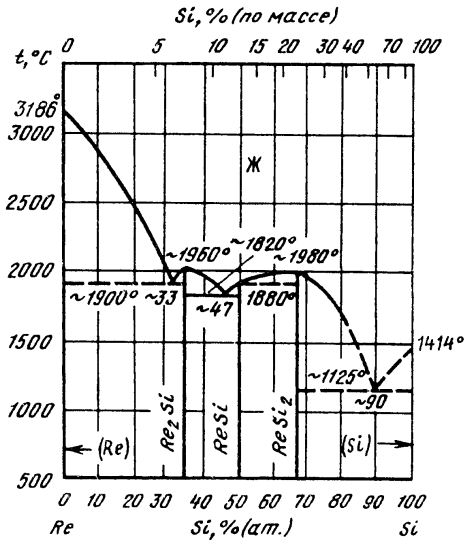


Рис. 504. Re – Si

$ReSi_2$ образуется конгруэнтно при ~ 1980 °С. Между $ReSi_2$ и Si установлено наличие эвтектики при температуре ~ 1125 °С и концентрации ~90 % (ат.) Si.

ReSi образуется по перитектической реакции Ж + $ReSi_2$ ⇄ ReSi при температуре 1880 °С.

Re_2Si образуется конгруэнтно при ~1960 °С. Следует отметить, что в работах [Э, 1] этому соединению приписывалась формула Re_5Si_3, которая была уточнена при детальном исследовании [2]. Силицид Re_2Si образует две эвтектики: при ~ 1820 °С и 47 % (ат.) Si с ReSi, а при ~ 1900 °С и 33 % (ат.) Si с Re. Растворимость Si в (Re) весьма мала. В работе [2] уточнена структура силицида Re_2Si и установлена температура его перехода в сверхпроводящее состояние, равная 3,8 К. Кристаллическая структура силицидов приведена в табл. 393.

Таблица 393. **Кристаллическая структура соединений системы Re–Si**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$ReSi_2$	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,3131	–	0,7676	[3]
ReSi	FeSi	*cP*8, $P2_13$	0,4775	–	–	[4]
Re_2Si*	Re_2Si	*mP*24, $P2_1/b$	0,6444	0,53898	0,96019	[2]

* β = 94,215°.

Литература

1. **Knapton A.G.** // Plansee Proceedings. 1958. New York: Pergamon Press, 1959. P. 412–418.
2. **Siegrist T., Greedan F.E., Garrett F.D. et. al.** // J. Less-Common Met. 1991. V. 171. N 2. P. 171–177.
3. **Siegrist T., Hulliger F., Travaglini G.** // J. Less-Common Met. 1983. V. 92. P. 119–121.
4. **Searsy A.W., McNees R.A.** // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V 77. P. 5290–5291.

М.А. Тылкина

Re–Sm. РЕНИЙ–САМАРИЙ

Диаграмма состояния Re–Sm не построена. В системе Re–Sm было получено соединение $SmRe_2$ путем спекания металлов в эвакуированных ампулах при наличии жидкой фазы [1, Ш].

$SmRe_2$ обладает решеткой типа $MgZn_2$ (символ Пирсона *hP*12, пр.гр. $P6_3/mmc$) с *a* = 0,5303 нм, *c* = 0,8804 нм [1, Ш]. В работе [2] рентгеноструктурным методом на литых и отожженных сплавах в богатой Re области подтверждено существование $SmRe_2$ со структурой $MgZn_2$ с *a* = = 0,5440 нм, *c* = 0,8870 нм [2]. В исследованных сплавах в равновесии находились чистые компоненты и соединение $SmRe_2$, что указывает на отсутствие других промежуточных фаз в системе. Растворимость Sm в Re очень мала. Предполагается, что диаграмма состояния этой системы подобна системе Re–Y [2]. Тип решетки и параметры $SmRe_2$, указанные в работе [3], согласуются с данными работ [1, 2].

Литература

1. **Elliott R.P.** // Rare Earth Research III. New York: Gordon and Breach. Science Publishers, 1965. P. 215–245.
2. **Хамидов О.Х., Савицкий Е.М.** // Диаграммы состояния металлических систем. Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 178–185.
3. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

М.А. Тылкина

Re–Sn. РЕНИЙ–ОЛОВО

Взаимодействие Re с Sn исследовано на сплавах, полученных различными методами [1].

Сплавы приготовляли во всем интервале концентраций дуговой плавкой в атмосфере очищенного гелия, при этом Sn нагревался почти до температуры кипения. Продолжительность выдержки в жидком состоянии – не более 2–5 мин.

При индукционной плавке шихтовые материалы выдерживали в жидком состоянии 40 мин.

Кроме того, использовали метод длительной выдержки Re в оловянной ванне в ампулах при 300, 350 и 1000 °С в течение 700, 200 и 50 ч соответственно. В качестве исходных металлов использовали Re чистотой 99,8 % (по массе) и Sn чистотой 99,99 % (по массе). Исследование проводили методами микроструктурного и спектрального анализов, измерением микротвердости фаз.

Диаграмма состояния Re–Sn приведена по данным работы [1] на рис. 505. Re и Sn не взаимодействуют друг с другом во всем интервале концентраций. Взаимная растворимость металлов в твердом состоянии

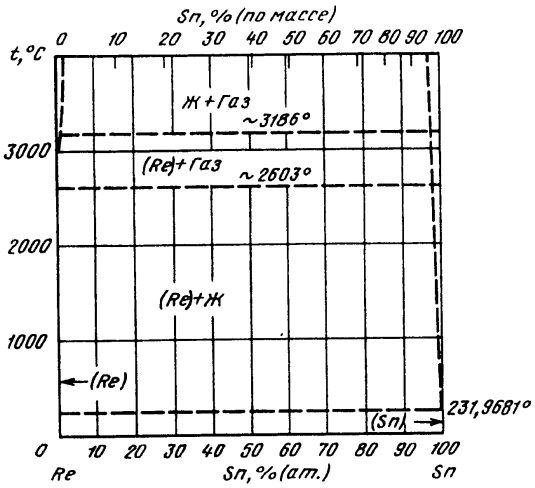


Рис. 505. Re – Sn

практически отсутствует. В работе [2, Ш] указывается на слабое взаимодействие Re с жидким Sn при 330 °C.

Литература

1. **Цыганова И.А., Тылкина М.А., Савицкий Е.М.** // Рений в новой технике. Сб. статей. М.: Наука. 1970. С. 39–41.
2. **Sims C.T., Jaffee R.I.** // Trans. AIME. 1956. V. 206. P. 613–916.

М.А. Тылкина

Re–Ta. РЕНИЙ–ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Re–Ta построена в работах [1–4] и уточнена в работах [5, 6]. Авторы этих работ использовали методы микроструктурного, рентгеноструктурного анализов, определения температуры плавления, измерения твердости и микротвердости фаз. Сравнивая построенные диаграммы, можно было видеть, что в основном они были подобны и отличались лишь характером образования одного соединения.

Представленная на рис. 506 диаграмма состояния Re–Ta построена по данным работ [2, 6].

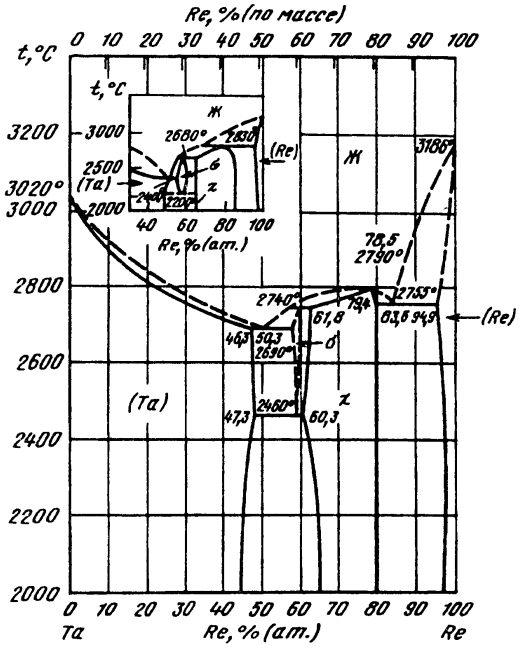


Рис. 506. Re – Ta

В системе установлено наличие широкой области твердого раствора на основе Ta, небольшой по протяженности области твердого раствора на основе Re и двух соединений: χ и σ.

Растворимость Re в (Ta) достигает 48 % (ат.) и практически не меняется с температурой [1, 5, 6]. В работе [2] максимальная растворимость 47,3 % (ат.) Re установлена при температуре 2460 °C и снижается до 44 % (ат.) Re при 2000 °C. Максимальная растворимость Ta в (Re) составляет 3 % (ат.) и снижается до ~0,25 % (ат.) при 1100 °C [1, 3]. По результатам работы [2] максимальная растворимость Ta в (Re) равна 5,1 % (ат.) при 2755 °C и 3 % (ат.) при 2000 °C (см. рис. 506).

По данным работы [2] фаза χ плавится конгруэнтно при 2790 °C и 78,5 % (ат.) Re и образует эвтектику χ + (Re) при температуре 2755 °C и концентрации 83,6 % (ат.) Re. Область гомогенности фазы χ расположена в интервале 60,3–80 % (ат.) Re (см. рис. 506).

Наряду с такой трактовкой образования фазы χ имеется другая (см. вставку на рис. 506). По данным работ [1, 5, 6] фаза χ образуется по перитектической реакции Ж + (Re) ⇄ χ при 2830 °С. Область ее гомогенности 63,5–84,5 % (ат.) Re (64–84,8 % (по массе)). Перитектический характер образования фазы χ установлен также в работе [3].

Фаза σ (Ta_2Re_3) (см. вставку на рис. 506) образуется по перитектической реакции Ж + χ ⇄ σ при 2680 °С. Область ее гомогенности 34–60 % (ат.) Re. Между фазой σ и (Ta) образуется эвтектика при температуре 2400 °С и концентрации 50 % (ат.) Re. Фаза σ нестабильна и распадается при ~2200 °С по эвтектоидной реакции на (Ta) и фазу χ [1, 5, 6]. Перитектический характер образования фазы σ и наличие эвтектики установлены также в работах [2–4]. Согласно работе [2], как показано на рис. 506, фаза σ образуется при температуре 2740 °С и концентрации 58,5 % (ат.) Re, эвтектика – при 2690 °С и 50,3 % (ат.) Re. Фаза σ распадается при 2460 °С.

Кристаллическая структура фаз приведена в табл. 394.

Таблица 394. **Кристаллическая структура соединений системы Re–Ta [2]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*c*	
χ	αMn	*cI*58, $I\bar{4}3m$	0,9650	–	При концентрации 63,9 % (ат.) Re
			0,9621	–	При концентрации 84,1 % (ат.) Re
σ	βU	*tP*30, $P4_2/mnm$	0,9630	0,4928	–

Литература

1. **Тылкина М.А., Цыганова И.А., Савицкий Е.М.** // Журнал неорганической химии. 1960. Т. 5. Вып. 8. С. 1905–1907.
2. **Brophy J.H., Scwartzkopf P., Wullf J.** // Trans. AIME. 1960. V. 218. N 5. P. 910–914.
3. **Knapton A.G.** // J. Inst. Met. 1958. V. 87. N 1. P. 28–32.
4. **Knapton A.G.** // J. Less-Common Met. 1960. V. 2. P. 113–124.
5. **Тылкина М.А., Савицкий Е.М., Алюшин В.Е.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. N 4. С. 225–227.
6. **Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Левин А.М.** Сплавы рения в электронике. М.: Энергия, 1980. 215 с.

М.А. Тылкина

Re–Tb. РЕНИЙ–ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Re–Tb представлена на рис. 507 по данным работы [1]. Система исследована во всем интервале концентраций методами микроструктурного, рентгеноструктурного, дифференциального термического анализов, измерением температуры плавления, твердости, микротвердости, удельного электросопротивления, термо-э.д.с. [1]. Чистота исходных металлов: Re – 99,98 % и Tb – 99,6 % (по массе).

Построенная диаграмма состояния характеризуется полной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии и ограниченной – в твердом. В системе при температуре 2450±50 °С по перитектической реакции образуется соединение $TbRe_2$.

Отмечается некоторое понижение температур плавления Tb и его полиморфного превращения при введении Re. В системе образуется эвтектика, близкая по составу к чистому Tb при температуре 1305 °С, и имеет место эвтектоидная реакция при 1285 °С. (Температуры этих

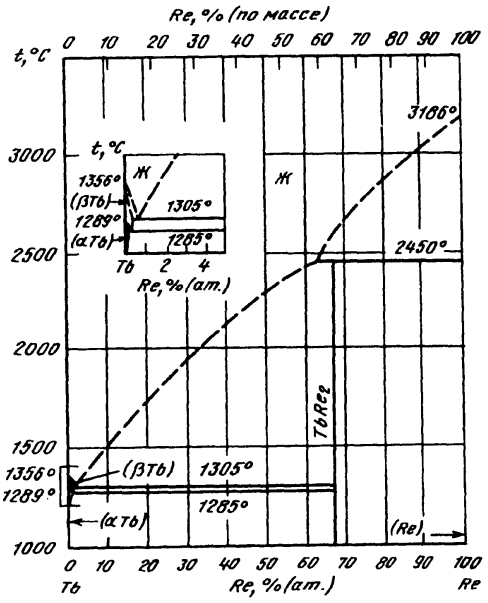


Рис. 507. Re – Tb

превращений скорректированы в соответствии с принятой температурой плавления Tb – 1356 °C). Составы эвтектического и эвтектоидного сплавов нанесены на диаграмме ориентировочно. Растворимость Tb в (Re) незначительна: ~0,2 % (ат.) [1].

Кристаллическая структура $TbRe_2$ гексагональная, типа $MgZn_2$, (символ Пирсона $hP12$, пр.гр. $P6_3/mmc$) с параметрами решетки a = = 0,5272 нм, c = 0,8448 нм [2].

Литература

1. **Савицкий Е.М., Хамидов О.Х.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1968. N 6. С. 158–162.
2. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

М.А. Тылкина

Re–Tc. РЕНИЙ–ТЕХНЕЦИЙ

Диаграмма состояния Re–Tc представлена на рис. 508 по данным работы [1].

Сплавы для исследования системы приготовляли спеканием при 1800 °C в течение 24 ч с последующим отжигом при 1500 и 1200 °C в течение 240 ч в атмосфере азота [1], а также выплавляли в дуговой печи и отжигали при 700 °C [Ш].

Рентгеноструктурным методом установлена неограниченная растворимость Re и Tc друг в друге в жидком и твердом состояниях.

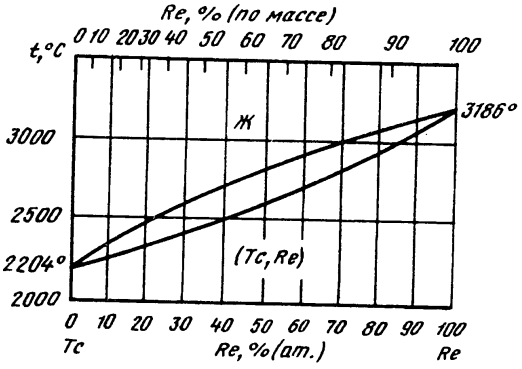


Рис. 508. Re – Tc

Твердый раствор имеет ГПУ решетку с параметрами, значения которых плавно уменьшаются с увеличением содержания Tc:

Содержание Tc, % (ат.)	0	10	25	50	75	100
Параметры решетки, нм:						
a	0,2761	0,2759	0,2756	0,2750	0,2746	0,2741
c	0,4458	0,4455	0,4449	0,4432	0,4415	0,4400

Промежуточных фаз в системе не обнаружено. Данные по характеру взаимодействия Tc с Re и другими элементами периодической системы и свойствам сплавов обобщены в работах [2, 3].

Литература

1. **Niemies J.** // Bull. Acad. Polon. Sci., Tech. 1963. V. 11. N 6. P. 311–316.
2. **Котегов К.В., Павлов О.Н., Шведов В.П.** Технеций. М.: Атомиздат, 1965. 119 с.
3. **Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Грибуля В.Б., Казанская Н.К.** // Редкие металлы в цветных сплавах. Сб. статей. М.: Наука, 1975. С. 31–43.

М.А. Тылкина

Re–Te. РЕНИЙ–ТЕЛЛУР

Сведения о системе разноречивы [1–4]. Диаграмма состояния при концентрации до 50 % (по массе) Re построена в работе [1]. Исследование проводилось методами термического и микроструктурного анализов. Сплавы плавили в двойных кварцевых ампулах, выдерживали после расплавления Te 3 ч, затем отжигали при 800 °C в течение 150 ч с последующим быстрым охлаждением.

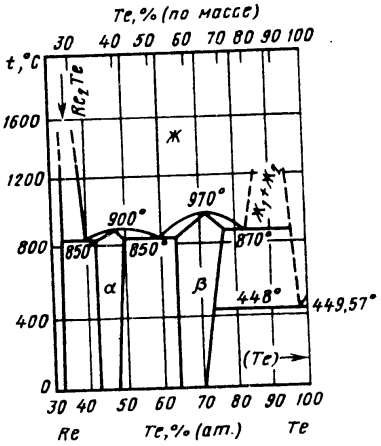


Рис. 509. Th – Te

В системе образуются три соединения: Re_2Te_7, конгруэнтно плавящееся при 1000 °C, Re_2Te_5, образующееся по перитектической реакции при 968 °C, и $ReTe_2$, плавящееся конгруэнтно при температуре 1200 °C.

В системе имеют место два эвтектических равновесия. Эв-

тектика Te + Re_2Te_7 с 10 % (по массе) Re имеет температуру плавления 448 °C, а эвтектика Re_2Te_7 + Re_2Te_5 с 33 % (по массе) Re плавится при 910 °C [1].

Диаграмма состояния системы в интервале концентраций 30–100 % (ат.) Te построена в работе [2] и приведена на рис. 509. При исследовании использовали методы термического, ренгенофазового и микроструктурного анализов, измерения микротвердости, плотности, электропроводности, термо-э.д.с. Сплавы получали плавлением компонентов в откаченных кварцевых ампулах с выдержкой при 350 °C в течение 250 ч. Установлено образование трех соединений: Re_2Te и двух соединений переменного состава α и β с областями гомогенности 43–47 и 66,6–72 % (ат.) Te соответственно. Сплав с 66,6 % (ат.) Te соответствует соединению $ReTe_2$. Соединения α и β конгруэнтно плавятся при 900 и 970 °C соответственно.

В системе протекают три эвтектических равновесия: эвтектика Re_2Te + + α с 40 % (ат.) Te плавится при 850 °, эвтектика α + β с 60 % (ат.) Te плавится также при 850 °C, а эвтектика β + Te имеет температуру плавления 870 °C. При концентрациях от 80 до 97 % (ат.) Te установлена область расслоения. Кристаллическая структура дителлурида Re ($ReTe_2$) по данным работы [3] ромбическая с параметрами a = 1,2987 нм, b = = 1,3055 нм, c = 1,4271 нм.

В работе [4] для соединения $ReTe_2$ определена область гомогенности в интервале 64,79–71,22 % (ат.) Te.

Литература

1. **Ермолаев М.И., Гукова Ю.Я.** // Исследование и применение сплавов рения. Сб. статей. М.: Наука, 1975. С. 74–75.
2. **Курбанов Т.Х., Довлятшина Р.А., Джавадова И.А., Ахмедов Ф.А.** // Журнал неорганической химии. 1977. Т. 22. N 4. С. 1137–1139.
3. **Furuseth S., Kjekshus A.** // Acta Chem. Scand. 1966. V. 20. N 1. P. 245–247.
4. **Оболончик В.А., Яиаки А.А.** // Рений в новой технике. Сб. статей. М.: Наука. 1970. С. 59–61.

М.А. Тылкина

Re–Th. РЕНИЙ–ТОРИЙ

Система Re–Th исследована в работах [1–4], в которых установлено существование только одного соединения $ThRe_2$ типа $MgZn_2$ (символ Пирсона hP, пр.гр. $P6_3/mmc$) с параметрами решетки: a = 0,5498 нм, c = = 0,9116 нм [1]; a = 0,5492 нм, c = 0,9097 нм [2, 3]. Диаграмма состояния системы во всем интервале концентраций построена в работах [3, 4] с использованием различных методов приготовления сплавов. Диаграммы подобны, отличаясь лишь трактовкой характера образования соединений. В работе [3] все сплавы приготовляли дуговой плавкой с многократным переплавом в атмосфере Ar брикетов, предварительно приготовленных прессованием и спеченных в вакууме при 1350 °C в течение 1 ч. Кроме того, сплавы с содержанием 50–80 % (ат.) Re приготовляли спеканием в вакууме при 2400 °C с выдержкой 3 ч.

Сплавы исследовали методами микроструктурного, рентгеноструктурного анализов, измерением температур плавления, твердости и микротвердости фаз после закалки от 1100, 1000, 800, 600, 400 и 150 °C

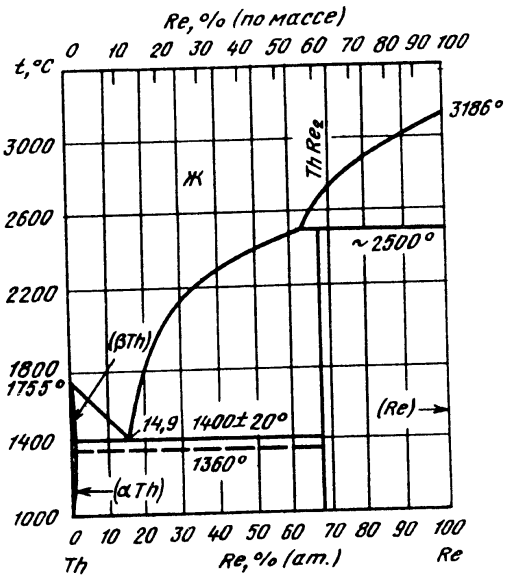


Рис. 510. Re – Th

и выдержки 72, 120, 240, 368, 720 и 1056 ч соответственно. Чистота исходных металлов: Re – 99,8 % (по массе), Th – 99,5 % (по массе).

В работе [4] сплавы приготовляли расплавлением Th в тигле из монокристаллического Re в вакууме, Th нагревали до заданной температуры, пока жидкий Th не становился пересыщенным Re. После охлаждения закристаллизовавшийся Th извлекали из тигля путем растворения его в HCl (Re не растворяется в HCl). Растворимость Re в Th при температуре ликвидуса определяли гравиметрическим методом. Диаграмма состояния Re–Th представлена на рис. 510 по данным работы [3]. В системе установлено образование соединения $ThRe_2$ по перитектической реакции Ж + (Re) ⇄ $ThRe_2$ при температуре ~2500 °С [3].

Авторы работы [4] предполагают, что $ThRe_2$ плавится конгруэнтно и образует эвтектику с Re при 2316 °С. Согласно работе [3] $ThRe_2$ образует с (βTh) эвтектику при температуре 1400 °С и концентрации 14,9 % (ат.) Re. По данным работы [4] эвтектика образуется при 1389 °С и 15,5 % (ат.) Re. Взаимная растворимость компонентов практически отсутствует.

Литература

1. **Niemiec J.** // Bull. Acad. Polon. Sci., Tech. 1961. V. 9. P. 501–506.
2. **Dwight A.E.** // Trans. ASM. 1961. V. 53. P. 479–500.
3. **Бадаева Т.А., Дашевская Л.И.** // Диаграммы состояния металлических систем. Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 212–218.
4. **Garg S.P., Ackermann R.J.** // J. Nucl. Mater. 1977. V. 64. N 3. P. 265–274.

М.А. Тылкина

Re–Ti. РЕНИЙ–ТИТАН

Диаграмма состояния Re–Ti представлена на рис. 511 по данным работы [1].

Сплавы приготовляли в дуговой печи в атмосфере Ar и исследовали методами металлографического и рентгеноструктурного анализов, измерением температур плавления, электросопротивления, твердости и микротвердости фаз. Полиморфные превращения в части, богатой Ti, исследовали с помощью емкостного дилатометра и фазовым анализом сплавов, закаленных в интервале температур 650–950 °С. Исходные металлы: иодидный Ti и Re чистотой 99,9 % (по массе).В системе Re–Ti образуется одно соединение Ti_5Re_{24} (фаза χ) по перитектической реакции Ж + (Re) ⇄ Ti_5Re_{24} при температуре 2750 °С и концентрации 82 % (ат.) Re. Соединение имеет ОЦК решетку типа αMn (символ Пирсона *cI*58,

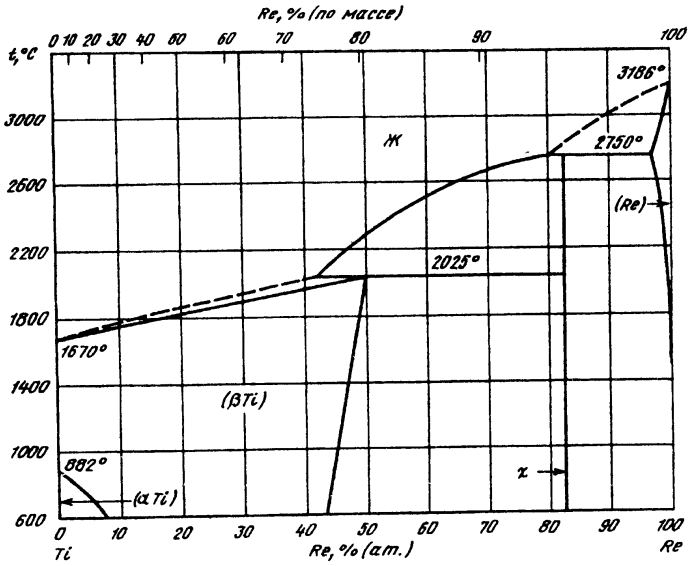


Рис. 511. Re – Ti

пр.гр. *I*43*m*) с параметром *a* = 0,959 нм, микротвердостью Ti_5Re_{24}, равной 20000 МПа и электронной концентрацией 6,48 эл/атом.

Область твердых растворов Re в (βTi) простирается до 50 % (ат.) Re.

Растворимость Re в (αTi) мала – ~0,1 % (по массе) при 750 °С и несколько возрастает с понижением температуры. С повышением содержания Re температура полиморфного превращения Ti снижается с 882 °С для Ti до 650 °С для сплава с 20 % (по массе) Re, а интервал существования двухфазной области α + β расширяется. Стабилизация фазы β имеет место при содержании Re более 20 % (по массе). При меньшем содержании Re сплавы после закалки из β области претерпевают мартенситное превращение. При содержании 10–15 % Re в закаленных из β области сплавов наряду со стабилизированной фазой β наблюдается метастабильная фаза ω.

В работе [2] уточнена растворимость Ti в Re. Растворимость при температуре 2750 °С составляет 2,3 % (ат.) и снижается до 0,8 % (ат.) при 2100° и до 0,4 % (ат.) при 1500 °С.

В обзорной работе [3] подтверждается диаграмма состояния системы Ti–Re, построенная в работе [1] и приводятся данные о метастабильных превращениях, протекающих в двухфазной (α + β) области.

Механические, электрические, термодинамические и другие свойства сплавов твердых растворов Ti с содержанием Re до ~40 % (по массе) приведены в работах [1, 3, 4].

Литература

1. **Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Зотьев Ю.А.** // Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. Вып. 3. С. 702–704.
2. **Савицкий Е.М., Тылкиа М.А., Хамидов О.Х.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. N 4. С. 200–208.
3. **Murray J.L.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 2. N 4. P. 462–465.
4. **Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Левин А.М.** // Сплавы рения в электронике. М.: Энергия, 1980. 215 с.

М.А. Тылкина

Re–Tm. РЕНИЙ–ТУЛИЙ

В литературе нет сведений о диаграмме состояния Re–Tm. В работе [Ш] приведены данные о существовании соединения $TmRe_2$ со структурой типа $MgZn_2$ (символ Пирсона $hP12$, пр.гр. $P6_3/mmc$), a = 0,5359 нм, c = = 0,8761 нм.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Re–U. РЕНИЙ–УРАН

Система Re–U исследована в работах [Э, 1–5]. Диаграмма состояния системы построена в работе [1] во всем интервале концентраций на литых сплавах методами микроструктурного, рентгеноструктурного, термического анализов и измерением температур плавления.

Высокотемпературная часть диаграммы системы исследована в работах [2, 3]. В работе [2] сплавы приготовляли по следующей методике. В тигель из монокристаллического Re помещали U, нагревали до заданной температуры в вакууме, пока жидкий растворитель (U) не становился пересыщенным Re, после охлаждения закристаллизовавшийся растворитель извлекали из тигля путем растворения его в соляной кислоте (Re не растворяется в HCl). Температура плавления сплавов определялась оптическим пирометром. В работе [3] определяли

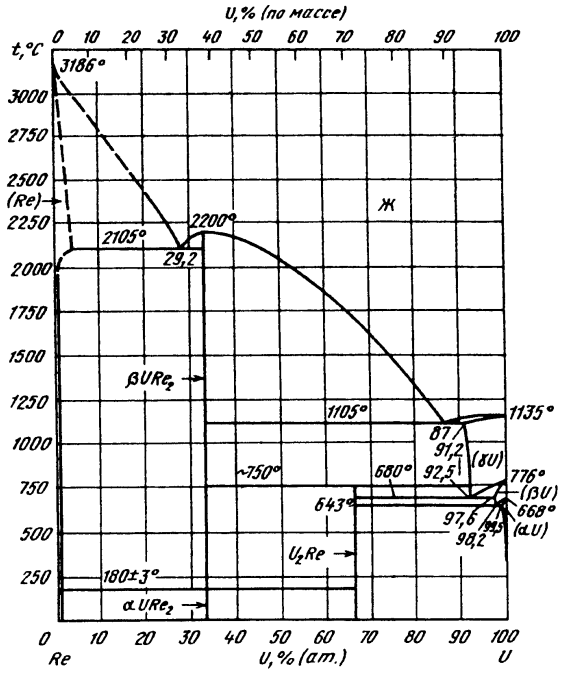


Рис. 512. Re – U

температуры солидуса и ликвидуса у сплавов в интервале концентраций 33,31–83,7 % (ат.) Re. Диаграмма состояния системы Re–U представлена на рис. 512 по данным работ [Э, 1]. Линия ликвидуса нанесена по данным работ [3, 4].

В системе образуются два соединения: URe_2 и U_2Re.

Соединение URe_2 плавится конгруэнтно при 2200 °C и имеет две полиморфные модификации $\alpha URe_2 \rightleftarrows \beta URe_2$ с температурой превращения 180±3 °C. В работе [3] предполагается существование области гомогенности у соединения URe_2 (66,7 % (ат.) Re), сдвинутой в сторону Re до 71 % (ат.) Re.

Соединение U_2Re, обнаруженное ранее в работе [4], образуется по перитектоидной реакции.

В системе имеют место два эвтектических и два эвтектоидных превращения. Нонвариантные равновесия в системе представлены в табл. 395.

Таблица 395. **Нонвариантные реакции в системе Re–U**

Реакция	Содержание U в жидкой фазе, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж ⇌ (Re) + βURe_2	29,2;	~4,0;	33,3	2105	[1]
	–	–	–	2159	[2]
	27,5;	–	33,3	2160	[3]
Ж ⇌ (γU) + βURe_2	87;	91,2;	33,3	1105	[1]
	–	–	–	1112	[2]
	50?;	–	33,3	1118	[3]
(γU) + βURe_2 ⇌ U_2Re	~93;	33,3;	66,7	750	[1]
(γU) ⇌ U_2Re + βU	92,5;	66,7;	97,6	680	[1]
(βU) ⇌ U_2Re + (αU)	98,2;	66,7;	99,5	64	[1]

Максимальная растворимость Re в (αU) составляет 0,5 % (ат.) при 643 °C, в (βU) – 2,4 % (ат.) при 680 °C, в (γU) – 7,5 % (ат.) при 680 °C. Растворимость U в (Re) равна примерно 0,6 % (ат.) при комнатной температуре и несколько увеличивается при 2000 °C. При быстром охлаждении сплавов в области (γU), содержащих более 7 % (ат.) Re, образуется пересыщенный твердый раствор на основе (α'U) [1].

Установлена кристаллическая структура обоих модификаций соединения URe_2 [1, 4, 5].

βURe_2 кристаллизуется в решетку типа $MgZn_2$ (фаза Лавеса) (символ Пирсона *hP*12, пр.гр. $P6_3/mmc$), параметры решетки: a = 0,5433 нм, c = = 0,8556 нм.

αURe_2 имеет орторомбическую решетку с параметрами a = = 0,5600 нм, b = 0,9178 нм, c = 0,8463 нм [Э, 5].

Литература

1. **Jackson R.J., Williams D.E., Larson W.L.** // J. Less-Common Met. 1963. V. 5. N 6. P. 443–447.
2. **Gard S.P., Ackermann R.I.** // J. Nucl. Mater. 1977. V. 64. N 3. P. 265–274.
3. **Chandrassekharaian M.S., Dharwadkar S.R., Das D.** // Z. Metallkunde. 1986. Bd. 77. N 8. S. 509–514.
4. **Rough F.A., Baner A.A.** // Constitution Diagram Uranium and Thorium Alloys. Massachusetts: Addision Wesley Publishing Company, 1958. P. 60–62.
5. **Hatt B.A.** // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. P. 119–123.

М.А. Тылкина

Re–V. РЕНИЙ–ВАНАДИЙ

Система Re–V исследована многократно в работах [1–8]. Диаграмма состояния во всем интервале концентраций построена в работах [1, 4–6]. Во всех этих работах исследование проводили методами микроструктурного, рентгеноструктурного, термического анализов и измерением сверхпроводимости. Полученные результаты в основном совпадают, имеют место лишь некоторые расхождения по температурам нонвариантных равновесий, а также характеру образования одного соединения.

На рис. 513 приведена диаграмма состояния Re–V по данным работы [6]. Сплавы изготовляли дуговой плавкой с многократным переплавом,

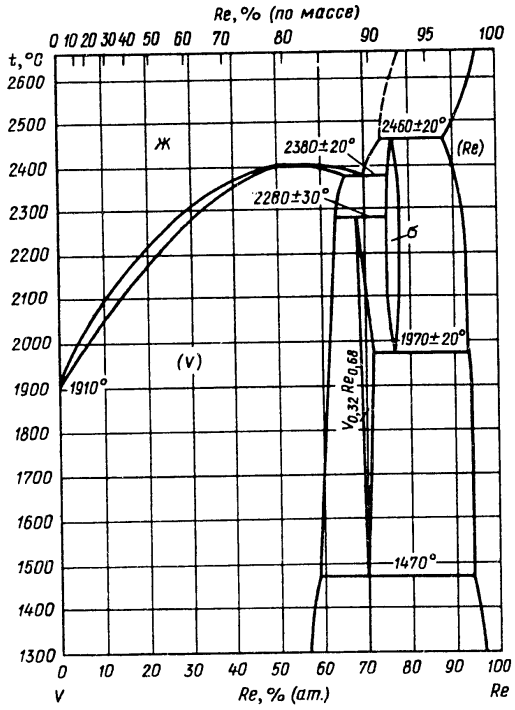


Рис. 513. Re - V

гомогенизировали при 2000 °С в течение 10 ч в атмосфере Ar и закаливали от температур: >1500 °С после выдержки в течение 6 ч, 1000 °С – 90 ч. В качестве исходных компонентов использовали V – чистотой 99,9 % (по массе), Re – чистотой 99,98 % (по массе).

В системе установлено существование двух соединений: $V_{0,32}Re_{0,68}$ и VRe_3 (фаза σ).

Соединение $V_{0,32}Re_{0,68}$ образуется по перитектоидной реакции и претерпевает эвтектоидный распад на два твердых раствора (V) и (Re).

$V_{0,32}Re_{0,68}$ обладает небольшой областью гомогенности, простирающейся от 68 до 72 % (ат.) Re при 1970 °С. Фаза $V_{0,32}Re_{0,68}$ имеет максимальную температуру $T_к$ перехода в сверхпроводящее состояние. В области концентрации 69,3–73 % (ат.) Re температура $T_к$ составляет 8,8–8,6 К [4] и 9 К [6].

VRe_3 (фаза σ) образуется по перитектической реакции [1, 5, 6], она имеет незначительную область гомогенности и распадается по эвтектоидной реакции. В работе [4] показано, что фаза σ плавится конгруэнтно при 2630 °С.

Нонвариантные равновесия, протекающие в системе V–Re при образовании и распаде соединений, а также при эвтектической кристаллизации, представлены в табл. 396.

Таблица 396. **Нонвариантные реакции в системе Re–V**

Реакция	Содержание Re в жидкой фазе, % (ат.)			Температура, °С	Источник
(V) + σ ⇄ $V_{0,32}Re_{0,68}$	~63;	~75;	68	2280±30	[6]
	–	–	–	1950–2100	[4]
	–	–	–	2290	[5]
$V_{0,32}Re_{0,68}$ ⇄ (V) + (Re)	75;	59;	~95	1470	[6]
Ж + (Re) ⇄ σ	~72;	87,5;	75	2460±20	[6]
	–	–	–	1450–1500	[4]
	–	–	–	2490	[1, 2, 7]
σ ⇄ $V_{0,32}Re_{0,68}$ + (Re)	75;	72;	94	1970±20	[6]
	–	–	–	1450–1500	[4, 8]
	–	–	–	1500	[1, 7]
Ж ⇄ (V) + σ	70;	66;	~75	2380±20	[6]

Растворимость Re в (V) весьма значительна и при 1400 °С равна 58 % (ат.) Re. С увеличением температуры растворимость Re в V увеличивается, достигая 66 % (ат.) Re при температуре эвтектики 2380 °С [6].

Цифровые значения растворимости по данным работы [4] совпадают с результатами работы [6].

Растворимость V в Re при 2460, 1800 и 1400 °С соответственно равна 12±2, 5,5 и 5 % (ат.) [6], что также примерно совпадает с результатами работ [1, 4, 5].

Данные по кристаллической структуре соединений приведены в табл. 397.

Таблица 397. **Кристаллическая структура соединений системы V–Re**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Примечание
			a	*b*	
$V_{0,32}Re_{0,68}$	Cr_3Si	*cP*8, $Pm\bar{3}n$	0,48768	–	69,3 % (ат.) Re
			0,48783	–	71,4 % (ат.) Re
			0,48792	–	72,3 % (ат.) Re
			0,48792	–	73,0 % (ат.) Re
			0,48792	–	74 % (ат.) Re
σ	βU	*tP*30, $P4_2/mnm$	0,936	0,486	[7]
			0,9444–0,9475	0,490	[6]

Литература

1. **Тылкина М.А., Поварова К.Б., Савицкий Е.М.** // Журнал неорганической химии. 1960. Т. 5. Вып. 8. С. 1907–1910.
2. **Кузьма Ю.Б., Ковалик Д.А.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. N 10. С. 1687–1690.
3. **Giorgi A.L., Matthias B.T., Stewart G.R.** // Solid State Commun. 1978. V. 27. P. 291–294.
4. **Еременко В.Н., Харькова А.М., Великанова Т.Я.** // Доклады АН УССР. Серия физико-математическая. 1983. N 1. С. 77–80.
5. **Смолянинова Э.А., Стрибук Е.К.** // Доклады АН БССР. 1985. Т. 29. N 7. С. 601–603.
6. **Jorda J.L., Muller J.** // J. Less-Common Met. 1986. V. 119. N 2. P. 337–345.
7. **Тылкина М.А., Поварова К.Б., Савицкий Е.М.** // Доклады АН СССР. 1960. Т. 131. N 2. С. 332–334.
8. **Еременко В.Н., Харькова А.М., Великанова Т.Я.** // Доклады АН УССР. Серия физико-математическая. 1983. N 2. С. 75–79.

М.А. Тылкина

Re–W. РЕНИЙ–ВОЛЬФРАМ

Сведения о взаимодействии Re с W приведены в ряде работ [Х, Э, Ш, В, М, 1–9]. Диаграмма состояния W–Re во всем интервале концентраций построена в работах [1, 2]. По характеру взаимодействия компонентов они хорошо согласуются между собой, незначительно отличаясь по

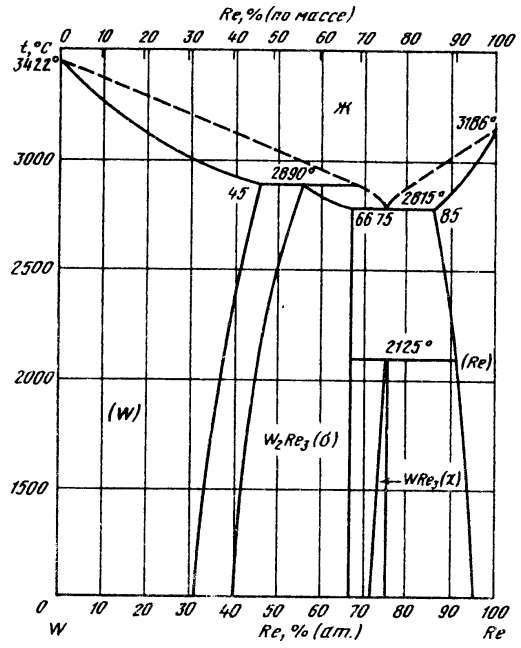


Рис. 514. Re – W

значениям растворимости Re в (W). Часть системы со стороны Re с содержанием до 15 % (ат.) W исследована в работе [3].

На рис. 514 представлена обобщенная диаграмма состояния W–Re, в основу которой положены результаты работ [1, 3, 9] с корректировкой по данным работы [2].

Сплавы приготовляли дуговой плавкой в атмосфере Ar из предварительно спеченных брикетов. Спекание смешанных порошков Re и W проводилось в вакууме при 1600–1800 °C в течение 30 мин. Чистота исходных W и Re равна 99,99 и 99,8 % (по массе) соответственно. Сплавы подвергали ступенчатой термической обработке: отжигу при 2000 °C 2 ч, 1700 °C 3 ч, 1500 °C 1 ч, 1100 °C 100 ч с последующей закалкой.

Исследование проводили методами микроструктурного, рентгеноструктурного анализов, определения температур плавления, твердости и микротвердости фаз.

В системе образуются два соединения.

W_2Re_3 (фаза σ) образуется по перитектической реакции и имеет широкий интервал гомогенности от 40 до 66 % (ат.) Re при 1100 °C и от 45 до 66 % (ат.) Re при 2000 °C [1]. По данным работы [2] интервал гомогенности фазы σ при 2000 °C – 43,5–71 % (ат.) Re, согласно работе [5] 55–65 % (ат.) Re.

WRe_3 (фаза χ) образуется по перитектоидной реакции. Интервал гомогенности этой фазы составляет ~72–75 % (ат.) Re при 1100 °C [1], 73–75 % (ат.) Re при 1500 °C [2].

В работе [7] указывается, что в сплавах с содержанием >8 % (ат.) Re, полученных газофазным осаждением при 500–700 °C, наблюдается метастабильная фаза A15 (типа Cr_3Si), разлагающаяся при нагреве до 2000 °C. В системе имеет место одна эвтектическая реакция. Нонвариантные реакции, протекающие в системе, приведены в табл 398. Кристаллическая структура соединений указана в табл. 399.

Таблица 398. **Нонвариантные реакции в системе W–Re**

Реакция	Содержание Re в фазах, % (ат.)			Температура, °C	Источник
Ж + (W) ⇌ W_2Re_3(σ)	~65;	45;	55	2890	[1]
	55;	37;	43,5	3000	[2]
	~50;	37;	43,7	3006	[M]
WRe_3(χ) ⇌ W_2Re_3(σ) + (Re)	75;	68;	85	1050	[1]
	73;	66;	91	2125	[2]
	71;	70;	85	2129	[M]
Ж ⇌ W_2Re_7(σ) + (Re)	75;	66;	85	2815	[1]
	74;	71;	80	2825	[2]
	74;	70,3;	79,8	2830	[M]

Таблица 399. **Кристаллическая структура соединений системы W–Re**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
W_2Re_3(σ)	βU	*tP*30,	0,953	0,495*	[1]
		$P4_2/mnm$	0,9645	0,5038**	[6]
			0,955	0,496	[5]
WRe_3(χ)	αMn	*cI*58,	0,957	–	[1]
		*I*43*m*	0,9588	–	[5]

* При концентрации 50 % (ат.) Re.
** При концентрации 59,5 % (ат.) Re.

В системе установлена большая область твердых растворов Re в (W), простирающаяся до 45 % (ат.) Re при ~2800 °С и сужающаяся до 32 % (ат.) Re при 1100 °С [1]. По данным работы [2] растворимость Re в (W) равна 37 % (ат.) при 3000 °С и 28 % (ат.) при 1600 °С.

Растворимость W в (Re) равна 15, 9, 7 и 4,5 % (ат.) W при 2815, 2100, 1500 и 1100 °С соответственно [3]. По данным работы [2] растворимость W равна 20,0 и 11 % (ат.) при 2800 и 1600 °С соответствененно.

Литература

1. **Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Шишкина Л.Л.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1959. N 3. С. 99–107.
2. **Dickinson J.M., Richardson L.S.** // Trans. ASM. 1959. V. 51. P. 758–771.
3. **Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Хамидов О.Х.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. N 4. С. 200–208.
4. **Greenfield P., Beck P.A.** // Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng. 1956. V. 206. P. 265.
5. **Wilson C.G.** // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 724–730.
6. **Knapton A.G.** // J. Inst. Met. 1955/56. V. 84. N 2. P. 21–22.
7. **Хусаинов М.А., Лахоткин Ю.В., Умидов Д.М., Красовский А.И.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1981. № 4. С. 191–196.
8. **Савицкий Е.М., Поварова К.Б., Макаров П.В.** Металловедение вольфрама. М.: Наука, 1978. 223 с.
9. **Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Левин А.М.** Сплавы рения в электронике. М.: Энергия, 1980. 215 с.

К.Б. Поварова, М.А. Тылкина

Re–Y. РЕНИЙ–ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Re–Y построена в работе [1] методами микроструктурного и рентгеноструктурного анализов и определения температур плавления и представлена на рис. 515.

В системе образуется соединение YRe_2 (фаза Лавеса) со структурой типа $MgZn_2$ (символ Пирсона $hP12$, пр.гр. $P6_3/mmc$) и параметрами a = = 0,5397 нм, c = 0,8828 нм. Соединение образуется по перитектической реакции Ж + (Re) ⇄ YRe_2 при 2520 °С. Растворимость Y в (Re) не превышает 1 % (ат.). Растворимость Re в (βY) – менее 1 % (ат.). Со стороны Y при температуре 1450 °С образуется эвтектика (αY) + YRe_2 с содержанием Re ~5 % (ат.). Существование соединения YRe_2, тип решетки и ее параметры подтверждаются в работах [2–4].

Литература

1. **Лундин К.Е.** Редкоземельные металлы / Пер. с англ. Под ред. Ф. Спеддинга. М.: Металлургия, 1965. С. 293–294.

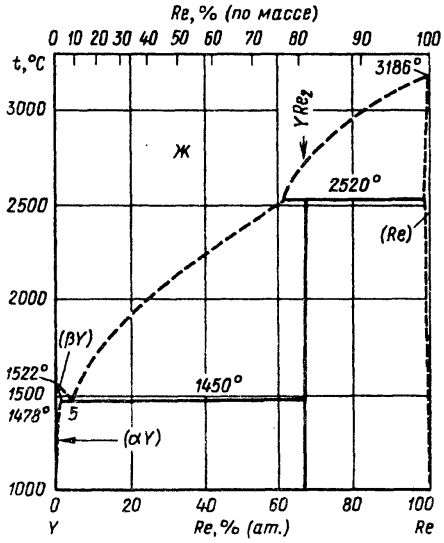


Рис. 515. Re – Y

2. **Хамидов О.Х., Савицкий Е.М.** // Диаграммы состояния металлических систем. Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 178–185.
3. **Compton V.B., Mattias B.T.** // Acta Crystallogr. 1959. V. 12. P. 651–654.
4. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

М.А. Тылкина

Re–Yb. РЕНИЙ–ИТТЕРБИЙ

Сведения о системе Re–Yb противоречивы. В работе [Ш] указывается, что спеканием в эвакуированной ампуле при наличии жидкой фазы получено соединение $YbRe_2$ с гексагональной решеткой типа $MgZn_2$ и параметрами a = 0,5340 нм, c = 0,8685 нм. В работе [1] рентгеноструктурным методом на литых и отожженных при 1200 °С сплавах, расположенных в области предполагаемого соединения, образование соединения не наблюдалось.

Литература

1. **Хамидов О.Х., Савицкий Е.М.** // Диаграммы состояния металлических систем. Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 178–185.

М.А. Тылкина

Re–Zn. РЕНИЙ–ЦИНК

Диаграмма состояния Re–Zn не построена. В работе [1] сообщается, что при 520 °С твердый Re лишь слабо реагирует с расплавленным Zn, что свидетельствует о весьма малой растворимости Re в Zn.

Литература

1. **Sims C.T., Jaffee R.I.** // Trans. AIME. 1956. V. 206. P. 913–916.

М.А. Тылкина

Re–Zr. РЕНИЙ–ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Re–Zr во всем интервале концентраций построена в работе [1].

Сплавы приготовляли многократной дуговой плавкой в атмосфере He из иодидного Zr и Re чистотой 99,8 % (по массе). Богатая Zr часть системы исследована на сплавах предварительно деформированных (методом горячей ковки при 800–1000 °С). Изотермические отжиги с последующей закалкой проводились при 1050 и 950 °С в течение 30 мин, при 850, 800, 700 °С – 60 мин и при 400 °С – 2 месяца. Исследование участка диаграммы от 45 до 100 % Re (по массе) проводили на литых сплавах после отжига при 1000 °С в течение 560 ч.

При исследовании использовали методы микроскопического, рентгеновского анализов, измерения температур плавления, твердости сплавов и микротвердости фаз. В работах [2, 3] проведен детальный рентгеноструктурный анализ образующихся в системе соединений. На рис. 516 представлена диаграмма состояния системы Re–Zr по данным работ [1–3].

В системе установлено существование трех соединений, образующихся по перитектическим реакциям [1–3]:

Zr_2Re (фаза σ) с ~50 % (по массе) Re;

$ZrRe_2$ (фаза λ), с ~80 % (по массе) Re и областью гомогенности от ~80 до 82 % (по массе) Re (по данным работы [4] это соединение плавится конгруэнтно при 2750 °С);

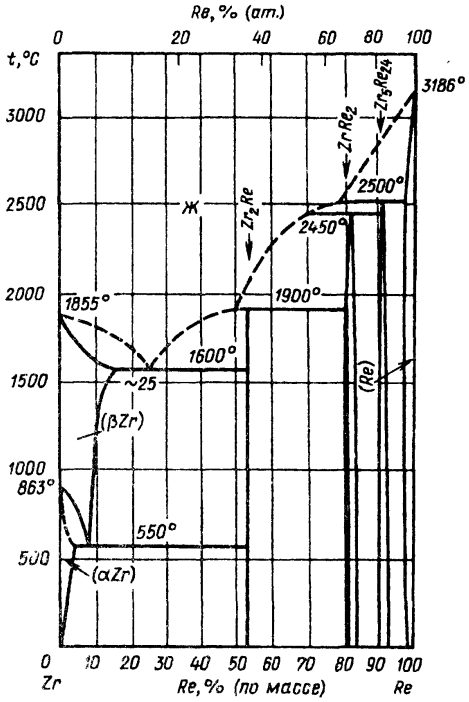


Рис. 516. Re – Zr

Zr_5Re_{24} (фаза κ), область гомогенности ~90–92 % (по массе) Re [1–3].

В работе [5] проведено рентгеноструктурное исследование сплавов в области существования Zr_2Re. Авторы работы [5] считают, что в этой области существует соединение $Zr_{21}Re_{25}$.

Со стороны Zr в системе образуются твердые растворы (αZr) и (βZr). Между (βZr) и Zr_2Re кристаллизуется эвтектика. (βZr) эвтектоидно распадается с образованием αZr и Zr_2Re. В работе [6] проведено исследование в высокотемпературной области (в интервале температур 1593–1640 °С) части системы Re–Zr, богатой Zr. Определяли температуры кристаллизации эвтектики и перитектической реакции, а также растворимость Re в Zr при этих температурах.

Нонвариантные реакции, протекающие в системе, приведены в табл. 400.

Таблица 400. **Нонвариантные реакции в системе Zr–Re**

Реакция	Температура, °C	Источник
Ж + $ZrRe_2$ = $Zr_2Re(\sigma)$	1900 1640	[1] [7]
Ж + Zr_5Re_{24} = $ZrRe_2(\lambda)$	2450	[1]
Ж + (Re) = Zr_5Re_{24}	2500	[1]
Ж = (βZr) + Zr_2Re	1600 1593	[1] [7]
βZr = (αZr) + Zr_2Re	550	[1]

Растворимость Re в (βZr) при 1600 °C достигает 15 % (по массе) (8 % (ат.)) и снижается до 8 % (по массе) Re при 550 °C, при содержании >4 % (по массе) Re (βZr) стабилизируется.

Температура полиморфного превращения (αZr) = (βZr) снижается с 863 до 550 °C с увеличением содержания Re [1, 3]. По данным работы [6] растворимость Re в (βZr) при температурах 1603, 1617 и 1635 °C равна 23,83; 24,55 и 29,78 % (ат.) Re, что значительно превышает значения растворимости, полученные в работе [1].

Растворимость Re в (αZr) составляет ~0,5 % (по массе) при 700–800 °C и увеличивается с понижением температуры до 3 % (по массе) при 400 °C) [1–3].

В богатых Zr сплавах с содержанием 5–6 % (ат.) Zr, закаленных от 1000 °C, обнаружена метастабильная фаза ω [1].

Растворимость Zr в (Re) уточнена в работе [7]: при 2500 °C она составляет 0,2 % (ат.) и снижается до 0,1 % (ат.) при 2100 и 1500 °C. Кристаллическая структура соединений в этой системе приведена в табл. 401.

Таблица 401. **Кристаллическая структура соединений системы Re–Zr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
$Zr_2Re(\sigma)$	βU	*tP*30, $P4_2/mnm$	1,012	0,542	[1, 2]
$ZrRe_2(\lambda)$	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,521–0,525 0,527	0,85–0,856 0,8635	[1, 2] [4]
$Zr_{21}Re_{25}(\lambda)$	–	–, $R\bar{3}c$	0,25847	0,8771	[5]
$Zr_5Re_{24}(\kappa)$	αMn	*cI*58, *I*43*m*	0,9693* 0,9626**	– –	[3]

* Для сплава с 80,6 % (ат.) Re.
** Для сплава с 82,0 % (ат.) Re.

В работе [3] отмечается интересная кристаллографическая особенность системы Re–Zr. Она является единственной двойной системой, в которой существуют одновременно соединения типа $MgZn_2$ (фаза λ) и фаза κ. Обычно они исключают друг друга. Существование фазы λ в системе Re–Zr связано с тем, что отношение атомных радиусов (r_{Zr}/r_{Re} = 1,17) выше, чем в системах Re с Nb, Ta, Mo и W и находится в интервале (1,10–1,50), что свойственно этим фазам.

Литература

1. **Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Цыганова И.А.** // Атомная энергия. 1959. Т. 7. Вып. 3. С. 231–235.
2. **Крипякевич П.И., Тылкина М.А., Савицкий Е.М.** // Научные доклады высшей школы. М.: Металлургия, 1959. N 3. С. 171–173.
3. **Крипякевич П.И., Тылкина М.А., Савицкий Е.М.** // Изв. вузов. Черная металлургия. 1960. N 1. С. 12–15.
4. **Krikorian N.H.** // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 1517–1519.
5. **Cenzual K., Parthe E., Waterstrat R.M.** // Acta Crystallogr. C. 1986. V. 42. P. 261–266.
6. **Gard S.P., Ackerman R.I.** // Scr. Metall. 1979. V. 13. N 7. P. 611–613.
7. **Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Хамидов О.Х.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. N 4. С. 200–208.

М.А. Тылкина

Rh–Ru. РОДИЙ–РУТЕНИЙ

На рис. 517 приведена диаграмма состояния Rh–Ru, которая построена в работе [1] по результатам дифференциального, микроструктурного, рентгенофазового анализов, измерения твердости и микротвердости. Диаграмма состояния Rh–Ru представляет собой диаграмму простого перитектического типа с широкой областью твердых растворов без промежуточных фаз. Температура перитектической реакции равна 2100 °С.

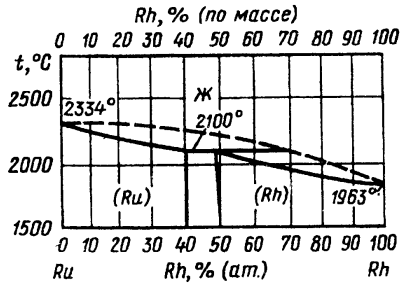


Рис. 517. Rh – Ru

Растворимость Ru в (Rh) составляет 50 % (ат.), область твердого раствора на основе (Ru) распространяется до 45 % (ат.) Rh [X, Ш].

Литература

1. **Савицкий Е.М., Полякова В.П., Рошан Н.Р.** // Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем. Сб. статей. М.: Наука, 1973. С. 47–49.

Г.П. Жмурко

Rh–S. РОДИЙ–СЕРА

Диаграмма состояния Rh–S не построена. По данным работ [X, Ш, Э, 1, 2] Rh и S образуют сульфиды следующих составов: $Rh_{17}S_{15}$, Rh_3S_4, Rh_2S_3, RhS_2, Rh_2S_5, $RhS_{\sim 3}$.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 402.

Структура соединений Rh_3S_4 и Rh_2S_5 не установлена.

Таблица 402. **Кристаллическая структура соединений системы Rh–S**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$Rh_{17}S_{15}$	$Pd_{17}S_{15}$	*cP*64, $Pm\bar{3}m$	0,99103(23)	–	–	[Ш]
Rh_2S_3*	–	*oP*20, *Pbcn*	0,8462	0,5985	0,6138	[V-C]
RhS_2	FeS_2	*cP*12, $Pa\bar{3}$	0,5585	–	–	[V-C]
$RhS_{\sim 3}$	Деформированный FeS_2	*cP*12, $Pa\bar{3}$	0,558	–	–	[V-C]

* Ромбическая сингония.

Литература

1. **Благородные металлы.** / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984. 592 с.
2. **Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина Н.Б., Рошан Н.Р.** Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия, 1975. 424 с.

Т.П. Лобода

Rh–Sb. РОДИЙ–СУРЬМА

Результаты исследований различных авторов, изучавших систему Rh–Sb, суммированы в справочниках [X, Э Ш] и работах [1, 2].

Обобщенная диаграмма состояния Rh–Sb, построенная по результатам термического, металлографического и рентгеновского анализов, представлена на рис. 518 согласно справочнику [Ш].

В системе существует пять соединений, из которых Rh_2Sb и RhSb плавятся конгруэнтно при температурах >1400 и 1310 °С соответственно, а $RhSb_2$ и $RhSb_3$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 1100 и 900 °С соответственно. Соединение Rh_2Sb имеет область гомогенности от 33,2 до 35,1 % (ат.) Sb. Соединение Rh_3Sb_2 существует при высоких температурах и вероятно распадается по эвтектоидной реакции при охлаждении до температуры 1000 °С [Ш, 1, 2].

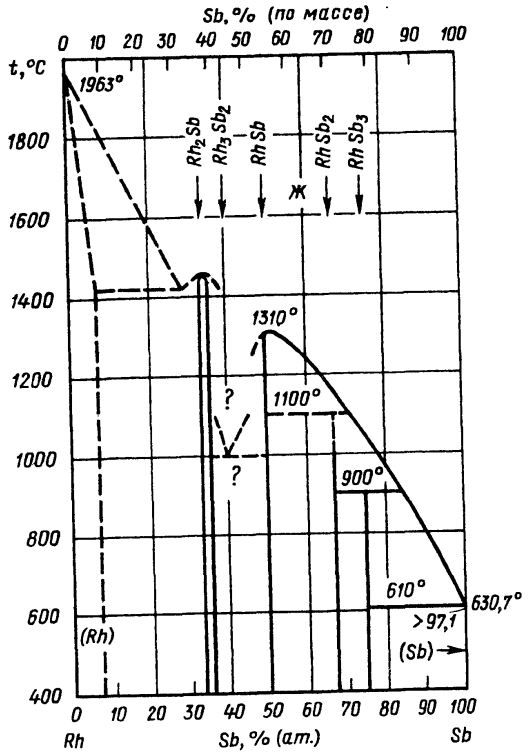


Рис. 518. Rh – Sb

Растворимость Sb в (Rh) при температуре 1150 °C составляет 8 % (ат.). Растворимость Rh в (Sb) незначительна.

Сведения о кристаллической структуре соединений системы Rh–Sb приведены в табл. 403. Структуры соединений Rh_2Sb и Rh_3Sb_2 не установлены.

Таблица 403. **Кристаллическая структура соединений системы Rh–Sb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
RhSb	MnP	*oP*8, *Pnma*	0,6333	0,5952	0,3876	[2]
$RhSb_2$*	$CoSb_2$	*mP*12, $P2_1/c$	0,657(2) 0,6604	0,652(2) 0,6557	0,660(2) 0,6668	[Э] [Ш]
$RhSb_3$	$CoAs_3$	*cI*32, $Im\bar{3}$	0,9229	–	–	[Э, 2]

* β = 116,9°.

Литература

1. **Благородные** металлы. / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984. 592 с.
2. **Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина Н.Б., Рошан Н.Р.** Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия, 1975. 424 с.

Т.П. Лобода, Е.М. Соколовская

Rh–Sc. РОДИЙ–СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Rh–Sc не построена. В системе образуются соединения Rh_3Sc и RhSc, сведения о кристаллической структуре которых приведены в табл. 404.

Таблица 404. **Кристаллическая структура соединений системы Rh–Sc [1]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметр решетки *a*, нм
Rh_3Sc	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,3909
RhSc	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3204

Литература

1. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 253 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Rh–Se. РОДИЙ–СЕЛЕН

На рис. 519 приведена диаграмма состояния Rh–Se, построенная в работе [1] в области концентраций 40–80 % (ат.) Se. Сплавы готовили в кварцевых ампулах с использованием Rh чистотой 99,84 и 99,98 % (по массе), отжигали при температурах 450–500 и 700–1000 °С, закаливали в воде и исследовали методами термического и рентгеновского анализов. В системе образуется одиннадцать соединений: $RhSe_{0,9-1,1}$, $RhSe_{1,29}$, $RhSe_{1,32}$, $RhSe_{1,34}$ (претерпевает полиморфное превращение при температуре 633 °С), $RhSe_{1,5-x}$, $RhSe_{1,5}$ (претерпевает полиморфное превращение при 727 °С), $RhSe_{1,9}$, $RhSe_{1,95}$, $RhSe_2$, $RhSe_{2+x}$, $RhSe_{2,67}$

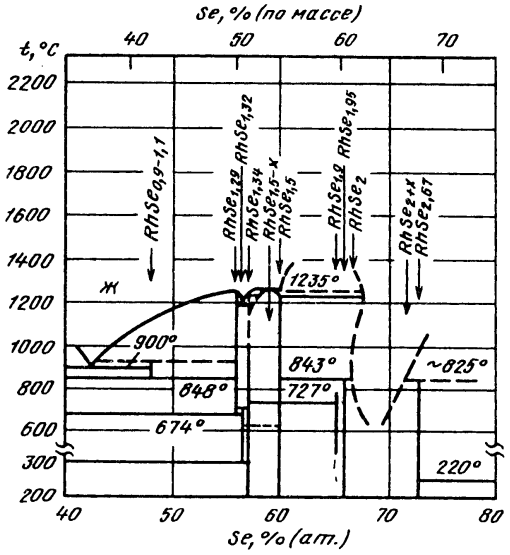


Рис. 519. Rh – Se

(Rh_3Se_8). Соединение $RhSe_{1,29}$ плавится конгруэнтно при температуре 1240 °С и при 674 °С распадается по эвтектоидной реакции. Соединения $RhSe_{2,67}$, $RhSe_{1,95}$, $RhSe_{1,34}$ и $RhSe_{1,32}$ образуются по перитектическим реакциям при температурах ~825, 843, ~1200 °С и несколько меньшей 700 °С соответственно. Температура перитектической реакции, протекающей с образованием фазы $RhSe_{0,9-1,1}$, не установлена. Не определен характер и температуры образования остальных соединений. Авторы работы [1] предполагают, что при температуре 1235 °С имеет место монотектическая реакция, а при температуре, близкой к температуре плавления Se – эвтектическая реакция.

Растворимость Se в (Rh) вплоть до температуры 975 °С и Rh в (Se) отсутствует [Х, Ш, Э].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 405.

Таблица 405. **Кристаллическая структура соединений системы Rh–Se**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
$RhSe_{1,29}$	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,3650	–	0,5530	[2]
$RhSe_{1,32}$	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,3664	–	0,5504	[2]
$\alpha RhSe_{1,34}$	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,3648	–	0,5493	[2]
$RhSe_{1,5}$ (Rh_2Se_3)	Rh_2S_3	*oP*20, *Pbcn*	0,8888	0,6294	0,6423	[V-C]
$RhSe_2$	FeS_2	*cP*12, $Pa\bar{3}$	0,6012–0,5957	–	–	[2]
$RhSe_{1,95}$	$IrSe_2$	*oP*24, *Pnma*	2,0925	0,5950	0,3707	[2]
$RhSe_{2,67}$*	Rh_3Se_8	*hR*11, $R\bar{3}$	0,5964 0,59632	– –	– –	[2] [V-C]

* α = 90,41° [2], α = 90,77° [V-C].

Литература

1. **Rummary T.E., Heiding R.D.** // Canad. J. Chem. 1967. V. 45. N 2. P. 131–137.
2. **Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина Н.Б., Рошан Н.Р.** Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия, 1975. 424 с.

Т.П. Лобода

Rh–Si. РОДИЙ–КРЕМНИЙ

На рис. 520 приведена диаграмма состояния Rh–Si, построенная в работе [1]. Сплавы плавили методом дуговой плавки в атмосфере Ar из порошкового Rh [99 % (по массе) Rh].и Si [99,9995 и 99,9999 % (по массе)

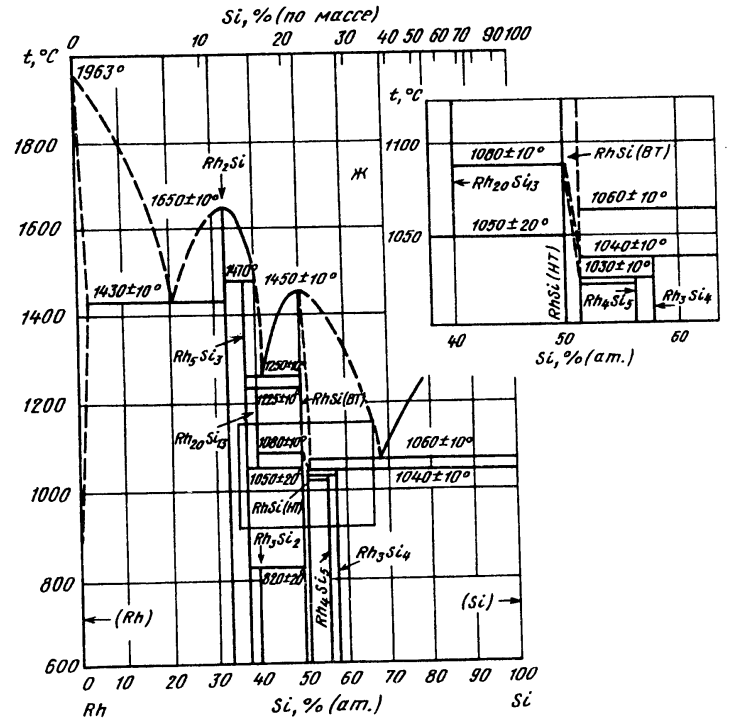


Рис. 520. Rh – Si

Таблица 406. **Кристаллическая структура соединений системы Rh–Si**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Rh_2Si	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,540(8) 0,5404	0,393(0) 0,393	0,738(3) 0,739	[Э] [1]
Rh_5Si_3	Rh_5Ge_3	*oP*16, *Pbam*	0,5322	1,0126	0,3897	[1]
Rh_3Si_2*	–	–, $P\bar{3}m1$	0,3965	–	0,5051	[1]
RhSi(HT)	MnP	*oP*8, *Pnma*	0,5545	0,3067	0,6376	[1]
RhSi(BT)	FeSi	*cP*8, $P2_13$	0,4685	–	–	[1]
RhSi (*x*)**	–	–, $P2_1/c$	0,4588	0,4568	0,5535	[1]
$Rh_{20}Si_{13}$	$Rh_{20}Si_{13}$	*hP*34, $P6_3/m$	1,186	–	0,362	[1]
Rh_4Si_5**	Rh_4Si_5	*mP*18, $P2_1/m$	1,234	0,3512	0,5929	[1]
Rh_3Si_4	Rh_3Si_4	*oP*28, *Pnma*	1,880	0,3613	0,5808	[1]

* Тригональная сингония (?).
** Моноклинная сингония, β = 115,923° (для RhSi(*x*)), β = 100,18° (для Rh_4Si_5).

Si] и отжигали в вакууме при разных температурах. Исследование проводили методами дифференциального термического, рентгеновского, микроскопического анализов, а также измерения твердости и магнитной восприимчивости. В системе установлено образование семи соединений: Rh_2Si, Rh_5Si_3, $Rh_{20}Si_{13}$, Rh_3Si_2, RhSi, Rh_4Si_5 и Rh_3Si_4. Причем данные по структуре двух соединений Rh_3Si_2 и RhSi находятся в противоречии с данными, приведенными в справочнике [Э].

Соединения Rh_2Si и RhSi образуются из расплава при температурах 1650±10 °C и 1450±10 °C соответственно. Соединение RhSi существует

в виде трех различных модификаций: высокотемпературной RhSi(BT) с кубической структурой, низкотемпературной RhSi(HT) с орторомбической структурой и в виде фазы с моноклинной структурой RhSi(x), образующейся в результате мартенситного превращения. Температура полиморфного превращения RhSi зависит от состава (см. вставку на рис. 520). Переход RhSi(BT) ⇄ RhSi(HT) происходит при температуре 1080 °C (со стороны Rh) и около 1030 °C (со стороны Si). Низкотемпературная модификация – RhSi (HT) имеет область гомогенности от 49,8 до 50,7±0,2 % (ат.) Si. Соединение Rh_5Si_3 образуется по перитектической реакции Rh_2Si + Ж ⇄ Rh_5Si_3 при температуре 1470±10 °C и содержании 37,5±0,3 % (ат.) Si. Соединения $Rh_{20}Si_{13}$, Rh_3Si_2, Rh_4Si_5 и Rh_3Si_4 образуются по перитектоидным реакциям при температурах 1225±10 °C, 820±10 °C, 1030±10 °C и 1040±10 °C соответственно и при содержаниях Si 40,0±0,6; 40,0±1,5; 55,5±0,2; 57,1±0,2 % (ат.) соответственно. Соединение $Rh_{20}Si_{13}$ распадается эвтектоидно по реакции: $Rh_{20}Si_{13}$ ⇄ Rh_5Si_3 + + RhSi при температуре 1050±20 °C.

В системе кристаллизуются три эвтектики: (Rh) + Rh_2Si при температуре 1430±10 °C и содержании 21,5 % (ат.) Si; Rh_5Si_3 + RhSi(BT) при температуре 1250±10 °C и содержании 40,8±0,5 % (ат.) Si и RhSi(BT) + (Si) при температуре 1060±10 °C и содержании 68,5±10 % (ат.) Si.

Растворимость Si в (Rh) при температуре 1430±10 °C равна 2,3±0,2 % (ат.).

Сведения о кристаллической структуре соединений системы Rh–Si приведены в табл. 406. Фаза Rh_4Si_5 обладает свойством сверхпроводимости [1].

Литература

1. **Schellenberg L., Jorda J.L., Muller J.** // J. Less-Common Met. 1985. V. 109. N 2. P. 261–274.

Т.П. Лобода, Е.М. Соколовская

Rh–Sm. РОДИЙ–САМАРИЙ

Диаграмма состояния Rh–Sm не построена. В системе образуется ряд соединений, которые исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в табл. 407 по данным справочника [V-C].

Таблица 407. **Кристаллическая структура соединений системы Rh–Sm**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
Rh_3Sm	Ni_3Ce	$hP24$, $P6_3/mmc$	0,5255	–	1,746
Rh_2Sm	Cu_2Mg	$cF24$, $Fd\bar{3}m$	0,7540	–	–
RhSm	CsCl	$cP2$, $Pm\bar{3}m$	0,3466	–	–
Rh_4Sm_5	Ge_4Sm_5	$oP36$, $Pnma$	0,7335	1,467	0,7557
Rh_2Sm_3	Ni_2Er_3	$hR15$, $R\bar{3}$	0,8701	–	1,6526
$RhSm_3$	CFe_3	$oP16$, $Pnma$	0,7245	0,9675	0,6368

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Rh–Sn. РОДИЙ–ОЛОВО

Диаграмма состояния Rh–Sn точно не установлена. На рис. 521 приведена схематическая диаграмма состояния системы Rh–Sn, построенная в справочнике [X].

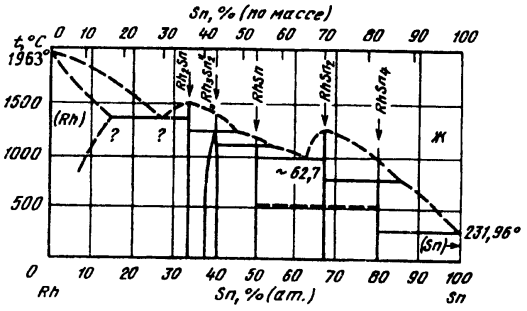


Рис. 521. Rh – Sn

Установлено образование пяти соединений: Rh_2Sn, "Rh_3Sn_2", RhSn, $RhSn_2$, $RhSn_4$. Соединения Rh_2Sn и $RhSn_2$ плавятся, по-видимому, конгруэнтно, соединения RhSn и $RhSn_4$ образуются по перитектическим реакциям; возможно, это относится и к соединению "Rh_3Sn_2". Соединение $RhSn_2$ имеет две модификации с температурой перехода $RhSn_2$ (BT) → → $RhSn_2$ (HT) при 500 °C. В системе кристаллизуются три эвтектики: (Rh) + Rh_2Sn; RhSn + $RhSn_2$ при содержании 62,7 % (ат.) Sn; $RhSn_4$? + + (Sn). Предполагается заметная область твердых растворов на основе Rh.

Сведения о кристаллической структуре соединений системы Rh–Sn приведены в табл. 408 по данным справочников [X, Э].

Таблица 408. **Кристаллическая структура соединений системы Rh–Sn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Rh_2Sn	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,820	0,552	0,442
"Rh_3Sn_2" (37,5–40,5 % (ат.)	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,4338–0,4340	–	0,5544–0,5553
$RhSn_2$(BT)	$CuAl_2$	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,6412	–	0,5655
$RhSn_2$(HT)	$CoGe_2$	*oC*24, *Aba*2	0,6332	0,6332	1,119

Структура соединения $RhSn_4$ не установлена.

Т.П. Лобода, Е.М. Соколовская

Rh–Sr. РОДИЙ–СТРОНЦИЙ

Диаграмма состояния Rh–Sr не построена. Известно лишь о существовании соединения Rh_2Sr, имеющего структуру типа $MgCu_2$ (символ Пирсона *cF*24, пр.гр. $Fd\bar{3}m$) [1].

Литература

1. **Bruzzone G., Merlo F.** // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 295–306.

Л.Л. Зусман

Rh–Ta. РОДИЙ–ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Rh–Ta построена в работе [1] по результатам металлографического и рентгеновского анализов (рис. 522). Сплавы для исследования получены из компонентов чистотой ~99,8 % (по массе). В системе образуются пять фаз: σ(Ta_2Rh), α_3, α_1, α($TaRh_2$), $TaRh_3$. $TaRh_3$ плавится конгруэнтно при температуре ~2125 °C, имеет широкую область гомогенности (от 22 % (ат.) Ta при температуре 2015 °C до 31 % (ат.) Ta при 1890 °C). Фазы $TaRh_2$, α_1, α_3, Ta_2Rh(σ) образуются по перитектическим реакциям при температурах 1890, 1860, 1840 и 2110±30 °C соответственно [1] и имеют значительные области гомогенности.

Эвтектоидный распад $\alpha_3 \rightleftharpoons \alpha_1$ + σ происходит при температуре 1375±20 °C и содержании 48 % (ат.) Ta.

Кристаллическая структура фаз системы Rh–Ta по данным работы [1] приведена в табл. 409.

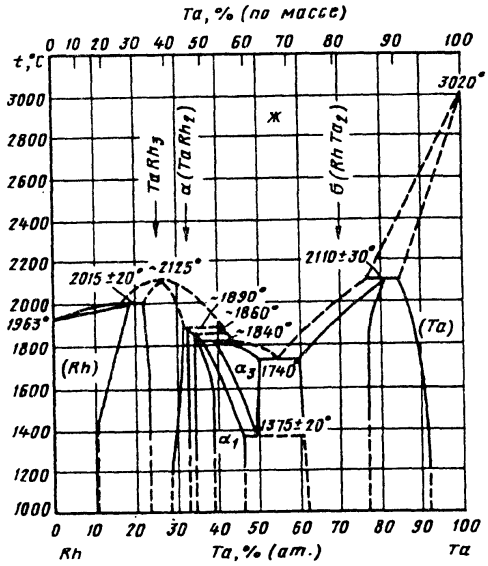


Рис. 522. Rh – Ta

Таблица 409. **Кристаллическая структура соединений системы Rh–Ta**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
$TaRh_3$	$AuCu_3$	*cP*4, *Pm*3*m*	0,3860	–	–	При 25 % (ат.) Ta
			0,3884	–	–	При 30 % (ат.) Ta
$TaRh_2$	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,8179	0,5443	0,4027	При 33,5 % (ат.) Ta
α_1	–	–, *Pmcm*	0,2822	0,4742	1,3551	При 39,5 % (ат.) Ta
σ	βU	–, $P4_2/mnm$	0,9822	–	0,5102	При 65 % (ат.) Ta
			0,9904	–	0,5160	При 75 % (ат.) Ta

Литература

1. **Giessen B.C., Ibach H., Grant N.J.** // Trans. AIME. 1964. V. 230. N 1. P. 113–122.

В.П. Полякова

Rh–Tb. РОДИЙ–ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Rh–Tb не построена. Установлено существование ряда интерметаллических соединений [1–6], состав и структура которых приведены в табл. 410.

Таблица 410. **Кристаллическая структура соединений системы Rh–Tb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
$RhTb_3$	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,7156	0,9505	0,6308	[1, 6]
Rh_3Tb_7	Th_7Fe_3	*hP*20, $P6_3mc$	0,9789	–	0,6158	[2]
Rh_3Tb_5(BT)	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8176	–	0,6385	[3, 6]
Rh_2Tb_3	Y_3Rh_2	*tI*40, *I*4/*mcm*	1,125	–	2,520	[4]
RhTb	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3417	–	–	[5]
Rh_2Tb	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7492	–	–	В области, богатой Tb [1]
			0,7452	–	–	В области, богатой Rh [1]
Rh_5Tb(BT)	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5134	–	0,4290	[1, 6]

Литература

1. **Ghassen H., Raman A.** // Z. Metallkunde. 1973. Bd. 64. N 3. S. 197–199.
2. **Olcese G.L.** // J. Less-Common Met. 1973. V. 33. N 1. P. 71–81.
3. **Raman A., Ghassen H.** // J. Less-Common Met. 1973. V. 30. N 1. P. 185–197.
4. **Moreau J.M., Paccard D., Parthe E.** // Acta Crystallogr. B. 1976. V. 32. N 7. P. 1767–1771.
5. **Dwight A.E., Conner R.A., Downey J.W.** // Acta Crystallogr. 1967. V. 18. N 5. P. 837–839.
6. **Благородные** металлы: Справочник / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984. 592 с.

Т.П. Лобода, Е.М. Соколовская

Rh–Tc. РОДИЙ–ТЕХНЕЦИЙ

Предполагается, что Rh–Tc представляет собой простую диаграмму перитектического типа без промежуточных фаз [Ш]. В работе [1] в результате расчета с использованием модели регулярных растворов построена диаграмма состояния Rh–Tc, которая приведена на рис. 523.

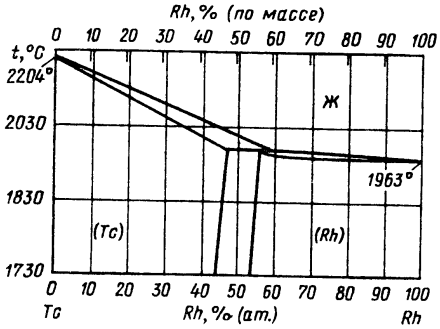


Рис. 523. Rh – Tc

Растворимость Rh в (Tc) составляет ~70 % (ат.) при температуре 1500 °C или 65–75 % (ат.) при температуре 1050 °C. Растворимость Tc в (Rh) при температуре 1500 °C равна ~4,5 % (ат.) [Ш].

Литература

1. **Haines H.R., Potter P.E., Rand M.H.** // Proc. 1 Int. Symp. Thermodyn. Nucl. Mater. Vienna. 1980. V. 1. P. 471–501.

В.П. Полякова

Rh–Te. РОДИЙ–ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Rh–Te (рис. 524) построена в работе [1] по данным рентгеновского и дифференциального термического анализов [2] (в области температур 500–1250 °C при концентрации Te от 0 до 64 % (ат.)) и результатам рентгеновского, дифференциального термического и микроструктурного анализов [3] (в области температур 400–1100 °C при концентрации Te от 63 до 74 % (ат.)).

Установлено существование семи соединений. Соединение $RhTe_{2-x}$ плавится конгруэнтно при температуре 1228 °C. Соединения $RhTe_{2+y}$ и Rh_3Te_8 плавятся инконгруэнтно при температурах 1075 и 627 °C соответственно. Соединения Rh_3Te_2, Rh_3Te_4, $RhTe_{0,9}$, RhTe образуются по перитектоидным реакциям при температурах 986, 983, 829, 657 °C

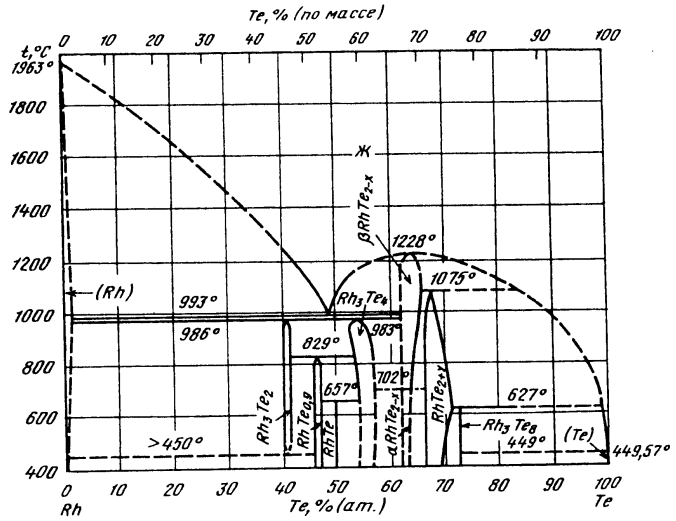


Рис. 524. Rh – Te

Таблица 411. **Нонвариантные реакции в системе Rh–Te**

Реакция	Содержание Te в фазах, % (ат.)			Температура, °C
Ж ⇌ (Rh) + $\beta RhTe_{2-x}$	49;	1;	62	993
(Rh) + $\beta RhTe_{2-x}$ ⇌ Rh_3Te_2	1;	62;	41	986
Rh_3Te_2 ⇌ (Rh) + $RhTe_{0,9}$*	41;	~0;	46	>450
Rh_3Te_2 + $\beta RhTe_{2-x}$ ⇌ Rh_3Te_4	41;	62;	54	983
Rh_3Te_2 + Rh_3Te_4 ⇌ $RhTe_{0,9}$	41,5;	53,5;	46,5	829
$RhTe_{0,9}$ + Rh_3Te_4 ⇌ RhTe	47;	54;	50	657
Ж + $\beta RhTe_{2-x}$ ⇌ $RhTe_{2+y}$	~84;	65,4;	67,5	1075
Ж + $RhTe_{2+y}$ ⇌ Rh_3Te_8	~99;	71,4;	72,7	627
Ж ⇌ Rh_3Te_8 + (Te)	~100;	72,7;	100	449

* В работе [4] указывается реакция Rh_3Te_2 ⇌ (Rh) + $RhTe_{1,1}$.

соответственно. Соединение $RhTe_{2-x}$ претерпевает полиморфное превращение при температуре 702 °С. Сведения о нонвариантных превращениях, в которых принимают участие указанные выше соединения, приведены в табл. 411.

Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в табл. 412.

Таблица 412. **Кристаллическая структура соединений системы Rh–Te**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
Rh_3Te_2	–	*oC*20, *Cmcm*	0,7694	1,2446	0,3697	При 40 % (ат.) Te [4]
			0,7712	1,246	0,3702	При 40,5 % (ат.) Te [2]
			0,7731	1,248	0,3702	При 41,5 % (ат.) Te [2]
RhTe	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,3987	–	0,5661	[5]
Rh_3Te_4	–	*mC*14, *C*2/*m*	0,6812	0,3954	1,123	При 57,1 % (ат.) Te, β = 92,55° [6]
			0,679	0,393	1,119	При 52,5 % (ат.) Te, β = 92,3° [2]
$\beta RhTe_{2-x}$	CdI_2	*hP*3, *P*3*m*1	0,392	–	0,541	Для $RhTe_2$ [5]
$RhTe_{2+y}$	FeS_2	*cP*12, $Pa\bar{3}$	0,6428 0,64481	– –	– –	[1] [3]
Rh_3Te_8	–	*hR*11, $R\bar{3}$	0,64255	–	–	α = 90,724° [3]

Литература

1. **Okamoto H.** // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 1. P. 121–122.
2. **Ding Z., Kleykamp H., Thummler F.** // J. Nucl. Mater. 1990. V. 171. P. 134–138.
3. **Kjekshus A., Rakke R., Andersen A.F.,** // Acta Chem. Scand. A. 1978. V. 32. N 3. P. 209–217.
4. **Zachariasen W.H.** // Acta Crystallogr. 1966. V. 20. N 3. P. 334–336.
5. **Geller S.** // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 2641–2644.
6. **Plovnick R.H.** // Inorg. Chem. 1968. V. 7. N 12. P. 2596–2598.

Т.В. Добаткина, В.П. Полякова

Rh–Th. РОДИЙ–ТОРИЙ

На рис. 525 приведена диаграмма состояния Rh–Th, которая была построена в работе [1] по данным термического, рентгеновского и микроструктурного анализов в интервале температур от 1000 °С до 1500 °С. В системе образуются семь соединений. $ThRh_3$, ThRh и Th_7Rh_3 плавятся конгруэнтно при температурах >1500 °С, >1500 °С, 1362±12 °С соответственно. Остальные соединения $ThRh_5$, $ThRh_2$, Th_3Rh_5, Th_3Rh_4 образуются по перитектическим реакциям при температурах >1500, >1500, 1450±12, 1487±12 °С соответственно. Соединение $ThRh_2$ существует в двух модификациях: высокотемпературной $ThRh_2$(ВТ) и низкотемпературной $ThRh_2$(НТ). Температура полиморфного превращения составляет ~1250 °С. Вышеперечисленные соединения участвуют в четырех эвтектических равновесиях:

Ж ⇄ (Rh) + $ThRh_5$ при 1450±12 °С и 13 % (ат.) Th;
Ж ⇄ $ThRh_2$ + Th_3Rh_5 при 1425±12 °С и 36 % (ат.) Th;
Ж ⇄ ThRh + Th_7Rh_3 при 1312±12 °С и 64 % (ат.) Th;
Ж ⇄ Th_7Rh_3 + (αTh) при 1237±12 °С и 80 % (ат.) Th.

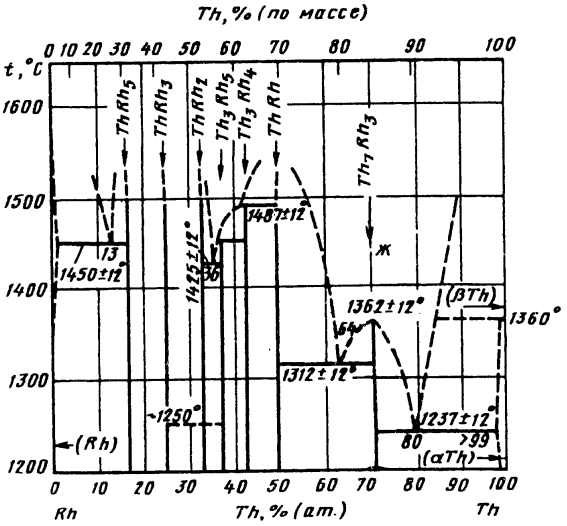


Рис. 525. Rh – Th

Взаимная растворимость Rh в (Th) и Th в (Rh) не превышает ~1 % (ат.).

Сведения о кристаллической структуре соединений системы Rh–Th приведены в табл. 413.

Таблица 413. **Кристаллическая структура соединений системы Rh–Th**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$ThRh_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4148	–	–	[2]
$ThRh_2$ (BT)*	$NiIn_2$	*hP*6, $P6_3/mmc$	0,4629	–	0,5849	[1]
Th_3Rh_4**	–	–	0,5085	–	–	[1]
ThRh	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,3866	1,124	0,4220	[1, 3]
Th_7Rh_3	Fe_3Th_7	*hP*20, $P6_3mc$	1,0031 1,0028	– –	0,6287 0,6293	[1] [4]

* При концентрации 35 % (ат.) Th.
** Вероятно кубическая сингония.

Литература

1. **Thomson J.R.** // J. Less-Common Met. 1963. V. 5. N 6. P. 437–442.
2. **Dwight A.E., Downey J.W., Conner R.A.** // Acta Crystallogr. 1961. V. 4. N 1. P. 75–76.
3. **Thomson J.R.** // Acta Crystallogr. 1962. V. 15. P. 1308–1309.
4. **Ferro R., Rambaldi G.** // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. N 10. P. 1094.

В.П. Полякова

Rh–Ti. РОДИЙ–ТИТАН

Диаграмма состояния Rh–Ti (рис. 526) построена в работе [1] по данным дифференциального термического анализа, измерения температур солидуса с помощью оптического пирометра, микроструктурного и рентгеновского анализов. При исследовании использовали Rh и Ti чистотой 99,9 % (по массе). Установлено существование соединений: Ti_2Rh, TiRh, $TiRh_3$ и, вероятно, Ti_3Rh_5. Авторы работы [1] считают, что соединения $TiRh_5$, обнаруженного ранее в работе [2], в системе Rh–Ti не существует, а наличие ряда соединений в области состава TiRh, о которых также сообщается в работе [2], связано с полиморфизмом соединения TiRh. Соединение $TiRh_3$ образуется по перитектической реакции при температуре 1750 °C, имеет область гомогенности от 72 до 79 % (ат.) Rh при температуре 1500 °C. Соединение TiRh образуется конгруэнтно из расплава при температуре 1940 °C, при понижении температуры претерпевает превращение мартенситного типа, температурная и концентрационная граница которого требует уточнения. Область гомогенности TiRh составляет от 42,5 до 55 % (ат.) Rh [3] или от 40 до 63 % (ат.) Rh [1] при температуре 1500 °C. Соединение Ti_2Rh

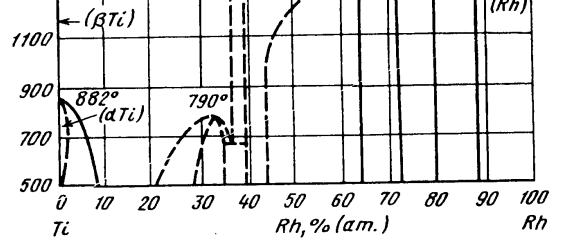


Рис. 526. Rh – Ti

образуется конгруэнтно из твердого раствора (βTi) при температуре 790 °С и эвтектоидно распадается с образованием TiRh.

Эвтектическое взаимодействие Ж ⇌ TiRh + $TiRh_3$ протекает при температуре 1650 °С.

Сведения о кристаллической структуре соединений системы Rh–Ti приведены в табл. 414 по данным работы [4]. Следует отметить, что для соединения αTiRh указаны все структуры, обнаруженные в области эквиатомного состава.

Таблица 414. **Кристаллическая структура соединений системы Rh–Ti [4]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
Ti_2Rh	$MoSi_2$	*tI*6, *I*4/*mmm*	0,306	–	0,981	–
βTiRh	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	0,3114	–	–	–
αTiRh	AuCu	*tP*4, *P*4/*mmm*	0,417 0,411	– –	0,3354 0,336	При 50 % (ат.) Rh При 57 % (ат.) Rh
TiRh	NbRu	–	0,415	0,411	0,340	–
TiRh*	–	–	0,296	0,286	0,341	–
TiRh**	–	–	0,2735	–	0,3679	–
Ti_3Rh_5	Ge_3Rh_5	*oP*16, *Pbam*	0,536	1,042	0,408	–
$TiRh_3$	$AuCu_3$	*cP*4, *Pm*$\bar{3}$*m*	0,3822	–	–	–

* Моноклинная сингония (β = 90,61°).
** Тетрагональная искаженная типа CsCl сингония.

Диаграмма состояния Rh–Ti, полученная путем расчета в работе [5], хорошо согласуется с экспериментальными данными. Обзор литературных данных по системе Rh–Ti приведен в работе [6].

Литература

1. **Raub E., Röschel E.** // Z. Metallkunde. 1966. Bd. 57. N 7. S. 546–551.
2. **Raman A., Schubert K.** // Z. Metallkunde. 1964. Bd. 55. N 11. S. 704–707.

3. **Штепа Т.Д.** // Физическая химия конденсированных фаз сверхтвердых материалов и их границ раздела. Сб. статей. Киев: Наукова думка. 1975. С. 175–191.
4. **Благородные** металлы: Справочник / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984. 592 с.
5. **Sluiter M., Turchi P., Lezhong F. et al.** // Phys. Rev. Letters. 1988. V. 60. N 8. P. 716–719.
6. **Murray J.L.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 3. N 3. P. 335–342.

В.П. Полякова

Rh–Tm. РОДИЙ–ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Rh–Tm не построена. Известно о существовании соединений Rh_2Tm, RhTm, Rh_3Tm_5, кристаллическая структура которых приведена в табл. 415.

Таблица 415. **Кристаллическая структура соединений системы Rh–Tm**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$TmRh_2$	Cu_2Mg	*cF*24, *Fd*$\bar{3}$*m*	0,7416	–	–	[1]
TmRh	CsCl	*cP*2, *Pm*$\bar{3}$*m*	0,3358	–	–	[2]
Tm_5Rh_3	Si_3Mn_5	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8058	–	0,6252	[3]

Литература

1. **Moriarty J.L., Humphreys J.E., Gordon R.O., Baenziger N.C.** // Acta Crystallogr. 1966. V. 21. N 5. P. 840–841.
2. **Dwight A.E., Conner R.A., Downey J.W.** // Acta Crystallogr. 1965. V. 18. N 5. P. 837–839.
3. **Le Roy J., Moreau J.M., Paccard D., Parthe E.** // Acta Crystallogr. B. 1977. V. 33. N 8. P. 2414–2417.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Rh–U. РОДИЙ–УРАН

Диаграмма состояния Rh–U (рис. 527) построена по результатам дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов в работе [1]. В системе установлено существование четырех соединений. Соединение URh_3 плавится конгруэнтно при температуре

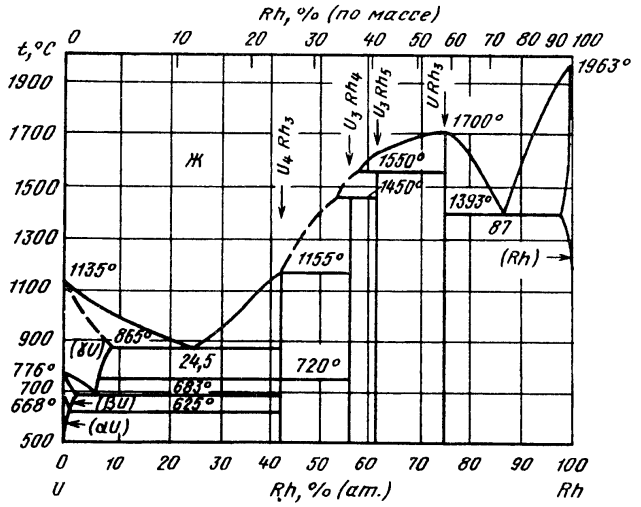


Рис. 527. Rh – U

1700 °C. U_4Rh_3, U_3Rh_4 и U_3Rh_5 образуются по перитектическим реакциям при температурах 1155, 1450 и 1550 °C соответственно. U_4Rh_3 существует в двух модификациях; температура изоморфного перехода 720 °C [1, 2].

В системе Rh–U наблюдаются два эвтектических равновесия:

Ж ⇌ (γU) + U_4Rh_3 при 865 °C и 24,5 % (ат.) Rh [1] (885 или 867 °C при 22, 5 или 18,7 % (ат.) Rh [2];

Ж ⇌ (Rh) + URh_3 при 1393 °C и 87 % (ат.) Rh [1].

Установлен эвтектоидный характер полиморфных превращений в сплавах на основе U.

Максимальная растворимость Rh в (γU) составляет ~8 % (ат.), в (βU) – ~2 % (ат.). Растворимость U в (Rh) при температуре 1393 °C определена равной ~3 % (ат.) [1].

Структура большинства соединений не установлена. Соединение URh_3 имеет структуру типа $AuCu_3$ (символ Пирсона *cP*4, пр. гр. $Pm\bar{3}m$, a = 0,3992 нм [1]).

Литература

1. **Park J.J.** // J. Res. Natl. Bur. Standards. A. 1968. V. 72. N 1. P. 11–14.
2. **Диаграммы** состояния и фазовые превращения сплавов урана / Под ред. О.С. Иванова. М.: Наука, 1972. 254 с.

Г.П. Жмурко

Rh–V. РОДИЙ–ВАНАДИЙ

Наиболее предпочтительной является диаграмма состояния Rh–V (рис. 528), которая построена в работе [1] по результатам термического, микроструктурного, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов.

В системе установлено образование шести соединений, которые имеют области гомогенности.

Фаза	γ	ε	α_2	α_3	α_1	β
Содержание V, % (ат.)	22–35	37,5–40	40–48	49–52	50–55	61–75

Фазы γ, ε, α_2, α_1 и β образуются по перитектическим реакциям при температурах 1740, 1615, 1560, 1535 и 1730 °C соответственно. Фаза α_3

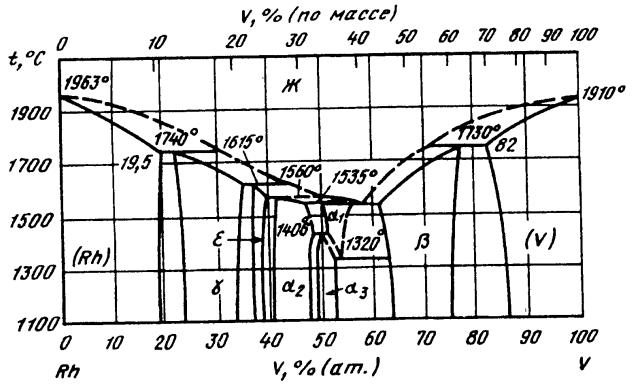


Рис. 528. Rh – V

образуется по перитектоидной реакции при температуре 1406 °С. Фаза α_1 существует в узком интервале температур и эвтектоидно распадается при температуре 1320 °С.

Растворимость V в (Rh) достигает 19,5 % (ат.) при температуре 1740 °С и мало зависит от температуры. Растворимость Rh в (V) составляет 18 % (ат.) при температуре 1730 °С и 14 % (ат.) при 900 °С [1].

Кристаллическая структура соединений и область их существования приведены в табл. 416.

Таблица 416. **Кристаллическая структура соединений системы Rh–V**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
γ	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,3787–0,3789	–	–	При 22 % (ат.) V [1]
ε	–	–, *Cmcm*	0,5420	0,9276	0,4320	При 37,5 % (ат.) V [2]
α_2	AuCu	*tP*4, *P*4/*mmm*	0,3895 0,3855	– –	0,3599 0,3599	При 47 % (ат.) V [1] При 40 % (ат.) V [1]
α_3	IrV	*oC*8, *Cmmm*	0,578	0,665	0,278	При 50 % (ат.) V [1]
β	Cr_3Si	*cP*8, $Pm\bar{3}n$	0,4788	–	–	При 75 % (ат.) V [1]

Литература

1. **Waterstrat R.M., Manuszewski R.C.** // J. Less-Common Met. 1977. V. 52. N 2. P. 293–305.
2. **Waterstrat R.M., Dickens B.** // J. Less-Common Met. 1973. V. 31. N 1. P. 61–67.

Г.П. Жмурко

Rh–W. РОДИЙ–ВОЛЬФРАМ

На рис. 529 приведена диаграмма состояния Rh–W, которая построена на основании данных микроскопического, пирометрического, рентгеноспектрального и рентгеновского анализов [Ш]. В системе образуется только одна промежуточная фаза переменного состава – ε. Фаза ε кристаллизуется конгруэнтно из расплава при температуре ~2250 °С и содержании ~52 % (ат.) W; область ее гомогенности составляет ~19 – 53 % (ат.) W при температуре 2000 °С и сужается с понижением температуры. Фаза ε участвует в двух нонвариантных равновесиях. Эвтектическое

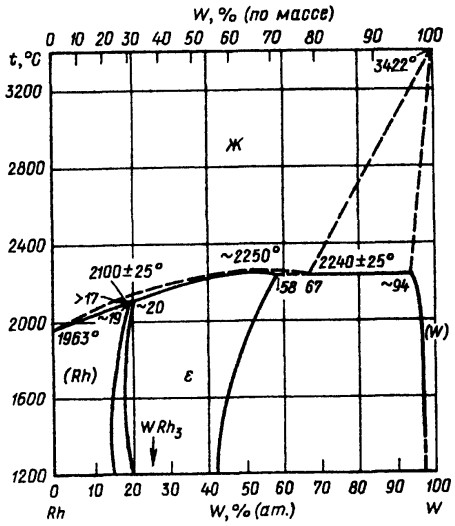


Рис. 529. Rh – W

равновесие Ж ⇌ ε + (W) протекает при температуре 2240±25 °С и содержании 67 % (ат.) W. Перитектическая реакция Ж + ε ⇌ (Rh) имеет место при температуре 2100±25 °С.

Максимальная растворимость W в (Rh) составляет ~19 % (ат.), а Rh в (W) ~6 % (ат.)

Фаза ε обладает структурой типа Mg (символ Пирсона *hP*2, пр. гр. $P6_3/mmc$), параметры решетки a = 0,2708 нм, c = 0,4328 нм при 19,2 % (ат.) W [1].

В интервале гомогенности фазы ε при температурах >1200 °С была установлена упорядоченная фаза WRh_3 с решеткой типа Mg_3Cd (символ Пирсона *hP*8, пр. гр. $P6_3/mmc$) с восемью атомами в элементарной ячейке [2, 3].

Литература

1. **Greenfield P., Beck P.A.** // Trans. AIME. 1956. V. 206. P. 265–276.
2. **Giessen B.C.** // J. Less-Common Met. 1966. V. 10. N 2. P. 147–150.
3. **Waterstrat R., Manuszewski R.** // J. Less-Common Met. 1973. V. 32. N 1. P. 79–89.

К.Б. Поварова, В.П. Полякова

Rh–Y. РОДИЙ–ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Rh–Y не построена. Сведения о кристаллической структуре соединений, образующихся в системе Rh–Y, приведены в табл. 417.

Таблица 417. **Кристаллическая структура соединений системы Rh–Y**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Rh_5Y	$CaCu_5$ ($CaZn_5$)	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5141	–	0,4294	[1, 2]
Rh_3Y	$CeNi_3$	*hP*24, $P6_3/mmc$	0,5230	–	1,738	[1, 2]
Rh_2Y	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7459	–	–	[3]
			0,7488	–	–	[4]
			0,7498*	–	–	[1]
			0,7465**	–	–	[1]
RhY	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3410	–	–	[5]
			0,3407	–	–	[6]
			0,3409	–	–	[1]
Rh_2Y_3	Rh_2Y_3	*tI*140, *I*4/*mcm*	1,1232	–	2,516	[7]
Rh_3Y_5	Er_5Rh_3	–	–	–	–	[1]
Rh_3Y_7	Fe_3Th_7	*hP*20, $P6_3mc$	0,9793	–	0,6196	[8]
			0,9775	–	0,6190	[1, 9]
RhY_3	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,7138	0,9438	0,6319	[8]

* При концентрации 66 % (ат.) Rh.
** При концентрации 70 % (ат.) Rh.

Литература

1. **Ghassem H., Raman A.** // Z. Metallkunde. 1973. Bd. 63. N 3. S. 197–199.
2. **Raman A., Ghassem H.** // J. Less-Common Met. 1973. V. 30. N 2. P. 185–197.
3. **Compton V.B., Matthias B.T.** // Acta Crystallogr. 1959. V. 12. P. 651–654.
4. **Dwight A.E.** // Trans. ASM. 1961. V. 53. P. 479.
5. **Loebich O., Raub E.** // J. Less-Common Met. 1976. V. 46. N 1. P. 1–6.

6. **Dwight A.E., Conner R.A., Downey J.W.** // Acta Crystallogr. 1965. V. 18. N 5. P. 835–839.
7. **Moreau J.M., Paccard D., Parthe E.** // Acta Crystallogr. B. 1976. V. 32. P. 1767–1771.
8. **Raman A.** // J. Less-Common Met. 1972. V. 26. P. 199–206.
9. **Parthe E., Moreau J.M.** // J. Less-Common Met. 1977. V. 53. N 1. P. 1–24.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Rh–Yb. РОДИЙ–ИТТЕРБИЙ

На рис. 530 приведена диаграмма состояния Rh–Yb, которая построена в справочнике [M]. В системе Rh–Yb предполагается образование трех соединений Rh_5Yb, Rh_2Yb и RhYb, состав, область существования и характер образования которых требуют уточнения. Указывается, что Rh_5Yb существует при температурах выше 1450 °C. Rh незначительно снижает температуру плавления Yb [1]. В области концентраций 55–96 % (ат.) Yb наблюдается область несмешиваемости. Температура монотектической реакции составляет 1320 °C. Протяженность монотектической горизонтали требуют уточнения. Во всех соединениях Yb находится в трехвалентном состоянии.

Кристаллическая структура соединений RhYb и Rh_2Yb приведена в табл. 418. Структура соединения Rh_5Yb неизвестна.

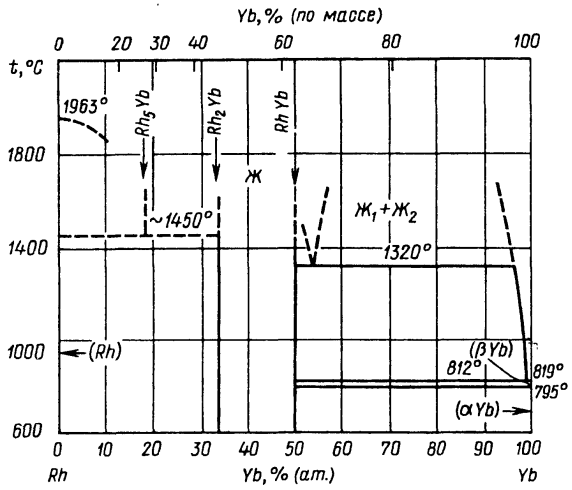


Рис. 530. Rh – Yb

Таблица 418. **Кристаллическая структура соединений системы Rh–Yb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки *a*, нм	Источник
RhYb	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3347–0,3328	[1]
Rh_2Yb	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7432 0,7432–0,7379	[2] [1]

Литература

1. **Iandelli A., Palenzona A.** // Rev. Chimie. Mineraic. 1976. V. 13. N 1. P. 55–61.
2. **Moriarty J.L., Humphreys J.E., Gordon R.O. et al.** // Acta Crystallogr. 1966. V. 21. N 5. P. 840–841.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Rh–Zn. РОДИЙ–ЦИНК

Диаграмма состояния Rh–Zn не построена. Имеются данные об образовании фазы с кристаллической структурой типа γ-латуни. Эта фаза, весьма вероятно, имеет состав, отвечающий формуле Rh_5Zn_{21} [X].

Растворимость Rh в жидком Zn приведена ниже [Ш]:

Температура, °C	700	650	600	550
Содержание Rh:				
% (ат.)	1,71	0,81	0,315	0,154
% (по массе)	2,66	1,27	0,495	0,241

Исследовано влияние высокого давления $(10–27)\cdot10^2$ МПа на скорость роста фазы со структурой γ-латуни в двойной системе Rh–Zn в результате отжига при температуре 400–450 °C [1]. Сделан вывод, что в области фазы γ (Rh_5Zn_{21}), имеющей дефектную решетку, процесс диффузии осуществляется по структурным вакансиям, концентрация которых значительно выше равновесной.

Литература

1. **Шиняев А.Я., Пивкина О.Г.** // Диффузионные процессы в металлах. 1977. N 4. С. 90–97.

В.П. Полякова

Rh–Zr. РОДИЙ–ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Rh–Zr (рис. 531) построена по данным дифференциального термического, термического анализа во взвешенном состоянии, микроскопического, рентгеновского анализов, измерения

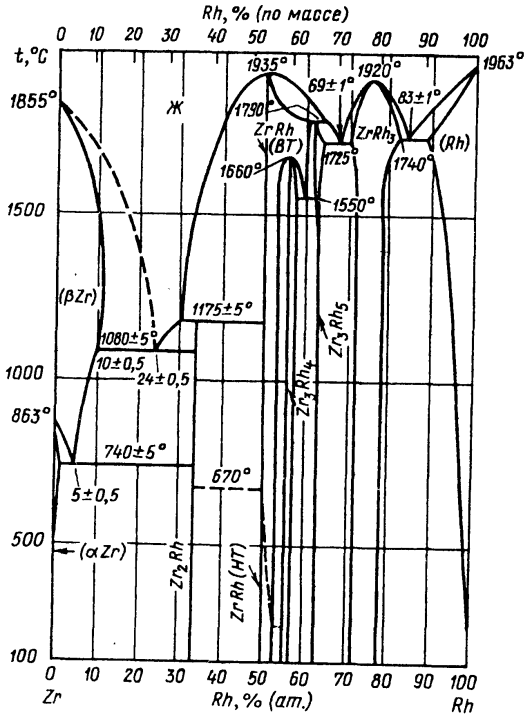


Рис. 531. Rh – Zr

температур перехода в сверхпроводящее состояние и калориметрического определения теплот образования фаз [1, 2]. В отличие от ранее опубликованного варианта диаграммы состояния Rh–Zr [3–8], настоящая диаграмма характеризуется более сложным строением средней части. В системе подтверждено существование пяти промежуточных фаз. Соединения ZrRh и $ZrRh_3$ плавятся конгруэнтно при температурах 1935 и 1920 °C соответственно (по данным работы [7] эти температуры – 1890 и 1880 °C). Соединения Zr_3Rh_5 и Zr_2Rh образуются по перитектическим реакциям при температурах 1790 и 1175 °C (1150 °C [8] соответственно. Соединение Zr_3Rh_4 ($Zr_{42}Rh_{58}$ [8]) образуется конгруэнтно в твердом состоянии при температуре 1660 °C. Область гомогенности Zr_2Rh составляет ~1 % (ат.), что полностью согласуется с данными работ [3–8]. Область гомогенности ZrRh простирается от 50 до 61 % (ат.) Rh при температуре 1790 °C. Соединение ZrRh стехиометрического состава претерпевает полиморфное превращение при температуре 670 °C; увеличение содержания Rh в сплаве снижает температуру полиморфного перехода, которая составляет 430 °C при 51,5 % (ат.) Rh [1]. Область гомогенности соединения Zr_3Rh_4 составляет ~2 % (ат.), область гомогенности соединения Zr_3Rh_5 составляет ~1 % (ат.) при температуре 1000 °C; максимальная область гомогенности соединения $ZrRh_3$ составляет 12 % (ат.) при температурах 1725–1740 °C [1].

В системе установлено три эвтектических равновесия:

Ж ⇌ (βZr) + Zr_2Rh при 1080 °C и 24 ± 0,5 % (ат.) (1065 °C и 22 % (ат.) Rh [8]);
Ж ⇌ Zr_3Rh_5 + $ZrRh_3$ при 1725 °C и 69 ± 1 % (ат.) Rh (1720 °C [8]);
Ж ⇌ $ZrRh_3$ + (Rh) при 1740 °C и 83 ± 1 % (ат.) Rh (1715 °C [8]);

и два эвтектоидных равновесия:

(βZr) ⇌ (αZr) + Zr_2Rh при 740 °C и 5 ± 0,5 % (ат.) Rh (725 °C и 6 % (ат.) Rh)[8];
ZrRh ⇌ Zr_3Rh_4 + Zr_3Rh_5 при 1550 °C и 58 % (ат.) Rh (1560 °C [8]).

Кривая солидус (βZr) носит ретроградный характер. Максимальная растворимость Rh в (βZr) наблюдается при температурах 1200–1400 °C. При температуре эвтектики растворимость Rh в (βZr) составляет ~10 % (ат.). Растворимость Rh в (αZr) равна ~1 % (ат.). Растворимость Zr в (Rh) при температуре эвтектики 1740 °C достигает 12 % (ат.) [1].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 419.

Таблица 419. **Кристаллическая структура соединений системы Rh–Zr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Zr_2Rh	Al_2Cu	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,64937(5) 0,6496(3) 0,6493(2)	– – –	0,56058(6) 0,5605(3) 0,5604(3)	[9] [10] [1]
ZrRh(BT)	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,325 0,3295* 0,3255(3)	– – –	– – –	[11] [6] [2]
ZrRh(HT)	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,663	0,441	0,538	[2]
$Zr_{42}Rh_{58}$**	–	–	0,316	–	0,328	[7]
Zr_3Rh_5	Pu_3Pd_5	*oC*32, *Cmcm*	0,85634(9) 0,8663	0,69860 0,6986	0,86218 0,8622	[12] [1]
$ZrRh_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,3927 0,3926 0,3922–0,3891***	– – –	– – –	[13] [14] [1]

* При 670 °C.
** Тетрагональная сингония.
*** При концентрации ~72–77 % (ат.) Rh.

При быстрой закалке из жидкого состояния образуются аморфные сплавы Rh–Zr в интервале концентраций 20–35 % (ат.) Rh [15]. При кристаллизации аморфных сплавов состава Zr_3Rh могут образовываться метастабильные фазы с тетрагональной структурой типа Ni_3P (символ Пирсона *tI*32, пр. гр. $I\bar{4}$) или гранецентрированной кубической типа Fe_3W_3C (символ Пирсона *cF*112, пр. гр. $Fd\bar{3}m$), которые при дальнейшем нагреве превращаются в стабильные фазы (αZr), Zr_2Rh [16, 17].

В работе [2] дано термодинамическое описание системы Rh–Zr. В работе [18] определена стандартная энтальпия образования ZrRh.

Литература

1. **Jorda J.L., Graf T., Schellenberg L. et al.** // J. Less-Common Met. 1988. V. 136. N 2. P. 313–328.
2. **Jorda J.L., Gachon J.G., Charles J., Hertz J.** // J. Therm. Anal. 1988. V. 34. N 2. P. 551–557.

3. **Еременко В.Н., Семенова Е.Л., Штепа Т.Д.** // Металлофизика. 1974. N 52. С. 112–116.
4. **Еременко В.Н., Семенова Е.Л., Штепа Т.Д.** // Сплавы благородных металлов. Сб. статей. М.: Наука, 1977. С. 109–111.
5. **Еременко В.Н., Семенова Е.Л., Штепа Т.Д.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. N 2. С. 200–202.
6. **Еременко В.Н., Семенова Е.Л., Штепа Т.Д., Кудрявцев Ю.В.** // Доклады АН УССР. А. 1978. N 10. С. 945–947.
7. **Еременко В.Н., Семенова Е.Л., Штепа Т.Д.** // Диаграммы состояния тугоплавких систем. Сб. статей. Киев: ИПМ АН УССР. 1980. С. 119–132.
8. **Еременко В.Н., Семенова Е.Л., Штепа Т.Д.** // Термический анализ и фазовые равновесия. Сб. статей. Пермь: Перм. ун-т, 1983. С. 109–113.
9. **Zegler S.T.** // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. N 8. P. 1347–1349.
10. **Havinga E.E., Damsma H., Hokkeling P.** // J. Less-Common Met. 1972. V. 27. N 2. P. 169–186.
11. **Dwight A.E., Beck P.A.** // Trans. AIME. 1969. V. 245. N 2. P. 389–390.
12. **Cenzual K., Jorda J.L., Parthe E.** // Acta Crystallogr. C. 1988. V. 44. N 1. P. 14–18.
13. **Dwight A.E., Beck P.A.** // Trans. AIME. 1959. V. 215. N 12. P. 976–979.
14. **Raman A., Schubert K.** // Z. Metallkunde. 1964. Bd. 55. N 11. S. 704–710.
15. **Inoue A., Matsuzaki K., Masumoto T., Chen H.S.** // J. Mater. Sci. 1956. V. 21. N 6. P. 1258–1268.
16. **Cantrell J.S., Wagner J.E., Bowman R.C.** // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. N 2. P. 545–553.
17. **Drehman A.J., Johnson W.L.** // Phys. Status Solidi (a). 1979. V. 52. N 2. P. 498–507.
18. **Topor L., Kleppa O.J.** // J. Less-Common Met. 1987. V. 135. N 1. P. 67–75.

Л.А. Третьяченко

Ru–S. РУТЕНИЙ–СЕРА

Систематического исследования системы Ru–S не проведено. Рентгенографическим методом и методом определения упругости паров обнаружено существование одного стабильного сульфида RuS_2 [38,68 % (по массе)S]. Соединение RuS_2 имеет кристаллическую структуру типа пирита FeS_2 (символ Пирсона *cP*12, пр. гр. *P*1) с параметром решетки a = 0,558 нм – 0,5610 нм [X].

При нагреве смеси Ru и RuS_2 с S при температуре 950 °C получают сульфид Ru_9S_8 [1]. Сульфид трехвалентного Ru неизвестен. Тем не менее, удалось выделить $Ru_2S_3 \cdot 2H_2O$ [2], который не переходит в безводное состояние.

Литература

1. **Reid K.I., Sutarno V., Knop O.** // Can. J. Chem. 1967. V. 45. P. 1391.
2. **Rundgwist S.** // Acta Chem. Scand. 1962. V. 16. P. 287.

М.В. Раевская

Ru–Sb. РУТЕНИЙ–СУРЬМА

Диаграмма состояния Ru–Sb не построена. В системе Ru–Sb найдено два соединения RuSb и $RuSb_2$ [1, 2].

Соединение $RuSb_2$ имеет структуру типа марказита (символ Пирсона *oP*6, пр. гр. *Pnnm*) с параметрами решетки a = 0,5930 нм, b = 0,6637 нм, c = 0,3168 нм [1]; a = 0,5942 нм, b = 0,6650 нм, c = 0,3174 нм [2]; a = = 0,59524 нм, b = 0,667 нм, c = 0,31803 нм [3]. Авторы работы [1] предполагают, что соединение RuSb имеет структуру типа MnP (символ Пирсона *oP*8, пр. гр. *Pnma*). Микротвердость соединения $RuSb_2$ равна 4200 МПа [1].

Литература

1. **Кузьмин Р.Н., Журавлев Н.Н., Лосиевская С.А.** // Кристаллография. 1960. Т. 5. С. 218–223.
2. **Журавлев Н.Н., Жданов Г.С., Кузьмин Р.Н.** // Кристаллография. 1960. Т. 5. С. 553–562.
3. **Rundgwist S.** // Nature. 1960. V. 185. P. 31.

М.В. Раевская

Ru–Sc. РУТЕНИЙ–СКАНДИЙ

Диаграмма состояния Ru–Sc (рис. 532) построена в работе [1] по данным дифференциального термического, микроструктурного и

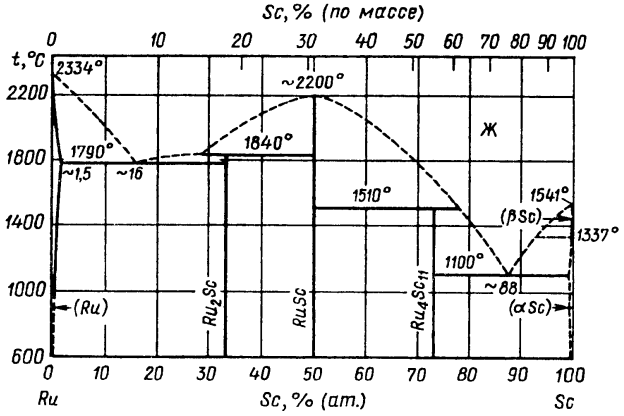


Рис. 532. Ru – Sc

рентгеноструктурного анализов, измерения температур солидуса, измерения микротвердости фаз, твердости и удельного электросопротивления сплавов в зависимости от состава. В качестве исходных компонентов использованы Ru чистотой 99,96 % (по массе) и дистиллированный Sc чистотой 99,8 % (по массе). Сплавы были приготовлены в дуговой печи.

В системе установлено существование трех соединений. Соединение RuSc плавится конгруэнтно непосредственно из расплава при температуре ~2200 °C. Соединения Ru_2Sc и Ru_4Sc_{11} ($RuSc_3$) образуются по перитектическим реакциям при температурах 1840 и 1510±25 °C соответственно.

В системе наблюдаются два эвтектических равновесия:
Ж ⇌ (Ru) + Ru_2Sc при температуре 1790 °C
и содержании 16 % (ат.) Sc;
Ж ⇌ Ru_4Sc_{11} + (αSc) при температуре 1100 °C
и ~88 % (ат.) Sc.

Растворимость Sc в (Ru) не превышает 1,5 % (ат.). Растворимость Ru в (αSc) составляет менее 1 % (ат.).

Кристаллическая структура соединений системы Ru–Sc по данным работы [2] приведена в табл. 420.

Таблица 420. **Кристаллическая структура соединений системы Ru–Sc**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
Ru_2Sc	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,5119	0,8542
RuSc	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3203	–
Ru_4Sc_{11}	Ir_4Sc_{11}	*cF*120, $Fm\bar{3}m$	–	–

Литература

1. **Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина Н.Б.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1970. N 6. С. 161–163.
2. **Chabot B., Ceuzual K., Parthe E.** // Acta Crystallogr. B. 1980. V. 36. N 1. P. 7–11.

В.П. Полякова

Ru–Se. РУТЕНИЙ–СЕЛЕН

Диаграмма состояния Ru–Se не построена.

В работе [1] при нагреве соответствующих количеств элементов в вакууме при температуре 1200 °C в течение четырех дней получен диселенид $RuSe_2$ и определена его кристаллическая структура. Соединение $RuSe_2$ имеет кубическую структуру типа пирита (символ Пирсона *cP*12, пр. гр. *P*1) с параметром решетки *a* = 0,5935 нм [1].

Литература

1. **Raub Ch., Compton V.B., Jebelle T.U.** // J. Phys. Chem. Soc. 1965. V. 26. P. 2051.

М.В. Раевская

Ru–Si. РУТЕНИЙ–КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния Ru–Si (рис. 533) построена на основании результатов определения температур плавления оптическим методом и данных рентгеновского анализа, полученных в работе [1]. При исследовании использовали Ru и Si в виде порошка чистотой 99,9 % (по массе).

В отличие от диаграммы состояния, предложенной авторами работы [2], в данной работе в системе Ru–Si установлено пять соединений.

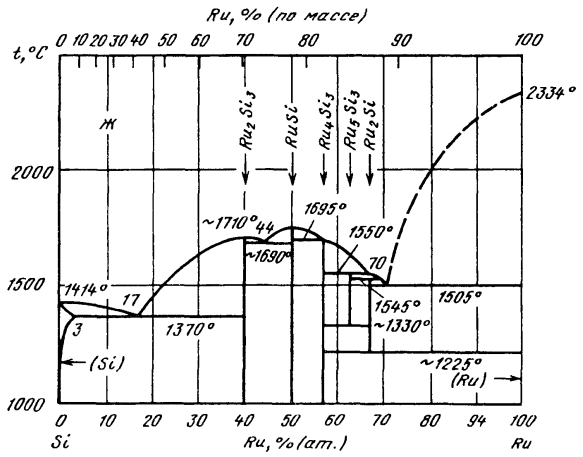


Рис. 533. Ru – Si

Соединения Ru_2Si_3 и RuSi плавятся конгруэнтно при температурах ~1710 и ~1800 °C соответственно. Соединения Ru_4Si_3, Ru_5Si_3 и Ru_2Si плавятся инконгруэнтно при температурах 1695, 1550 и 1545 °C соответственно. Ru_5Si_3 существует при температурах от ~1550 °C до ~1330 °C и эвтектоидно распадается при ~1330 °C. Соединение Ru_2Si также эвтектоидно распадается при температуре ~1225 °C. Температурный интервал его существования составляет 1545–1225 °C. Соединения RuSi и Ru_2Si_3 имеют две модификации. Температуры перехода одной модификации в другую у этих соединений не установлены.

В системе наблюдаются три эвтектических равновесия:

Ж ⇌ (Si) + Ru_2Si_3 при 1370 °C и 17 % (ат.) Ru;
Ж ⇌ Ru_2Si_3 + RuSi при ~1690 °C и 44 % (ат.) Ru;
Ж ⇌ (Ru) + Ru_2Si при 1505 °C и 70 % (ат.) Ru (1490 °C и 70 % (ат.) Ru [2]).

Растворимость Si в (Ru) составляет ~2 % (ат.), а Ru в (Si) – ~3 % (ат.) [2].

Кристаллическая структура соединений системы Ru–Si приведена в табл. 421 по данным работы [1].

Таблица 421. **Кристаллическая структура соединений системы Ru–Si**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ru_2Si	Co_2Si	*oP*12, *Pnma*	0,52835	0,40044	0,74186
Ru_5Si_3	Rh_5Ge_3	*oP*16, *Pbam*	0,52457	0,98190	0,40236
Ru_4Si_3	Ru_4Si_3	*oP*28, *Pnma*	0,51872	0,40239	1,71584
RuSi	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,29073	–	–
	FeSi	*cP*8, $P2_13$	0,47075	–	–
Ru_2Si_3(HT)	Ru_2Ge_3	–, *Pbcn*	1,10678	0,89512	0,55339
Ru_2Si_3(BT)*	Ru_2Sn_3	*tP*20, $P\bar{4}c2$	1,1075	–	0,8954

* По данным работы [3].

Литература

1. **Weitzer F., Rogl P., Schuster J.C.** // Z. Metallkunde. 1988. Bd. 79. N 3. S. 154–156.
2. **Obrowski W.** // Metall. 1965. V. 19. N 7. P. 741–742.
3. **Schwomma O., Nowotny H., Wittmann A.** // Monatsh. Chem. 1963. V. 94. P. 681–682.

В.П. Полякова

Ru–Sm. РУТЕНИЙ–САМАРИЙ

Диаграмма состояния Ru–Sm не построена. Имеются данные о существовании в системе следующих соединений: $SmRu_2$, SmRu, Sm_3Ru [1], Sm_5Ru_2 [1, 2], Sm_5Ru_3 [3]. Установлено, что соединение Sm_3Ru образуется по перитектической реакции. Характер образования других фаз не определен. Сведения о кристаллической структуре соединений системы Ru–Sm приведены в табл. 422. Имеются данные, что Лавес-фаза $SmRu_2$ с кубической структурой типа $MgCu_2$ претерпевает при температуре 1230 °C и давлении $(65–88)\cdot10^8$ Па полиморфное превращение и переходит в гексагональную структуру типа $MgZn_2$ [2].

Таблица 422. **Кристаллическая структура соединений системы Ru–Sm**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Sm_3Ru	FeC_3	*oP*16, *Pnma*	0,7330	0,9461	0,6334	[1]
Sm_5Ru_2*	Mn_5C_2	*mC*28, *C*2/*c*	1,6083	0,6438	0,7314	[1]
SmRu	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	–	–	–	[3]
Sm_5Ru_3	Er_5Ru_3	–	–	–	–	[3]
$SmRu_2$	$MgCu_2$	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7580	–	–	[5]
	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,5298	–	0,8939	[4]

* β = 96,89°.

Литература

1. **Palenzona A.** // J. Less-Common Met. 1979. V. 66. N 1. P. 27–33.
2. **Wood A., Compton N.** // Acta Crystallogr. 1959. V. 12. P. 651–662.
3. **Sharifrazi P., Mohanty R.C., Raman A.** // Z. Metallkunde. 1984. Bd. 75. N 10. S. 801–805.
4. **Iandelli A., Ferro R.** // J. Less-Common Met. 1972. V. 29. N 1. P. 141–146.
5. **Dwight A.E.** // Trans. AIME. 1959. V. 215. N 2. P. 283–286.

М.В. Раевская

Ru–Sn. РУТЕНИЙ–ОЛОВО

Диаграмма состояния Ru–Sn не построена. В системе образуются три соединения, отвечающих составам: Ru_2Sn_3, $RuSn_2$, Ru_3Sn_7 [X, Ш, 1]. Предполагается, что соединение $RuSn_2$ образуется по перитектической реакции; ниже 700 °C оно претерпевает распад с образованием Ru_2Sn_3 и Ru_3Sn_7. Соединение Ru_2Sn_3 образуется по перитектоидной реакции (Ru) + $RuSn_2$ ⇌ Ru_2Sn_3 при температуре ~1000–1200 °C. Фаза Ru_3Sn_7 образуется конгруэнтно из расплава, имеет значительную область гомогенности и находится в равновесии с Sn. В системе следует ожидать наличия эвтектического равновесия со стороны Ru [Ш]. Ru практически не растворяется в Sn [X].

Кристаллические структуры фаз в сплавах системы Ru–Sn анализировали на основе двойной корреляционной модели. Фазы Ru_2Sn_3, $RuSn_2$, Ru_3Sn_7 имеют связи типа In [1]. Структура соединения $RuSn_2$ – объемно центрированная тетрагональная типа $CuAl_2$ (символ Пирсона *tI*12, пр. гр. *I*4/*mcm*) с параметрами решетки a = 0,6389 нм, c = 0,5693 нм [Ш]. Соединение Ru_2Sn_3 имеет тетрагональную структуру собственного типа (символ Пирсона *tP*20, пр. гр. $P\bar{4}c2$) с параметрами решетки a = = 0,6172 нм, c = 0,9915 нм [Ш]. Соединение Ru_3Sn_7 обладает кубической структурой с 40 атомами на элементарную ячейку; параметр решетки: a = 0,935...0,9364 нм [Ш].

Литература

1. **Heinrich S., Schubert K.** // J. Less-Common Met. 1977. V. 52. N 1. P. 87–91.

М.В. Раевская

Ru–Ta. РУТЕНИЙ–ТАНТАЛ

Ориентировочная диаграмма состояния Ru–Ta построена по результатам термического, рентгеновского, микроструктурного и микрорентгеноспектрального анализов в справочнике [Э]. Предполагается существование в системе двух промежуточных фаз γ и μ. Фаза μ образуется по перитектической реакции при температуре ~2080 °C и содержании 45 % (ат.) Ta. Фаза γ образуется по перитектоидной реакции при температуре 1667 °C и содержании 38 % (ат.) Ta. Однако, данные поздних работ [1–4] позволяют сделать вывод о более сложном характере диаграммы состояния при температурах ниже солидуса. На рис. 534 приведена обобщенная диаграмма состояния Ru–Ta, построенная в работе [5], с учетом имеющихся экспериментальных данных, и предполагая, что изученные в работе [3] фазы RuTa и RuTa′ находятся в равновесии с фазой γ. Фаза γ имеет область гомогенности в пределах 3 % (ат.) Ru. RuTa имеет широкую область гомогенности (от 38 % (ат.) Ta до ?). RuTa претерпевает два превращения в твердом состоянии, которые можно отнести к мартенситному типу. Максимальная растворимость Ta в (Ru) составляет ~24 % (ат.) [Ш].

Сведения о кристаллической структуре соединений системы Ru–Ta приведены в табл. 423.

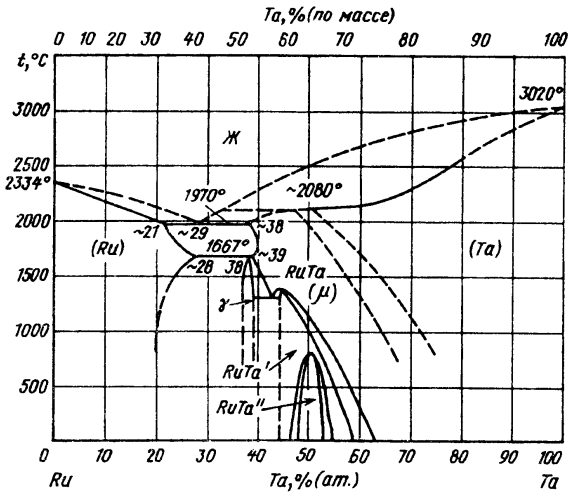


Рис. 534. Ru – Ta

Таблица 423. **Кристаллическая структура соединений системы Ru–Ta**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
RuTa	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3201	–	–	При 70 % (ат.)Ta [1]
			0,3187	–	–	При 50 % (ат.) Ta, *t* = 1160 °C [4]
RuTa′	AuCu	*tP*2, *P*4/*mmm*	0,3020	–	0,3395	При 50 % (ат.) Ta [1]
			0,3100	–	0,3340	При 50 % (ат.) Ta, *t* = 900 °C [4]
			0,3032	–	0,3385	При 45 % (ат.) Ta [2]
RuTa″	–	*oC*4, *Cmmm*	0,4351	0,4199	0,3388	При 50 % (ат.) Ta [1]
			0,4368	0,4241	0,3387	[2]
			0,4371	0,4247	0,3391	[4]

По предварительным данным работы [1] структура фазы γ гранецентрированная тетрагональная (пр. гр. *P*4/*mmm*) с параметрами решетки a = 0,4271 нм, c = 0,3395 нм. Эти данные получены при исследовании двухфазного сплава Ru – 45 % Ta. Однако в соответствии с данными работы [3], авторы которой установили, что фазы RuTa и RuTa′ должны находиться в равновесии с гексагональной фазой и согласно принятой версии диаграммы состояния (см. рис. 534) структура фазы γ – возможно гексагональная.

Литература

1. **Raub E., Beeskow H., Fritzsche W.Z.** // Z. Metallkunde. 1963. Bd. 54. N 8. S. 451–454.
2. **Schmerling M.A., Das B.K., Lieberman D.S.** // Metall. Trans. 1970. V. 1. N 12. P. 3273–3278.
3. **Chen B.H., Franzen H.F.** // J. Less-Common Met. 1990. V. 157. P. 37–45.
4. **Rietveld H.M.** // J. Appl. Crystallogr 1969. V. 2. P. 65–71.
5. **Okamoto H.** // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 3. P. 395–397.

В.П. Полякова

Ru–Tb. РУТЕНИЙ–ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Ru–Tb не построена. В системе установлено существование трех соединений Tb_3Ru, Tb_5Ru_2, $TbRu_2$, кристаллическая структура которых приведена в табл. 424.

Таблица 424. **Кристаллическая структура соединений системы Ru–Tb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Tb_3Ru	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,7294	0,9248	0,6280	[1]
Tb_5Ru_2*	Mn_5C_2	*mC*28, *C*2/*c*	1,5745	0,6318	0,7279	[1]
$TbRu_2$	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,5265	–	0,8853	[2]

* β = 97,21°

Литература

1. **Palenzona A.** // J. Less-Common Met. 1979. V. 66. N 2. P. 27–33.
2. **Dwight A.E., Downey J.W., Conner R.A.** // Trans. AIME. 1966. V. 236. N 10. P. 1509–1510.

М.В. Раевская

Ru–Tc. РУТЕНИЙ–ТЕХНЕЦИЙ

Система Ru–Tc характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов с гексагональной плотно упакованной структурой [1]. Рентгеновский анализ четырех сплавов, закаленных от температуры 700 °C, показал полную взаимную растворимость компонентов в твердом состоянии.

Литература

1. **Darby J.B.** // J. Less-Common Met. 1962. V. 4. N 6. P. 558–563.

М.В. Раевская

Ru–Te. РУТЕНИЙ–ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Ru–Te не построена. При спекании элементов в соответствующей пропорции [71, 51 % (по массе) Te и 28,5 % (по массе) Ru] в вакууме при температуре 850 °C получено соединение $RuTe_2$ [Э]. По данным работы [1] температура плавления соединения $RuTe_2$ выше 600 °C. Соединение имеет кубическую структуру пирита (FeS_2) (символ Пирсона *cP*12, пр. гр. *P*1) с параметром решетки *a* = 0,6377 нм [X].

Литература

1. **Raub Ch.G., Compton V.B., Jebelle T.U.** // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. P. 2051.

М.В. Раевская

Ru–Th. РУТЕНИЙ–ТОРИЙ

Диаграмма состояния Ru–Th построена в работе [1] во всем интервале концентраций при температурах 1000–1500 °C по данным дифференциального термического, металлографического, рентгенофазового анализов

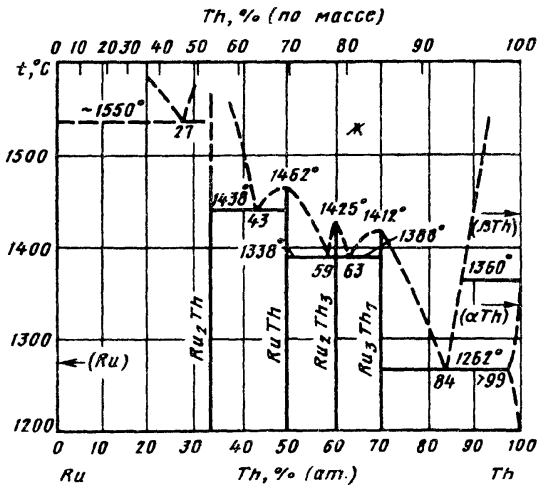


Рис. 535. Ru – Th

сплавов, полученных из высокочистых металлов дуговой плавкой (рис. 535).

В системе установлены четыре соединения: Ru_3Th_7, Ru_2Th_3, RuTh и Ru_2Th, которые плавятся конгруэнтно при температурах 1412±12 °C, 1425±12 °C, 1462±12 °C, выше 1500 °C, соответственно. В системе протекают пять нонвариантных эвтектических реакций, сведения о которых приведены в табл. 425.

Т а б л и ц а 425. **Нонвариантные реакции в системе Ru–Th [1]**

Реакция	Содержание Th в жидкой фазе, % (ат.)	Температура, °C
Ж ⇌ (Ru) + Ru_2Th	~27	~1550±12
Ж ⇌ Ru_2Th + RuTh	43	1438±12
Ж ⇌ RuTh + Ru_2Th_3	59	1388±12
Ж ⇌ Ru_2Th_3 + Ru_3Th_7	63	1388±12
Ж ⇌ Ru_3Th_7 + (αTh)	84	1262±12

Растворимость Ru в (Th) незначительная и составляет менее 1 % (ат.).

Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в табл. 426.

Т а б л и ц а 426. **Кристаллическая структура соединений системы Ru–Th**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ru_2Th	Cu_2Mg	*cF*24, $Fd\bar{3}m$	0,7657 0,7654(4)	– –	– –	[1] [2]
RuTh	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,3878(2) 0,3903 0,3879	1,129(1) 1,127 1,126	0,4071(2) 0,4046 0,4069	[1] [2] [2]
Ru_3Th_7	Th_7Fe_3	*hP*20, $P6_3mc$	0,9969(3) 0,9971	– –	0,6302(2) 0,6288	[1] [2]

В работе [3] исследовано удельное сопротивление Ru_2Th в интервале температур от –268,8 до 3 °С. Показано, что величина сопротивления ρ_l линейно зависит от температуры.

Литература

1. **Thomson J.B.** // J. Less-Common Met. 1963. V. 5. N 6. P. 434–442.
2. **Kleykamp H., Murabayashi M.** // J. Less-Common Met. 1974. V. 35. N 2. P. 227–233.
3. **Lawson A.C.** // Physics Letters. A. 1985. V. 107. N 1. P. 45–47.

М.В. Раевская, В.П. Полякова

Ru–Ti. РУТЕНИЙ–ТИТАН

Диаграмма состояния Ru–Ti исследована методами дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, измерения температур солидуса с помощью оптической пирометрии [X, Э, Ш, 1–4]. Диаграмма состояния Ru–Ti (рис. 536) построена на основании анализа ранее проведенных экспериментальных работ [1–3]

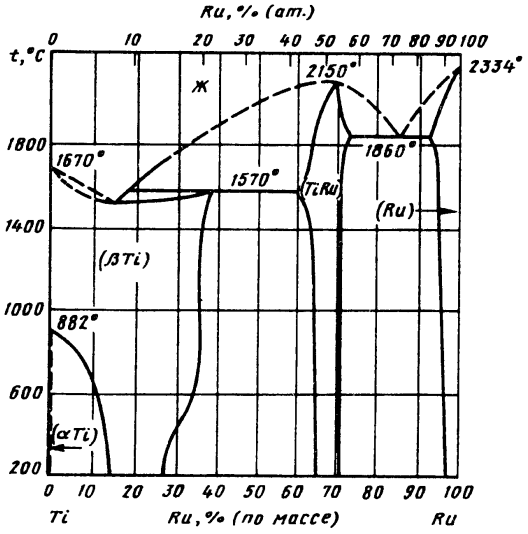


Рис. 536. Ru – Ti

и результатов микроструктурного и рентгеноструктурного анализов, полученных в работе [4]. Система Ru–Ti характеризуется образованием широких областей твердых растворов на основе βTi и Ru. Установлено образование соединения TiRu, которое плавится конгруэнтно при температуре 2150 °С [1] (2125 °С [2]), имеет область гомогенности ~5 % (ат.).

Твердый раствор на основе βTi образуется по перитектической реакции при температуре 1570 °С [4] (1575 °С [2]). Перитектическая горизонталь имеет протяженность от 20 до 65 % (по массе) Ru [4]. Кривые ликвидус и солидус (βTi) проходят через минимум при температуре 1510 °С и содержании 15 % (по массе) Ru [4].

Эвтектическое взаимодействие Ж ⇌ (Ru) + TiRu протекает при температуре 1860 °С и содержании 75 % (ат.) Ru [2] (1825 °С и ~73 % (ат.) Ru [1]. Ru понижает температуру α ⇌ β перехода в Ti. Максимальная растворимость Ru в (βTi) составляет ~35 % (по массе) [4] (24 % (ат.) Ru [1]).

Соединение TiRu имеет структуру типа CsCl (символ Пирсона *cP*2, пр. гр. $Pm\bar{3}m$, a = 0,3076 нм при содержании 45 % (ат.) Ru или a = = 0,3067 нм при 50 % (ат.) Ru [2].

В работе [3] установлены условия образования метастабильных фаз α′, α″, ω, характерных для сплавов на основе Ti. Показано, что критический состав при образовании фазы ω находится в пределах 3,8–8 % (ат.) Ru. Определены параметры решетки фазы ω: a = 0,4599 нм; c = 0,2898 нм.

Литература

1. **Raub E., Röschel E.** // Z. Metallkunde. 1963. Bd. 54. N 8. S. 455–459.
2. **Штепа Т.Д.** // Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела. Сб. статей. Киев: Наукова думка, 1975. С. 175–191.
3. **Гусева Л.Н., Борискина Н.Г., Долинская Л.К.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. N 3. С. 215–217.
4. **Борискина Н.Г., Корнилов И.И.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1976. N 2. С. 214–217.

В.П. Полякова

Ru–Tm. РУТЕНИЙ–ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Ru–Tm не построена. Имеются данные о существовании в системе соединений $RuTm_3$, Ru_2Tm_5, RuTm, Ru_2Tm, кристаллическая структура которых приведена в табл. 427.

Таблица 427. **Кристаллическая структура соединений системы Ru–Tm**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$RuTm_3$	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,7260	0,8986	0,6173	[1]
Ru_2Tm_5	Mn_5C_2	*mC*28, *C*2/*c*	1,5362	0,6152	0,7223	[1]
RuTm	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3373	–	–	[Ш]
Ru_2Tm	$MgZn_2$	$P6_3/mmc$	0,5320	–	0,8790	[2]

Литература

1. **Palenzona A.** // J. Less-Common Met. 1979. V. 66. N 2. P. 27–33.
2. **Dwight A.E., Downey J.W., Conner R.A.** // Trans. AIME. 1966. V. 236. N 10. P. 1509–1510.

М.В. Раевская

Ru–U. РУТЕНИЙ–УРАН

На рис. 537 приведена диаграмма состояния Ru–U, построенная авторами работы [1] по данным дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, полученным в работе [2].

В системе Ru–U установлено образование пяти соединений: U_2Ru, URu, U_3Ru_4, U_3Ru_5, URu_3. Существование соединения U_2Ru_3 [3] подтверждено не было. Соединения U_2Ru, U_3Ru_4, U_3Ru_5 и URu_3 образуются по перитектическим реакциям при температурах 937 (897 [4]), 1163, 1182 и 1850 °C соответственно. Соединение URu плавится конгруэнтно при температуре 1158 °C и существует в двух модификациях: αURu и βURu. Температура полиморфного превращения составляет 795 °C.

В системе существуют два эвтектических равновесия: Ж ⇌ (γU) + U_2Ru при температуре 886 °C и содержании 18,5 % (ат.) U и Ж ⇌ URu + U_3Ru_4

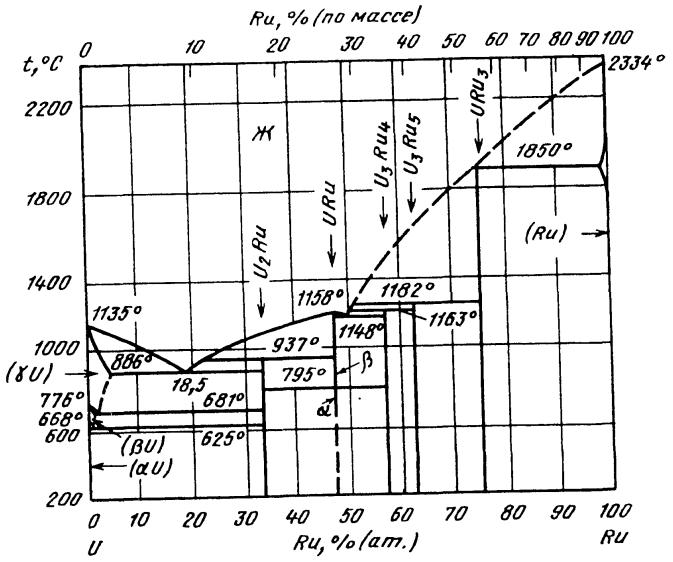


Рис. 537. Ru–U

при температуре 1148 °C, а также два эвтектоидных равновесия, связанные с полиморфизмом U: (γU) ⇌ (βU) + U_2Ru при температуре 681 °C и (βU) ⇌ (αU) + U_2Ru при температуре 625 °C. Температура эвтектоидной реакции (βU) ⇌ (αU) + U_2Ru по данным работы [5] составляет 633 °C.

Максимальная растворимость Ru в (γU) составляет ~4,5 % (ат.), в (βU) – ~2,0 % (ат.), в (αU) – 1,1 % (ат.). В работе [5] растворимость Ru в (αU) определена равной ~0,4 % (ат.), в (βU) ~2 % (ат.). Растворимость U в (Ru) составляет ~1,3 % (ат.).

Кристаллическая структура αURu, βURu, U_3Ru_4, U_3Ru_5 не определена. Кристаллические структуры остальных соединений приведены в табл. 428 по данным работы [1].

Таблица 428. **Кристаллическая структура соединений системы Ru–U**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
URu_3	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,3988	–	–
U_2Ru*	U_2Ru	*P*2/*m* или $P2_1/m$	1,31106	0,3343	0,5252

* β = 96,16°.

Литература

1. **Chiotti P., Akhachinskii V.V., Ansara I., Kand M.H.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 2. N 4. P. 490–491.
2. **Park J.J.** // J. Res. Natl. Bur. Standards. A. 1968. V. 72. N 1. P. 1–10.
3. **Berndt A.F., Dwight A.E.** // Trans. AIME. 1968. V. 242. P. 340–341.
4. **Berndt A.F., Dwight A.E.** // Trans. AIME. 1965. V. 233. P. 2078–2079.
5. **Abou-Lahra A.A., Hammad F.H.** // J. Less-Common Met. 1976. V. 48. N 1. P. 177–181.

М.В. Раевская, Е.М. Соколовская

Ru–V. РУТЕНИЙ–ВАНАДИЙ

Система Ru–V исследована методами термического, микроструктурного, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов [1–3]. На рис. 538 приведена диаграмма состояния Ru–V по данным работы [1]. В системе существует одно соединение RuV, которое образуется непосредственно из расплава при температуре 1950±25 °С. Соединение RuV участвует в двух эвтектических равновесиях: Ж ⇌ (Ru) + + RuV при температуре 1710 °С и содержании ~41 % (ат.) V; Ж ⇌ RuV + + (V) при температуре 1850 °С и содержании 62,5 % (ат.) V в жидкой фазе.

Максимальная растворимость V в (Ru) составляет ~33 % (ат.); при температуре 1000 °С она составляет 13 % (ат.) V. Растворимость Ru в (V) равна ~28 % (ат.) и мало зависит от температуры.

Соединение RuV имеет тетрагонально искаженную структуру типа CsCl с параметрами решетки *a* = 0,296 нм, *c* = 0,306 нм [1]. Область гомогенности RuV находится в пределах 48–60 % (ат.) V.

Имеется другой вариант диаграммы состояния Ru–V. По данным работы [2] диаграмма состояния Ru–V представляет собой систему

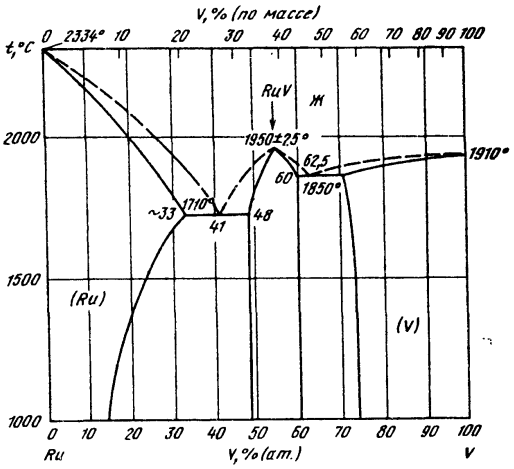


Рис. 538. Ru–V

эвтектического типа без образования промежуточных фаз. Эвтектика Ж ⇌ (Ru) + (V) кристаллизуется при температуре 1790 °С и содержании ~40 % (ат.) V. Максимальная растворимость V в (Ru) составляет 31 % (ат.) и с понижением температуры снижается до <20 % (ат.) V. Максимальная растворимость Ru в (V) равна ~45 % (ат.). При низких температурах рентгеноструктурным анализом в работе [2] установлено существование фаз со структурами типа CsCl и тетрагонально искаженной CsCl. Эти фазы обнаружены также в работах [3–5].

По данным работы [3] в интервале температур 1600–1200 °С в системе существуют две промежуточные фазы: со структурой типа CsCl (символ Пирсона *cP*2, пр. гр. $Pm\bar{3}m$, *a* = 0,3000–0,2998 нм) в области концентраций 54–75 % (ат.) V и со структурой тетрагонально искаженной CsCl (пр. гр. *P*4/*mmm*, *a* = 0,2945 нм, *c* = 0,3219 нм) в области концентраций 33,3–50 % (ат.) V.

Физические свойства сплавов системы Ru–V (температура перехода в сверхпроводящее состояние, магнитная восприимчивость), полученные в работах [4, 6, 7], резко изменяются вблизи эквиатомного состава. Аномальный ход кривых зависимости физических свойств от состава обусловлен превращением кубической структуры в тетрагональную. Так, температура перехода в сверхпроводящее состояние составляет –271,27 °С (при 50 % (ат.) V) и –269 °С (при 55 % (ат.) V) [6].

Возможно, в системе Ru–V протекает мартенситное превращение, аналогичное превращению, известному в системе Ru–Ta [8].

Литература

1. **Рошан Н.Р., Полякова В.П., Савицкий Е.М.** // Диаграммы состояния металлических систем. Сб. статей. М.: Наука, 1971. С. 190–195.
2. **Waterstrat R.M., Manuszewsky R.C.** // J. Less-Common Met. 1976. V. 48. N 1. P. 151–158.
3. **Raub E., Fritzsche W.** // Z. Metallkunde. 1963. Bd. 54. N 1. S. 21–23.
4. **Chu C.W., Bucher E., Cooper A.S. et. al.** // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. N 1. P. 320–326.
5. **Marezio M., Dernier P.D., Chu C.W.** // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. N 8. P. 2825–2826.
6. **Oota A., Tsuchiya M., Noguchi S.** // J. Phys. F, Met. Phys. 1984. V. 14. P. 899–904.
7. **Bernasson M., Descouts P., Donze P.** // J. Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. P. 2453–2457.
8. **Schmerling M.A., Das B.K., Lieberman D.S.** // Metall. Trans. 1970. V. 1. N 12. P. 3273–3278.

М.В. Раевская, Е.М. Соколовская

Ru–W. РУТЕНИЙ–ВОЛЬФРАМ

Данные по взаимодействию Ru с W приведены в работах [Х, Э, Ш]. На рис. 539 показана диаграмма состояния Ru–W, построенная по данным работы [Э]. В системе существует одна промежуточная фаза Ru_2W_3 (σ фаза). Фаза σ образуется по перитектической реакции при температуре 2300 °С и содержании 60 % (ат.) W, а при температуре 1667 °С распадается по эвтектоидной реакции на (Ru) и (W). Между

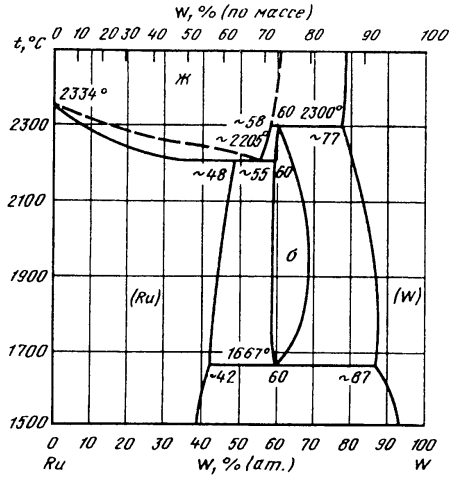


Рис. 539. Ru–W

фазой σ и (Ru) образуется эвтектика при температуре 2205 °С и содержании ~55 % (ат.) W.

Растворимость W в (Ru) составляет ~48 % (ат.) при температуре 2205 °С и снижается до ~42 % (ат.) при температуре 1667 °С. Растворимость Ru в (W) равна ~23 % (ат.) при температуре 2300 °С и ~13 % (ат.) Ru при температуре 1667 °С.

Ru_2W_3 (фаза σ) имеет тетрагональную структуру с параметрами решетки a = 0,9349–0,955 нм, c = 0,4855–0,496 нм [1]. Область гомогенности фазы σ при температуре 1700 °С составляет ~59–63 % (ат.) W, а при 2117 °С – ~59–67 % (ат.) W.

Литература

1. **Obrowski W.** // Naturwissenschaften. 1957. Bd. 44. N 22. S. 581.

К.Б. Поварова

Ru–Y. РУТЕНИЙ–ИТТРИЙ

На рис. 540 приведена предполагаемая диаграмма состояния Ru–Y, построенная по имеющимся экспериментальным данным с учетом взаимодействий Ru с другими РЗМ.

В системе Ru–Y установлено существование соединений: YRu_2, Y_3Ru_2, Y_5Ru_3, Y_5Ru_2 ($Y_{73}Ru_{27}$), Y_3Ru [1–4]. По данным работы [1] соединение YRu_2 образуется непосредственно из расплава при температуре 1910 °С, а соединение Y_3Ru – по перитектической реакции при температуре 1200 °С. Эвтектические равновесия Ж ⇌ (Ru) + YRu_2 и Ж ⇌ (αY) + Y_3Ru протекают при температурах 1840 и 1080 °С соответственно. Температуры и характер образования других соединений не определены.

Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в табл. 429.

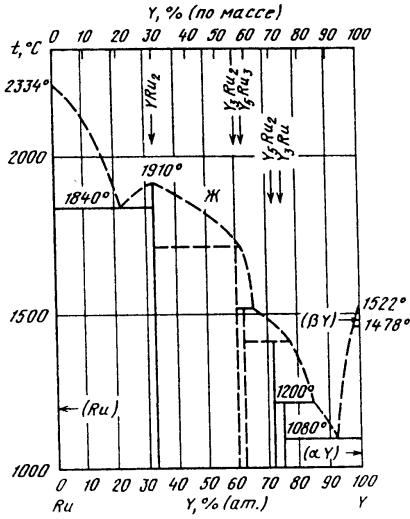


Рис. 540. Ru–Y

Таблица 429. **Кристаллическая структура соединений системы Ru–Y**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
YRu_2	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,5256	–	0,8792	[1]
Y_3Ru_2	Er_3Ru_2	–	0,9854	–	–	[4]
Y_5Ru_3	Er_5Ru_3 или Er_5Rh_3	– –	– –	– –	– –	[4]
$Y_5Ru_2^*$ ($Y_{73}Ru_{27}$)	Mn_5C_2	*mC*28, *C*2/*c*	1,5769	0,6341	0,7320	[5]
Y_3Ru	Fe_3C	*oP*16, *Pnma*	0,7313 0,7342	0,9192 0,9214	0,6323 0,6333	[6] [4]

* β = 97,20°.

Литература

1. **Савицкий Е.М., Полякова В.П., Рошан Н.Р.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1972. N 5. С. 129–132.
2. **Palenzona A.** // J. Less-Common Met. 1979. V. 66. N 1. P. 27–33.
3. **Loebich O., Raub E.** // J. Less-Common Met. 1976. V. 46. N 1. P. 7–15.
4. **Sharifrazi P., Mohanty R.C., Raman A.** // Z. Metallkunde. 1984. Bd. 75. N 10. S. 801–805.
5. **Cenzual K., Palenzona A., Parthe E.** // Acta Crystallogr. 1980. V. 36. N 7. P. 1631–1634.
6. **Zeballos R.S., Chabot B., Parthe E.** // J. Less-Common Met. 1980. V. 72. N 1. P. 17–20.

В.П. Полякова

Ru–Yb. РУТЕНИЙ–ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Ru–Yb не построена. Сообщается об образовании соединений Ru_2Yb и RuYb, кристаллическая структура которых приведена в табл. 430 по данным работы [1].

Таблица 430. **Кристаллическая структура соединений системы Ru–Yb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
Ru_2Yb	$MgZn_2$	*hP*12, $P6_3/mmc$	0,5220 0,5223	0,8750 0,8737
RuYb	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3360	–

Литература

1. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** // Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Л.Л. Рохлин

Ru–Zn. РУТЕНИЙ–ЦИНК

Система Ru–Zn практически не изучена. Методом химического анализа расплавов после приведения системы в равновесие и фильтрации определена растворимость Ru в жидком Zn в интервале температур 450–725 °С. Растворимость изменяется от 0,937 % (ат.) Ru при температуре 725 °С до 0,04 % (ат.) Ru при температуре 450 °С [Ш].

М.В. Раевская

Ru–Zr. РУТЕНИЙ–ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Ru–Zr (рис. 541) построена в работе [1] по данным микроскопического, рентгеновского, термического, локального рентгеноспектрального анализов с определением температур начала плавления по методу Пирани-Альтерума.

В системе установлено образование двух соединений: ZrRu (δ) и $ZrRu_2$ (λ_1). Области гомогенности ZrRu и $ZrRu_2$ не превышают 3–4 % (ат.) [1]. ZrRu образуется непосредственно из расплава при температуре 2130 °С, $ZrRu_2$ – по перитектической реакции при температуре 1825 °С (1910 °С [2]) и эвтектоидно распадается при температуре 1285 °С (1300±20 °С [2]). В системе наблюдаются две эвтектические реакции:

Ж ⇄ (Ru) + $ZrRu_2$ при 1715 °С и 22 % (ат.) Zr;

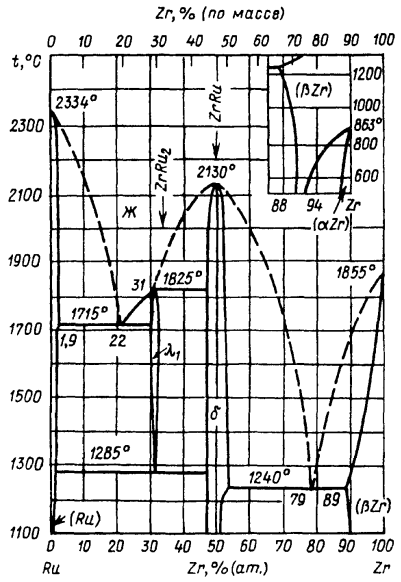


Рис. 541. Ru – Zr

Ж ⇄ (βZr) + ZrRu при 1240 °C и 79 % (ат.) Zr.

Растворимость Ru в (βZr) при эвтектической температуре составляет 11 % (ат.) [1], растворимость Zr в (Ru) – 1,9 % (ат.) при температуре 1715 °C [1] (2,15 % (ат.) при ~1520 °C [3]). Ru понижает температуру β→α перехода в сплавах на основе Zr [1, 2] (см. вставку на рис. 541). При закалке сплавов от 1000 и 800 °C фаза βZr полностью сохраняется при содержании Ru 6 % (ат.) и более. При меньшем содержании Ru образуются также метастабильные фазы α′ и ω. Наибольшее количество фазы ω образуется в сплаве с 2 % (ат.) Ru [4].

Кристаллическая структура ZrRu – кубическая, типа CsCl (символ Пирсона *cP*2, пр. гр. $Pm\bar{3}m$), с параметром решетки a = 0,3253 нм [5, 6]. $ZrRu_2$ относится к фазам Лавеса с гексагональной структурой типа $MgZn_2$ (символ Пирсона *hP*12, пр. гр. $P6_3/mmc$), параметры решетки определены в пределах a = 0,5141–0,5146 нм, c = 0,8504–0,8511 нм [7].

Метастабильная фаза ω в сплаве с 2 % (ат.) Ru имеет гексагональную структуру, параметры решетки a = 0,4986 нм, c = 0,3133 нм [4].

Литература

1. **Еременко В.Н., Хоружая В.Г., Штепа Т.Д.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1988. N 1. С. 197–202.
2. **Raub E., Röschel E.** // Z. Metallkunde. 1963. Bd. 54. N 8. S. 455–462.
3. **Brewer L., Wengert P.** // Metall. Trans. 1973. V. 4. N 1. P. 83–104.
4. **Еременко В.Н., Семенова Е.Л., Штепа Т.Д.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1980. N 1. С. 212–214.
5. **Dwight A.E.** // Trans. AIME. 1959. V. 215. P. 283–286.
6. **Wang F.E.** // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. N 2. P. 822–824.
7. **Matthias B.T., Compton V.B., Corenzwit E.** // J. Phys. Chem. Solids. 1961. V. 19. N 1/2. P. 130–133.

Л.А. Третьяченко

S–Sb. СЕРА–СУРЬМА

Диаграмма состояния S–Sb характеризуется образованием одного соединения Sb_2S_3 и двух областей несмешиваемости в жидком состоянии. Представленная на рис. 542 диаграмма состояния построена согласно

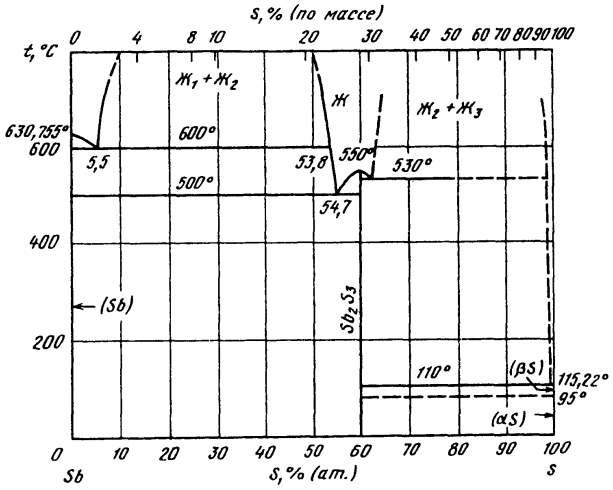


Рис. 542. S – Sb

справочнику [X] с внесением некоторых дополнений и уточнений в соответствии с более поздними работами [Ш, 1–3].

Температура монотектического превращения со стороны Sb составляет 600 °С. Область расслоения при монотектической температуре находится в пределах 5,5–53,8 % (ат.) S [Ш, 2, 3]. Температура монотектического превращения со стороны S составляет ~530 °С [X].

Соединение Sb_2S_3 образуется конгруэнтно при температуре 550 °С [1]. В работах [X] и [Ш] она определена равной 546 и 559 °С соответственно. Температура эвтектического превращения со стороны Sb составляет 500 °С [1, 2]. Содержание S в эвтектике определено равным 54,7 % (ат.) [Ш, 2, 3]. По данным [X] и [Ш] температура эвтектики составляет 520 и 524 °С соответственно, а содержание S – ~57 % (ат.) и 45,1 % (ат.) соответственно.

Кристаллическая структура Sb_2S_3 – ромбическая (пр. гр. *Pnma*) с параметрами решетки a = 1,122 нм, b = 1,130 нм, c = 0,384 нм [X].

Литература

1. **Ивлиева В.И., Абрикосов Н.Х.** // Доклады АН СССР. 1964. Т. 159. N 6. С. 1326–1329.
2. **Уразов Г.Г., Большаков К.А., Федоров П.Р., Василевская И.И.** // Журнал неорганической химии. 1960. Т. 5. N 2. С. 449–455.
3. **Yanase T., Derge G.** // J. Electrochem. Soc. 1956. V. 103. N 5. P. 303–306.

Л.Л. Рохлин

S–Sc. СЕРА–СКАНДИЙ

Диаграмма состояния S–Sc не построена.

В системе S–Sc образуются соединения Sc_2S_3, ScS [Э, Ш, 1, 2]. Имеются предварительные данные о существовании соединения с ромбоэдрической структурой, имеющего состав между ScS и Sc_2S_3. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 431.

Таблица 431. **Кристаллическая структура соединений системы S–Sc**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Sc_2S_3*	–	–	1,041	0,739	2,205	[1]
ScS	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,519	–	–	[Ш]

* Ромбическая сингония; структура упорядочена, субъячейка типа NaCl (a = 0,521 нм) [1].

Литература

1. **White J.G., Dismukes J.** // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. N 13. Supplement, P. A24.
2. **Меньков А.А., Комиссарова Л.Н., Симанов Ю.П., Спицын В.И.** // Доклады АН СССР. 1961. Т. 141. N 2. С. 364–367.

Л.Л. Рохлин

S–Se. СЕРА–СЕЛЕН

На рис. 543 приведена ориентировочная диаграмма состояния S–Se, построенная в работе [X] по результатам термического и дилатометрического анализов. В системе образуется фаза γ в результате перитектической реакции при температуре 160 °С и содержании S, равном 17 % (ат.).

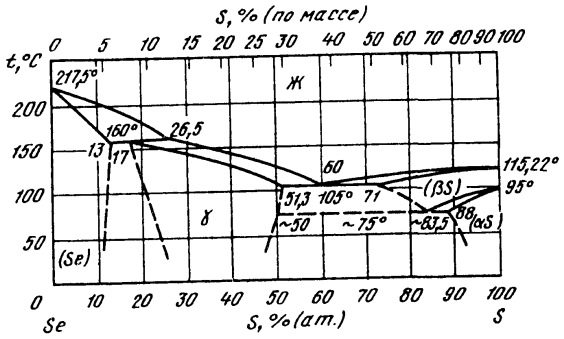


Рис. 543. S –Se

В работах [1, 2] было изучено равновесие жидкость → газ для малых и больших давлений в интервале концентраций 0,32–89 % (ат.) Se. Результаты этих исследований подтверждают образование промежуточной фазы в системе S–Se.

Литература

1. **Девятых Г.Г., Односевцев А.И., Умилин В.А.** // Журнал неорганической химии. 1962. Т. 7. N 8. С. 1928–1932.
2. **Девятых Г.Г., Умилин В.А., Руновская И.В.** // Журнал неорганической химии. 1963. Т. 8. N 1. С. 149–154.

В.П. Полякова

S–Si. СЕРА–КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния S–Si не построена. В системе образуется сульфид SiS_2, который имеет температуру плавления ~1090 °С. Имеются также сведения об образовании сульфида SiS, однако относительно его существования высказывается сомнение [X].

Растворимость S в (Si) имеет ретроградный характер и составляет по данным справочника [Э]:

Температура, °С	1400	1300	1200	1100
Растворимость S, % (ат.)	4×10^{-5}	6×10^{-5}	3×10^{-5}	6×10^{-5}

Кристаллическая структура SiS_2 ромбическая с параметрами решетки a = 0,957 нм, b = 0,561 нм, c = 0,554 нм [X].

Л.Л. Рохлин

S–Sm. СЕРА–САМАРИЙ

Обзор исследований по сульфидам Sm дан в справочнике [Э]. SmS плавится при 1500 или 1940 °С, Sm_3S_4 – при 1800 °С, Sm_2S_3 – при 1780 или 1900 °С; это соединение существует в двух модификациях: αSm_2S_3 и γSm_2S_3. SmS_2 имеет область гомогенности, простирающуюся до состава $SmS_{1,94}$. Температура плавления SmS_2 равна 1730 °С.

Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в табл. 432 по данным справочника [Э].

Структура соединения αSm_2S_3 не установлена.

Таблица 432. **Кристаллическая структура соединений системы S–Sm**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметр решетки a, нм
SmS	NaCl	$cF8$, $Fm\bar{3}m$	0,5970–0,5863
Sm_3S_4	P_4Th_3	$cI28$, $I\bar{4}3d$	0,8556
γSm_2S_3	P_4Th_3	$cI28$, $I\bar{4}3d$	0,8448
SmS_2	LaS_2	$oP24$, $Pnma$	0,796–0,787

При растворении Sm в SmS_2 происходит тетрагональное искажение кристаллической решетки до a = 0,788 нм, c = 0,797 нм [Э].

Л.Л. Рохлин

S–Sn. СЕРА–ОЛОВО

Представленная на рис. 544 диаграмма состояния S–Sn приведена по данным работы [1], в которой обобщены результаты предыдущих исследований и использованы собственные экспериментальные данные. Система характеризуется наличием четырех соединений: SnS, Sn_3S_4, Sn_2S_3 и SnS_2 и двух областей несмешиваемости в жидком состоянии. Соединения SnS и SnS_2 плавятся конгруэнтно при температурах 875 и ~865 °С соответственно. Соединения Sn_3S_4 и SnS_2 образуются по перитектическим реакциям при температурах 710 и 745 °С соответственно. Температуры плавления соединений SnS (881 °С [X], 880 °С [Э], 881,5 °С [2]) и SnS_2 (~860 °С [Ш], ~870 °С [2]), полученные в этих работах, близки к указанным на рис. 404. Соединение SnS претерпевает полиморфное превращение при температуре 600 °С. Указанные на диаграмме температуры нонвариантных превращений, кроме превращения со стороны S, были определены авторами [1]. Температура нонвариантного

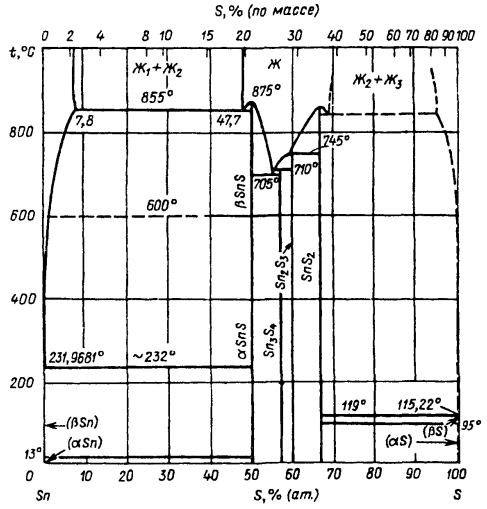


Рис. 544. S – Sn

превращения со стороны S, равная 119 °C, была определена в работе [2]. Положение линий на диаграмме между Sn и SnS в общем совпадает с принятым в работе [X], а между SnS_2 и S – с принятым в работах [2, 3]. Для температуры монотектического превращения со стороны Sn указаны также значения 858 °C [X], 860 °C [Э, 2]. Для температуры эвтектики между SnS и Sn_3S_4 в работах [Ш, 2] принято значение 740 °C.

Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в табл. 433.

Таблица 433. **Кристаллическая структура соединений системы S–Sn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
SnS*	–	–	0,4349	0,3988	1,1203	[1]
			0,399	0,434	1,120	[X]
			0,399	0,433	1,120	[Ш]
			0,3978	0,4328	1,190	[Ш]
SnS_2	CdJ_2	*hP*3, $P\bar{3}m1$	0,366	–	0,599	[1]
			0,364(6)	–	0,588(0)	[X]
Sn_2S_3*	–	–, *Pcmn*	0,8881	0,3761	4,214	[1]
		–, *Pnma*	0,879	1,402	0,374	[Ш]
			0,8864	1,4020	0,3747	[Ш]
Sn_3S_4**	–	–	0,7488	–	3,3130	[1]
			0,7553	–	0,8383	[Э]

* Ромбическая сингония.
** Тетрагональная сингония.

Литература

1. **Караханова М.И., Пашинкин А.С., Новоселова А.В.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2. N 6. С. 991–996.
2. **Albers W., Schol K.** // Phillips Res. Rep. / Phillips J. Res. 1961. V. 16. N 4. P. 329–342.
3. **Albers W., Haas C., Vink H.J., Wasscher J.D.** // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. N 10. P. 2220–2225.

Л.Л. Рохлин

S–Sr. СЕРА–СТРОНЦИЙ

Диаграмма состояния S–Sr не построена. Установлено существование двух сульфидов Sr. Методом прямого синтеза из компонентов при нагреве получен сульфид SrS, который имеет структуру типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром решетки a = = 0,60199 нм при температуре 20 °C [1].

Получен сульфид SrS_2, который имеет разную структуру в зависимости от давления. Соединение SrS_2 при нормальном давлении имеет тетрагональную структуру (пр. гр. *I*4/*mcm*) [2, 3] с параметрами решетки a = 0,6905 нм, c = 0,7616 нм.

Литература

1. **Güntert O.J., Faessler A.Z.** // Z. Krist. 1956. Bd. 107. S. 357–361.
2. **Schnering H.G., Goh Ngou-Khang** // Naturwissenschaften. 1974. Bd. 61. S. 272–278.
3. **Kawada I., Kato K., Yamaoka S.** // Acta Crystallogr. B. 1976. V. 32. N 10. P. 3110–3112.

Л.Л. Зусман

S–Ta. СЕРА–ТАНТАЛ

Диаграмма состояния S–Ta не построена. Согласно данным наиболее поздних работ, рассмотренных в справочнике [Ш], в системе S–Ta образуется девять сульфидов Ta, сведения об их кристаллической структуре приведены в табл. 434.

Таблица 434. **Кристаллическая структура соединений системы S–Ta**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
$Ta_{1+x}S_2$ (x = 1,22–1,35)	$Nb_{1+x}S_2$	*hP*6, $P6_3/mmc$	0,3295	–	1,245	богатое S [Ш]
			0,329	–	1,265	богатое Ta [Ш]
$Ta_{-1,2}S_2$*	$Nb_{1+x}S_2$	*hR*4, *R*3*m*	0,3315	–	3,62	[Ш]
$Ta_{-1,15}S_2$*	$Nb_{1+x}S_2$	*hR*4, *R*3*m*	0,331	–	1,82	[Ш]
αTaS_2**	$Cd(OH)_2$	–	0,336	–	0,590	[Ш]
βTaS_2**	NbS_2	*hP*6, $P6_3/mmc$	0,3315	–	1,210	[III]
γTaS_2*	NbS_2	*hR*4, *R*3*m*	0,332	–	1,79	[III]
δTaS_2*	–	–, *R*3*m*	0,3335	–	3,585	[III]
εTaS_2**	–	–	0,192	–	0,599	[III]
TaS_3***	–	–	3,6804	1,5173	0,3340	[1,2]

* Ромбоэдрическая сингония.
** Гексагональная сингония.
*** Ромбическая сингония.

Литература

1. **Bjerkelund T., Kjekshus A.** // Z. Anorg/ All. Chem. 1964. Bd. 328. N 5/6. S. 235 – 242.
2. **Асланов Л.А., Симанов Ю.П., Новоселова А.В., Украинский Ю.М.** // Журнал неорганической химии. 1964. Т. 8 N 12. С. 2635 – 2637.

Л.Л. Рохлин

S–Tb. СЕРА–ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния S–Tb не построена. В системе образуются соединение TbS [Э] и соединение, близкое по составу к дисульфиду $TbS_{1,74-1,80}$ [Ш]. Кристаллическая структура соединений указана в табл. 435.

Таблица 435. **Кристаллическая структура соединений системы S–Tb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
TbS	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,5516 0,5517	– –	[Э] [Э]
$TbS_{1,74-1,80}$	–	*t***,	0,776	0,791	[Ш]

Л.Л. Рохлин

S–Tc. СЕРА–ТЕХНЕЦИЙ

Диаграмма состояния системы S–Tc не построена. В работе [X] сообщается об образовании в системе сульфида Tc_2S_7.

S–Te. СЕРА–ТЕЛЛУР

На рис. 545 представлена диаграмма состояния S–Te, построенная авторами работы [1] по результатам исследований, приведенных в обзоре [X]. Она представляет собой диаграмму эвтектического типа с образованием ограниченных твердых растворов. Температура эвтектики 109 °C и содержание в ней S, равное 98,6 % (ат.), указаны как средние значения экспериментальных данных, приведенных в обзоре [X].

Для растворимости S в твердом Te при эвтектической температуре получены значения, значительно различающиеся между собой: 26; 7,5 и 14,5 % (ат.). На диаграмме нанесено последнее значение.

Растворимость Te в (βS), стабильной при температуре выше 95 °C, составляет около 0,5 % (ат.).

Температура аллотропического превращения αS → βS, равная 95 °C, снижается до 90 °C при добавке 0,3 % (ат.) Te.

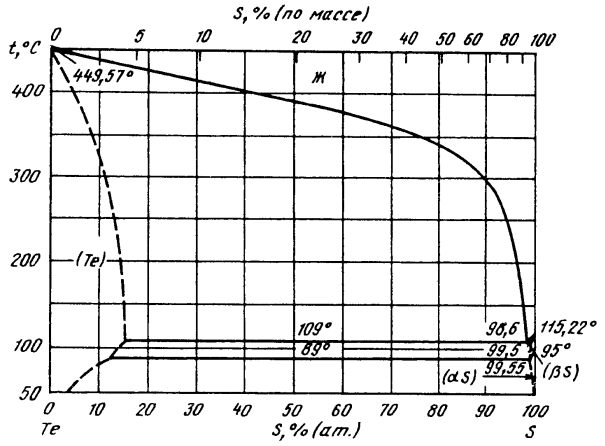


Рис. 545. S–Te

Литература

1. **Sharma R.C., Chang Y.A.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. N 4. P. 348–350.

Л.Л. Рохлин

S–Th. СЕРА–ТОРИЙ

Диаграмма состояния S–Th не построена. Имеются сведения о температурах плавления и кристаллической структуре фаз, образующихся в системе [X, Э, Ш]. Фаза ThS плавится при температуре >2200 °C [X], 2400–2450 °C [Э] и 2335 °C в среде H_2 [Ш]; фаза ThS_2 имеет температуру плавления 1905 °C [X]; фаза Th_7S_{12} (в работе [Ш] это фаза $ThS_{1,7}$) плавится при 1770 °C [X]. Для образования сульфидов Th_2S_3 [X] и Th_2S_5 [Э] необходимо небольшое количество O. Для выяснения фазовых равновесий в системе S–Th требуются дальнейшие эксперименты.

Кристаллическая структура соединений указана в табл. 436.

Таблица 436. **Кристаллическая структура соединений в системе S–Th**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
ThS	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,5683 0,56809 0,5685	–	–	[X] [Ш] [Ш]
ThS_2	$PbCl_2$	*oP*12, *Pnma*	0,4267 0,4283 0,4276	0,7264 0,7275 0,7276	0,8617 0,8617 0,8634	[X] [Э] [Ш]
Th_7S_{12} ($ThS_{1,7}$)	–	*hP*19, $P6_3/m$	1,1063 1,1067	– –	0,3991 0,3992	[X] [Ш]
Th_2S_3(?)	Sb_2S_3	*oP*20, *Pnma*	1,099	1,085	0,396	[X]
Th_2S_5(?)	–	*tP*28, $P4_2/n$ или *tP*28, $P4_2/nma$	0,543	–	1,015	[Э]

Г.К. Алексеенко

S–Ti. СЕРА–ТИТАН

Информация о взаимодействии S с Ti приведена в работах [X, Э, Ш]. Диаграмма состояния системы S–Ti в обобщенном варианте приведена на рис. 546 [1]. При ее построении в работе [1] были, в основном, использованы данные, полученные авторами.

Растворимость S в (αTi) при комнатной температуре составляет 0,009 % (по массе), а при 850 °C – 0,017 % (по массе) [2]. Растворимость S в (βTi) меньше, чем в (αTi).

При температуре 1212 °C и содержании 14 % (ат.) S кристаллизуется эвтектика (βTi) + Ti_3S. Соединение Ti_3S не обладает заметной областью гомогенности, плавится при 1305 °C, распадаясь на жидкость и фазу Ti_2S. Последняя имеет довольно широкую (до 4 % (ат.)) область гомогенности, которая несколько сужается при понижении температуры. Сульфид Ti_2S плавится при 1410 °C и распадается на жидкость и фазу δ'($Ti_{1+x}S$), которая при температуре 935 °C претерпевает полиморфное превраще-

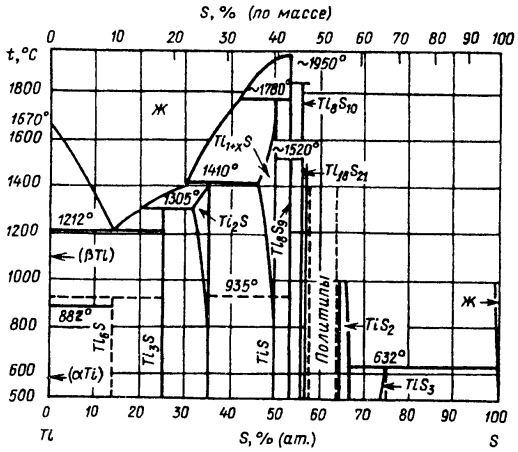


Рис. 546. S–Ti

ние. Фаза $Ti_{1+x}S$ гомогенна при 1410 °C в интервале составов 46–49,7 % (ат.) S. При низких температурах эта фаза не имеет области гомогенности, содержит 49,7 % (ат.) S и, по существу, является сульфидом TiS. Фаза $Ti_{1+x}S$ образуется по перитектической реакции при ~1780 °C. Соединение Ti_8S_9 плавится конгруэнтно при температуре ~1950 °C.

В сплавах системы Ti–S обнаружены еще сульфиды типов Ti_8S_{10}, $Ti_{16}S_{21}$, TiS_2 и TiS_3. Последний из них образуется по перитектической реакции при 632 °C. При длительном отжиге сплавов, богатых Ti, обнаружено существование соединения Ti_6S – субсульфида Ti [4]. Наиболее вероятным считается перитектоидный характер его образования при температуре ~925 °C.

Кристаллическая структура соединений указана в табл. 437.

Таблица 437. **Кристаллическая структура соединений системы S–Ti [1]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ti_6S*	–	–	0,2967	–	1,450
Ti_3S	–	*t**24, –	0,9978	–	0,490

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$Ti_{1+x}S$	–	*hP*2, $P\bar{6}m2$	0,3282–0,330	–	0,6380–0,644
TiS	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	–	–	–
Ti_8S_9	–	*hR*18, $R\bar{3}m$	0,3147–0,3425	–	2,645–2,6493
Ti_8S_{10}	–	*hP*18, $P6_3/mmc$	0,3429–0,3439	–	0,2893
$Ti_{16}S_{21}$	–	*hR*37,1, $R\bar{3}m$	0,3441	–	6,048
TiS_2	CdI_2	*hP*3, $P\bar{3}m$	0,339–0,34073	–	0,56912–0,570
TiS_3**	–	*mP*8, $P2_1/m$	0,4973–0,501	0,338 0,3433	0,8714–0,888

* Гексагональная сингония.
** β = 97,17÷97,74°.

Соединение Ti_2S имеет низкую симметрию [1].

Литература

1. **Murray J.L.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 2. P. 156–163.
2. **Berger L., Williams D., Yaffe R.** // Trans ASM. 1957. V. 49. P. 300–304.
3. **Еременко В.Н., Листовничий В.Е.** // Халькогениды. Сб. статей. Киев: Наукова Думка. 1967. С. 67–78.
4. **Bartran S.P.** // Diss. Abstr. 1958. V. 19. P. 1216.

П.Б. Будберг

S–Tl. СЕРА–ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния S–Tl, построенная по результатам нескольких ранних исследований, была представлена в работе [X]. Однако некоторые элементы этой диаграммы вызывают сомнение.

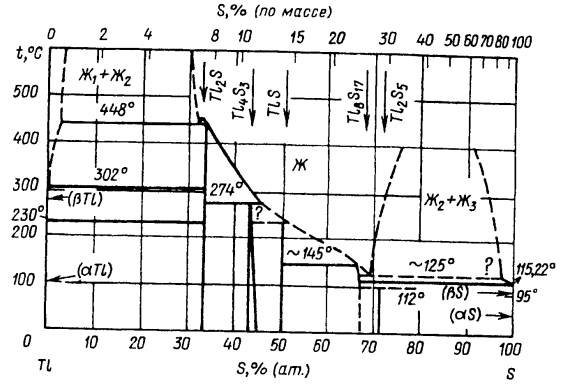


Рис. 547. S–Tl

Диаграмма состояния S–Tl (рис. 547) дана по работе [1], в которой она представлена в таком же виде, как и в работе [X], но с некоторыми корректировками, сделанными на основании более поздних исследований.

Система характеризуется наличием двух областей несмешиваемости жидкостей и образованием нескольких соединений, состав которых, согласно работе [1], отвечает формулам: Tl_2S_5, Tl_8S_{17}, TlS, Tl_4S_3, Tl_2S. В области концентраций, близкой к TlS, предполагалось также соединение с формулой Tl_8S_7, однако рентгеновские исследования и химический анализ соединения, полученного непосредственно химической реакцией, подтверждали формулу TlS [X].

В отличие от обзора [X] в работе [1] установлено образование двух соединений: Tl_8S_{17} и Tl_2S_5 в области, где согласно работе [X] предполагалось соединение TlS_2. Указана также температура нонвариантного превращения ~145 °C в области концентраций ~50–70 % (ат.) S, для соединения Tl_4S_3 показана область гомогенности. Согласно работе [X] температура монотектического превращения со стороны Tl равна 450 °C, а температура нонвариантного превращения, связанная с полиморфизмом Tl – 232 °C.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 438. Для соединения Tl_2S_5 известны две модификации: красная и черная.

Таблица 438. **Кристаллическая структура соединений системы S–Tl**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Tl_2S	Искаженная CdI_2	*hR*27, $R\bar{3}$	1,222	–	1,821	[X, P]
TlS	TlSe	*tI*16, $I\bar{4}/mcm$	0,779 0,77869	– –	0,680 0,68071	[X] [Э]
Tl_2S_5 (красная)	–	*oP*28, $P2_12_12_1$	0,666	0,652	1,675	[Э, 2]
Tl_2S_5 (черная)	–	*oP*84, *Pbcn*	2,345	0,8877	1,057	[Э, 2]

Литература

1. **Васильев В.П., Никольская А.В., Герасимов Я.И.** // Термодинамические свойства металлических сплавов. Сб. статей. Баку: Элм. 1975. С. 40–46.
2. **Frasson E., Scatturin V.** // Chemical abstracts. 1958. V. 52. N 12. P. 9705–9706.

Л.Л. Рохлин

S–Tm. СЕРА–ТУЛИЙ

Диаграмма состояния S–Tm не построена. В работе сообщается [Э], что в системе образуется сульфид TmS. Кроме того, идентифицирован сульфид Tm_5S_7 с базоцентрированной моноклинной решеткой [Ш, 1]. В других работах получено соединение $TmS_{1,47}$ и указано на существование соединения с моноклинной решеткой, состав которого предположительно TmS_x, где $1,33 \le x \le 1,5$ [Ш]. Последние два соединения близки по составу Tm_5S_7 и, по-видимому, совпадают с ним.

Кристаллическая структура соединений указана в табл. 439.

Таблица 439. **Кристаллическая структура соединений системы S–Tm**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
TmS	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,5412	–	–	[Э]
Tm_5S_7*	Y_5S_7	*mC*24, *C*2/*m*	1,2628	0,3761	1,1462	[Ш, П, 1]

β = 104,82°.

Литература

1. **Adolphe G., Guittard M., Laruelle P.** // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1964. V. 258. N 19. P. 4773–4775.

Л.Л. Рохлин

S–U. СЕРА–УРАН

Информация о взаимодействии S с U приведена в работах [X, Э, Ш, 1, 2]. Диаграмма состояния S–U (рис. 548) построена по данным работы [2]. Сплавы синтезировали из порошковых материалов вакуумно-термическим методом при температуре 800–900 °С в течение 50–80 ч.

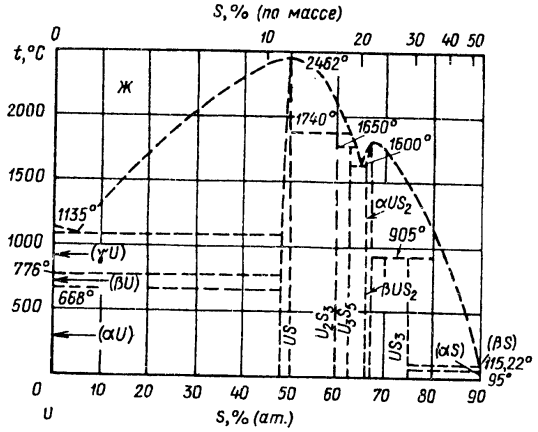


Рис. 548. S–U

В системе образуется пять соединений, из которых US плавится с открытым максимумом при 2462 °С. Соединение US_3 кристаллизуется по перитектической реакции при 905 °С. Соединение US_2 имеет две полиморфные модификации. Температура полиморфного превращения не установлена.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 440.

Таблица 440. **Кристаллическая структура соединений системы S–U**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
US	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,5484	–	–	[П]
U_2S_3	Sb_2S_3	*oP*20, *Pnma*	1,065 1,036	0,389 1,06	1,041 0,386	[П] [2]
U_3S_5*	–	–	0,741 0,733	0,806 0,804	1,170 1,164	[П] [2]
αUS_2	αUS_2	*tI*30, *I*4/*mcm*	1,028 1,067	– –	0,627 0,630	[П] [1]
βUS_2	$PbCl_2$	*oP*12, *Pnma*	0,708 0,413	0,422 0,711	0,845 0,844	[П] [2]
US_3**	–	–	0,540	0,391	1,829	[2]

* Ромбическая сингония.
** Моноклинная сингония, β = ?

Литература

1. **Эллерт Г.В., Словянских В.К., Севастьянов В.Г.** // Журнал неорганической химии. 1971. Т. 16. N 6. С. 1721–1724.
2. **Эллерт Г.В., Севастьянов В.Г., Словянских В.К.** // Журнал неорганической химии. 1974. Т 19. N 11. С. 3107–3111.

П.Б. Будберг

S–V. СЕРА–ВАНАДИЙ

В системе образуется ряд сульфидов, относительно которых имеются не всегда согласующиеся данные [Х, Э, Ш].

Согласно работе [1] существует сульфид V_3S. Он был получен путем сплавления компонентов при 1400 °С. V_3S имеет две модификации:

высокотемпературную α и низкотемпературную β с температурой перехода, находящейся между 825 и 950 °С.

V_5S_4 имеет объемно центрированную тетрагональную решетку по предварительным данным типа Ti_5Te_4 [Ш]. В области концентраций 45,9–60,8 % (ат.) S образуется две фазы. Более богатая V фаза, соответствующая $VS_{0,98-1,125}$, имеет ромбическую решетку с различными кратными параметрами элементарной ячейки. В другой работе для этой фазы указывается область гомогенности, соответствующая формуле $VS_{0,85-1,05}$, и другие параметры ромбической решетки. Более богатая S фаза имеет состав, соответствующий формуле $VS_{1,125-1,55}$, и моноклинную кристаллическую решетку [Ш]. Ранее для этого состава указывалась формула VS и гексагональная решетка типа NiAs (символ Пирсона *hP*4, пр. гр. $P6_3/mmc$) [Х, Э] и V_2S_3 [Э, 2].

В работе [Х] приведена часть диаграммы состояния S–V, в которой имеет место эвтектическое превращение при 1312 °С между V и VS. Эту часть диаграммы состояния нельзя считать правильной, так как она не учитывает образование более богатых ванадием соединений V_5S_4 и V_3S.

В системе образуется также сульфид V_5S_8 [Ш]. Имеются сведения [Э, Ш] об образовании сульфида VS_4 с моноклинной кристаллической решеткой, для которой в двух источниках указываются различающиеся между собой параметры.

Характеристики кристаллических решеток сульфидов представлены в табл. 441.

Таблица 441. **Кристаллическая структура соединений системы S–V**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
αV_3S	–	*tI*32, $I\bar{4}2m$	0,9470	–	0,4589	[П, 1]
βV_3S	–	*tP*32, $P4_2/nbc$	0,9381	–	0,4663	[П, 1]
V_5S_4	Ti_5Te_4	*tI*18, *I*4/*m*	0,8988	–	0,3224	[Ш]
$VS_{0,98-1,125}$*	–	–	2×0,5825	2×0,3310	0,5854	Для состава $VS_{1,0}$ [Ш]
$VS_{0,85-1,05}$*	–	–	0,5860	0,3304	0,5826	[Ш]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
$VS_{1,125-1,55}$	–	*mI**, *I2/m*	0,5870	0,3284	2×0,5689	β = 92,03° [Ш]
V_5S_8	–	*mF*52, *F2/m*	1,137	0,665	1,129	β = 91,52° [Ш, П]
VS_4	–	*mC*40, *Cc*	1,267	1,041	1,211	β = 148,37° [Ш, П]
	–	*mI*40, *I2/c*	0,678	1,042	1,211	β = 100,8° [Ш, П]

* Ромбическая сингония.

Литература

1. **Pedersen B., Gronvold F.** // Acta Crystallogr. 1959. V. 12. N 12. P. 1022–1027.
2. **Логинов Г.М.** // Журнал неорганической химии. 1961. Т. 6. N 2. С. 261–264.

Л.Л. Рохлин

S–W. СЕРА–ВОЛЬФРАМ

Взаимодействие W с S изучалось рядом авторов [Х, Э, Ш]. Схематическая диаграмма состояния (рис. 549) приводится в работе [1] по данным работы [2], которые в общих чертах согласуются с результатами работ [3–5]. В системе образуются две промежуточные фазы WS_2 и WS_3. WS_2, плавящаяся конгруэнтно при низком давлении паров серы при ~1800 °С [2, 5] или при высоком равновесном давлении паров серы при ~2400 °С [2], имеет узкий интервал гомогенности 66,1–66,7 % (ат.) S [6]. Предполагается наличие несмешиваемости в жидком состоянии в области при температуре выше 2000 °С и образование эвтектики (W) + WS_2 при 2000 °С [2] или при температуре ниже 1800 °С [5]. Предполагается наличие другой области несмешиваемости в жидком состоянии в сплавах с содержанием *S* >80 % (ат.) с температурой монотектики ~1150 °С. WS_3 диссоциирует на WS_2 и βS при температурах выше 375 °С [2] или 300–400 °С [5], или 270–500 °С при атмосферном давлении [Ш] и при температуре выше 170 °С в вакууме [3]. Взаимная растворимость W и S практически отсутствует. WS_2 имеет гексагональную структуру типа

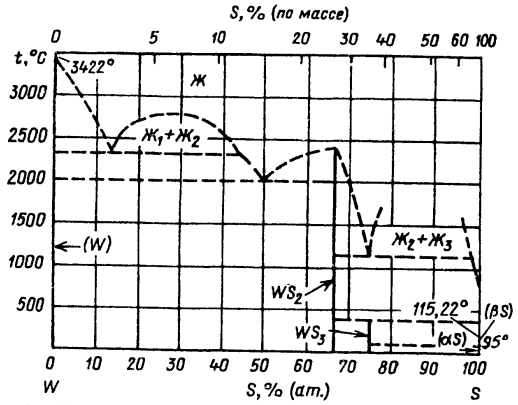


Рис. 549. S–W

βMoS_2, но в определенных условиях возможно получение и WS_2 с ромбоэдрической структурой.

В табл. 442 приведены характеристики кристаллической решетки WS_2.

Таблица 442. **Кристаллическая структура соединений системы S–W**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
WS_2	βMoS_2	*hP*6, *P*6$_3$/*mmc*	0,3155	–	1,235	[Ш]
			0,3151*	–	1,229	[4]
			0,3146**	–	1,234	[4]
WS_2	αMoS_2	*hR*3, *R*3*m*	0,3162	–	1,850	[Ш]

* При концентрации 66,1 % (ат.) S.
** При концентрации 66,6 % (ат.) S.

Литература

1. **Raghavan V.** // J. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 4. N 3. P. 175–183.
2. **Moh G.H.** // Fortschritte Minerai. 1972. Bd. 50. N 1. S. 65–67.
3. **Glemser O., Sauer H., König P.** // Z. Anorg. All. Chem. 1948. Bd. 257. S. 241–246.
4. **Ehrlich P.** // Z. Anorg. All. Chem. 1948. Bd. 257. S. 247–253.
5. **Vogel R., Weizenkorn H.-H.** // Arch. Eisenhuettenwes. 1961. Bd. 32. S. 413–420.

6. **Stemprok M.** // Mineral Deposita. 1971. V. 6. P. 302–312.

К.Б. Поварова

S–Y. СЕРА–ИТТРИЙ

Диаграмма состояния S–Y не построена. Имеются сведения, что в системе S–Y образуются следующие соединения: YS, Y_5S_7, Y_2S_3, YS_2. YS имеет температуру плавления 2060 °С, усредненную по результатам отдельных работ. Параметр кубической кристаллической решетки *a* изменяется в пределах 0,5466–0,5495 нм, что указывает на определенную область гомогенности [1].

Соединение Y_5S_7 плавится при температуре 1630 °С [4].

Соединение Y_2S_3 стабильно при температуре от 850 °С до температуры плавления, находящейся в пределах 1900–1950 °С или равной 1600 °С по данным различных исследований [Э].

YS_2 имеет температуру плавления 1660 °С [Э] и определенную область гомогенности, так что сплавы, содержащие 63,1–64 % (ат.) S ($YS_{1,72-1,78}$) являются однофазными [Ш].

Характеристики кристаллических решеток соединений указаны в табл. 443.

Таблица 443. **Кристаллическая структура соединений системы S–Y**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
YS	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,5466–0,5495	–	–	[1]
			– 0,5493	–	–	[2]
Y_5S_7	Y_5S_7	*mC*24, *C*2/*m*	1,2768	0,3803	1,1545	β = 104,82°, [3]
Y_2S_3*	–	–	1,747	0,402	1,017	β = 81,17°, [Э]
YS_2**	–	–	0,771 0,773	– –	0,789 0,790	[Э] Для $YS_{1,72-1,78}$ [Ш]

* Моноклинная сингония.
** Тетрагональная сингония.

Литература

1. **Flahaut J., Guittard M.** // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1956. V. 242. N 10. P. 1318–1321.
2. **Iandelli A.** // Rare Earth Research. New York: The Macmillan Co. 1961. P. 135–141.
3. **Adolphe C., Guittard M., Laruelle P.** // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1964. V. 258. N 19. P. 4773–4775.
4. **Flahaut J., Guittard M.** // Comt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1956. V. 243. N 17. P. 1210–1212.

Л.Л. Рохлин

S–Yb. СЕРА–ИТТЕРБИЙ

В системе образуются следующие соединения [Э, Ш]: YbS, Yb_2S_3, Yb_3S_4. Соединение YbS обладает кубической решеткой с параметром *a*, находящимся, по данным различных исследователей, в пределах 0,5658–0,5694 нм. Это соединение имеет область гомогенности, соответствующую формуле $YbS_{1,11-1,15}$.

Соединение Yb_3S_4 имеет область гомогенности, соответствующую формуле $YbS_{1,33-1,46}$. В некоторых работах этому соединению приписывается также формула Yb_5S_7 [Э].

Для соединения Yb_2S_3 указывается несколько типов кристаллической решетки: ромбическая, гексагональная [Э], ромбоэдрическая [Ш] с эквивалентными гексагональными параметрами, близкими к приведенным для гексагональной решетки в работе [Э].

В табл. 444 приведена кристаллическая структура соединений.

Таблица 444. **Кристаллическая структура соединений системы S–Yb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
YbS	NaCl	*cF*8, *Fm*3*m*	0,5658–0,5694	–	–	[Э, Ш]
Yb_3S_4*	–	–	1,281	1,297	0,384	[Э]
Yb_2S_3	αAl_2O_3	*hR*10, $R\bar{3}c$	0,6772	–	1,828	[Ш, П]

* Ромбическая сингония.

Л.Л. Рохлин

S–Zn. СЕРА–ЦИНК

В системе образуется сульфид ZnS, который известен в двух модификациях: цинковая обманка (сфалерит) (βZnS) с кубической кристаллической решеткой и вюрцит (αZnS) с гексагональной кристаллической решеткой [X, Э, Ш]. Имеются также сведения об образовании третьей модификации ZnS с ромбоэдрической решеткой: γZnS [Э], но они, по-видимому, требуют проверки.

Кубическая модификация является низкотемпературной и при нагреве переходит в гексагональную модификацию. Наиболее надежным значением температуры перехода от кубической модификации к гексагональной следует считать 1025.°C, приведенное в работе [Ш]. ZnS склонен к сублимации, так что температура плавления его могла быть определена лишь при давлении, больше атмосферного. Согласно [Э], температура плавления ZnS в аргоне при давлении 1 МПа равна 1830±20 °C.

Сведения о кристаллической структуре ZnS приведены в табл. 445.

Таблица 445. **Кристаллическая структура соединений системы S–Zn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	*b*	*c*	
αZnS	αZnS	*hP*4, $P6_3/mc$	0,3823	–	0,6261	[Ш]
βZnS	βZnS	*cF*8, $F\bar{4}3m$	0,54109	–	–	[Ш]
γZnS*	–	–	0,3830	–	0,9477	При температуре отжига 1000 °C [Э]
			0,3811	–	0,9348	При температуре отжига 850 °C [Э]

* Ромбоэдрическая сингония.

Л Л. Рохлин

S–Zr. СЕРА–ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния S–Zr фактически не построена. Найден ряд сульфидов, относительно числа и состава которых существуют разногласия [X, Э, Ш, 1–5]. Схематично диаграмма состояния показана на рис. 550 по [3].

Установлено существование богатых S соединений ZrS_3 и ZrS_2. Соединение ZrS_3 не имеет области гомогенности, выше 700 °C распадается с образованием сульфидов с меньшим содержанием S, кристаллическая решетка моноклинная. Для ZrS_2 найдена область гомогенности 65,6–66,6 % (ат.) S при 500–600 °C. Температура плавления ZrS_2 равна ~1550 °C [X], ~1450 °C [3].

Относительно богатых Zr соединений имеются разногласия. В работе [1] сообщается о существовании соединений: Zr_9S_2 и Zr_2S. Авторы работы [3] эти соединения не обнаружили в образцах, закаленных от 1450 °C. В этом исследовании установлена наиболее богатая Zr фаза Zr_3S_2. Этот сульфид при 1450 °C находился в равновесии с (αZr), содержавшим 0,16 мол. долей S. Растворимость S в (βZr) не определяли. В области концентраций 40–60 % (ат.) S образуются фазы на основе моносульфидов Zr – низшего, $Zr_{1+x}S$, со структурой типа WC, который можно идентифицировать с Zr_3S_2 [3], и высшего, $Zr_{1-x}S$, обладающего дефектной структурой на основе решетки типа NaCl с упорядоченными вакансиями [X, Э, 3–5].

В работе [5] исследовали сплавы с отношением S/Zr = 0,5...1,5 методом высокотемпературного рентгеновского анализа. В образцах с отношени-

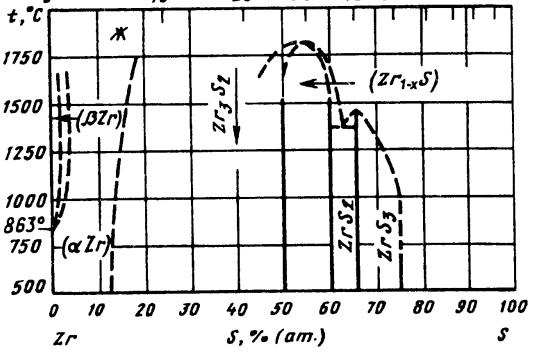


Рис. 550. S–Zr

ем S/Zr = 0,90...1,0 обнаружена структура типа WC, при отношении S/Zr = = 1,32 – сверхструктура на основе решетки типа NaCl. Такая же сверхструктура обнаружена при исследовании сульфида с S/Zr = 1,34 при температуре ниже 1250±20 °C. При более высокой температуре (>1250 °C) сульфид имеет структуру типа NaCl. При самой высокой температуре появляется структура типа WC. В общем результаты [5] согласуются с [3].

Сведения о кристаллической структуре соединений представлены в табл. 446.

Таблица 446. **Кристаллическая структура соединений системы S–Zr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
ZrS_3^*	$ZrSe_3$	*mP*8, $P2_1/m$	0,51243	0,36244	0,8980	[6]
ZrS_2	CdI_2	*hP*3, $P\bar{3}m1$	0,3662	–	0,5813	[3, П]
Zr_9S_2	–	*tI*88, $I4_1/amd$	0,9752	–	1,9216	[7]
Zr_2S	Ti_2S	*oP*36, *Pnnm*	1,53328	1,2340	0,3520	[8]
Zr_3S_2 ($Zr_{1+x}S$)	WC	*hP*2, $P\bar{6}m2$	0,3436	–	0,3435	[Э, П]
ZrS ($Zr_{1-x}S$)	NaCl	*cF*8, *Fm*3*m*	0,5250	–	–	[П]

* β = 97,28°.

Литература

1. **Conard B.R., Franzen H.F.** // High Temp. Sci. 1971. V. 3. P. 49.
2. **Kubaschewski-von Goldbeck O.** // Atomic Energy Review. Special Issue. N 6. Zirconium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy. 1976. P. 67–139.
3. **Benz R.** // Arch. Eisenhuttenwes. 1978. V. 49. N 2. S. 59–62.
4. **Franzen H.F., Folmer J.C.W.** // J. Solid State Chem. 1984. V. 51. N 3. P. 396–402.
5. **Kim S.J., Nguyen T.H., Franzen H.F.** // J. Solid State Chem. 1987. V. 70. N 1. P. 88–92.
6. **Brattas L., Kjekshus A.** // Acta Chem. Scand. 1972. V. 26. N 9. P. 3441–3449.
7. **Cheng H.Y., Franzen H.F.** // Acta Crystallogr. B. 1972. V. 28. N 5. P. 1399–1404.
8. **Yao X., Franzen H.F.** // J. Less-Common Met. 1988. V. 142. P. 127–129.

Л.А. Третьяченко

Sb–Sc. СУРЬМА–СКАНДИЙ

Диаграмма состояния системы не построена. Имеются сведения [1, 2], что в системе Sb–Sc образуется соединение SbSc, типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$), параметр решетки *a* = 0,5838 нм [1] или *a* = = 0,5859 нм [2]

Литература

1. **Журавлев Н.Н., Смирнова Е.М.** // Кристаллография. 1962. Т. 7. N 2. С. 312–313.
2. **Brixner L.H.** // J. Inorg. Nuclear Chem. 1960. V. 15. P. 199–201.

Н.И. Никитина

Sb–Se. СУРЬМА–СЕЛЕН

Диаграмма состояния Sb–Se (рис. 551) приведена из работы [X], где она построена по результатам нескольких исследований. В системе наблюдается область несмешиваемости в жидком состоянии. Вид диаграммы состояния данной системы зависит от скорости охлаждения, так как расслоение может происходить лишь при медленном охлаждении, поскольку разница в плотности обеих жидкостей мала. В системе установлено существование соединения Sb_2Se_3, температура плавления которого по данным различных работ равна 617, 605, 575 [X], 600 °C [1]. Соединение Sb_2Se_3 имеет структуру собственного типа (символ Пирсона

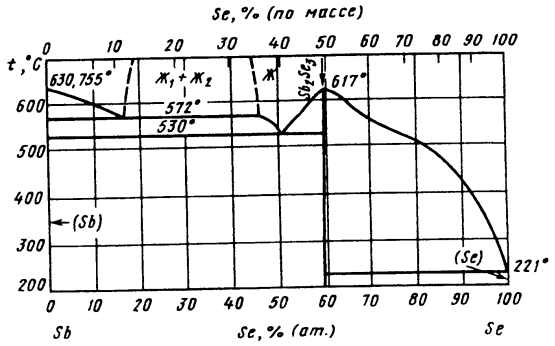


Рис. 551. Sb–Se

*oP*20, пр.гр. *Pnma*), параметры решетки: a = 1,15 нм, b = 1,16 нм, c = = 0,39 нм [2]; a = 1,162 нм, b = 1,177 нм, c = 0,3962 нм [3]; a = 1,15 нм, b = = 1,16 нм, c = 0,398 нм [4].

Литература

1. **Кузнецов В.Г., Палкина К.К.** // Журнал неорганической химии. 1963. Т. 8. N 5. С. 1204–1218.
2. **Dönges E.** // Z. Anorg. All. Chem. 1950. Bd. 263. S. 289–291.
3. **Tideswell N.W., Kruse F.H., McCullough J.D.** // Acta Crystallogr. 1957. V. 10. N 7. P. 99–102.
4. **Коломиец Б.Т., Горюнова Н.А.** // Журнал технической физики. 1955. Т. 25. Вып. 6. С. 984–994.

Н.И. Никитина

Sb–Si. СУРЬМА–КРЕМНИЙ

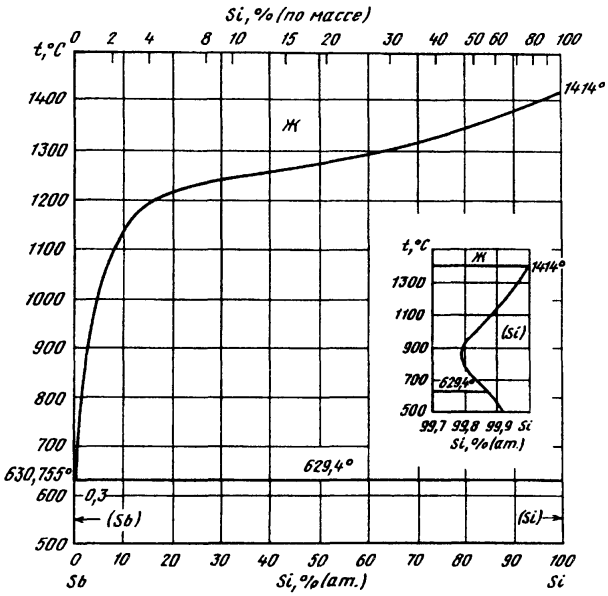


Рис. 552. Sb–Si

Информация о взаимодействии Sb с Si приведена в работах [X, Э].

Диаграмма состояния системы характеризуется отсутствием соединений и наличием эвтектического превращения. На рис. 552 представлена диаграмма состояния этой системы согласно работе [X] с дополнениями и исправлениями, полученными в более поздних исследованиях, рассмотренных в работе [Э]. Часть линии ликвидус со стороны Sb от 0 до 15 % (ат.) Si, построенная в работе [Э], хорошо согласуется с остальной частью линии ликвидус, приведенной в работе [X]. Внесено уточнение в температуру эвтектического превращения – 629,4 °С [Э] вместо 630 °С по [X]. Концентрация Si в эвтектике – 0,3 % (ат.) [Э].

В системе имеется небольшая растворимость Sb в (Si) твердом состоянии. Солидус имеет ретроградный характер [Э, 1, 2] и показан на вставке диаграммы состояния согласно работе [1], в которой использовался метод микротвердости. Максимальная растворимость Sb в твердом Si имеет место при 850 °С и составляет 0,22 % (ат.) [1].Теоретические расчеты, выполненные в работе [2], дали максимальную растворимость Sb в твердом Si ~0,4 % (ат.) при температуре ~1325 °С. Согласно другим экспериментальным работам, максимальная растворимость Sb в твердом Si составляет ~0,14 % (ат.) при температуре ~1325 °С [Э]. В работе [3] в приближении теории регулярных растворов рассчитаны ликвидус системы Sb–Si и растворимость Sb в Si. Получено хорошее совпадение расчетных данных с экспериментальными результатами.

Литература

1. **Глазов В.М., Лю Чжэнь-юань** // Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. 1960. N 4. С. 150–155.
2. **Козловская В.М., Рубенштейн Р.Н.** // Физика твердого тела. 1961. Т. 3. N 11. С. 3354–3362.
3. **Никитина Г.В., Романенко В.Н., Ишутинова П.Н.** // Изв. Ан СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. N 1. С. 45–49.

Л.Л. Рохлин

Sb–Sm. СУРЬМА–САМАРИЙ

Диаграмма состояния Sb–Sm исследовалась в работе [1] методами дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Сплавы готовили нагревом смесей компонентов в танталовых тиглях, заваренных электрической дугой в атмосфере аргона. Для приготовления сплавов использовали Sb чистотой 99,99 % (по массе) и Sm чистотой 99,9 % (по массе).

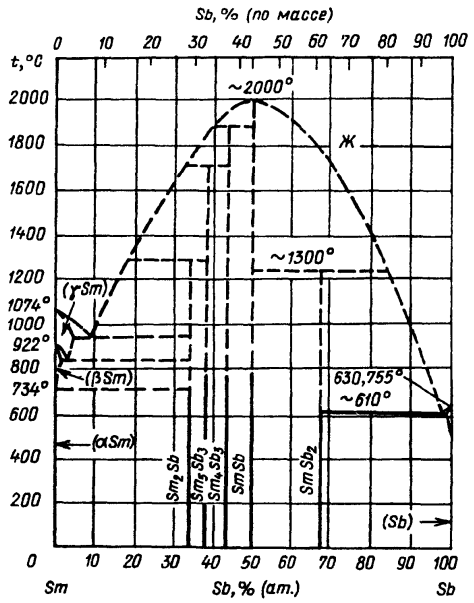


Рис. 553. Sb–Sm

На рис. 553 представлена диаграмма состояния системы по данным работы [1]. Вблизи точки плавления Sb обнаружена эвтектика при температуре 610 °С. В сплавах системы найдено пять соединений: Sm_2Sb, Sm_5Sb_3, Sm_4Sb_3, SmSb и $SmSb_2$. Соединения Sm_2Sb, Sm_5Sb_3, Sm_4Sb_3 и $SmSb_2$ образуются по перитектическим реакциям. Температура перитектического превращения с образованием соединения $SmSb_2$ составляет ~1300 °С. Соединение SmSb плавится конгруэнтно при температуре ~2000 °С.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 447.

Таблица 447. **Кристаллическая структура соединений системы Sb–Sm**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Sm_2Sb	La_2Sb	*tI*12, *I*4/*mmm*	0,4468–0,4478	–	1,746–1,745	[1]
Sm_5Sb_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,9100–0,9115	–	0,640–0,6389	[1]
Sm_4Sb_3	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,9308–0,9316 0,930	– –	– –	[1] [2]
SmSb	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,6268–0,6272 0,6271	– –	– –	[1] [3]
$SmSb_2$	$LaSb_2$	*oC*24, –	0,617–0,620	0,605	1,791–1,793	[1]

Литература

1. **Borzone G., Borsese A., Delfino S., Ferro R.** // Z. Metallkunde. 1985. Bd. 76. N 3. S. 208–213.
2. **Gambino R.J.** // J. Less-Common Met. 1967. V. 12. N 4. P. 344–352.
3. **Brixner L.H.** // J. Inorg. Nuclear. Chem. 1960. V. 15. P. 199–201.
4. **Iandelli A.** // Atti Accad. Naz. Linc., Rend., C. Sci. Fiz. Mat. Nat. 1964. V. 37. P. 160–164.

Н.И. Никитина

Sb–Sn. СУРЬМА–ОЛОВО

Диаграмма состояния Sb–Sn подробно исследована методами термического и микроструктурного анализов и приведена в работе [1]. При этом уточнена диаграмма, построенная в работе [X] по данным, полученным в более ранних исследованиях. Диаграмма состояния системы по данным работы [1] приведена на рис. 554. В системе при температуре 425 °С и содержании 65,2 % (ат.) Sb по перитектической реакции образуется фаза β (SbSn). Фаза β имеет широкую область гомогенности: 43,0–60,5 % (ат.) Sb при 250 °С. При температуре 324 °С по перитектической реакции кристаллизуется соединение Sb_2Sn_3, которое при температуре 242 °С распадается с образованием фазы β, содержащей 43 % (ат.)Sb, и твердого раствора Sb в Sn, содержащего 9,4 % (ат.) Sb. Перитектическая реакция Ж + Sb_2Sn_3 ⇌ (βSn) имеет место при температуре 250 °С. Растворимость Sb в (Sn) по данным работы [Э] приведена ниже:

Температура, °С	223	200	150	100	50
Растворимость Sb, % (ат.)	6,4	4	2,2	1,3	0,7

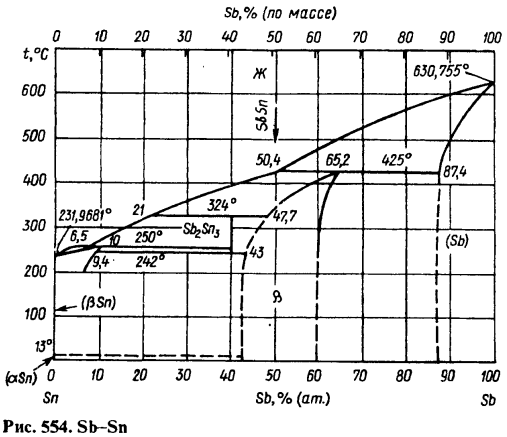


Рис. 554. Sb–Sn

В работе [2] в основном подтверждена диаграмма состояния Sb–Sn, построенная в [1].

В отношении кристаллической структуры соединений имеются противоречия. Так, соединение SbSn согласно работе [3] имеет кубическую структуру типа NaCl, а согласно работе [4] – ромбоэдрическую структуру. По данным работы [2] кубической кристаллической структурой типа NaCl обладает соединение Sb_2Sn_3, а ромбоэдрической – SbSn, во всяком случае при температурах, близких к комнатной.

Характеристики кристаллических решеток соединений указаны в табл. 448.

Таблица 448. **Кристаллическая структура соединений системы Sb–Sn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметр решетки, нм	Примечание
			a	
SbSn	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,6136 0,6127	При 45 % (ат.) Sb [3] При 52 % (ат.) Sb
SbSn*	–	–	0,6129 0,6150	При 45 % (ат.) Sb, α = 89,7° [4] При 55 % (ат.) Sb, α = 89,18°

*Ромбоэдрическая сингония.

Литература

1. **Predel B., Schwermann W.** // J. Inst. Met. 1971. V. 99. P. 169–173.
2. **Allen W.P., Perepezko J.H.** // Scr. Metall. 1990. V. 24. N 11. P. 2215–2220.
3. **Bowen E.G., Jones W.M.** // Philos. Mag. 1931. V. 12. S. 441–462.
4. **Hägg G., Hybinetti A.G.** // Philos. Mag. 1935. V. 20. P. 913–929.

Н.И. Никитина

Sb–Sr. СУРЬМА–СТРОНЦИЙ

На основании исследований металлографическим методом путем построения кривых зависимости плотности от состава и методом термического анализа в работе [1] установлено образование четырех соединений: $SrSb_3$, SrSb, Sr_3Sb_2 и Sr_2Sb. Образование соединения Sr_2Sb было подтверждено в работе [2]. В работе [3], используя дифференциально-термический и микроскопический анализы, была построена диаграмма состояния Sb–Sr, которая показана на рис. 555. Соединение SrSb плавится конгруэнтно, остальные соединения – по перитектическим реакциям. Со стороны Sb в системе протекает эвтектическое превращение при температуре 600 °С и концентрации 5 % (ат.) Sr, что согласуется с данными работы [1]. Со стороны Sr также

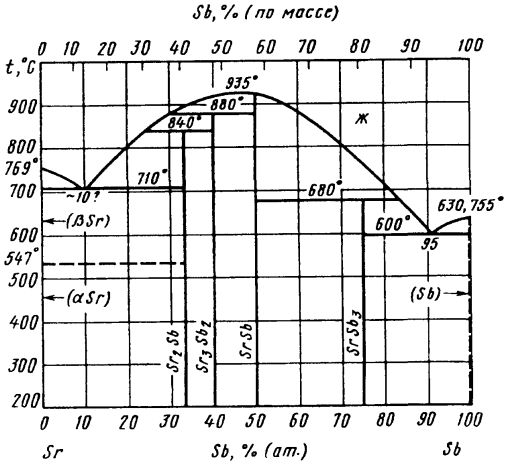


Рис. 555. Sb–Sr

имеет место эвтектическое превращение. Оно протекает при 710 °С. Эвтектическая точка, согласно представленной диаграмме, находится около 10 % (ат.) Sb, однако в работе [3] указана концентрация Sb в эвтектике 5 % (ат.).

Предельная растворимость Sr в (Sb) и Sb в (βSr) при температурах нонвариантных превращений составляет ~2 % (ат.) (1,4 % (по массе)) и 3,7 % (ат.) (5,1 % (по массе)) соответственно [3].

Кристаллическая структура известна только для одного из соединений – Sr_2Sb (символ Пирсона *tI*12, пр.гр. *I*4/*mmm*), параметры решетки *a* = = 0,500 нм, *c* = 1,741 нм [2].

Литература

1. **Шукарев С.А., Морозова М.П., Кан Хо-ын** // Журнал общей химии. 1957. Т. 27. N 7. С. 1737–1743.
2. **Brauer G., Müller O.** // Angew. Chem. 1961. Bd. 73. N 5. S. 169.
3. **Вахобов А.В., Ниязова З.У., Полев Б.Н.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11. N 2. С. 363–364.

Л.Л. Рохлин

Sb–Ta. СУРЬМА–ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Sb–Ta не построена. Имеются сведения только о кристаллической структуре промежуточных фаз, которые представлены в табл. 449.

Таблица 449. **Кристаллическая структура соединений системы Sb–Ta**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ta_3Sb	Cr_3Si	*cP*8, *Pm*3*n*	0,52595	–	–	[1]
Ta_5Sb_4	Ti_5Te_4	*tI*18, *I*4/*m*	1,023	–	3,54	[2]
$TaSb_2$*	$NbAs_2$	*mC*12, *C*2	1,02218	3,6447	8,2915	[П]

*β = 120,39°.

Литература

1. **Nevitt M.V.** // Trans. AIME. 1958. V. 212. P. 350–355.
2. **Boller H., Nowotny H.** // Monatsh. Chem. 1964. Bd. 95. S. 1272–1282.

Г.К. Алексеенко

Sb–Tb. СУРЬМА–ТЕРБИЙ

На рис. 556 представлена диаграмма состояния Sb–Tb по данным работы [1], в которой проводили исследования методами дифференциального термического, микроскопического и рентгеновского анализов. Сплавы получали путем нагрева в печи сопротивления порошков компонентов, помещенных в молибденовый тигель. Для приготовления сплавов использовали дистиллированный Tb чистотой более 99,9 % (по массе) и Sb полупроводниковой чистоты.

В системе имеют место две эвтектики: при температуре 1130 °С и содержании 14 % (ат.) Sb и температуре 623 °С и содержании более 99 % (ат.) Sb. В системе обнаружено четыре соединения: Tb_5Sb_3 (37,5 % (ат.) Sb), Tb_4Sb_3 (42,86 % (ат.) Sb), TbSb (50 % (ат.) Sb) и $TbSb_2$ (66,67 % (ат.) Sb). Соединения Tb_5Sb_3, Tb_4Sb_3 и $TbSb_2$ образуются по перитектическим

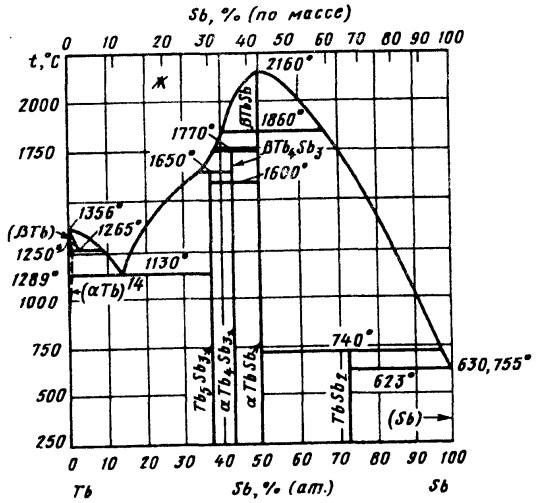


Рис. 556. Sb–Tb

реакциям при температурах 1650, 1770 и 740 °С соответственно. Соединение TbSb плавится конгруэнтно при температуре 2160 °С. Соединения Tb_4Sb_3 и TbSb существуют в двух модификациях. Температуры полиморфных превращений соответственно равны 1600 и 1860 °С.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 450.

Таблица 450. **Кристаллическая структура соединений системы Sb–Tb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Tb_5Sb_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8919 0,892	– –	0,6302 0,6304	[1] [2]
Tb_4Sb_3	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,717*	–	–	[1]
TbSb	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,6178 0,616 0,617 0,6181	– – – –	– – – –	[1] [3] [4] [5, Э]
$TbSb_2$	–	–	0,6123	0,6969	1,772	[6]

*Ромбическая сингония.

Литература

1. **Abdusalymova M.N., Bvrnashev O.N., Mironov K.E.** // J. Less-Common Met. 1981. V. 77 N 1. P. 81–88.
2. **Rieger W., Parte E.** // Acta Crystallogr. B. 1968. V. 24. P. 456–458.
3. **Кузьмин Р.Н., Никитина С.В.** // Кристаллография. 1963. Т. 8. С. 453–454.
4. **Child H.R., Wilkinson M.K., Cable J.W.** // Phys. Rev. 1963. V. 131. P. 922–931.
5. **Landelli A.** // Atti Accad. Naz. Linc. Rend. C. Sci. Fiz. Mat. Nat. 1964. V. 37. P. 160–164.
6. **Eatough N.L., Hall H.T.** // Inorg. Chem. 1969. V. 8. N 7. P. 1439–1445.

Н.И. Никитина

Sb–Te. СУРЬМА–ТЕЛЛУР

На рис. 557 приведена диаграмма состояния Sb–Te по данным работы [1]. Сплавы готовили в кварцевых ампулах с использованием Sb и Te чистотой 99,999 % (по массе). Исследование проводили методами термического и микроструктурного анализов.

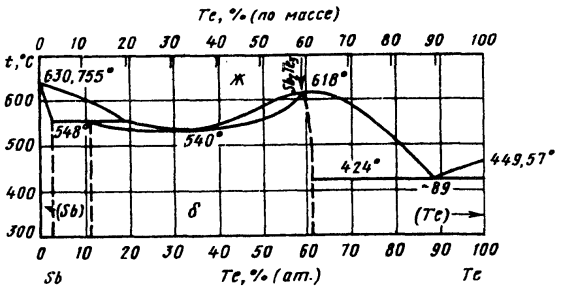


Рис. 557. Sb–Te

Согласно работе [1] эвтектическая точка, обнаруженная ранее при 29 % (ат.) Te [X], является точкой минимума на кривых ликвидуса и солидуса. Она находится при температуре 540 °С. В сплавах системы имеет место перитектическое превращение при температуре 548 °С и эвтектическое при температуре 424 °С и концентрации ~89 % (ат.) Te. Соединение Sb_2Te_3, обнаруженное в данной системе, плавится конгруэнтно при 618 °С. По данным других работ температура его плавления составляет 616 °С [2], 621 °С [3], 630 °С [4]. Результаты работы [1] согласуются с данными работы [3], в которой в области концентрации 11–60 % (ат.) Te также установлено наличие только одной промежуточной фазы δ в отличие от работы [2], где в данной области концентраций обнаружены две промежуточные фазы. Растворимость в твердом состоянии Te в Sb в работе [Ш] установлена равной 0,005 % (ат.), а по данным работы [2] она составляет 1 % (ат.) Te при температуре 500 °С.

Соединение Sb_2Te_3 имеет кристаллическую структуру типа Bi_2Te_3 (символ Пирсона *hR*5, пр.гр. $R\bar{3}m$), параметры решетки: a = 0,4264 нм, c = 3,042 нм [4]; a = 0,4273 нм, c = 2,9445 нм при концентрации 33,3 % (ат.) Te и a = 0,4264 нм, c = 3,0428 нм при концентрации 60,0 % (ат.) Te [5].

Литература

1. **Matsumura Akira, Hayashi Akio** // Sumitomo Electrical. Technical. Review. 1968. N 11. P. 103–111.
2. **Абрикосов Н.Х., Порецкая Л.В., Иванов И.П.** // Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. С. 2525–2550.
3. **Порецкая Л.В., Абрикосов Н.Х., Глазов В.М.** // Журнал неорганической химии. 1963. Т. 8. N 5. С. 1196–1198.
4. **Кузнецов В.Г., Палкина К.К.** // Журнал неорганической химии. 1963. Т. 8. N 5. С. 1204–1218.
5. **Brown A., Lewis B.** // J. Phys. Chem. Solids. 1962. V. 23. P. 1597–1604.

Н.И. Никитина

Sb–Th. СУРЬМА–ТОРИЙ

Диаграмма состояния Sb–Th не построена. В системе Sb–Th найдено три соединения: $ThSb_2$, Th_3Sb_4 и ThSb. Сплавы готовили прямым синтезом из элементов при температуре около 1000 °С. Для приготовления сплавов использовали Sb чистотой не менее 99,9 % (по массе) и Th чистотой ~99,7 % (по массе). В работе использовали метод рентгеновского анализа [1]. Характеристики кристаллических решеток соединений приведены в табл. 451.

Таблица 451. **Кристаллическая структура соединений системы Sb–Th [1, П]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
$ThSb_2$	Cu_2Sb	*tP*6, *P*4/*nmm*	0,4353	0,9176
Th_3Sb_4	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,9372	–
ThSb	NaCl	*cF*8, *Fm*3*m*	0,6318	–

Растворимость Th в жидкой Sb по данным работы [Э] приводится ниже:

Температура, °С	900	850	800	750	700	650
Растворимость Th:						
% (по массе)	1,0	[illegible]	[illegible]	0,1	<0,05	<0,05
% (ат.)	0,53	0,26	0,16	0,05	<0,02	<0,02

Литература

1. **Ferro R.** // Acta Crystallogr. 1956. V. 9. N 10. P. 817–818.

Н.П. Никитина

Sb–Ti. СУРЬМА–ТИТАН

Диаграмма состояния Sb–Ti практически не исследована, определены только стехиометрия и структура интерметаллических соединений, образующихся в этой системе [1, 2]. Обобщение имеющихся данных позволило в работе [М] предположить вариант диаграммы состояния,

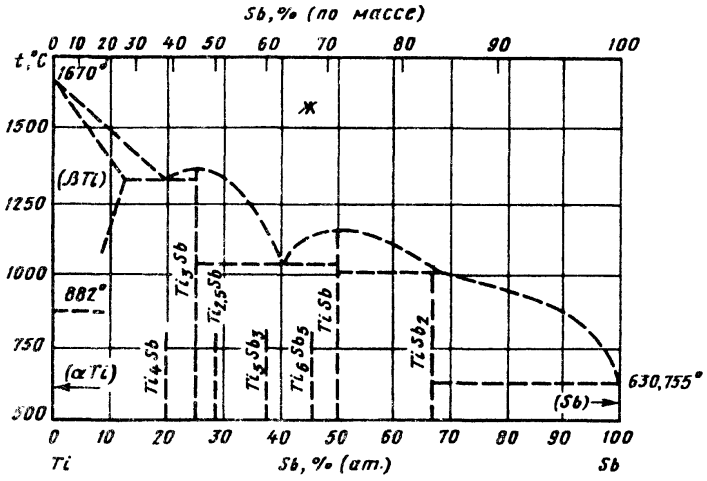


Рис. 558. Sb–Ti

представленный на рис. 558. В сплавах системы образуется семь интерметаллических соединений, из которых наиболее устойчивы Ti_3Sb, TiSb и $TiSb_2$. Кроме того, в сплавах системы образуются еще следующие соединения: Ti_4Sb, $Ti_{2,5}Sb$, Ti_5Sb_3, Ti_6Sb_5.

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 452.

Таблица 452. **Кристаллическая структура соединений системы Sb–Ti**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ti_4Sb	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,5964	–	0,4798	[1, П]
Ti_3Sb	Cr_3Si	*cP*8, *Pm*3*n*	0,5217	–	–	[Э]
$Ti_{2,5}Sb$	Cu_2Sb	*tP*6, *P*4/*nmm*	0,401	–	1,45	[Э]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ti_5Sb_3	–	*oP**, *Pmma*, *Pmc*2_1 или *Pma*2	1,0172	0,8346	0,7135	[Ш, П]
Ti_6Sb_5	–	*oP**, *Pbam* или *Pba*2	1,455	1,634	0,531	[Ш, П]
TiSb	AsNi	*hP*4, *P*6_3/*mmc*	0,4115 0,398	– –	0,6264 0,617	[Ш, П] [Э]
$TiSb_2$	Al_2Cu	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,666	–	0,581	[П]

Соединение $TiSb_2$ по данным работы [2] гомогенно в интервале составов 66,2–67,1 % (ат.) Sb.

Литература

1. **Nowotny H., Pesl J.** // Monatsh. Chem. 1951. Bd. 82. S. 336–343.
2. **Donaldson J.D., Kjekshus A., Nicholson D.S., Rakke F.** // J. Less-Common Met. 1975. V. 41. P. 225–263.

П.Б. Будберг

Sb–Tl. СУРЬМА–ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Sb–Tl исследована в работе [1] методами дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Сплавы синтезировали в эвакуированных кварцевых ампулах, используя Sb чистотой 99,9995 % (по массе) и Tl чистотой 99,9998 % (по массе).

Диаграмма состояния сплавов системы по данным работы [1] приведена на рис. 559. Диаграмма относится к эвтектическому типу. Эвтектика (βTl) + TlSb кристаллизуется при температуре 193 °С. Содержание Sb в эвтектике составляет 29,2 % (ат.). Максимальная растворимость Sb в (βTl) при температуре эвтектики составляет 23,8 % (ат.). В системе обнаружено два соединения: Tl_3Sb и TlSb. Соединение TlSb образуется по перитектической реакции при температуре 195 °С. При температуре 191 °С оно распадается на смесь (βTl) + (Sb). Из этой смеси при температуре 187 °С образуется соединение Tl_3Sb.

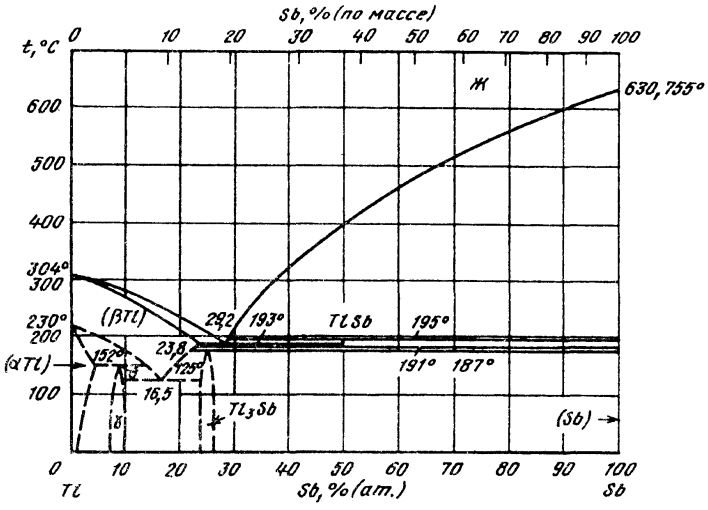


Рис. 559. Sb–Tl

(βTl) претерпевает эвтектоидный распад при температуре 125 °С на фазу γ и соединение Tl_3Sb. Эвтектоидная точка расположена при содержании 16,5 % (ат.) Sb. Фаза γ образуется по перитектоидной реакции при температуре 152 °С и содержании 8 % (ат.) Sb. Растворимость Sb в (αTl) при 20 °С составляет 1,6 % (ат.). В более ранних работах [2, 3] с использованием метода рентгеновского анализа было установлено существование при комнатной температуре следующих фаз: (αTl) с содержанием до 1 % (ат.) Sb, фазы с ГЦК решеткой, стабильной при содержании Sb около 10 % (ат.) и соединения Tl_7Sb_2 при 22 % (ат.) Sb. Результаты исследований [2, 3] в общем согласуются с более поздним исследованием [1], при этом фаза с ГЦК решеткой и Tl_7Sb_2 по данным работы [2, 3] соответствуют фазе γ и Tl_3Sb по данным работы [1].

Соединение Tl_3Sb имеет структуру типа Tl_7Sb_2 (символ Пирсона *cI* 54, пр.гр. $Im\bar{3}m$), параметр решетки a = 1,161 нм [1] или a = 1,159 нм [3].

Литература

1. **Predel B., Schwermann W.** // Z. Naturforsch. A. 1970. Bd. 25. N 6. S. 877–886.
2. **Suganuma R.J.** // J. Phys. Soc. Japan. 1960. V. 15. P. 1395–1409.
3. **Persson E., Westgren A.** // Z. Phys. Chem. 1928. Bd. 136. S. 208–214.

Н.И. Никитина

Sb – Tm. СУРЬМА – ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Sb – Tm исследована в работе [1] методами дифференциального термического, микроскопического и рентгеновского анализов. Построенная диаграмма представлена на рис. 560. Она характеризуется образованием трех соединений: Tm_5Sb_3, TmSb и $TmSb_2$. Одно из этих соединений TmSb плавится конгруэнтно при 2020 °C, а два других образуются по перитектическим реакциям (1640 и 640 °C). Соединение TmSb перетерпевает полиморфное превращение при 1780 °C, а соединение Tm_5Sb_3 – при 1620 °C. В системе имеют место два эвтектических превращения – при температуре 1180 °C и концентрации 15 % (ат.) Sb и при температуре 620 °C и концентрации более 99 % (ат.) Sb. Растворимость Sb в твердом Tm не превышает согласно работе [1] 1,5 % (ат.). Ранее в системе было установлено только образование

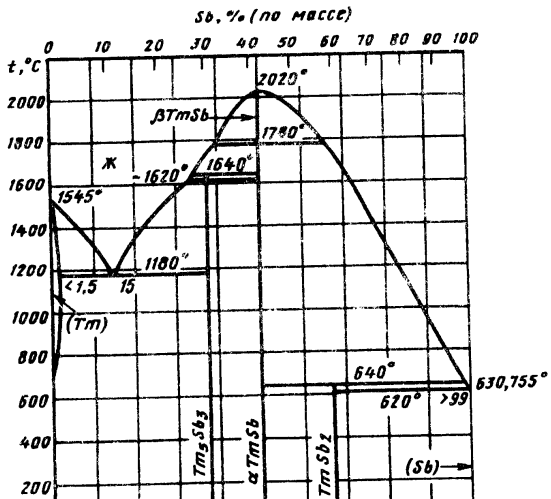


Рис. 560. Sb–Tm

соединения TmSb [Э]. Кристаллическая структура установлена только для соединений Tm_5Sb_3 и TmSb (табл. 453).

Таблица 453. **Кристаллическая структура соединений системы Tm – Sb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Tm_5Sb_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	1,010	0,4173	[1]
TmSb	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,619	–	[1]
			0,6083	–	[Э]
			0,6091	–	[Э]

Литература

1. **Абдусалимова М.Н., Рахматов О.П., Фазлыева Н.Д., Чуйко А.Г.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1991. Т. 27.N 8. С. 1650–1652.

Л.Л. Рохлин, Н.И. Никитина

Sb – U. СУРЬМА – УРАН

Информация о взаимодействии Sb с U приведена в работах [Х, Э, Ш]. Диаграмма состояния Sb – U по данным работы [1] приведена на рис. 561. Сплавы готовили индукционной и дуговой плавкой. Для приготовления сплавов использовали высокочистый реакторный U с содержанием примесей: 0,04 % (по массе) C и 0,02 % (по массе) Fe и высокочистую Sb (99,99 % (по массе)). Исследование проводили методами металлографического, термического и рентгеновского анализов.

В системе обнаружено четыре соединения: U_4Sb_3 (фаза δ), USb, U_3Sb_4 и USb_2. Соединения U_4Sb_3 и USb плавятся конгруэнтно при 1800 и 1850 °C соответственно. Соединения U_3Sb_4 и USb_2 образуются по перитектическим реакциям при температурах 1695 и 1355 °C. Между соединениями U_4Sb_3 и USb образуется эвтектика при температуре 1770 °C и концентрации 47 % (ат.) Sb. Соединение U_4Sb_3 имеет область гомогенности приблизительно 1,5 % (ат.) при температуре 1770 °C. Характер реакций между U, соединением U_4Sb_3 и жидкостью, а также между Sb, соединением USb_2 и жидкостью не определен. Температуры реакций идентичны температурам плавления U и Sb. Растворимость Sb в (αU), (βU) и (γU) составляет 0,02 % (ат.), 0,1 % (ат.) и 0,05 % (ат.)

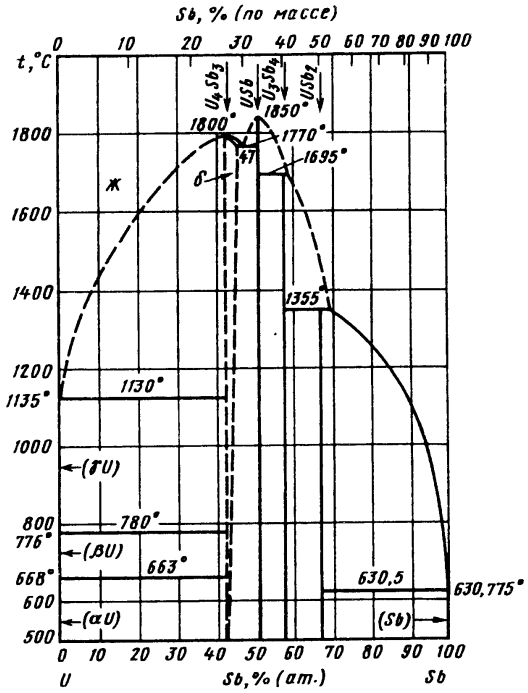


Рис. 561. Sb–U

соответственно при температурах 620, 720 и 825 °С. Растворимость U в жидкой Sb изменяется от 0,1 % (ат.) при 650 °С до 1,5 % (ат.) при 900 °С и 31,2 % (ат.) при температуре 1355 °С. В работе [Э] даны следующие значения растворимости U в жидкой Sb:

Температура, °С	900	850	800	750	700	650
Растворимость, U % (ат.)	1,5	0,9	0,4	0,26	0,15	0,05

В работе [4] для соединения U_3Sb_4 приведен диапазон значений параметра решетки, что указывает на наличие у него определенной области гомогенности.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 454.

Таблица 454. **Кристаллическая структура соединений системы Sb – U**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
U_4Sb_3	–	*hP**, $P6_3/mcm$ или $P\bar{6}c2$	0,9268	0,6201	[1]
USb	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,6191 0,618	– –	[2] [3]
U_3Sb_4	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,9095 0,9120–0,9109	– – –	[2] [4]
USb_2	Cu_2Sb	*tP*6, *P*4/*nmm*	0,4272	0,8471	[5]

Литература

1. **Beaudry B.J., Daane A.H.** // Trans. AIME. 1959. V. 215. P. 199–203.
2. **Ferro R.** // Atti Accad. Naz. Linc. Rend. C. Sci. Fiz. Mat. Nat. 1952. V. 13. P. 53–61.
3. **Warren J.H., Price E.E.** // Canad. Metall. Quart. 1964. V. 3. P. 183–196.
4. **Warren J.H., Price E.E.** // Canad. Metall. Quart. 1964. V. 3. P. 245–256.
5. **Ferro R.** // Atti Accad. Naz. Linc. Rend., C. Sci. Fiz. Mat. Nat. 1952. V. 13. P. 151–157.

Н.И. Никитина

Sb – V. СУРЬМА – ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Sb – V не построена. Имеются сообщения лишь об образовании соединений [X, Э, Ш], кристаллическая структура которых указана в табл. 455.

Таблица 455. **Кристаллическая структура соединений системы Sb – V**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
VSb_2	Al_2Cu	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,656	0,564	[X]
VSb	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,4270	0,5447	[2]
V_3Sb	Cr_3Si	*cP*8, $Pm\bar{3}n$	0,4932 0,49335	– –	[Э] [Э]

Согласно работе [1] Sb_2V образуется по перитектической реакции при 900 °C, имеется вероятность полиморфного превращения в Sb_2V при 870 °C. Согласно работе [Ш] SbV имеет значительную область гомогенности.

Литература

1. **Дудкин Л.Д., Вайданич В.И.** // Физика твердого тела. 1960. Т. 2. С. 404–405.
2. **Grison B., Beck P.A.** // Acta Crystallogr. 1962. V. 15. P. 807–808.

Г.К. Алексеенко

Sb – W. СУРЬМА – ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния Sb – W не построена. Данные различных исследователей противоречат друг другу. Согласно работе [1] в системе может быть синтезировано соединение WSb (60,17 % (по массе) W) путем электролиза окиси Sb и вольфрамового ангидрида в ванне расплавленной буры и фтористого натрия. В более поздней работе [2] при изучении системы в интервале концентраций 50–100 % (ат.) W установлено, что компоненты слабо взаимодействуют друг с другом, и эквиатомного соединения (типа NiAs) в системе не образуется, что, по-видимому, больше соответствует действительности.

Литература

1. **Weiss G.** // Ann. Chim. 1946. V. 1. N 4. P. 446.
2. **Boller H., Nowotny H.** // Monatsh. Chem. 1964. Bd. 95. S. 1272–1282.

К.Б. Поварова

Sb – Y. СУРЬМА – ИТТРИЙ

В работах [Ш, Э] сообщалось лишь о существовании соединения YSb. В работе [1] построена диаграмма состояния Sb – Y (рис. 562) во всем интервале концентраций.

Исследование проведено с использованием термического, рентгеновского и микроструктурного методов анализа.

Температура полиморфного превращения α ⇄ β чистого Y при добавлении Sb снижается на 16 °C. Sb растворяется в Y незначительно. Эвтектика существует при концентрации 14,5 % (ат.) Sb и температуре 1220 °C. Добавление Y понижает температуру плавления Sb. При температуре 629 °C имеет место эвтектическая реакция.

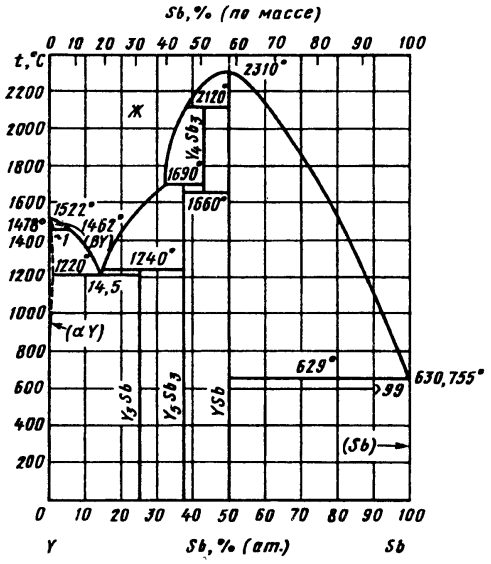


Рис. 562. Sb–Y

В системе обнаружено четыре соединения. Фаза YSb плавится конгруэнтно при 2310 °C, остальные образуются по перитектическим реакциям соответственно при 1240 °C (Y_3Sb), 1690 °C (Y_5Sb_3) и 2120 °C (Y_4Sb_3). Фаза Y_4Sb_3 эвтектоидно распадается при 1660 °C.

Кристаллографические характеристики соединений приведены в табл. 456. В работе [V-C] сообщается также о соединении Sb_2Y, которое не подтверждено данными работы [1].

Таблица 456. **Кристаллическая структура соединений системы Sb – Y [1, V-C]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
YSb	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,61645	–
Y_4Sb_3	Анти – Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,91390	–
Y_5Sb_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,89114	0,62960
Y_3Sb	Ti_3P	*tP*32, $P4_2/n$	1,2361	0,6180

Литература

1. **Schmidt F.A., McMasters O.D.** // J. Less-Common Met. 1970. V. 21. P. 415–425.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Sb – Yb. СУРЬМА – ИТТЕРБИЙ

Система Sb – Yb исследовалась неоднократно [Э, Ш], в работе [1] приведена полная диаграмма состояния Sb – Yb (рис. 563). Сплавы в основном получали сплавлением компонентов с последующим гомогенизирующим отжигом.

В системе существует шесть соединений. Интерметаллиды Yb_4Sb_3 и $YbSb_2$ плавятся конгруэнтно при температурах 1540 и 845 °С соответственно. Другие соединения образуются по перитектическим реакциям: Yb_5Sb_2 при ~ 1430 °С, Yb_5Sb_3 при ~ 1520 °С, Yb_5Sb_4 при ~ 1400 °С и YbSb при ~ 800 °С.

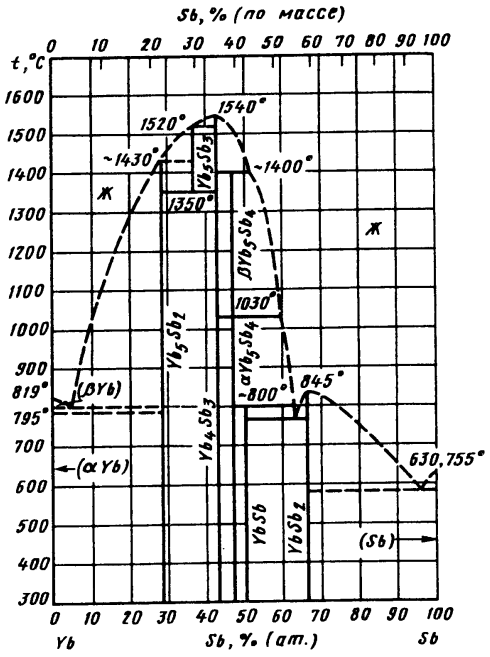


Рис. 563. Sb–Yb

Температуры реакций найдены путем изучения фазового состава образцов с различным содержанием компонентов, закаленных от разных температур. Соединение Yb_5Sb_4 существует в двух модификациях: при 1030 °С ромбическая структура переходит в тетрагональную. Согласно работе [2], Yb_5Sb_2 не существует, а является низкотемпературной модификацией Y_5Sb_3. Высокотемпературная модификация существует в интервале температур от 1350 до 1520 °С. На образцах, закаленных выше 1350 °С, установлено, что Yb_5Sb_3 имеет гексагональную структуру типа Mn_5Si_3. Низкотемпературная фаза Yb_5Sb_3 кристаллизуется в ромбической структуре типа анти – U_3S_5 [2].

В приведенной системе Sb – Yb состав и температура эвтектик точно не определялись. Наличие областей существования твердых растворов не рассматривалось. Линия ликвидуса построена схематично на основании изучения закаленных образцов. В работе [3] состав фазы Vb_5Sb_4 указан как $Yb_{11}Sb_{10}$.

Кристаллографические характеристики соединений приведены в табл. 457.

Таблица 457. **Кристаллическая структура соединений системы Sb – Yb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Yb_5Sb_2	Yb_5Sb_2	*oP**, *Pnma*	1,232	0,960	0,832	[1]
Yb_5Sb_3	Mn_5Si_3	*hP*16, *P*6$_3$*/mcm*	0,8995	–	0,6870	[1]
Yb_4Sb_3	Th_3P_4	*cI*28, *I*$\bar{4}$3*d*	0,9320	–	–	[1]
αYb_5Sb_4	–	*tI**, *I*4*/mmm*	1,190	–	1,706	[1]
βYb_5Sb_4	–	*oP**, *Pnma* или *Pn*2$_1$*a*	0,813	1,597	2,439	[1]
YbSb	NaCl	*cF*8, *Fm*$\bar{3}$*m*	0,60785 0,5922 0,6079	– – –	– – –	[1] [Э] [Э]
$YbSb_2$	$ZrSi_2$	*oC*12, *Cmcm*	0,4536	1,663	0,4271	[1]
$Yb_{11}Sb_{10}$	$Ho_{11}Ge_{10}$	*tI*84, *I*4*/mmm*	1,186	–	1,710	[3]

Литература

1. **Bodnar R., Steinfink H.** // Inorg. Chem. 1967. V. 6. N 2. P. 327–330.
2. **Hulliger F.** // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1979. P. 153–237.
3. **Clark H.L., Simpson H.D., Steinfink H.** // Inorg. Chem. 1970. V. 9. N 8. P. 1962–1964.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Sb–Zn. СУРЬМА–ЦИНК

Обзор ранних исследований диаграммы состояния Sb–Zn дан в работе [X]. В дальнейшем были проведены дополнительные исследования этой системы [Э, Ш, 1–8]. Система характеризуется наличием эвтектических превращений со стороны Sb и Zn и образованием соединений в довольно узкой области концентраций: от 50 до 60 % (ат.) Zn. Соединения имеют формулы ZnSb, Zn_4Sb_3 и Zn_3Sb_2 и претерпевают полиморфные

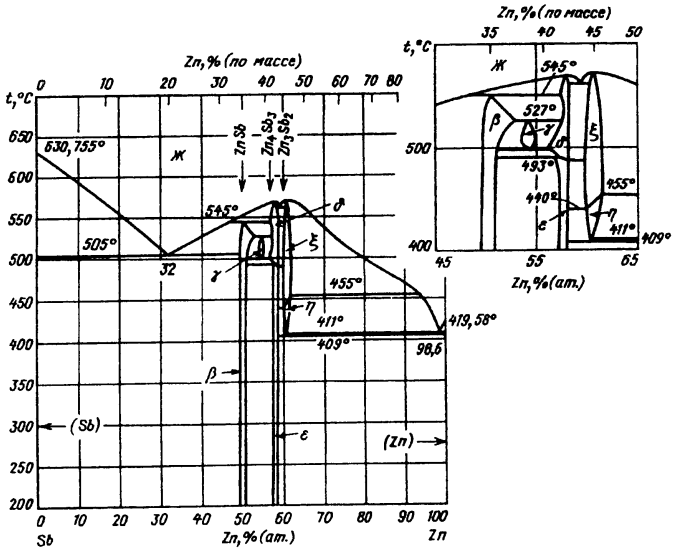


Рис. 564. Sb–Zn

превращения. Наиболее существенные расхождения между результатами работ различных исследований имеют место в области концентраций, в которой образуются эти соединения. Они касаются температур и реакций, по которым они образуются (по перитектическим или непосредственно из расплава), а также реакций в этой части системы в твердом состоянии и диапазонов температур устойчивости фаз. Указанные расхождения в результатах исследований возможно обусловлены склонностью сплавов системы к протеканию метастабильных реакций.

Представленная на рис. 564 диаграмма состояния Sb–Zn построена в основном согласно последним, тщательно выполненным исследованиям [6, 7]. Эти исследования касались части диаграммы в области концентраций, соответствующей образованию соединений в системе (50–65 % (ат.) Zn) (см. вставку на рис. 564). Вне этой области концентраций данные работ [6, 7] при построении диаграммы были дополнены данными работы [X], в которой приведенные основные сведения в областях со стороны Sb и Zn можно было считать достаточно надежными. Для построенной диаграммы состояния характерно образование ZnSb (фаза β) по перитектической реакции при 545 °C, в то время как по данным работы [1] она образовывалась непосредственно из расплава. Два других соединения: Zn_4Sb_3 (фаза δ) и Zn_3Sb_2 (фаза ξ) образуются непосредственно из расплава, в то время как по данным работы [X] Zn_4Sb_3 образуется по перитектической реакции. Соединение ZnSb не претерпевает полиморфного превращения. Соединение Zn_4Sb_3 образует две модификации: δ и ε, а соединение Zn_3Sb_2 – также две модификации: ζ и η, в то время как в работе [X] указывается на наличие трех модификаций у соединения Zn_3Sb_2. Соединение Zn_3Sb_2 неустойчиво при комнатной температуре и эвтектоидно распадается при 409 °C. Эвтектическое превращение со стороны Zn имеет место при температуре 411 °C и концентрации 98,6 % (ат.) Zn (со стороны Sb – при 505 °C и 32 % (ат.) Zn). Согласно работам [6, 7] в системе образуется еще одна промежуточная фаза γ, которую нельзя отнести ни к одному из трех вышеупомянутых соединений. Она образуется перитектоидно при 527 °C и распадается эвтектоидно при 500 °C. Температура полиморфного превращения Zn_4Sb_3 (δ ⇄ ε) составляет 493 °C со стороны ZnSb и практически совпадает с температурой этого превращения со стороны Zn_3Sb_2. Температура полиморфного превращения Zn_3Sb_2 равна 440 °C со стороны Zn_4Sb_3 и 455 °C со стороны Zn. Характеристики кристаллической структуры промежуточных фаз указаны в табл. 458.

По кристаллическим структурам Zn_4Sb_3 и Zn_3Sb_2 имеются существенные разногласия между результатами отдельных работ. Кроме того, в ряде случаев имеются сомнения, что они относятся к низкотемпературным модификациям.

Таблица 458. **Кристаллическая структура соединений системы Sb–Zn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
ZnSb (β)	CdSb	*oP*16, *Pbca*	0,6202 0,6218 0,62016	0,7742 0,7741 0,77416	0,810 0,8115 0,80995	[2] [1] [Ш]
Zn_4Sb_3* (ε)	–	*mC**, гексагон.	0,825 1,072	0,123 –	1,0897 0,354	[Э] [9]
Zn_4Sb_3 (ε)	Zn_4Sb_3	*hR*22, $R\bar{3}c$	1,2233	–	1,2428	[8]
	–	*oP*28, *Pnnm*	0,7981	0,7495	1,072	[1]
Zn_3Sb_2 (η)	–	*oI**, –	2,50	1,46	0,76	[8]
Zn_3Sb_2 (η)	–	*oP*30, *Pnnm*	0,8032	0,7322	1,134	[1]

* Моноклинная сингония, β = 99,5°.

Литература

1. **Добрыдень К.А.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19. N 4. С. 549–557.
2. **Carter F.L., Mazelsky R.** // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. P. 571–581.
3. **Бокий Г.Б., Клевцова Р.Ф.** // Журнал структурной химии. 1965. Т. 6. С. 866–871.
4. **Tydlitat V.** // Czechoslov. J. Phys. 1959. V. 9. N 5. P. 638–640.
5. **Алейникова К.Б., Игнатьев Н.А., Угай Я.А. и др.** // Полупроводниковые материалы и их применение: Сб. статей. Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та, 1971. С. 21–25.
6. **Koneska S., Mavrodiev G.** // Fizica. 1980. V. 12. N 1. P. 137–142.
7. **Koneska S.** // Fizica. 1980. V. 12. N 1. P. 143–147.
8. **Mayer H.W., Mikhail I., Schubert K.** // J. Less-Common Met. 1978. V. 59. N 1. P. 43–52.
9. **Келоглу Ю.П., Федорко А.С.** // Журнал физической химии. 1962. Т. 36. N 11. С. 2544–2547.

Л.Л. Рохлин

Sb–Zr. СУРЬМА–ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Sb–Zr в полном объеме концентраций не построена. Предполагаемая диаграмма состояния Sb–Zr в интервале концентрации 0–40 % (ат.) Sb приведена в обзоре [X]. Участок от 0 до

20 % (ат.) Sb уточнен в работе [1] и показан на рис. 565. Sb повышает температуру β ⇌ α-превращения Zr на ~10 °C, что приводит к протеканию перитектоидной реакции при ~873 °C. Растворимость Sb в αZr 0,6 % (ат.) [1].

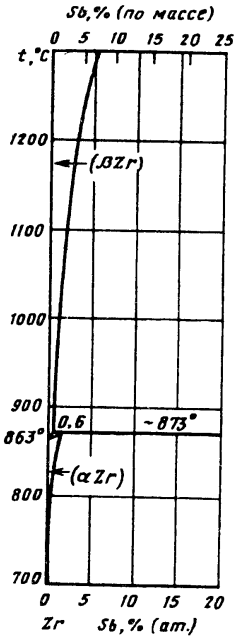


Рис. 565. Sb–Zr

В сплавах Sb–Zr различными исследователями идентифицированы интерметаллиды $ZrSb_2$ [2, 3]; Zr_5Sb_3 [4, 5]; Zr_2Sb, существующий в двух модификациях [4]; Zr_3Sb [4]. Авторы работ [7, 11], используя различные методы получения сплавов Sb–Zr (дуговая плавка и отжиг сплавов, спекание прессовок из порошков компонентов, транспортные реакции в газовой фазе) и рентгеновский анализ, подтвердили существование и структуру ранее найденных промежуточных фаз, перечисленных выше, и нашли новые фазы: $ZrSb_{1-x}$, Zr_2Sb_3, ZrSb, $ZrSb_{1,96}$.

Zr_2Sb имеет очень малую область гомогенности и существует в двух модификациях. Низкотемпературная модификация Zr_2Sb получена при отжиге сплавов при 950 °C [7] или 1000 °C [4]. Высокотемпературная модификация Zr_2Sb получена в сплаве после отжига при 1150 °C [4] или при 1200 °C [7]. Она является субстехиометрической фазой состава $Zr_{1,94}Sb$, ее кристаллическая структура ромбическая, структурный тип ее не установлен.

Обнаружены две модификации фазы Zr_5Sb_3.

Низкотемпературная модификация Zr_5Sb_3 согласно работам [7, 8] имеет состав Zr_5Sb_{3+x} ($0 \le x \le 0,4$). Это бинарная фаза системы Sb–Zr, а не стабилизированная кислородом, как предполагали в работе [4], хотя решетка ее пригодна для внедрения атомов других элементов [9]. В присутствии кислорода (сплавы, полученные спеканием порошков в тиглях из ZrO_2) параметры решетки значительно меньше (a = 0,83146, c = 0,56954 нм [7]). Высокотемпературная модификация Zr_5Sb_3 образуется инконгруэнтно при плавлении сплавов Zr_5Sb_{3+x} при $0 \le x \le 0,2$. Она практически не обладает областью гомогенности.

Новая промежуточная фаза ZrSb, найденная авторами работ [7, 10], также имеет две модификации. С богатой Zr стороны она описывается как $ZrSb_{1-x}$, обладает примитивной кубической решеткой типа FeSi. С

богатой Sb стороны стехиометрическая фаза ZrSb имеет ромбическую решетку нового структурного типа ZrSb.

В равновесии с ZrSb находится фаза Zr_2Sb_3, впервые обнаруженная в работе [7].

Фаза $ZrSb_{1,96}$ является модификацией фазы $ZrSb_2$ и была получена при взаимодействии порошков компонентов при 700–800 °С в запаянном кварцевом контейнере с CdI_2 в качестве транспортного вещества [11].

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 459.

Таблица 459. **Кристаллическая структура соединений системы Sb–Zr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Zr_3Sb	Ni_3P	*tI*32, $I\bar{4}$	1,135 1,1351–1,13386	– –	0,567 0,5671–0,5669	[4, 6] [7]
Zr_2Sb(HT)	La_2Sb	*tI*12, *I*4/*mmm*	0,41154	–	1,57786	[7]
Zr_2Sb(BT)*	–	–	1,4652	0,9058	0,7756	[7]
Zr_5Sb_3(HT)	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,846 0,84267	– –	0,580 0,57856	[5] [8]
Zr_5Sb_3(BT)	Y_5Bi_3	*oP*32, *Pnma*	0,7465	0,8801	1,0865	[7, 8]
$ZrSb_{1-x}$	FeSi	*cP*8, $P2_13$	0,56358	–	–	[7]
ZrSb	ZrSb	*oC*24, *Cmcm*	0,3827 1,4020	1,0426 1,0406	1,4007 0,38394	[11] [10]
Zr_2Sb_3	–	*tP**, –	0,9651	–	0,5288	[7]
$ZrSb_{1,96}$	$PbCl_2$	*oP*12, *Pnma*	0,7393	0,39780	0,9581	[11]
$ZrSb_2$	$TiAs_2$	*oP*24, *Pnnm*	1,498 1,3203 1,4963	0,994 0,89147 0,9963	0,386 0,34793 0,38779	[2] [3] [7]

* Ромбическая сингония.

Литература

1. **Betterton J.O., Spicer W.M.** // Trans AIME. 1958. V. 212. N 4. P. 456–457.
2. **Eberle D., Schubert K.** // Z. Metallkunde. 1968. Bd. 59. N 4. S. 306–308.
3. **Kjekshus A.** // Acta Chem. Scand. 1972. V. 26. N 4. P. 1633–1639.
4. **Rossteutscher W., Schubert K.** // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 11. S. 813–822.
5. **Boller H., Parthé E.** // Monatsh. Chem. 1963. Bd. 94. N 1. S. 225–226.
6. **Schubert K., Raman A., Rossteutscher W.** // Naturwissenschaften. 1964. Bd. 51. N 21. S. 506–507.
7. **Garcia E., Corbett J.D.** // J. Solid State Chem. 1988. V. 73. N 2. P. 440–451.
8. **Garcia E., Corbett J.D.** // Inorg. Chem. 1988. V. 27. N 13. P. 2353–2359.
9. **Garcia E., Corbett J.D.** // Inorg. Chem. 1988. V. 27. N 17. P. 2907–2908.
10. **Block H., Jeitschko W.** // Z. Krist. 1988. Bd. 182. N 1–4. S. 27–28.
11. **Garcia E., Corbett J.D.** // J. Solid State Chem. 1988. V. 73. N 2. P. 452–467.

Л.А. Третьяченко

Sc–Se. СКАНДИЙ–СЕЛЕН

Диаграмма состояния Sc–Se не построена. Установлено существование соединения Sc_2Se_3, которое, согласно ранним работам, имеет гранецентрированную кубическую решетку типа $\gamma^1Al_2O_3$ с параметром 0,5416 нм, производную от цинковой обманки ZnS с недостатком Sc [Э]. Позднее было показано, что соединение Sc_2Se_3 имеет структуру собственного типа (символ Пирсона *oF*80, пр.гр. *Fddd*) и следующие параметры решетки: a = 1,0832 нм, b = 0,7658 нм, c = 2,2974 нм [Ш]. В работе [1] указывается, что соединения ScSe не существует.

Литература

1. **Меньков А.А., Комиссарова Л.Н., Симаков Ю.П. и др.** // Доклады АН СССР. 1961. Т. 141. N 2. С. 364–367.

Л.С. Гузей

Sc–Si. СКАНДИЙ–КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния Sc–Si построена в работе [1]. Сплавы получали плавлением шихты в дуговой печи на медном водоохлаждаемом поду с нерасходуемым вольфрамовым электродом в среде геттерированного аргона. В качестве исходных компонентов применяли Sc чистотой 99,85 % (по массе) Sc и Si – не менее 99,9 % (по массе) Si. Исследова-

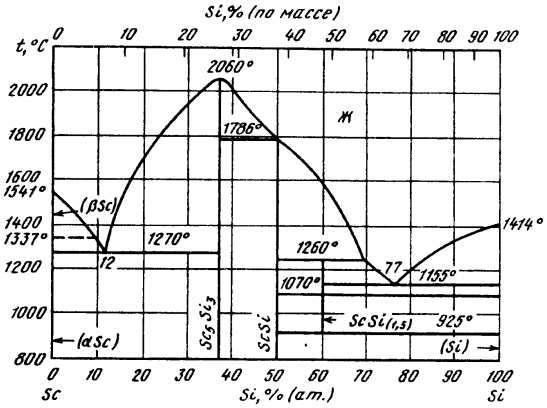


Рис. 566. Sc–Si

ние проводили методами рентгеновского, дифференциального термического и микроструктурного анализов.

Диаграмма состояния системы Sc–Si показана на рис. 566. Силицид Sc_5Si_3 плавится конгруэнтно при ~2060 °C, остальные соединения образуются по перитектическим реакциям: ScSi при температуре 1786 °C, а $ScSi_{1,5}$ – при 1260 °C.

Соединение $ScSi_{1,5}$ претерпевает полиморфное превращение при температуре 1070 °C и эвтектоидно распадается при 925 °C на ScSi и (Si). Совместная эвтектическая кристаллизация силицида $ScSi_{1,5}$ и твердого раствора на основе Si осуществляется при 1155 °C. В эвтектике содержится 77 % (ат.) Si. Установлено, что высокотемпературная модификация $ScSi_{1,5}$ (β) не сохраняется в литых сплавах при охлаждении расплава на медном водоохлаждаемом поду. Силицид Sc_5Si_3 и твердый раствор на основе (αSc) совместно кристаллизуются при 1270 °C. В эвтектике содержится 12 % (ат.) Si. Взаимная растворимость компонентов составляет менее 1 % (ат.). Фазы на основе силицидов Sc_5Si_3, ScSi и $ScSi_{1,5}$ заметной области гомогенности не имеют.

Кристаллографические характеристики соединений приведены в табл. 460.

Таблица 460. **Кристаллическая структура соединений системы Sc–Si [2]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Sc_5Si_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,7861	–	0,5812
ScSi	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,3958	0,9882	0,3659
$ScSi_{1,5}$	AlB_2	*hP*3, *P6/mmm*	0,366	–	0,387

Литература

1. **Малешевич К.А.** // Автореф. дис... канд. техн. наук. Киев, 1989.
2. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** // Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Sc–Sm. СКАНДИЙ–САМАРИЙ

Фазовая диаграмма состояния Sc–Sm отсутствует. Однако Sc и Sm имеют близкое электронное строение с тремя коллективизированными $3d^14s^2$ и $5d^16s^2$ электронами соответственно, а также изоструктурные низкотемпературные (ГПУ) и высокотемпературные (ОЦК) модификации с достаточно близкими параметрами решеток. Их атомные радиусы различаются приблизительно на 10 %.

Вследствие близости электронного кристаллического строения и атомных радиусов можно предположить, что Sm и Sc должны образовывать непрерывные ряды низкотемпературных гексагональных плотноупакованных и высокотемпературных объемно центрированных кубических твердых растворов. Тем не менее имеющееся различие в атомных радиусах обоих металлов приводит к возникновению минимума на линии сольвуса, как и в системах Nd–Sc и Gd–Sc [1, M] (рис. 567). При температуре ниже 734 °C можно предполагать образование области ограниченных твердых растворов на основе αSm.

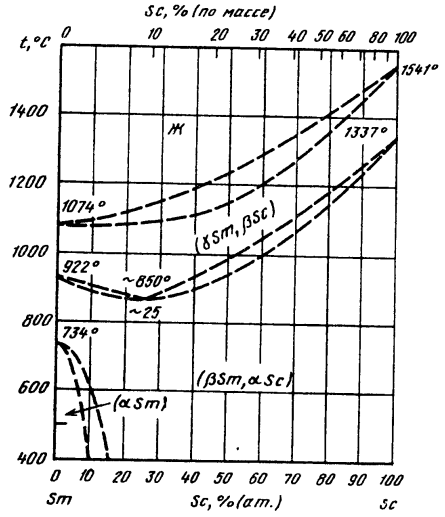


Рис. 567. Sc–Sm

Литература

1. **Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.** // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1–161.

В.К. Григорович

Sc–Sn. СКАНДИЙ–ОЛОВО

Диаграмма состояния Sc–Sn не построена. В работе [1] сообщено о существовании соединения Sc_5Sn_3 со структурой типа Mn_5Si_3 (символ Пирсона *hP*16, пр.гр. $P6_3/mcm$), параметры решетки a = 0,8408 нм, c = = 0,6081 нм.

Литература

1. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** // Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Sc–Ta. СКАНДИЙ–ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Sc–Ta исследована частично в интервале концентраций от 0 до ~5 % (ат.) Ta (рис. 568) в работе [1].

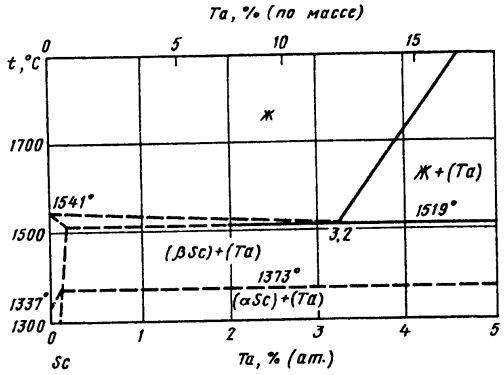


Рис. 568. Sc–Ta

Сплавы изготовляли в индукционной печи в вакууме путем нагрева Sc в толстостенных танталовых тиглях с последующим сбрасыванием в водоохлаждаемый медный приемник. Температуру плавления сплавов измеряли капельным методом. Часть диаграммы состояния системы показывает наличие в системе эвтектического равновесия: Ж ⇄ (βSc) + + (Ta) при 1519 °C с эвтектической точкой при 3,2 % (ат.) Ta. Растворимость Ta в жидком Sc можно описать уравнением: $\lg(N) = A/T + B$, где N – атомная доля Ta в жидком Sc; T – температура (K); A = –2,317, B = = –0,2079 (константы).

Литература

1. **Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner K.A.** // J. Less-Common Met. 1966. V. 10. N 2. P. 108–115.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Sc–Tb. СКАНДИЙ–ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Sc–Tb экспериментально не построена. Однако Sc ($3p^6$–$3d^14S^2$) и Tb ($5p^6$–$5d^16s^2$) имеют близкое электронное строение атомов, изоструктурны в низкотемпературных ГПУ и высокотемператур-

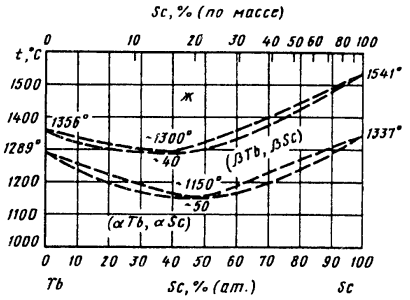


Рис. 569. Sc–Tb

ных ОЦК модификациях, их атомные радиусы отличаются всего на 8,7 %. Вследствие близости электронного и кристаллического строения и сравнительно небольшого различия атомных радиусов можно предполагать, что Sc и Tb образуют непрерывные твердые растворы для обоих видов модификаций. Действительно, рентгеноструктурные исследования сплавов Tb с 11; 17,5; 30,5; 50; 75 % (ат.) Sc [1] показало, что они имеют гексагональную плотноупакованную структуру, параметры решетки которой линейно уменьшаются от Tb к Sc в соответствии с правилом Вегарда [2]. Схематически предполагаемый вид диаграммы состояния Sc–Tb показан на рис. 569. Хотя различие в атомных радиусах Sc и Tb невелико, но оно достаточно существенно, чтобы считать, что растворы отклоняются от идеальных, и по аналогии с системой Y–Sc (разница в атомных радиусах 9,8 %) можно предположить, что кривые ликвидуса–солидуса и сольвуса имеют минимумы.

Литература

1. **Chatterjee D., Corner W.D.** // J. Phys. (Paris) Suppl. 1971. V. 32. P. 1–243.
2. **Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.** // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1–161.

В.К. Григорович

Sc–Tc. СКАНДИЙ–ТЕХНЕЦИЙ

Диаграмма состояния Sc–Tc не построена. Имеются сведения, что рентгеноструктурное исследование сплавов Tc, насыщенных Sc, показало, что у сплава с 12,5 % (ат.) Sc ОЦК решетка типа αMn с a = 0,9509 нм. При концентрации 33,3 % (ат.) Sc наблюдается фаза $ScTc_2$ с кристаллической структурой типа $MgZn_2$ (символ Пирсона $hP12$, пр.гр. $P6_3/mmc$), параметры решетки a = 0,5223 нм, c = 0,8571 нм [Э].

Л.Л. Рохлин

Sc–Te. СКАНДИЙ– ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Sc–Te не построена. Имеются сведения лишь о кристаллической структуре соединений Sc_2Te_3 и ScTe [Э, Ш, 1–3], которые приведены в табл. 461.

Сведения о кристаллических решетках соединений Sc_2Te_3 и ScTe различных исследователей существенно отличаются между собой. В работе [Ш] высказано предположение о существовании промежуточной фазы в области концентраций от ScTe до Sc_2Te_3.

Таблица 461. **Кристаллическая структура соединений системы Sc–Te**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
Sc_2Te_3	$\gamma'Al_2O_3$	cF^*, –	0,5817	–	–	[1]
	–	$R\bar{3}m$	0,4109	–	4,059	[2]
ScTe	NiAs	$hP4$,	0,4120	–	0,6749	[3, Э]
		$P6_3/mmc$	0,672	–	0,8360	[Э]

Литература

1. **Меньков А.А., Комиссарова Л.Н., Симанов Ю.П. и др.** Доклады АН СССР. 1961. Т. 141. N 2. С. 364–367.
2. **White J.G., Dismukes J.P.** // Inorg. Chem. 1965. V. 4. N 12. P. 1760–1763.
3. **Меньков А.А., Комиссарова Л.Н., Симанов Ю.П. и др.** Доклады АН СССР. 1959. Т. 128. N 1. С. 92–94.

Г.К. Алексеенко

Sc–Th. СКАНДИЙ–ТОРИЙ

Диаграмма состояния Sc–Th построена в работе [1]. В системе обнаружена непрерывная взаимная растворимость высокотемпературных модификаций компонентов с ОЦК решеткой. При температуре 900 °C и концентрации приблизительно 80 % (ат.) Sc существует эвтектоидное превращение с распадом высокотемпературного твердого раствора на твердые растворы: (αTh) и (αSc). Кривая солидус при температуре ~1415 °C и концентрации ~60 % (ат.) Sc имеет минимум. Растворимость

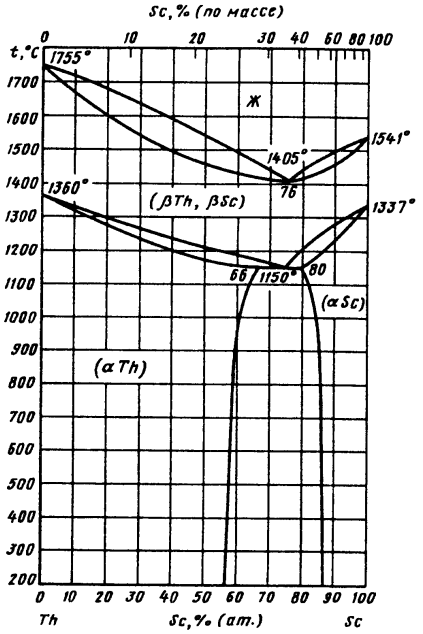


Рис. 570. Sc–Th

Th в Sc при 600 °C составляет 55 % (ат.). Результаты работы [1] были в общем подтверждены в работе [2]. Представленная на рис. 570 диаграмма состояния Sc–Th приведена по данным более поздней и более полно выполненной работы [2]. Согласно работе [2] минимум на кривых ликвидус–солидус имеет место при температуре 1405 °C и концентрации 76 % (ат.) Sc. Эвтектоидное превращение по данным работы [2] имеет место при ~1150 °C, а растворимость Sc в (αTh) и Th в (αSc) при этой температуре соответственно равны 66 % (ат.) и 20 % (ат.).

Литература

1. **Бадаева Т.А., Кузнецова Р.И.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. N 5. С. 156–163.
2. **Терехов Г.И., Синякова С.И.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1990. N 3. С. 215–218.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Sc–Ti. СКАНДИЙ–ТИТАН

Диаграмма состояния Sc–Ti приведена на рис. 571 по данным работы [1]. Сплавы изготовлены из иодидного Ti и дистиллированного Sc плавкой в дуговой печи в инертной среде. Исследование выполнено методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов.

Диаграмма состояния Sc–Ti характеризуется образованием непрерывного ряда растворов на основе высокотемпературных β модификаций Sc и Ti. При температуре 1050 °C происходит монотектоидное превраще-

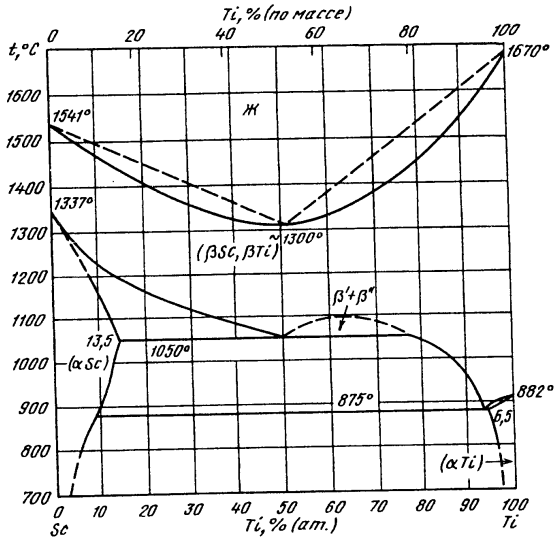


Рис. 571. Sc – Ti

ние. Максимальная растворимость Ti в αSc составляет 13,5 % (ат.), растворимость Sc в αTi при температуре эвтектической кристаллизации 875 °C равна 6,5 % (ат.).

Литература

1. **Beaudry B.J., Daane A.H.** // Trans. AIME. 1962. V. 224. N 4. P. 770–775.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Sc–Tm. СКАНДИЙ–ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Sc–Tm экспериментально не построена. Sc и Tm в металлическом состоянии почти изоэлектронны, имеют три валентных $3d^14s^2$ и $5d^16s^2$ коллективизированных электрона соответственно; также изоструктурны высокотемпературная модификация βSc и Tm, структура которых имеет близкие параметры решеток.

Атомные радиусы компонентов отличаются на 6,5 %.

Кристаллическая структура и полиморфные превращения элементов приведены в табл. 462.

Таблица 462. **Кристаллическая структура и полиморфные превращения элементов системы Sc–Tm [1]**

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура превращения, °C	Реакция
			a	*c*		
69, Tm	–	Mg, ГПУ	0,35375	0,55540	1545	Ж ⇌ Tm
21, Sc	Sc(α)	Mg, ГПУ	0,33088	0,52680	1312	αSc ⇌ βSc
	Sc(β)	W, ОЦК	0,373	–	1541	Ж ⇌ βSc

На рис. 572 приведена гипотетическая диаграмма системы Sc–Tm [1], подобная диаграммам состояния Er–Sc и Er–Y. При температуре ~1500 °C и содержании 45 % (ат.) Sc возможно образование эвтектики.

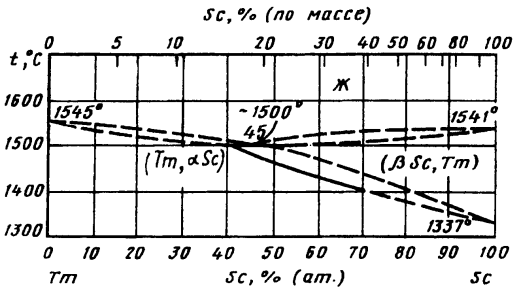


Рис. 572. Sc – Tm

Литература

1. **Григорович В.К., Григорович К.В.** // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докладов на VII Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250–252.

В.К. Григорович

Sc–U. СКАНДИЙ–УРАН

Диаграмма состояния Sc–U не построена.

По данным работы [1] в системе Sc–U наблюдается широкая область несмешиваемости.

Литература

1. **Гшнейднер К.А.** Сплавы редкоземельных металлов: / Пер. с англ.; Под ред. Е.М. Савицкого М.: Мир, 1965. 427 с.

С.П. Алисова

Sc–V. СКАНДИЙ–ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Sc–V приведена на рис. 573 по данным работы [1]. Сплавы синтезировали в дуговой печи в атмосфере He; затем образцы, завернутые в танталовую фольгу, отжигали в эвакуированных кварцевых

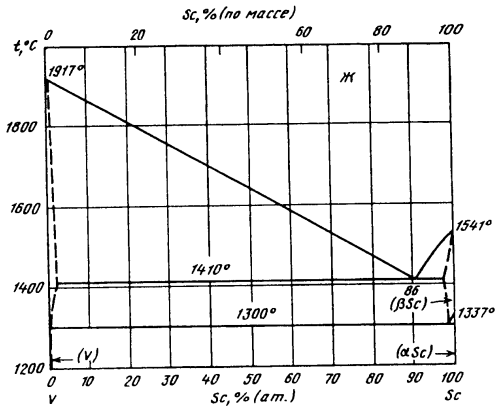


Рис. 573. Sc – V

ампулах. В качестве шихтовых материалов использовали Sc чистотой 99,7 % (по массе) и V чистотой 99,9 % (по массе). Исследование выполнено методами микроструктурного, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов, а также измерением твердости.

В системе Sc–V при температуре 1410 °C и содержании 86 % (ат.) Sc осуществляется эвтектическое превращение. Растворимость Sc в (V) при температуре эвтектики составляет ~2 % (ат.), растворимость V в (βSc) в этих условиях равна 2 % (ат.).

При температуре 1300 °C происходит эвтектоидная реакция распада (βSc) на (αSc) и твердый раствор Sc в V; растворимость Sc в (V) и V в (αSc) при температуре эвтектоидного превращения составляет 0,3 % (ат.) и 0,5 % (ат.) соответственно.

Литература

1. **Савицкий Е.М., Наумкин О.П., Ефимов Ю.В.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. N 2. С. 178–179.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Sc–W. СКАНДИЙ–ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния Sc–W приведена на рис. 574 по данным работы [1]. В системе Sc–W кристаллизуется эвтектика при температуре 1510 °C и концентрации W в эвтектике 2,0 % (ат.) [1] (1,33 % (ат.) [2], 2,7 % (ат.) [3]). В работах [2, 3] интерметаллических соединений в системе Sc–W так же, как и в работе [1], не обнаружено.

В работе [2] изучали растворимость W в Sc в жидком и твердом состоянии. В качестве исходных компонентов использовали W чистотой 99,9 % (по массе) и Sc, содержащий следующие примеси, % (по массе): 0,0045 Mg, <0,015 Al, 0,002 Si, ≤0,035 Ca, 0,025 Ti, 0,002 Cr, 0,0175 Fe, 0,0005 Ni, 0,0007 Cu. Растворимость W в (Sc) приведена ниже:

Температура, °C	1539	1647	1695	1856	1981	2045
Растворимость W, % (по массе)	5,05	9,21	8,20	10,04	17,40	25,90

Для жидкого состояния растворимость W в Sc согласно работе [2] может быть представлена зависимостью: $\ln x = -5405/T + 1{,}108$ (x – концентрация, % (ат.), T – температура, K).

Согласно работам [4, Ш] растворимость Sc в W при температуре 1625 °C не превышает 0,004 % (по массе).

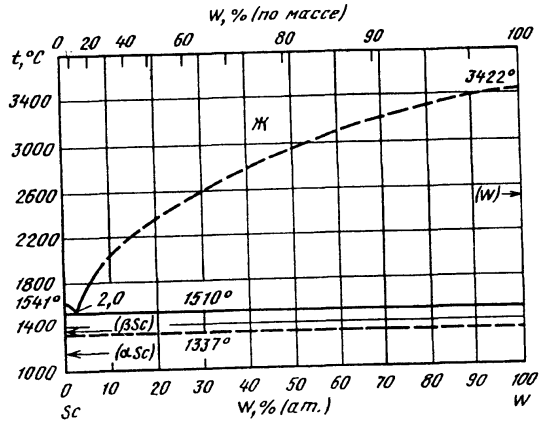


Рис. 574. Sc – W

В работе [5] проведен термодинамический расчет диаграммы состояния Sc–W и указано на существование соединений ScW_5, ScW_2, ScW, Sc_2W и Sc_5W.

Литература

1. **Pandian S., Nagender S.V., Rama Rao P.** // J. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 4. N 2. P. 73–116.
2. **Dennison D.H., Tshetter M.J., Cschneidner, Jr., K.A.** // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 6. P. 423–435.
3. **Ackermann R.J., Rauh E.G.** // High Temp. Sci. 1972. V. 4. P. 272–282.
4. **Taylor A., Hickmann W.M., Doyle N.J.** // J. Less-Common Met. 1965. V. 9. P. 214–232.
5. **De Boer F.R., Room R., Miedema A.R.** // Physica. B. 1976. V. 101. P. 294–319.

К.Б. Поварова

Sc–Y. СКАНДИЙ–ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Sc–Y приведена на рис. 575 по данным работы [1]. Сплавы синтезировали в дуговой печи в атмосфере He или Ar, заворачивали в танталовую фольгу и гомогенизировали в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре 1100 °C в течение 15 ч. В качестве шихтовых материалов использован Y чистотой 99,88 % (по

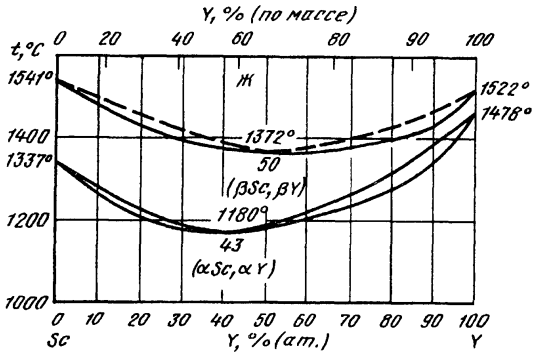


Рис. 575. Sc – Y

массе) и Sc чистотой 99,72 % (по массе). Исследование проведено методами термического и рентгеновского анализов.

Диаграмма состояния Sc–Y характеризуется полной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях и образованием твердых растворов на основе высокотемпературных β модификаций со структурой объемно центрированного куба и низкотемпературных α модификаций с гексагональной структурой.

Литература

1. **Beaudry B.J., Daane A.H.** // Trans. AIME. 1963. V. 227. N 4. P. 865–868.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Sc–Zn. СКАНДИЙ–ЦИНК

Диаграмма состояния Sc–Zn не построена.

В работе [1] сообщено о существовании соединений ScZn, $ScZn_2$ и $ScZn_{12}$, в работе [2] приведены данные о кристаллической структуре соединения Sc_3Zn_{17}.

В табл. 463 даны сведения о кристаллической структуре соединений системы Sc–Zn.

Таблица 463. **Кристаллическая структура соединений системы Sc–Zn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
ScZn	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,334	–	[1]
$ScZn_2$	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,4363	0,3196	[1]
Sc_3Zn_{17}	Ru_3Be_{17}	*cI*160, $Im\bar{3}$	1,3852	–	[2]
$ScZn_{12}$	$ThMn_{12}$	*tI*26, *I*4/*mmm*	0,8814	0,5140	[1]

Литература

1. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

2. **Андрусяк Р.И.** Взаимодействие скандия с переходными металлами IV периода и германием (диаграммы фазовых равновесий, кристаллические структуры и физические свойства соединений). Автореф. дис... канд. техн. наук. Львов, 1988.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Sc–Zr. СКАНДИЙ–ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Sc–Zr (рис. 576) построена в работе [1] с использованием экспериментальных результатов работы [2].

Исследование системы проводили методами термического и рентгеновского анализов, температуру плавления сплавов измеряли оптическим пирометром. В качестве исходных материалов использовали Sc с содержанием, % (по массе): 0,04 Fe, 0,029 C, 0,01 Al, 0,002 Ti, 0,01 N, 0,0025 Mg, 0,005 Si, 0,01 Cu, 0,0075 Ni, 0,005 Ca, 0,0075 Cr, 0,11 O, 0,025 Ta, 0,475 F; Zr, содержащий (% по массе) 0,0027 Fe, 0,0033 C, 0,0025 Al, 0,0008 Ti, 0,0010 N, 0,0025 Mg. Сплавы получали в дуговой печи в среде Ar или He.

Установлено образование непрерывных рядов твердых растворов на основе низко- и высокотемпературной модификаций компонентов. Согласно [2] максимум на кривой α ⇌ β превращения наблюдается при температуре 1415 °C и содержании 30 % (ат.) Zr.

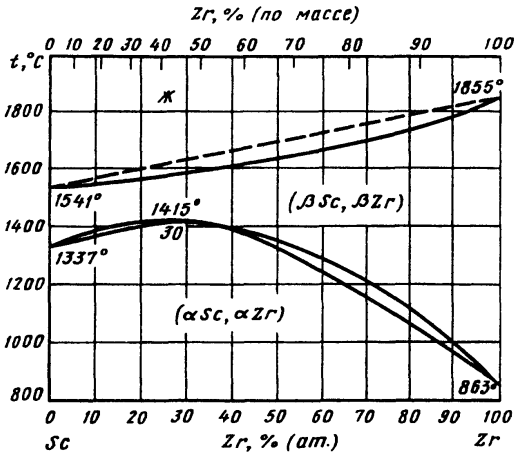


Рис. 576. Sc – Zr

Литература

1. **Palenzona A., Cirafici S.** // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 1. P. 53–56.
2. **Beaudry B.J., Daane A.H.** // Trans. AIME. 1963. V. 227. N 4. P. 865–868.

Л.А. Третьяченко

Se–Si. СЕЛЕН–КРЕМНИЙ

Диаграмма состояния Se–Si не построена. В работе [X] указано на образование соединения $SiSe_2$ со структурой типа SiS_2 (символ Пирсона *oI*12, пр.гр. *Ibam*, *a* = 0,976 нм, *b* = 0,603 нм, *c* = 0,576 нм). Там же высказано предположение о существовании соединения SiSe по аналогии с соединением SiS в системе Si–S.

Ю.Б. Кузьма

Se–Sm. СЕЛЕН–САМАРИЙ

Диаграмма состояния Se–Sm не построена. Обзор работ, в которых исследованы соединения в системе, дан в работах [Э, Ш]. Установлено образование трех соединений: SmSe, Sm_3Se_4 и Sm_2Se_4. Соединение SmSe

плавится при температуре ~2100 °С. Соединение Sm_3Se_4 имеет область гомогенности в пределах – 55–60 % (ат.) Se. Температура плавления Sm_3Se_4 составляет от 1900 до 2000 °С.

Соединение $Sm_2Se_{3,6}$ соответствует предельной растворимости Sm в Sm_2Se_4 и находится в равновесии с Sm_2Se_3.

Кристаллическая структура соединений системы Se–Sm приведена в табл. 464.

Таблица 464. **Кристаллическая структура соединения системы Se–Sm**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
SmSe	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,6200 0,6171	– –	[1] [Ш]
Sm_3Se_4	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,8894 0,8785	– –	[Ш] [Э]
$Sm_2Se_{3,6}$*	–	–	0,818	0,838	[Э]

* Тетрагональная структура.

Литература

1. **Iandelli A.** Rare Earth Research. New York: Macmillan Co., 1961. P. 135–141.

Л.Л. Рохлин

Se–Sn. СЕЛЕН–ОЛОВО

Диаграмма состояния Se–Sn, приведенная на рис. 577, построена в работе [1] с учетом данных обзора [X]. Диаграмма состояния Se–Sn изучена в работе [1] в интервале концентраций 40–100 % (ат.) Se. Исследование проводили методами рентгеновского и термического анализов. Строение диаграммы Se–Sn, полученное в работе [1], подтверждено в работах [2, 3].

В системе Se–Sn существуют два соединения: SnSe и $SnSe_2$, плавящиеся конгруэнтно при температурах 880 и 675 °С соответственно. При температуре 625 °С и содержании 61 % (ат.) Se кристаллизуется эвтектика SnSe + $SnSe_2$. При температуре, близкой к температуре плавления Sn,

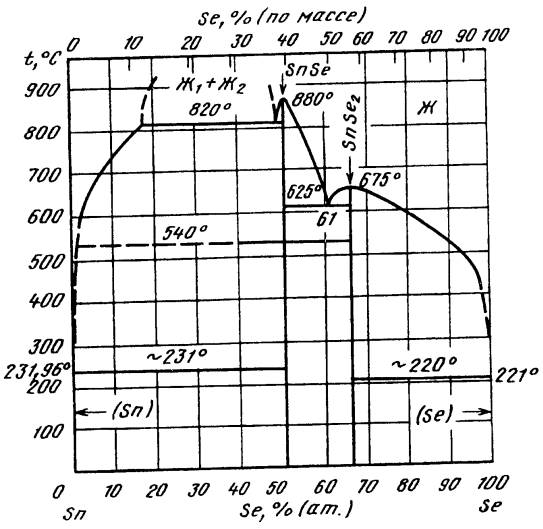


Рис. 577. Se – Sn

протекает эвтектическая реакция Ж = (Sn) + SnSe. Содержание Sn в жидкости соответствует практически 100 % (ат.). Вырожденная эвтектика наблюдается и при температуре, близкой к температуре плавления Se.

Растворимость Se в жидком Sn по данным работы [X] приведена ниже:

Температура, °C	550	500	450	350	300
Растворимость Se, % (ат.)	1,30	0,70	0,510	0,057	0,018

Согласно работе [1] при температуре 540 °C соединение SnSe претерпевает, видимо, полиморфное превращение.

Соединение SnSe имеет ромбическую структуру (пр.гр. *Pcmn*) с параметрами решетки a = 0,447 нм, b = 0,419 нм, c = 1,148 нм [Э]. Также согласно работе [Э] соединение обладает кристаллической структурой типа CdI_2 (символ Пирсона $hP3$, пр.гр. $P\bar{3}m1$) с параметрами решетки a = 0,3811 нм, c = 0,6137 нм (a = 0,3795 нм, c = 0,6132 нм [1]).

Литература

1. **Караханова М.И., Пашинкин А.С., Новоселова А.В.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2. N 7. С. 1186–1189.

2. **Гаськов А.М. и др.** // Вестник Моск. гос. ун-та. Сер. Химия. 1968. N 3. С. 48–51.
3. **Глазов В.М., Павлова Л.М., Гаев Д.С.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20. N 9. С. 1476–1482.

Ю.Б. Кузьма

Se–Sr. СЕЛЕН–СТРОНЦИЙ

Диаграмма состояния Se–Sr приведена на рис. 578 по данным работы [1]. Сплавы изготовляли из Se чистотой 99,8 % (по массе) и Sr чистотой 99,0 % (по массе) в герметичных стальных гильзах в атмосфере Ar. Исследование проводили методами рентгеновского и термического анализов. Установлено образование четырех соединений: SrSe, Sr_2Se_3, $SrSe_2$ и $SrSe_3$.

Соединение SrSe плавится конгруэнтно при 1600 °C; Sr_2Se_3, $SrSe_2$ и $SrSe_3$ кристаллизуются по перитектическим реакциям при температурах 910, 820 и 730 °C соответственно. При температурах 760 и 221 °C осуществляются эвтектические превращения, эвтектики вырождены.

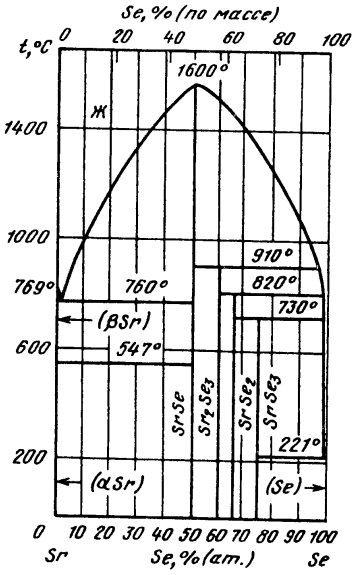


Рис. 578. Se – Sr

Соединение SrSe согласно работе [2] имеет структуру типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр.гр. $Fm\bar{3}m$, a = 0,6243 нм).

Литература

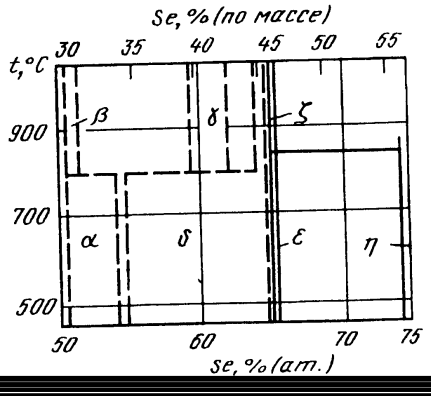
1. **Лыскова Ю.Б., Вахобов А.В.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11. N 2. С. 361–362.
2. **Kohle J., Petrel T.** // Z. Anorg. All. Chem. 1977. Bd. 437. N 1. S. 193–196.

Л.Л. Зусман

Se–Ta. СЕЛЕН–ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Se–Ta не построена. В системе рентгеновским анализом установлено существование семи соединений в концентрационном интервале 50–75 % (ат.) Se [1] (рис. 579). Согласно работе [1] стехиометрическому составу $TaSe_2$ соответствуют две фазы ε и ζ. ε($TaSe_2$) существует в двух модификациях: двухслойная структура типа $NbSe_2$ (символ Пирсона *hP*24, пр.гр. $P6_3/mmc$, a = 0,343 нм, c = 1,271 нм) и четырехслойная структура нового типа (пр.гр. $P6_3/mmc$, a = 0,346 нм, c = = 2,518 нм). Фаза ζ($TaSe_2$) имеет структуру типа $NbSe_2$(символ Пирсона *hP*12, пр.гр. $P\bar{6}m2$).

Согласно работе [Ш] соединение $TaSe_2$ имеет четыре модификации: α, β, γ, δ, кристаллические решетки которых отличаются периодичностью вдоль гексагональной оси c. Так, α имеет гексагональную структуру, параметры решетки a = 0,3429 нм, c = 1,273 нм при концентрации 66,44 %



(ат.) Se или a = 0,3437 нм, c = 1,291 нм при содержании 62,55 % (ат.) Se [2].

Структура соединения β ромбоэдрическая с параметрами a = = 0,3429 нм, c = 1,911 нм при концентрации 66,41 % (ат.) Se и a = = 0,3437 нм, c = 0,1882 нм при концентрации 62,55 % (ат.) Se [2]. Фаза γ обладает гексагональной структурой (пр.гр. $P\bar{6}m2$), a = 0,343 нм, c = = 2,44 нм. Фаза δ имеет ромбоэдрическую структуру с параметрами решетки a = 0,346 нм, c = 3,79 нм [2].

Согласно работе [2] субструктура $TaSe_2$ имеет интервал области гомогенности 60–66,44 % (ат.) Se.

В работе [Ш] указано, что соединение TaSe имеет гексагональную структуру (пр.гр. $P6_3/mmc$) с параметрами решетки a = 0,3425 нм, c = = 1,2746 нм.

Согласно работе [Ш] соединение η($TaSe_3$) имеет моноклинную структуру (пр.гр. $P2_1$) с параметрами a = 1,00 нм, b = 0,350 нм, c = =0,948 нм, β=91,6°. Кристаллическая структура соединений α($TaSe_{1,0-1,18}$), β($TaSe_{1,0-1,04}$), γ($TaSe_{1,5-1,7}$), δ($Ta_{1,23-1,98}Se_2$) (рис. 579) не установлена.

Литература

1. **Revolinsky E., Brown B.E., Beerntsen D.J., Armitage C.H.** // J. Less-Common Met. 1965. V. 8. N 1. P. 63–72.
2. **Асланов Л.А., Симанов Ю.П., Новоселова А.В., Украинский Ю.М.** // Журнал неорганической химии. 1964. Т. 9. N 9. С. 2264–2265.

Ю.Б. Кузьма

Se–Tb. СЕЛЕН–ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Se–Tb не построена. В работе [Э] указано на образование соединения TbSe со структурой типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр.гр. $Fm\bar{3}m$, a = 9,574 нм). В работе [Ш] установлено образование соединения Tb_2Se_3 с ромбической структурой.

Л.Л. Рохлин

Se–Te. СЕЛЕН–ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Se–Te приведена на рис. 580 по данным работы [1]. Установлено образование непрерывного ряда твердых растворов во всем интервале концентраций. Построенная диаграмма

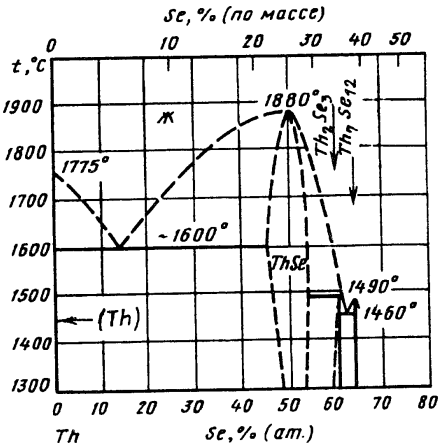


Рис. 581. Se – Th

Литература

1. **Graham J., McTaggart F.K.** // Australian J. Chem. 1960. V. 13. N 1. P. 67–73.

Ю.Б. Кузьма

Se–Ti. СЕЛЕН–ТИТАН

Диаграмма состояния Se–Ti не построена. В работах [X, Э, Ш] приведены данные исследований сплавов системы Se–Ti методом рентгеновского анализа в интервале концентраций 50–67 % (ат.) Se. Установлено существование соединений: TiSe, $TiSe_2$, Ti_3Se_4. В работе [X] указано на непрерывный переход от гексагональной структуры типа NiAs (символ Пирсона *hP*4, пр.гр. $P6_3/mmc$) с параметрами a = 0,3566 нм, c = 0,6232 нм для состава TiSe к гексагональной структуре типа CdI_2 (символ Пирсона *hP*3, пр.гр. $P\bar{3}m1$) с параметрами a = 0,3548 нм, c = = 0,5998 нм (или a = 0,3535 нм, c = 0,6004 нм [Э]) для состава $TiSe_2$.

В работе [Э] уточняется, что соединение TiSe при концентрации 48,7 % (ат.) Se имеет ромбически искаженную решетку типа NiAs с параметрами a = 0,3494 нм, b = 0,6222 нм, c = 0,6462 нм, а при 51,2 % (ат.) Se – гексагональную типа NiAs с параметрами a = 0,3571 нм, c = 0,6297 нм (или гексагональную структуру того же типа с удвоенными параметрами a = 0,7135 нм, c = 1,1976 нм).

В работе [Ш] указано, что в интервале концентраций 61,24–61,98 % (ат.) Se сплавы, отожженные при температурах 800–900 °C, имеют моноклинную решетку (искаженную типа CdJ_2) с параметрами a = = 0,3608 нм, b = 0,619 нм, c = 2×0,597 нм, β = 90,36°; сплавы, отожженные при температурах менее 500–600 °C или превышающих 1000 °C, имеют гексагональную структуру типа CdI_2 с параметрами a = 0,3593 нм, c = = 0,5982 нм.

Соединение Ti_3Se_4, полученное при температуре 1000 °C и содержании Se в сплавах от 54,95 до 57,63 % (ат.), имеет структуру, изоморфную Cr_3Se_4 с параметрами a = 0,635 нм, b = 0,357 нм, c = 1,201 нм, β = 90,5° [Ш].

Ю.Б. Кузьма

Se–Tl. СЕЛЕН–ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Se–Tl приведена на рис. 582 по данным работы [X]. Установлено образование трех соединений Tl_2Se, TlSe, Tl_2Se_3. Соединения Tl_2Se и TlSe плавятся с открытым максимумом при температурах 390 и 330 °C соответственно; соединение Tl_2Se_3 кристаллизуется по перитектической реакции при 274 °C и при температуре 192 °C претерпевает полиморфное превращение.

При температурах 354 и 202 °C осуществляются монотектические превращения. При температурах 284 и 172 °C образуются эвтектики

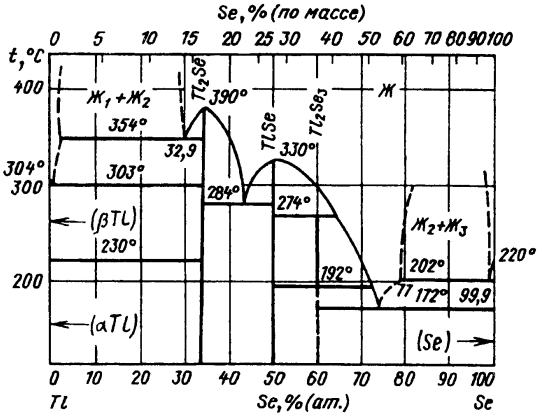


Рис. 582. Se – Tl

Tl_2Se + TlSe и Tl_2Se_3 + (Se). В работе [1] изучены границы областей расслаивания в жидкой фазе; растворимость Se в Tl при температуре 354 °C, как и Tl в Se при температуре 202 °C, составляет не более 0,1 % (ат.).

Соединение TlSe имеет тетрагональную структуру собственного типа (символ Пирсона *tI*16, пр.гр. *I*4/*mcm*, *a* = 0,8036 нм, *c* = 0,7014 нм [X]). По данным работы [2] соединение Tl_2Se имеет также тетрагональную структуру собственного типа (символ Пирсоеа *tP*32,пр.гр. *P*4/*ncc*, *a* = = 0,854 нм, *c* = 0,271 нм).

Литература

1. **Kanda F.A., Faxon R., Keller D.V.** // Phys. Chem. Liquids. 1968. V. 1. N 1. P. 61–65.
2. **Стасова М.М., Вайнштейн Б.К.** // Кристаллография. 1958. Т. 3. N 2. С. 141–147.

Ю.Б. Кузьма

Se–Tm. СЕЛЕН–ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Se–Tm не построена. В работе [Э] сообщено об образовании соединения TmSe со структурой типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр.гр. $Fm\bar{3}m$, *a* = 0,5640 нм). В работе [1] установлено существование соединения Tm_2Se_3. Исследование сплавов проведено рентгеновским методом после отжига образцов при 800 °C 120 ч и 600 °C 24 ч. Соединение Tm_2Se_3 имеет орторомбическую структуру (пр.гр. *Fddd*) с параметрами решетки *a* = 1,130 нм, *b* = 0,8044 нм, *c* = 2,404 нм.

Литература

1. **Range K.-J., Eqlmeier Ch.** // J. Less-Common Met. 1991. V. 171. N 1. P. L27.

Л.Л. Рохлин

Se–U. СЕЛЕН–УРАН

Диаграмма состояния U–Se приведена на рис. 583 по данным работы [M]. Установлено образование семи соединений: USe, U_2Se_3, $USe_{1,88}$, U_3Se_4, U_3Se_5, USe_2 и USe_3. USe, U_2Se_3 и $USe_{1,88}$ плавятся конгруэнтно при температурах 1990, 1610 и 1460 °C соответственно; соединения U_3Se_4, U_3Se_5, USe_2 и USe_3 образуются по перитектическим реакциям при температурах 1680, 1560, ≥1400, 1160 °C соответственно. Соединение U_3Se_4 существует в двух модификациях, температура полиморфного α ⇄ ⇄ β перехода составляет 1600 °C.

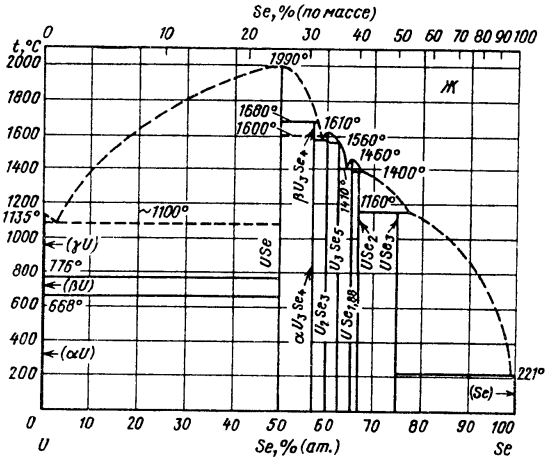


Рис. 583. Se – U

При температурах ~1100 и ~221 °C кристаллизуются эвтектики (γU) + + USe и USe_3 + (Se) соответственно.

В работе [1] при взаимодействии измельченных монокристаллов U_3Se_5 с Se при температуре 500–520 °C в течение 50 ч была получена метастабильная фаза USe_2. Метастабильная фаза USe_2 имеет гексагональную структуру с параметрами решетки *a* = 0,764 нм, *c* = 0,424 нм и при нагреве выше 760 °C превращается в стабильную фазу USe_2. В работе [1] отмечается также, что метастабильная фаза USe_2 при синтезе из элементов не образуется.

Литература

1. **Эллерт Г.В., Словянских В.К., Севастьянов В.Г.** // Журнал неорганической химии. 1971, Т. 16. Вып. 6. С. 1721–1724.

Ю.Б. Кузьма

Se–V. СЕЛЕН–ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Se–V приведена на рис. 584 по данным работы [1]. Образцы изготовляли прямым синтезом компонентов из V чистотой

99,83 % (по массе) и Se чистотой 99,99 % (по массе) в тиглях из Al_2O_3. Сплавы закаливали в воде после отжига при температурах 1000 и 750 °С. Образцы, содержащие более 50 % (ат.) Se, были кратковременно нагреты до 1550 °С перед закалкой. Исследование выполнено методами микроструктурного, рентгеновского анализов, измерением магнитной восприимчивости и плотности.

Таблица 466. **Кристаллическая структура соединений системы Se–V**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
V_5Se_4	Ti_5Se_4	–	0,9294	–	0,3417	[1]
VSe	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,3587 0,366	– –	0,598 0,599	[X] [Э]
$VSe_{0,9}$	–	–	0,3721	–	0,5992	[1]
$VSe_{1,0}$	–	–	0,3689	–	0,5986	[1]
$VSe_{1,1}$	–	–	0,3624	–	0,6002	[1]
$VSe_{1,15}$*	–	–	0,6248	0,3566	2×0,5994	[1]
$VSe_{1,4}$**	–	–	0,6163	0,3440	2×0,5926	[1]
$VSe_{1,65}$***	–	–	0,5984	0,3440	2×0,5941	[1]
V_3Se_4	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	–	–		[1]
VSe_2 (61,8 % (ат.) Se) (63,3 % (ат.) Se)	CdJ_2	*hP*3, $P\bar{3}m1$	0,341 0,335	– –	0,598 0,623	[X] [X]
$VSe_{1,7}$	–	–	0,3433	–	0,5971	[1]
$VSe_{1,8}$	–	–	0,3406	–	0,6028	[1]
$VSe_{1,89}$	–	–	0,3374	–	0,6070	[1]
$VSe_{1,96}$	–	–	0,3353	–	0,6101	[1]
$VSe_{2,05}$	–	–	0,3356	–	0,6104	[1]

* Моноклинная сингония, β = 90,69°
** Моноклинная сингония, β = 91,59°
*** Моноклинная сингония, β = 90,34°

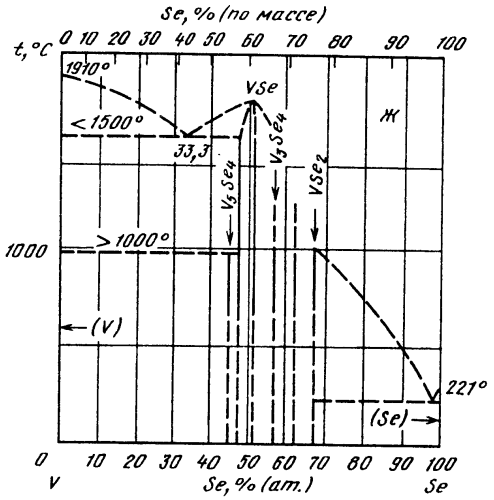


Рис. 584. Se – V

В системе существуют четыре соединения: V_5Se_4, VSe, V_3Se_4, VSe_2. Соединение VSe плавится конгруэнтно, условия образования соединений V_3Se_4 и VSe_2 не установлены. Соединение V_5Se_4 образуется по перитектической реакции при ~1000 °С. В широкой области концентраций при 750 и 1000 °С образуется фаза , имеющая значительную область гомогенности, в пределах которой структура меняется от гексагональной ($VSe_{0,9}$-$VSe_{1,1}$) через моноклинную ($VSe_{1,2}$ - $VSe_{1,65}$) в гексагональную ($VSe_{1,7}$ - $VSe_{2,05}$). При температурах <1500 и ~221 °С осуществляется эвтектическая кристаллизация. В табл. 466 дана кристаллическая структура соединений системы Se–V.

Литература

1. **Rost E., Giertsen L.** // Z. Anorg. All. Chem. 1964. Bd. 328. N 5–6. S. 299–308.

Л.Л. Рохлин

Se–W. СЕЛЕН–ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния Se–W не построена. В работе [X] сообщается об образовании соединения WSe_2 с областью гомогенности в пределах концентраций 66,1–66,6 % (ат.) Se и соединения WSe_3. Соединение WSe_2 имеет структуру типа MoS_2 (символ Пирсона *hP*6, пр.гр. $P6_3/mmc$, *a* =

= 0,329 нм, c = 1,297 нм). Согласно работе [Ш] параметры решетки соединения WSe_2, полученного в виде монокристаллов осаждением из газовой фазы, составляют a = 0,328 нм, c = 1,295 нм, а для соединения, полученного порошковым методом, a = 0,3286 нм, c = 1,2976 нм.

К.Б. Поварова

Se–Y. СЕЛЕН–ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Se–Y не построена. В работах [Э, Ш, 1] установлено образование соединения YSe со структурой типа NaCl (символ Пирсона $cF8$, пр.гр. $Fm\bar{3}m$ a = 0,5703 нм). Согласно работам [Э, Ш] в системе Se–Y существует соединение Y_2Se_3 с температурой плавления более 1800 °С. Кристаллическая структура соединения Y_2Se_3 ромбическая гранецентрированная с параметрами решетки a = 1,15 нм, b = 0,813 нм, c = 2,43 нм. В тех же работах указано на существование подячейки с гранецентрированной структурой у соединения Y_2Se_3 с параметром a = 0,575 нм.

Литература

1. **Iandelli A.** // Rare Earth Research. New York: Macmillin Co., 1961. P. 135–141.

Л.Л. Рохлин

Se–Yb. СЕЛЕН–ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Se–Yb не построена. В работах [Э, 1–4] установлено образование четырех соединений: YbSe, Yb_3Se_4, Yb_2Se_3 и $YbSe_2$. Согласно работе [Э] соединение YbSe плавится при температуре 1940–1950 °С, соединение Yb_2Se_3 – при температуре выше 1665 °С. Соединение Yb_3Se_4 в температурном интервале 1200–1250 °С претерпевает полиморфное превращение, соединения Yb_2Se_3, YbSe также существуют в двух модификациях. Кристаллическая структура соединений в системе Se–Yb приведена в табл. 467.

Таблица 467. **Кристаллическая структура соединений системы Yb–Se**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
βYbSe	NaCl	$cF8$, $Fm\bar{3}m$	0,5933–0,5882	–		[1]
αYbSe	ZnS (вюрцит)	$hP4$, $P6_3/mc$	0,414	–	0,726	[V-C]
βYb_3Se_4	$CaHo_2Se_4$	–, $R3m$	0,404	–	2,042	[2, 3]
αYb_3Se_4	–	–, $Pnam$	1,328	1,355	0,399	[2, 3]
Yb_2Se_3	Sc_2Se_3	–, $Fddd$	1,1274	0,8021	2,398	[1]
Yb_2Se_3*	Th_3P_4	$cI28$, $I43d$	0,8615	–		[4]
$YbSe_2$**	$SbCu_2$	$tP6$, $P4/nmm$	0,3970	–	0,8151	[V-C]

* При давлении 8,0 ГПа.
** При давлении 1,4–7,0 ГПа и температуре 400–2000 °С.

Литература

1. **Вол А.Е., Каган И.К.** Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976. Т. 3. 815 с.
2. **Guittard N., Flahaut J., Domange L.** // Comp. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1996. V. 266. N 6. P. 1002–1005.
3. **Souleau C., Guittard M., Laruelle P.** // Bull. Soc. Chim. France. 1969. N 1. P. 9–14.
4. **Eatough N.L., Hall H.T.** // Inorg. Chem. 1970. V. 9. N 3. P. 417–421.

Ю.Б. Кузьма

Se–Zn. СЕЛЕН–ЦИНК

Диаграмма состояния Se–Zn не построена. В работах [Х, Э, Ш] установлено образование соединения ZnSe, температура плавления которого в замкнутом объеме составляет 1515∓20 °С [Э] (значительно

выше 1100 °C [X]). Соединение ZnSe имеет кристаллическую решетку типа ZnS (сфалерит), символ Пирсона *cF*8, пр.гр. $F\bar{4}3m$, a = 0,5672 нм или a = 5667 нм [X] (a = 0,56687 нм [Ш], a = 0,5656 нм [1]). В работе [Ш] указано, что монокристаллы соединения ZnSe, выращенные в кварцевой трубе нагревом порошковой смеси в среде Ar при 1000 °C, имеют гексагональную структуру типа ZnS (вюрцит) символ Пирсона *hP*4, пр.гр. $P6_3mc$, a = 0,398 нм, c = 0,655 нм [Э], (a = 0,401 нм, c = 0,654 нм [Э], a = 0,4003 нм, c = 0,6540 [Ш]). В работе [Э] высказано предположение, что соединение ZnSe с гексагональной структурой является метастабильным.

Литература

1. **Жердев Ю.В., Ормонт Б.Ф.** // Журнал неорганической химии. 1960. Т. 5. N 8. С. 1796–1799.

Л.Л. Рохлин

Se–Zr. СЕЛЕН–ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Se–Zr не построена. В работах [X, Э, Ш] установлено образование пяти соединений в системе Se–Zr: $ZrSe_3$, $ZrSe_2$, Zr_3Se_4, Zr_4Se_3 и Zr_3Se_2, кристаллическая структура которых приведена в табл. 468.

Таблица 468. **Кристаллическая структура соединений системы Se–Zr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
$ZrSe_3$*	–	–	0,542	0,375	1,95
$ZrSe_2$	CdI_2	*hP*3, $P\bar{3}m1$	0,380		0,619
Zr_3Se_4**	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,5337	–	–
Zr_3Se_2	WC	*hP*2, $P\bar{6}m2$	0,3546	–	0,3614

* Моноклинная структура, β = 97,6°.
** Ромбоэдрически искаженная структура типа NaCl (α = 89,39°) с эквивалентными гексагональными параметрами a = 0,7509 нм, c = 0,9338 нм.

Соединение Zr_4Se_3 образуется при сублимации и по существу представляет собой тройное соединение ZrSiSe с тетрагональной структурой типа Zr_4S_3, a = 0,3634 нм, c = 0,8361 нм.

Растворимость Se в Zr составляет 23 % (ат.), при этом параметр решетки твердого раствора на основе Zr возрастает.

Ю.Б. Кузьма

Si–Sm. КРЕМНИЙ–САМАРИЙ

Диаграмма состояния Si–Sm не построена. В работах [1, 2] рентгеновским методом исследованы сплавы системы Si–Sm, изготовленные из Sm чистотой 99,9 % (по массе) и Si чистотой 99,6 % (по массе) в тиглях из Ta. Установлено образование четырех соединений: Si_3Sm_5, Si_4Sm_5, SiSm и Si_2Sm, кристаллическая структура которых приведена в табл. 469 по данным работы [3].

Таблица 469. **Кристаллическая структура соединений системы Si–Sm**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Si_3Sm_5	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mmc$	0,856	–	0,6453
Si_4Sm_5	Sm_5Ge_4	*oP*36, *Pnma*	0,757	1,488	0,778
SiSm	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,813	0,390	0,778
Si_3Sm_5	AlB_2	*hP*3, *P6/mmm*	0,3903	–	0,42407
αSi_2Sm	α$GdSi_2$	*oI*12, *Imma*	0,4105	0,4035	1,346
βSi_2Sm	α$ThSi_2$	*tI*12, $I4_1/amd$	0,4041	–	1,333

В системе Si–Sm со стороны Sm обнаружена эвтектическая кристаллизация, сплав в эвтектической точке содержит 96,5 % (ат.) Sm. Растворимость Si в Sm не превышает 1,1 % (ат.).

Литература

1. **Copeland M., Kato H.** // Physics and Material Problems of Reactor Control Rods. Vienna: Int. At. En. Agency, 1964. P. 295–317.
2. **Гладышевский Е.И., Крипякевич П.И.** // Журнал структурной химии. 1964. Т. 5. С. 853.
3. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Si–Sn. КРЕМНИЙ–ОЛОВО

Диаграмма состояния Si–Sn приведена на рис. 585 по данным работы [1], которые подтверждены в работе [2]. Диаграмма Si–Sn построена на основании обобщенных данных о фазовых равновесиях в системе Si–Sn с использованием сведений о термодинамических свойствах компонентов. Отмечено отсутствие взаимной растворимости компонентов и осуще-

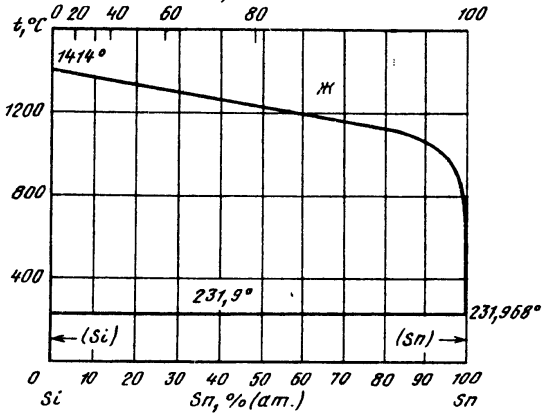


Рис. 585. Si – Sn

ствление эвтектической кристаллизации при температуре, близкой к температуре плавления Sn, эвтектика вырождена.

Литература

1. **Olesinski R.W., Abbashian G.J.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 3. P. 273–276.
2. **Кожитов Л.В., Николаев А.Г., Кузнецов Г.М. и др.** // Журнал неорганической химии. 1986. Т. 31. N 2. С. 444–447.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Si–Sr. КРЕМНИЙ–СТРОНЦИЙ

Диаграмма состояния Si–Sr приведена на рис. 586 по данным работ [Ш, М]. Сплавы изготовляли в дуговой печи в атмосфере Ar с использованием Sr чистотой 99,9 % (по массе) и Si чистотой 99,4 % (по массе). Исследование проведено методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов.

В системе существуют два соединения SrSi и $SrSi_2$, которые образуются с открытым максимумом непосредственно из расплава при температурах 1140 и 1150 °C соответственно. При температурах 700, 1044 и 1000 °C и содержании ~12, ~57 и ~76 % (ат.) Si кристаллизуются эвтектики: (βSr) + + SrSi, SrSi + $SrSi_2$ и $SrSi_2$ + (Si).

Растворимость Sr в Si при эвтектической температуре 1000 °C составляет 0,62 % (ат.) согласно работе [Ш] (0,2 % (ат.) [М]).

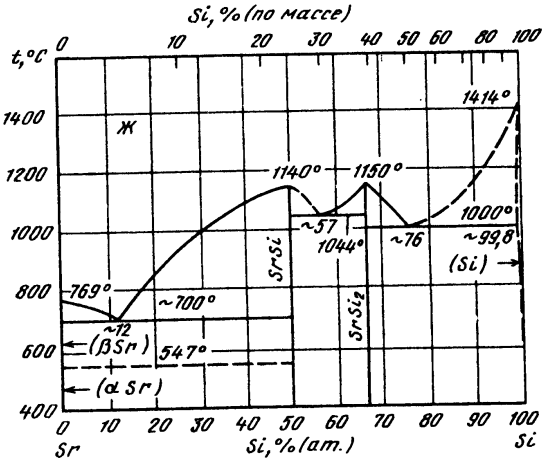


Рис. 586. Si – Sr

В табл. 470 по данным работы [V-C] приведена кристаллическая структура соединений системы Si–Sr, в том числе не обозначенных на диаграмме авторами работ [Ш, М].

Таблица 470. **Кристаллическая структура соединений системы Si–Sr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Sr_2Si	$SiCo_2$	*oP*12, *Pnma*	0,811	0,515	0,954
Sr_5Si_3	Si_3Sr_5	*tI*32, *I4cm*	0,8055	–	1,5688
SrSi	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,4826	1,1287	0,4042
SrSi	Ge_2Sr_3	–, *Immm*	1,298	0,489	1,803
$SrSi_2$	αSi_2Th	*tI*12, $I4_1/amd$	0,4438	–	1,3831
$SrSi_2$	–	–, $P4_332$	0,654	–	–

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Si–Ta. КРЕМНИЙ–ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Si–Ta приведена на рис. 587 по данным работ [X, M]. Сплавы изготовляли методом порошковой металлургии и исследовали методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов.

В системе Si–Ta установлено образование четырех соединений. $Ta_{4,5}Si$, Ta_5Si_3 и $TaSi_2$ плавятся с открытым максимумом при температурах 2510∓10, 2500∓10 и 2200∓100 °C соответственно: соединение Ta_2Si кристаллизуется по перитектической реакции при температуре ~2460 °C [X]. В системе Si–Ta осуществляются четыре эвтектических превращения при температурах ~2300 °C [X], ~2400 °C [X], ~2100 °C [X], 1385 °C [M]. Соединение Ta_5Si_3 при температуре ~1700 °C претерпевает полиморфное превращение.

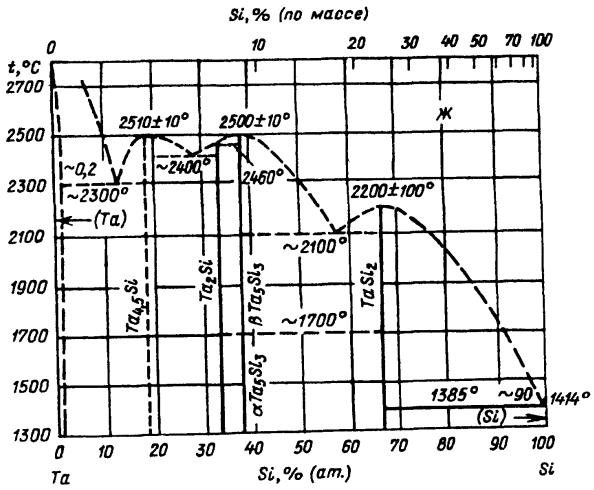


Рис. 587. Si – Ta

Растворимость Ta в Si при эвтектической температуре ~2300 °C составляет 0,2 % (ат.) [X].

Таблица 471. **Кристаллическая структура соединений системы Si–Ta**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
Ta_3Si ($Ta_{4,5}Si$)	$SnNi_3$ или PTi_3	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,6105	0,4919
		*tP*32, $P4_2/n$	1,0193	0,5175
Ta_2Si	$CuAl_2$	*tI*12, *I4/mcm*	0,6160	0,5056
αTa_5Si_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,7474	0,5226
βTa_5Si_3	Cr_5B_3	*tI*32, *I4/mcm*	0,6516	1,1873
Ta_5Si_3	W_5Si_3	*tI*32, *I4/mcm*	0,988	0,506
$TaSi_2$	$CrSi_2$	*hP*9, $P6_222$	0,47821	0,65695

В табл. 471 приведены данные о кристаллической структуре соединений системы Si–Ta [V-C]. Фаза $Ta_{4,5}Si$ согласно этой работе имеет формулу Ta_3Si.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Si–Tb. КРЕМНИЙ–ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Si–Tb не построена. В работе [1] приведен участок линии ликвидуса со стороны Si при концентрации от 0 до 40 % (ат.) Tb (рис. 588). Синтез сплавов осуществляли в вакууме методом диффузионных пар из Si в виде монокристаллов и фольги Tb чистотой 99,911 % (по массе). Образцы выдерживали 30 мин при температуре контактного плавления. Толщину слоя Si, растворенного в Tb, определяли при помощи компаратора ИВА-2.

При температуре 1170 °С и концентрации 25 % (ат.) Tb осуществляется эвтектическая кристаллизация.

В сплавах системы Si–Tb установлено образование пяти соединений: Si_3Tb_5, Si_4Tb_5, SiTb, $Si_{2-x}Tb$ и αSi_2Tb, кристаллическая структура которых приведена в табл. 472 по данным работы [2].

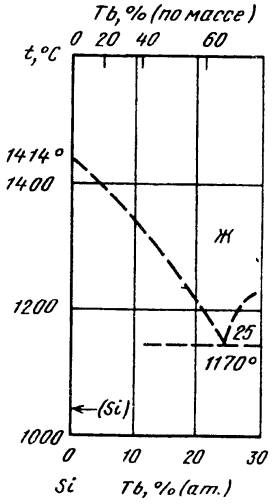


Рис. 588. Si – Tb

Таблица 472. **Кристаллическая структура соединений системы Si–Tb**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Si_3Tb_5	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,842	–	0,629
Si_4Tb_5	Sm_5Ge_4	*oP*36, *Pnma*	0,741	1,458	0,769
SiTb	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,797	0,382	0,569
$Si_{2-x}Tb$	AlB_2	*hP*3, *P*6/*mmm*	0,3847	–	0,4146
αSi_2Tb	$\alpha GdSi_2$	*oI*12, *Imma*	0,4075	0,398	1,337

Литература

1. **Лозовский В.Н., Колесниченко А.И.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1981. Т. 17. N 3. С. 554–555.

2. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Si–Tc. КРЕМНИЙ–ТЕХНЕЦИЙ

Диаграмма состояния системы Si–Tc не построена. В работе [Ш] сообщено о существовании пяти соединений в системе Si–Tc, кристаллическая структура которых приведена в табл. 473.

Таблица 473. **Кристаллическая структура соединений системы Tc–Si**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
Tc_4Si	W	*cI*2, $Im\bar{3}m$	0,3009	–
Tc_3Si	Cu_5Zn_8	*cI*52, $I\bar{4}3m$	0,9014	–
Tc_5Si_3	W_5Si_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	0,9403	0,4849
TcSi	FeSi	*cP*8, $P2_13$	0,4755	–
$TcSi_2$	$MnSi_2$	–	–	–

Л.Л. Рохлин

Si–Te. КРЕМНИЙ–ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Si–Te приведена на рис. 589 по данным работы [M]. Соединение Si_2Te_3 образуется по перитектической реакции при температуре 885 °C. При температуре 407 °C и содержании ~4 % (ат.) Si кристаллизуется эвтектика из (Te) и соединения Si_2Te_3 (символ Пирсона $hP40$, пр. гр. $P\bar{3}1c$.).

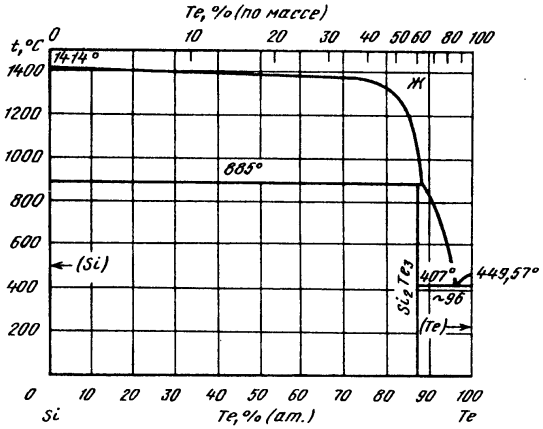


Рис. 589. Si – Te

Ранее в работах [X, Э] было указано на существование соединений SiTe и $SiTe_2$; соединение SiTe плавится при температуре 898 °C и имеет сложную кубическую решетку. Предполагают, что соединение $SiTe_2$ имеет две модификации с гексагональной структурой типа CdI_2 (символ Пирсона $hP3$, пр.гр. $P\bar{3}m1$, a = 0,0428∓0,001 нм, c = 0,671∓0,001 нм) и ромбической структурой типа $SiSe_2$ [X, Э].

Ю.Б. Кузьма

Si–Th. КРЕМНИЙ–ТОРИЙ

Диаграмма состояния Si–Th построена в работах [1, M]. На рис. 590 приведена диаграмма состояния согласно работе [M], построенная с учетом экспериментальных данных работы [1]. Синтез образцов осуществляли из компонентов горячим прессованием порошков в

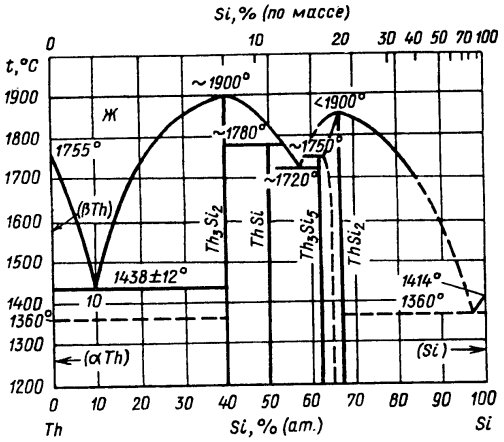


Рис. 590. Si – Th

графитовых пресс-формах. В качестве шихтовых материалов использовали Th чистотой 99,55 % (по массе) и Si чистотой 99,7 % (по массе). Исследование проводили методами рентгеновского и термического анализов.

В системе Si–Th существуют четыре соединения: Th_3Si_2, ThSi, Th_3Si_5 и $ThSi_2$. Соединения Th_3Si_2 и $ThSi_2$ плавятся конгруэнтно при температу-

Таблица 474. **Кристаллическая структура соединений системы Th–Si**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
ThSi	FeB	$oP8$, $Pnma$	0,788	0,4148	0,5896	[1, M, V-C]
Th_3Si_2	Si_2U_3	$tP10$, $P4/mbm$	0,7835	–	0,4154	[1, M, V-C]
Th_3Si_5	AlB_2	$hP3$, $P6/mmm$	0,3987	–	0,4204	[1, M, V-C]
$\alpha ThSi_2$	$\alpha ThSi_2$	$tI12$, $I4_1/amd$	0,4105	0,4035	1,346	[1, M, V-C]
$\beta ThSi_2$	AlB_2	$hP3$, $P6/mmm$	0,4136	–	0,4126	[1, V-C]

рах ~1900 °С. Соединения ThSi и Th_3Si_5 кристаллизуются по перитектическим реакциям при 1780 °С (~1800 °С [1]) и ~1750 °С. При температурах 1438±12 и ~1360 °С осуществляются эвтектические превращения. В табл. 474 приведены данные о кристаллической структуре соединений по данным работ [1, M, V-C].

Литература

1. **Stecher P., Benesovsky F., Nowotny H.** // Monatsh. Chem., 1963. Bd. 94. N 3. S. 549–564.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Si–Ti. КРЕМНИЙ–ТИТАН

Диаграмма состояния Si–Ti приведена на рис. 591 по данным работы [M], основывающейся в основном на экспериментальных результатах работы [1].

Сплавы изготовляли плавкой в дуговой печи в инертной среде с использованием в качестве шихтовых материалов монокристаллов Si и иодидного Ti. Слитки после многоступенчатого отжига в кварцевых

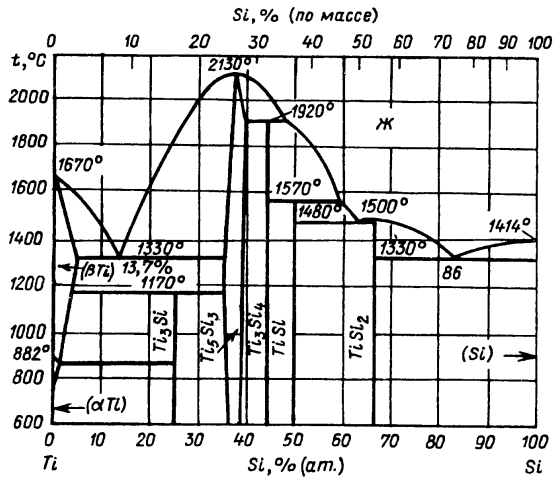


Рис. 591. Si – Ti

ампулах закаливали в воде и исследовали микроструктурным и рентгеновским анализами.

В системе Si–Ti существуют пять соединений: Ti_3Si, Ti_5Si_3, Ti_3Si_4, TiSi и $TiSi_2$. Соединение Ti_3Si образуется по перитектоидной реакции при температуре 1170 °С, соединения Ti_5Si_3 и $TiSi_2$ плавятся с открытым максимумом при температурах 2130 и 1500 °С соответственно. Соединения Ti_3Si_4 и TiSi кристаллизуются по перитектическим реакциям при температурах 1920 и 1570 °С соответственно. Соединение Ti_5Si_3 имеет заметную область гомогенности, составляющую при температуре ~1300 °С 4 % (ат.) в концентрационном интервале от 35,5 до 39,5 % (ат.) Si. При температуре 1330 °С в сплавах, богатых Ti и Si, осуществляется эвтектическая кристаллизация при содержании 13,7 и 86 % (ат.) Si соответственно.

Растворимость Si в Ti составляет менее 0,7 % (ат.) при температуре 800 °С, ~3,35 % (ат.) при температуре 1000 °С и ~5 % (ат.) при температуре 1200 °С.

Кристаллическая структура соединений системы Si–Ti приведена в табл. 475.

Таблица 475. **Кристаллическая структура соединений системы Si–Ti**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
Ti_3Si	Ti_3P	*tP*32, $P4_2/n$	0,7133	1,297
Ti_5Si_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,7429	0,5139
Ti_5Si_4	Zr_5Si_4	*tP*36, $P4_12_12$	0,7133	1,2977
TiSi	TiSi или FeB	*oP*8, *Pmm*2 (*oP*8, *Pnma*)	– –	– –
$TiSi_2$	$TiSi_2$	*oF*24, *Fddd*	–	–

Литература

1. **Свечников В.Н., Кочержинский Ю.А., Юпко Л.М. и др.** // Доклады АН СССР. 1970. Т. 193. N 2. С. 393–396.

С.П. Алисова

Si–Tl. КРЕМНИЙ–ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Si–Tl, приведенная на рис. 592 согласно работе [M], построена в основном по данным работ [1, 2].

В системе Si–Tl осуществляется монотектическое превращение при температуре 1414 °C, близкой к температуре плавления Si. Растворимость компонентов друг в друге незначительна.

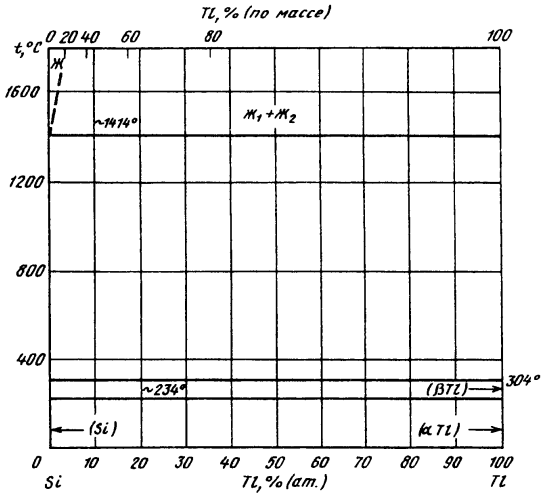


Рис. 592. Si – Tl

Литература

1. **Olesinski R.W., Abbaschian G.J.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 6. P. 543–544.
2. **Савицкий Е.М., Барон В.В., Тылкина М.А.** // Журнал неорганической химии. 1958. N 3. С. 310–327.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Si–Tm. КРЕМНИЙ–ТУЛЛИЙ

Диаграмма состояния Si–Tm не построена. Кристаллическая структура трех соединений, установленных в системе Si–Tm, приведена в табл. 476 по данным работы [1].

Таблица 476. **Кристаллическая структура соединений системы Si–Tm**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Tm_5Si_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,825	–	0,618
TmSi	CrB	*oP*8, *Cmcm*	0,418	1,035	0,375
$TmSi_{2-x}$	AlB_2	*hP*3, *P6/mmm*	0,3773	–	0,4070

Литература

1. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Si–W. КРЕМНИЙ–ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния Si–W приведена на рис. 593 по данным работы [1]. В системе установлено образование двух соединений: W_5Si_3 и WSi_2. Соединение W_5Si_3 плавится конгруэнтно при 2095 °C [1] или 2324 °C [M] (или по перитектической реакции при 2370 °C [X]). Соединение WSi_2 также образуется конгруэнтно при температуре 2020 °C [1] (2165 °C [X, M], 2160 [E], 2150 и 2182 °C [Ш]).

При температуре 2085±20 °C и концентрации 68 % (ат.) W [1] (2210 °C и ~79 % (ат.) W [X], или 2183 °C и ~69 % (ат.) W [M]) кристаллизуется эвтектика W_5Si_3 + (W).

Эвтектика (Si) + WSi_2 образуется при температуре 1400±10 °C и концентрации ~1,0 % (ат.) W [1] (при 1390 °C и ~1,0 % (ат.) W [X] или 1392 °C и 0,8 % (ат.) [M]).

Растворимость Si в W составляет 2,35 % (ат.) при температуре 2000 °C и 0,97 % (ат.) при 1750 °C [1] (5,5 % (ат.) Si при 1800 °C [X]).

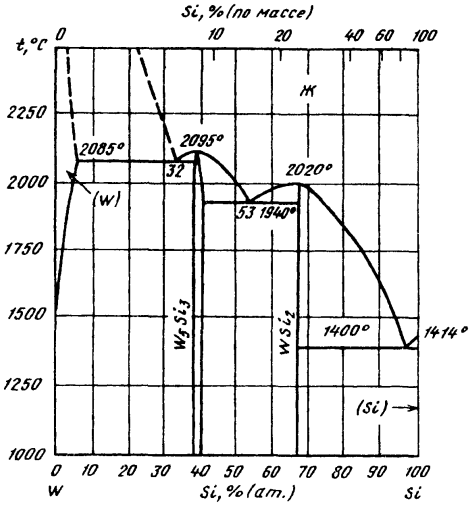


Рис. 593. Si – W

Соединение W_5Si_3 имеет тетрагональную структуру с 16 атомами на элементарную ячейку [X] (символ Пирсона *tI*32, пр.гр. *I*4/*mcm*, *a* = = 0,956–0,9645 нм, *c* = 0,4940–0,4969 нм. Соединение WSi_2 обладает тетрагональной структурой типа $MoSi_2$ (символ Пирсона *tI*6 , пр.гр. *I*4/*mmm*, *a* = 0,3212–0,3210 нм, *c* = 0,7829–0,7855 нм [X, Ш]).

Литература

1. **Кочержинский Ю.А., Кулик О.Г., Шишкин Е.А., Юпко Л.М.** // Доклады АН СССР. 1973. Т. 218. N 3. С. 642–643.

К.Б. Поварова

Si–Y. КРЕМНИЙ–ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Si–Y, представленная на рис. 594, построена в работе [1] на основе анализа литературных данных, в основном, работы [2] и результатов ранее проведенного обобщения, сделанного в работе [3].

Исследование системы в работе [2] проводили методами термического, микроструктурного, рентгенофазового анализов и измерения твердости.

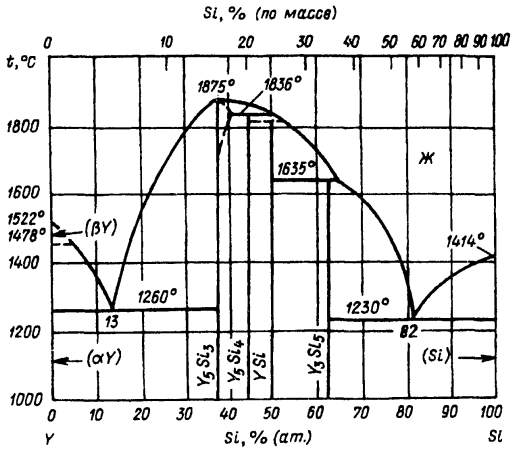


Рис. 594. Si – Y

Для получения сплавов использовали Y и Si чистотой 99,9 и 99,999 % (по массе). Сплавы синтезировали методом дуговой плавки в атмосфере аргона.

В системе существуют четыре соединения: Y_5Si_3, Y_5Si_4, YSi и Y_3Si_5, из которых только Y_5Si_3 плавится конгруэнтно при 1875 °С. Согласно работе [2], соединение YSi_2, которое описывалось в более ранних работах, обобщенных в обзоре [3], не образуется в системе Si–Y в качестве равновесной фазы. Наиболее богатой Si фазой является Y_3Si_5, которая имеет дефектную решетку с вакансиями в подрешетке Si.

Нонвариантные реакции, протекающие в системе Si–Y, представлены в табл. 477.

Таблица 477. **Нонвариантные реакции в системе Si–Y по данным работы [1]**

Реакция	Содержание в фазах Si, % (ат.)			Температура, °С
Ж ⇌ (αY) + Y_5Si_3	13;	0;	37,5	1260
Ж + Y_5Si_3 ⇌ Y_5Si_4	51.3;	~40;	44,5	1836
Ж + Y_5Si_4 ⇌ YSi	~53;	44,5;	50	?
Ж + YSi ⇌ Y_3Si_5	65;	50;	62,5	1635
Ж ⇌ Y_3Si_5 + (Si)	82;	62,5;	~100	1230

Согласно данным работы [Э], соединение Y_3Si_5 имеет полиморфное превращение при 450 °С. Низкотемпературная модификация описана как ромбическая фаза, а высокотемпературная модификация как тетрагональная или гексагональная в зависимости от содержания Si. По данным работы [2], ромбическая фаза Y_3Si_5 образуется при закалке сплавов и обогащена Si относительно состава Y_3Si_5. Отжиг при 900 °С приводит к исчезновению ромбической фазы и к образованию гексагональной фазы. Из приведенных данных следует, что вопрос о полиморфизме Y_3Si_5 нуждается в уточнении.

Данные по кристаллической структуре соединений системы Si–Y представлены в табл. 478.

Таблица 478. **Кристаллическая структура соединений системы Si–Y**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Y_5Si_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mmc$	0,8429 0,8418	– –	0,6352 0,6337	[2] [Э]
Y_5Si_4	Y_5Si_4	*oP*36, *Pnma*	0,7311	1,4157	0,7627	[2]
YSi	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,4269 0,4257	1,0555 1,0527	0,3837 0,3839	[2] [Э]
Y_3Si_5	AlB_2	*hP*3, *P6/mmm*	0,3849 0,3842	– –	0,4147 0,4140	[2] [Ш]
Y_3Si_5*	–	–	0,4060 0,4052	0,3967 0,3954	1,339 1,3360	[2] [Э]

*Ромбическая сингония.

Литература

1. **Okamoto H.** // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 3. P. 397–399.
2. **Button T.W., McColm L.J., Ward J.M.** // J. Less-Common Met. 1990. V. 159. N 1–2. P. 205–222.
3. **Gokhale A.B., Abbaschian G.J.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986, V. 7. N 5. P. 485–489.

Л.Л. Рохлин, Л.Е. Шелимова

Si–Yb. КРЕМНИЙ–ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Si–Yb не построена. В работе [1] сообщается о существовании в системе трех соединений: Yb_5Si_3, YbSi и $YbSi_{2-x}$, данные по кристаллической структуре которых представлены в табл. 479.

Таблица 479. **Кристаллическая структура соединений системы Si–Yb [1]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Yb_5Si_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,823	–	0,619
YbSi	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,419	1,035	0,377
$YbSi_{2-x}$	AlB_2	*hP*3, *P6/mmm*	0,3771	–	0,4098

Литература

1. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Si–Zn. КРЕМНИЙ–ЦИНК

Диаграмма состояния Si–Zn характеризуется отсутствием промежуточных фаз [X, Э]. Диаграмма относится к эвтектическому типу. Температура эвтектической реакции всего лишь на 0,58 °С ниже температуры плавления Zn, а концентрация Si в эвтектике очень мала и составляет 0,04 % (ат.) [Э].

Наиболее достоверные результаты по растворимости Si в жидком Zn получены в работе [1]. Они представлены на диаграмме состояния, приведенной на рис. 595. В работе [1] положение линии ликвидуса определялось с помощью дифференциального термического анализа сплавов, помещенных в запаянные кварцевые ампулы, предварительно откачанные до вакуума (p = 0,13 Па). Это исключало окисление и испарение компонентов сплавов. Для сравнения на диаграмме представлены результаты исследований растворимости Si в жидком Zn, приводимые в работах [X] и [Э]. Как можно видеть, положение линий

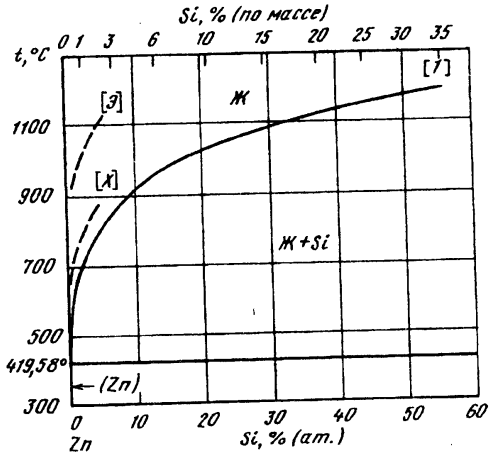


Рис. 595. Si – Zn

ликвидуса, представленных в работах [X, Э], заметно выше и определено для интервала концентраций с содержанием Si не более, чем 5 % (ат.).

Растворимость Zn в твердом Si, рассчитанная с использованием коэффициентов распределения, составила по данным работы [Э]:

Температура, °C	1400	1350	1300	1200	1100	1000
Растворимость Zn, % (ат.)·10^{-5}	18	84	12	6	2	0,6

В работе [2] проведен термодинамический расчет системы Si–Zn.

Литература

1. **Schneider M., Krumnacker M.** // Neue Huette. 1972. Bd. 17. N 9. S. 519–521.
2. **Mey S., Hack K.** // Z. Metallkunde. 1986. Bd. 77. N 7. S. 454–459.

Л.Л. Рохлин

Si–Zr. КРЕМНИЙ–ЦИРКОНИЙ

Данные многочисленных исследований системы Si–Zr обобщены в работах [X, Э, Ш, 1, 2]. На рис. 596 представлена обобщенная диаграмма состояния Si–Zr, предложенная в работе [1] и основанная, главным образом, на экспериментальных данных работы [3].

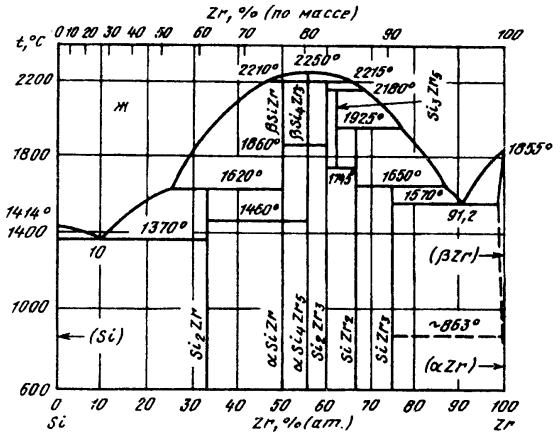


Рис. 596. Si – Zr

В системе образуются следующие равновесные промежуточные фазы: Si_2Zr, β и αSiZr, β и αSi_4Zr_5, Si_2Zr_3, Si_3Zr_5, $SiZr_2$ и $SiZr_3$, из которых только Si_4Zr_5 плавится конгруэнтно при 2250 °C. Соединения Si_2Zr, SiZr, Si_2Zr_3, Si_3Zr_5, $SiZr_2$ и $SiZr_3$ образуются по перитектическим реакциям при 1620, 2210, 2215, 2180, 1925 и 1650 °C соответственно. Соединение Si_3Zr_5 существует в узком интервале температур и распадается при 1745 °C по эвтектоидной реакции: $Si_3Zr_5 \rightleftharpoons Si_2Zr_3 + SiZr_2$. В работе [1] подчеркивается, что использование загрязненного Zr, а также присутствие таких примесей, как O, C, N приводит к стабилизации соединения Si_3Zr_5 и делает другие промежуточные фазы относительно неустойчивыми. Это явилось одной из причин расхождения литературных данных по числу и стехиометрии соединений в системе Si–Zr.

Растворимость Si в Zr незначительна: < 0,6 % (ат.) в βZr и < 0,3 % (ат.) в αZr [X]. Si практически не влияет на температуру β ⇌ α превращения в Zr.

Данные по кристаллической структуре соединений системы Si–Zr представлены в табл. 480. Температуры полиморфных превращений в SiZr и Si_4Zr_5 соответствуют температурам 1460 и 1860 °C соответственно. Кристаллическая структура βSi_4Zr_5 не изучена, а αSi_4Zr_5 имеет тетрагональную решетку собственного структурного типа.

Таблица 480. **Кристаллическая структура соединений системы Si–Zr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Si_2Zr	Si_2Zr	*oC*12, *Cmcm*	0,372 0,3724	1,461 1,407	0,368 0,3672	[4] [5]
βSiZr	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,3764	0,9917	0,3748	[6]
αSiZr	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,6982 0,6995 0,6987	0,4786 0,3786 0,3783	0,5302 0,5296 0,5302	[4] [7] [5]
αSi_4Zr_5	αSi_4Zr_5	*tP*36, $P4_12_12$	0,7122 0,7123	– –	1,3000 1,3002	[8] [9]
Si_2Zr_3	U_3Si_2	*tP*10, *P4/mbm*	0,7082 0,7072	– –	0,3715 0,3693	[Э, 5] [3]
Si_3Zr_5	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,7886 0,7945	– –	0,5558 0,5559	[X] [Ш]
$SiZr_2$	$CuAl_2$	*tI*12, *I4/mcm*	0,6609 0,6609	–	0,5298 0,5303	[4] [5]
$SiZr_3$	Ti_3P	*tP*32, $P4_2/n$	1,101 1,1011	– –	0,545 0,5453	[Ш] [3]

Литература

1. **Okamoto H.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 5. P. 513–519.
2. **Kubaschewski-von Goldbeck O.** // Atomic Energy Review Special. Issue N 6. Zirconium: Physico-chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1976. P. 67–140.
3. **Кочержинский Ю.А., Кулик О.Г., Шишкин Е.А.** // Металлофизика. АН УССР. 1976 Т. 64. N 1. С. 48–52.
4. **Kubaschewski-von Goldbeck O.** // Atomic Energy Review. Special. Issue N 6. Zirconium: Physico-chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1976. P. 67–140.
5. **Серопегин Ю.Д., Пантелеймонов Л.А., Гусева И.А., Осипова Л.В.** Исследование сплавов системы Zr–Si / Моск. гос. ун-т. М., 1979. 7 с. Деп. в ВИНИТИ 21.05.79, № 2322.
6. **Карпинский О.Г., Шамрай В.Ф.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. N 4. С. 209–210.
7. **Карпинский О.Г., Евсеев Б.А.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т. 1. N 3. С. 337–339.
8. **Pfeifer H.-U., Schubert K.** // Z. Metallkunde. 1966. Bd. 57. N 12. S. 884–888.
9. **Karpinskii O.G., Evseev B.A.** // Acta Crystallogr. 1966. V. 21. Suppl. 7. P. A82–A83.

Л.А. Третьяченко, Л.Е. Шелимова

Sm–Sn. САМАРИЙ–ОЛОВО

Диаграмма состояния Sm–Sn, представленная на рис. 597, построена в работе [1]. Для получения сплавов использовали Sm и Sn чистотой 99,88 и 99,99 % (по массе) соответственно.

В системе образуются шесть соединений: Sm_5Sn_3, Sm_4Sn_3, Sm_5Sn_4, $Sm_{11}Sn_{10}$, Sm_2Sn_3 и $SmSn_3$, из которых соединения Sm_5Sn_3 и $SmSn_3$ плавятся конгруэнтно при 1505 и 1090 °С соответственно. Соединения Sm_4Sn_3, Sm_5Sn_4, $Sm_{11}Sn_{10}$ и Sm_2Sn_3 образуются по перитектическим реакциям при 1440, 1420, 1240 и 1105 °С соответственно.

В системе существуют три эвтектических равновесия:

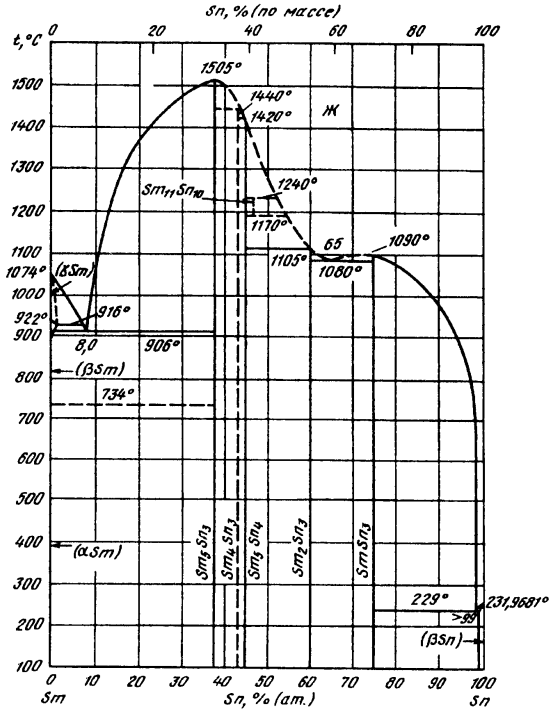


Рис. 597. Sm – Sn

Ж ⇌ Sm_5Sn_3 + (βSm) (906 °C, 8 % (ат.) Sn),
Ж ⇌ Sm_2Sn_3 + $SmSn_3$ (1080 °C, 65 % (ат.) Sn),
Ж ⇌ $SmSn_3$ + (βSn) (229 °C, > 99 % (ат.) Sn).

Растворимость Sn заметна только для высокотемпературной модификации Sm. Самарий незначительно [менее 1 % (ат.)] растворим в Sn.

Данные по кристаллической структуре соединений системы Sm–Sn представлены в табл. 481.

Таблица 481. **Кристаллическая структура соединений системы Sm–Sn [V-C]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Sm_5Sn_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mmc$	0,9089	–	0,6610
Sm_4Sn_3	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,915	–	–
Sm_5Sn_4	Sm_5Ge_4	*oP*36, *Pnma*	0,8126	1,567	0,8290
$Sm_{11}Sn_{10}$	$Ho_{11}Ge_{10}$	*tI*84, *I*4/*mmm*	1,176	–	1,732
Sm_2Sn_3*	–	–	0,91	–	1,54
$SmSn_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4687	–	–

*Тетрагональная сингония.

Литература

1. **Савицкий Е.М., Терехова В.Ф.** Металловедение редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975. 271 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Sm–Ta. САМАРИЙ–ТАНТАЛ

Диаграмма состояния Sm–Ta изучена лишь частично в области очень низких концентраций Ta (рис. 598) [1].

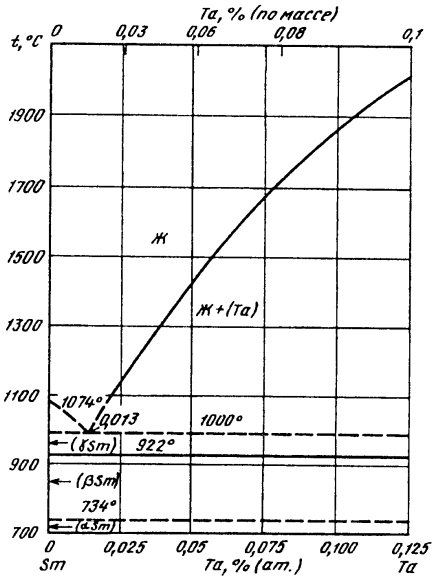


Рис. 598. Sm – Ta

Сплавы готовили в индукционной печи в вакууме в толстостенных танталовых тиглях путем нагрева Sm и Sn при 1677–2078 °C с последующей закалкой. Для получения сплавов использовали Sm и Ta чистотой 99,98 и 99,99 % (по массе) соответственно. Исследование проводили методами дифференциального термического и химического анализов.

В системе при температуре 1000 °C и концентрации 0,013 % (ат.) Ta существует эвтектическое равновесие:

Ж ⇌ (γSm) + (Ta).

Промежуточные фазы в системе Sm–Ta не обнаружены.

Литература

1. **Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner, Jr., K.A.** // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 6. P. 423–435.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Sm–Tb. САМАРИЙ–ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Sm–Tb экспериментально не построена [1, M]. Однако Sm и Tb близко расположены в периодической системе элементов, имеют идентичное электронное строение в металлическом

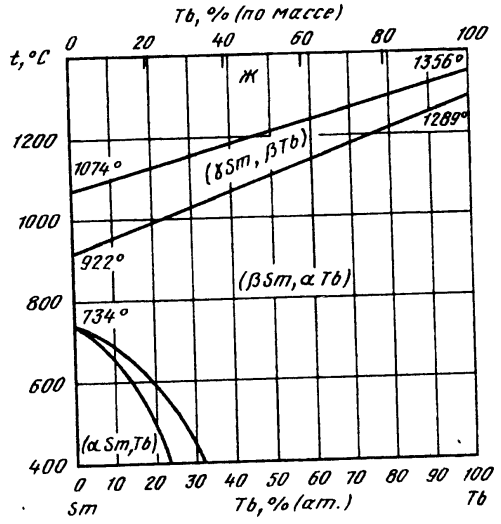


Рис. 599. Sm – Tb

состоянии с тремя валентными электронами $5d^16s^2$, одинаковое кристаллическое строение ГПУ и ОЦК фаз с близкими параметрами решеток и близкие значения атомных радиусов, отличающихся всего на 1,2 %. Характеристики элементов системы Sm–Tb представлены в табл. 482.

Таблица 482. **Кристаллическая структура и полиморфные превращения элементов системы Sm–Tb [1]**

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура, °C	Реакция
			a	*c*		
62Sm	αSm*	αSm	0,36290	2,6207	1074	Ж ⇌ γSm
	βSm	Mg, ГПУ	0,36630	0,58448	922	γSm ⇌ βSm
	γSm	W, ОЦК	0,410	–	734	βSm ⇌ αSm
65Tb	αTb	Mg, ГПУ	0,36055	0,56966	1356	Ж ⇌ βTb
	βTb	W, ОЦК	0,402		1289	βTb ⇌ αTb

*Ромбоэдрическая решетка.

На этом основании можно предположить, что Sm и Tb образуют непрерывные ряды идеальных твердых растворов на базе своих ГПУ и ОЦК модификаций (рис. 599). Вследствие идеальности растворов линии ликвидус–солидус практически сливаются в общую прямую с очень узкой двухфазной областью между ними. На основе αSm при температуре ниже 734 °C образуется твердый раствор, содержащий до 23 % (ат.) Tb при комнатной температуре.

Литература

1. **Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.** // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1–161.

В.К. Григорович

Sm–Te. САМАРИЙ–ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Sm–Te (рис. 600), построенная в работе [1], исследована методами термического, рентгеновского, химического и микроструктурного анализов.

Образцы получали методом прямого синтеза в запаянных вакуумированных кварцевых ампулах.

В системе обнаружено восемь соединений, из которых только SmTe плавится конгруэнтно при 1850 °C. Соединения Sm_3Te_4, Sm_2Te_3, Sm_3Te_7,

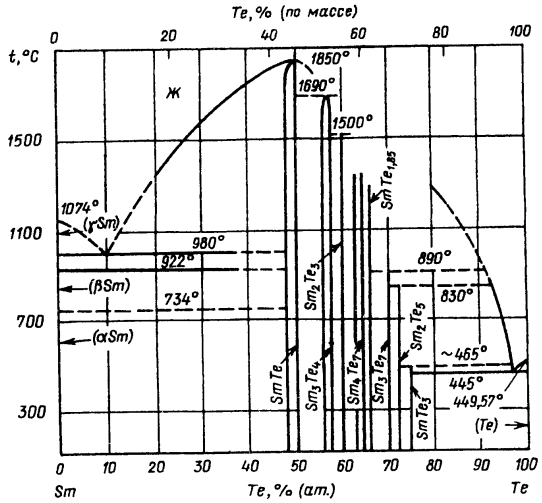


Рис. 600. Sm – Te

Sm_2Te_5 и $SmTe_3$ образуются по перитектическим реакциям при 1690, 1500, 890, 830 и 465 °C соответственно. Способ и температура кристаллизации соединений Sm_4Te_7 и $SmTe_{1,85}$ не описаны.

SmTe имеет область гомогенности притяженностью 46–50 % (ат.) Te. Соединение Sm_2Te_3 претерпевает полиморфное превращение при 640 °C.

В системе обнаружены два эвтектических равновесия:

Ж ⇌ Sm + SmTe (980 °C),
Ж ⇌ Te + $SmTe_3$ (445 °C).

Данные по кристаллической структуре соединений системы Sm–Te представлены в табл. 483.

Таблица 483. **Кристаллическая структура соединений системы Sm–Te**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
SmTe	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,6593	–	–	[1]
Sm_3Te_4	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,9511	–	–	[1]
βSm_2Te_3	Th_3P_4	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,9480	–	–	[1]
αSm_2Te_3	Sb_2S_3	*oP*20, *Pnma*	1,206	1,186	0,434	[1]
Sm_4Te_7	La_4Te_7	*tP*44, $P\bar{4}b2$	0,9030	–	0,9195	[1]
$SmTe_{1,85}$	Fe_2As	*P4/nmm*	0,4337	–	0,8994	[1]
Sm_2Te_5	Nd_2Te_5	*oC*28, *Cmcm*	0,4362	4,362	0,4362	[V-C]
$SmTe_3$	$NdTe_3$	*oC*16, *Cmcm*	0,4339	2,588	0,4339	[V-C]

Литература

1. **Ярембаш Е.И., Елисеев А.А.** Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука, 1975. 258 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Sm–Th. САМАРИЙ–ТОРИЙ

Диаграмма состояния Sm–Th не построена. В работе [1] на основе изучения изменения параметров решетки установлено, что растворимость Sm в Th при 900 °C составляет 50 % (ат.).

Литература

1. **Norman M., Harris I.R., Raynor G.V.** // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 6. P. 395–402.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Sm–Ti. САМАРИЙ–ТИТАН

Единственное упоминание в работе [1] о системе Sm–Ti касается констатации факта трудности изготовления сплавов системы из-за высокого давления паров Sm.

Литература

1. **Гшнейднер К.А.** Сплавы редкоземельных металлов. / Пер. с англ.; Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Мир, 1965. 427 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Sm–Tl. САМАРИЙ–ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Sm–Tl не построена. В работах [Э, Ш] сообщается о существовании двух интерметаллических соединений, а в работах [1–3] – еще трех. Сведения о кристаллической структуре этих соединений представлены в табл. 484.

Таблица 484. **Кристаллическая структура соединений системы Sm–Tl**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Sm_2Tl	Ni_2In	*hP*6, $P6_3/mmc$	0,5445	–	0,6778	[1]
Sm_5Tl_3	W_5Si_3	*tI*32, $I4/mcm$	1,2346	–	0,6140	[2]
SmTl	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3813	–	–	[Э]
Sm_3Tl_5	Pu_3Pd_5	*oC*32, $Cmcm$	1,011	0,8155	1,044	[3]
$SmTl_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	$0,4807_5$	–	–	[Э]

Литература

1. **Palenzona A., Franceschi E.** // Colloq. Inst. CNRS. 1970. N 180/1. P. 135–141.
2. **Franceschi E., Palenzona A.** // J. Less-Common Met. 1969. V. 18. N 2. P. 93–98.
3. **Delfino S., Saccone A., Mazzone D., Ferro R.** // J. Less-Common Met. 1981. V. 81. N 1. P. 45–53.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Sm–Tm. САМАРИЙ–ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Sm–Tm экспериментально не построена [1, М]. Однако Sm и Tm имеют идентичное электронное строение с тремя валентными коллективизированными электронами $5d^16s^2$, одинаковую структуру типа Mg с близкими параметрами решетки [1] и атомными радиусами, отличающимися всего на 3,3 %. Характеристики элементов системы Sm–Tm представлены в табл. 485.

Таблица 485. **Кристаллическая структура и полиморфные превращения элементов системы Sm–Tm**

Атомный номер, элемент	Модификация	Прототип, структура	Параметры решетки, нм		Температура, °C	Реакция	Источник
			a	*c*			
62, Sm	αSm	αSm	0,36290	2,6207	1074	Ж ⇌ γSm	[1]
	βSm	Mg, ГПУ	0,36630	0,58448	922	γSm ⇌ βSm	[1]
	γSm	W, ОЦК	0,410	–	734	βSm ⇌ αSm	[1]
69, Tm		Mg, ГПУ	0,35375	0,55040	1545	Ж ⇌ Tm	[1]
					1655	$Ж_{ГПУ}$ ⇌ $Ж_{ОЦК}$	[2]

На основе этих данных можно предположить, что Sm и Tm образуют друг с другом непрерывные ряды твердых растворов с ГПУ решеткой. Близость растворов к идеальным позволяет аппроксимировать линии ликвидуса–солидуса общей прямой, соединяющей температуры плавления компонентов. Tm в отличие от Sm и большинства РЗМ не имеет высокотемпературной ОЦК модификации вблизи температуры плавления [1], но в жидком состоянии при 1655 °C испытывает превращение ближнего порядка $Ж_{ГПУ}$ ⇌ $Ж_{ОЦК}$ [2]. Это позволяет провести еще одну прямую, соединяющую температуры превращения Sm и Tm, и построить диаграмму состояния Sm–Tm (рис. 601) перитектического типа с перитектической точкой при температуре 1350 °C и концентрации 58 % (ат.) Tm. При различии атомных радиусов более чем на 3 %, растворы отклоняются от идеальных, и кривые ликвидуса, солидуса и сольвуса немного расходятся, что отражено на диаграмме Sm–Tm. Предельная растворимость Tm в ОЦК фазе достигает ~58 % (ат.). Сплавы с более высоким содержанием Tm плавятся, сохраняя ГПУ ближний порядок,

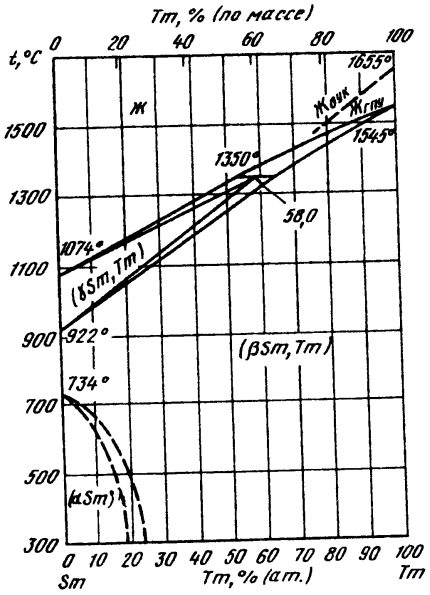


Рис. 601. Sm – Tm

но по достижении температуры, отвечающей штриховой линии, испытывают превращение ближнего порядка $Ж_{ГПУ} \rightleftharpoons Ж_{ОЦК}$. В αSm растворяется до 20 % (ат.) Tm.

Литература

1. **Gschneidner Jr., K.A., Calderwood F.W.** // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North-Holland Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1–161.

2. **Григорович В.К., Григорович К.В.** // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. Тезисы докладов на VII Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250–252.

В.К. Григорович

Sm–U. САМАРИЙ–УРАН

Диаграмма состояния Sm–U не построена. В работе [Э] собраны сведения об исследовании взаимной растворимости компонентов в

жидком состоянии. Растворимость Sm в U приведена ниже:

Температура, °C	1250	1225	1200	1175	1150
Растворимость Sm, % (ат.)	0,33	0,40	0,40	0,33	0,32

Растворимость U в Sm имеет следующие значения:

Температура, °C	1250	1225	1200	1175	1150	1100	1050
Растворимость U, % (ат.)	0,70	0,86	0,86	0,63	0,48	0,48	0,48

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Sm–V. САМАРИЙ–ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Sm–V, представленная на рис. 602, построена в работе [1].

Двойные соединения в системе не образуются. В жидком состоянии практически во всем интервале концентраций компоненты не смешиваются. Взаимная растворимость компонентов незначительна. При температурах 1075 и 945 °C протекают следующие реакции:

$Ж + (V) \rightleftharpoons (\gamma Sm)$,
$(\gamma Sm) + (V) \rightleftharpoons (\beta Sm)$.

Характер реакции, связанной с фазовым переходом $\beta Sm \rightleftharpoons \alpha Sm$, не изучен.

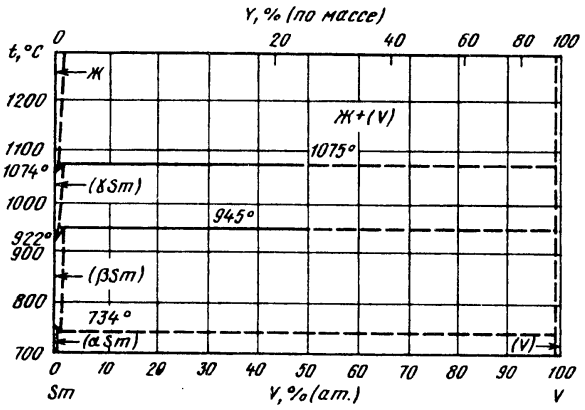


Рис. 602. Sm – V

Литература

1. **Copeland M., Kato H.** // Physics and Material Problems of Reactor Control Rods. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1964. P. 295–317.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Sm–W. САМАРИЙ–ВОЛЬФРАМ

В работе [1] определена растворимость W в Sm. При исследовании использовали W чистотой 99,9 % (по массе) и Sm с содержанием примесей, % (по массе): 0,0065 N; 0,0005 O; < 0,002 Mg; 0,001 Al; ≤ 0,002 Si; ≤ 0,01 Ca; ≤ 0,001 Cr; ≤ 0,002 Fe; ≤ 0,005 Ni; 0,005 Cu; ≤ 0,005 Y; ≤ 0,01 Nd; ≤ 0,008 Eu; ≤ 0,01 Gd; 0,04 Ta и ≤ 0,02 W.

Растворимость W в Sm имеет следующие значения:

Температура, °C	1418	1590	1603	1718	1765
Содержание W, % (ат.)	0,0067	0,0116	0,0139	0,0182	0,0149

Растворимость W в жидком Sm описывается уравнением:

$$\ln x = -3{,}949 \cdot 10^{-3} \cdot T^{-1} - 1{,}811,$$

где x – атомная доля W, T – температура, К. Рассчитанная по этому уравнению растворимость W в жидком Sm при температуре его плавления (1074 °C) составляет 0,0018 % (ат.).

Литература

1. **Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner, Jr., K.A.** // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 6. P. 423–435.

К.Б. Поварова

Sm–Y. САМАРИЙ–ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Sm–Y, представленная на рис. 603, построена в работе [1] на основе обобщения литературных данных.

Высокотемпературные модификации компонентов (γSm и βY) образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. Непрерывный ряд твердых растворов наблюдается также и между βSm и αY при температурах выше 734 °C. Ниже этой температуры в системе существуют два твердых раствора на основе αSm и αY и двухфазная область между

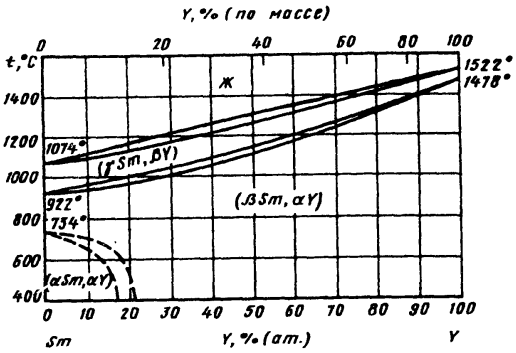


Рис. 603. Sm – Y

ними, которая нанесена условно по аналогии с другими системами между РЗМ.

Литература

1. **Gschneidner, Jr., K.A., Calderwood F.W.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. N 2. P. 129–131.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Sm–Zn. САМАРИЙ–ЦИНК

Диаграмма состояния Sm–Zn представлена на рис. 604 по данным работы [1].

Сплавы синтезировали в танталовых тиглях из Zn чистотой 99,99 % (по массе) и Sm с содержанием примесей, % (по массе): > 0,02 Nd; > 0,01 Eu; > 0,01 Ge; 0,0225 Ca; 0,04 Ta и 0,0175 O. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов.

В системе существует восемь соединений, из которых SmZn, $SmZn_2$, $Sm_{13}Zn_{58}$ и Sm_2Zn_{17} плавятся конгруэнтно при 960, 942, 908 и 940 °C соответственно. Остальные соединения образуются по перитектическим реакциям.

Нонвариантные реакции, протекающие в системе Sm–Zn, представлены в табл. 486.

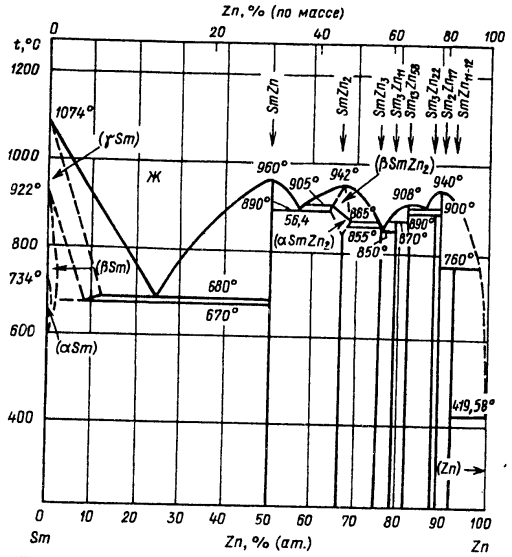


Рис. 604. Sm – Zn

Таблица 486. **Нонвариантные реакции в системе Sm–Zn [1]**

Реакция	Содержание Zn в фазах, % (ат.)			Температура, °C
(γSm) ⇌ (βSm) + SmZn	~8;	~2;	50	670
Ж ⇌ (γSm) + SmZn	23,9	~12;	50	680
Ж ⇌ SmZn + αSmZn$_2$	56,4;	50;	~64	890
Ж + αSmZn$_2$ ⇌ SmZn$_3$	~74;	~67;	75	855
Ж ⇌ SmZn$_3$ + Sm$_3$Zn$_{11}$	76;	75;	78,5	850
Ж + Sm$_{13}$Zn$_{58}$ ⇌ Sm$_3$Zn$_{11}$	~77;	81,7;	78,5	870
Ж ⇌ Sm$_{13}$Zn$_{58}$ + Sm$_2$Zn$_{17}$	85,5;	81,7;	89,5	900
Sm$_{13}$Zn$_{58}$ + Sm$_2$Zn$_{17}$ ⇌ ⇌ Sm$_3$Zn$_{22}$	81,7;	89,5;	88,0	890
Ж + Sm$_2$Zn$_{17}$ ⇌ SmZn$_{11-12}$	~97;	89,5;	~92	760
Ж ⇌ SmZn$_{11-12}$ + (Zn)	~100;	~92;	~100	~419

Соединение SmZn$_2$ претерпевает полиморфное превращение в интервале температур 905–865 °C. В литературе сообщается также о существовании соединения SmZn$_5$, которое не отображено на диаграмме состояния.

Данные по кристаллической структуре соединений представлены в табл. 487.

Таблица 487. **Кристаллическая структура соединений системы Sm–Zn [V-C]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
SmZn	CsCl	*cP*2, *Pm*$\bar{3}$*m*	0,3627	–	–
SmZn$_2$	KHg$_2$	–, *Imma*	0,4552	0,7299	0,7590
SmZn$_3$	YZn$_3$	*oP*16, *Pnma*	0,6725	0,4489	1,0199
Sm$_3$Zn$_{11}$	La$_3$Al$_{11}$	*oI*28, *Immm*	0,4452	1,3199	0,8838
Sm$_{13}$Zn$_{58}$	Gd$_{13}$Zn$_{58}$	*hP*142, *P*6$_3$*mc*	1,440	–	1,407
SmZn$_5$	CaCu$_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5357	–	0,4268
Sm$_3$Zn$_{22}$	Pu$_3$Zn$_{22}$	*tI*100, *I*4$_1$/*amd*	0,8856	–	2,1175
Sm$_2$Zn$_{17}$	Th$_2$Ni$_{17}$	*hP*38, *P*6$_3$/*mmc*	0,8979	–	0,8876
	Th$_2$Zn$_{17}$	*hR*19, *R*$\bar{3}$*m*	0,9017	–	1,3211
SmZn$_{11-12}$	SmZn$_{11}$	*hP*42, *P*6/*mmm*	0,8974	–	0,8918
SmZn$_{12}$	ThMn$_{12}$	*tI*26, *I*4/*mmm*	0,8930	–	0,5214

Литература

1. **Chiotti P., Mason Y.T.** // Trans. AIME. 1967. V. 239. N 4. P. 547–552.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Sm–Zr. САМАРИЙ–ЦИРКОНИЙ

Методами термического, рентгеновского и микроструктурного анализов в работе [1] исследовали фазовые равновесия в богатой Sm части диаграммы состояния системы Sm–Zr. Сплавы готовили плавлением в индукционной печи в танталовых тиглях в среде гелия.

Zr повышает температуру плавления Sm от 1074 °C до температуры перитектической реакции Ж + (βZr) ⇌ (γSm) при 1090 °C, а температуру превращения Sm в высокотемпературную модификацию γSm от 922 °C до температуры перитектоидной реакции (γSm) + (βZr) ⇌ (βSm) при 945 °C. Растворимость Zr в Sm при 1040 °C составляет менее 0,33 % (ат.). Интерметаллические соединения в системе не образуются.

На рис. 605 приведена компилятивная схематическая диаграмма состояния Sm–Zr, построенная в работе [2] на основе ограниченных экспериментальных данных о взаимодействии компонентов и данных

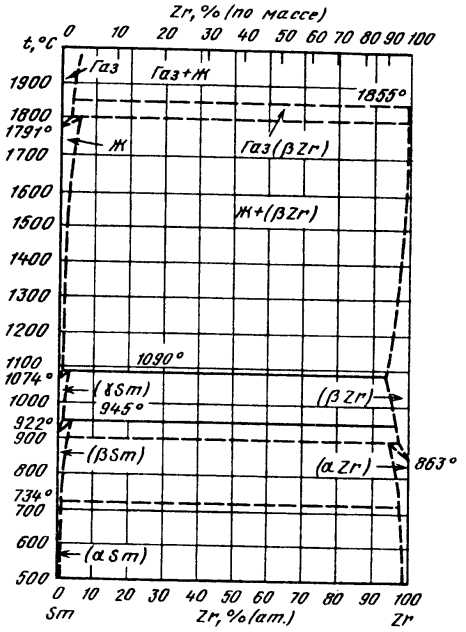


Рис. 605. Sm – Zr

о температурах плавления и превращения Sm и Zr [3–5]. Данных о влиянии Sm на температуру превращения Zr нет, перитектоидная реакция (βZr) + (βSm) ⇌ (αZr) показана условно. Предполагается, что при высоких температурах в равновесии с (βZr) и расплавом на основе Zr сосуществует расплав на основе Sm или газообразный Sm, поскольку температура кипения Sm (1791 °C) ниже температуры плавления Zr.

Горизонталь при 734 °C соответствует реакции, связанной с превращением αSm ⇌ βSm [5], характер которой не определен.

Литература

1. **Copeland M., Cato H.** // Physics and Material Problems of Reactor Control Rods. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1964. P. 295–317.
2. **Chase M.W.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. N 1. P. 124–125.
3. **Савицкий Е.М., Терехова В.Ф.** Металловедение редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975. 259 с.
4. **Спасская А.А., Шишков В.В.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1982. N 1. С. 150–152.
5. **Бурков А.Т., Ведерников М.В., Никифорова Т.В., Рытус Н.Н.** // Физика твердого тела. 1983. Т. 25. N 2. С. 570–572.

Л.А. Третьяченко

Sn–Sr. ОЛОВО–СТРОНЦИЙ

Диаграмма состояния Sn–Sr, построенная по результатам термического, рентгеноструктурного, микроструктурного, микрорентгеноспектрального анализов и измерением плотности сплавов, представлена на рис. 606 по данным работ [1, 2].

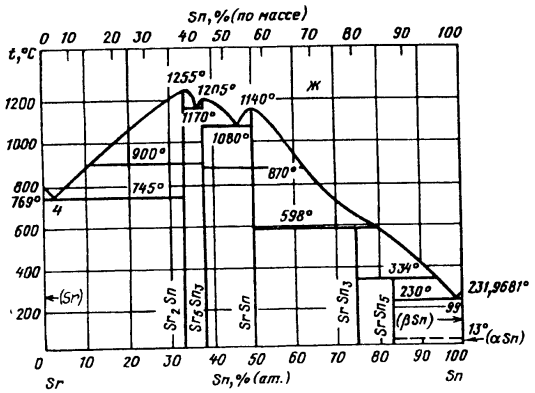


Рис. 606. Sn – Zr

Сплавы получали в среде Ar в тиглях из инконеля, используя Sn и Sr чистотой 99,999 % (по массе) и более 99 % (по массе) соответственно [1].

В системе существуют пять соединений, из которых Sr_2Sn, Sr_5Sn_3 и SrSn плавятся конгруэнтно при 1255, 1205 и 1140 °C соответственно. Соединения $SrSn_3$ и $SrSn_5$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 598 и 334 °C соответственно.

В системе протекают четыре эвтектических реакции:

Ж ⇌ (βSn) + $SrSn_5$ при 230 °C и 99 % (ат.) Sn;
Ж ⇌ Sr_5Sn_3 + SrSn при 1080 °C и 47 % (ат.) Sn;
Ж ⇌ Sr_2Sn + Sr_5Sn_3 при 1170 °C и 35 % (ат.) Sn;
Ж ⇌ (Sr) + Sr_2Sn при 745 °C и 4 % (ат.) Sn.

Кристаллическая структура соединений дана в табл. 488.

Таблица 488. **Кристаллическая структура соединений системы Sn–Sr**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Sr_2Sn	$PbCl_2$	*oP*12, *Pnma*	0,8401	0,5378	1,0078	[2]
Sr_5Sn_3	Cr_5B_3	*tI*32, *I4/mcm*	0,8565	–	1,6261	[2]
SrSn*	CrB	*oC*8, *Cmcm*	0,504	1,204	0,449	[2]
$SrSn_3$**	–	–	1,200	–	3,294	[1]
$SrSn_5$***	–	–	1,217	0,406	0,516	[Ш]

*Низкотемпературная модификация.
**Тригональная сингония.
***Моноклинная сингония, β = 104,3°.

Литература

1. **Marshall D., Chang Y.A.** // J. Less-Common Met. 1981. V. 78. N 1. P. 139–145.
2. **Widera A., Schäfer H.** // J. Less-Common Met. 1981. V. 77. N 1. P. 29–36.

Л.Л. Зусман

Sn–Ta. ОЛОВО–ТАНТАЛ

В системе существует соединение Ta_3Sn [X, Э]. Оно имеет кубическую кристаллическую решетку типа W с параметром *a* = 0,5276 нм [X], *a* = = 0,5278 нм [Э]. Предполагается, что Ta_3Sn образуется по перитектической реакции при температуре между 1200 и 1550 °C [X].

Л.Л. Рохлин

Sn–Te. ОЛОВО–ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Sn–Te, построенная в работе [1] на основе обобщения данных работ [X, Э, Ш, 2, 3], представлена на рис. 607.

В системе существует одно соединение SnTe, плавящееся конгруэнтно при 806±0,3 °C [4], причем положение максимума на кривой ликвидуса отвечает составу 50,4 % (ат.) Te. В системе протекают две эвтектические реакции:

Ж ⇌ SnTe + (Te) при 401 °C и 85 % (ат.) Te [5];
Ж ⇌ (βSn) + SnTe при 231,5 °C и 0,01 % (ат.) Te [2].

Кривая ликвидуса в области концентраций между Sn и SnTe имеет точку перегиба, что указывает на возможность метастабильной области

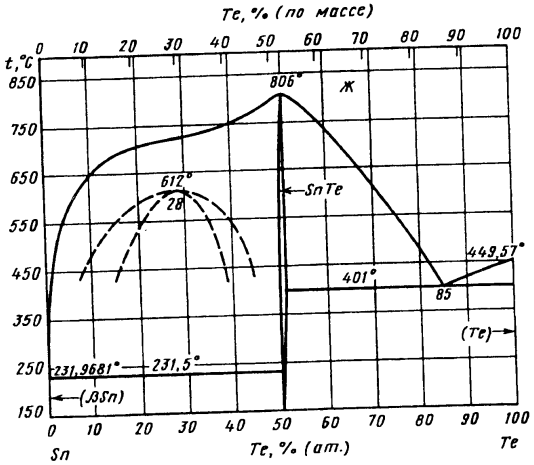


Рис. 607. Sn – Te

расслаивания в переохлажденной жидкости при температурах ниже ликвидуса. Эта область расслаивания нанесена на рис. 607 штриховой линией на основе расчетов [2], однако не была подтверждена экспериментально.

Растворимость компонентов друг в друге невелика. Растворимость Te в βSn равна 0,11 % (ат.) и 0,07 % (ат.) при 230 и 20 °C соответственно.

Термодинамический анализ системы в предположении модели ассоциированных растворов для жидкой фазы предпринят в работах [2, 3, 6]. Результаты расчета находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Соединение SnTe имеет область гомогенности [4, 7, 8]. Ее протяженность составляет 50,1±0,1–50,9±0,1 % (ат.) Te при 400 °C [7] и 50,1–51,1 % (ат.) Te при 600 °C [4].

Соединение SnTe кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр.гр. $Fm\bar{3}m$). Параметр решетки зависит от содержания Te. В пределах области гомогенности параметр *a* изменяется от 0,63272 нм для состава, отвечающего границе, насыщенной Sn, до 0,63017 нм для состава, отвечающего границе области гомогенности, насыщенной Te [9].

Соединение SnTe претерпевает низкотемпературный фазовый переход второго рода из кубической структуры типа NaCl в ромбоэдрическую типа αAs [10], температура которого зависит от степени отклонения состава соединения от стехиометрического состава [11]. При содержании Te чуть меньше 50 % (ат.) температура фазового перехода составляет -128 °C, а при содержании Te свыше 50,64 % (ат.) она приближается к -273 °C [11].

При давлении 1,8–2 ГПа в SnTe происходит фазовый переход первого рода из кубической структуры в ромбическую типа SnS (символ Пирсона *oP*8, пр.гр. *Pnma*) параметры решетки: *a* = 0,448 нм; *b* = 0,437 нм; *c* = = 1,159 нм [13] (при давлении 2,0 ГПа) [13, 14].

Литература

1. **Sharma R.C., Chang Y.A.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. N 1. P. 72–80.
2. **Hsieh K., Wei M.S., Chang Y.A.** // Z. Metallkunde. 1983. Bd. 74. N 5. S. 330–337.
3. **Kattner U., Lukas H.L., Petzow G.** // J. Less-Common Met. 1985. V. 114. N 1. P. 129–144.
4. **Brebrick R.F.** // J. Phys. Chem. Solids. 1963. V. 24. N 1. P. 27–36.
5. **Kurosava S., Nakamura Y., Shimoji M.** // J. Less-Common Met. 1980. V. 70. N 1. P. 119–121.
6. **Хариф Я.Л., Ковтуненко П.В., Майер А.А., Аветисов И.К.** // Журнал физической химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2313–2315.
7. **Шелимова Л.Е., Абрикосов Н.Х.** // Журнал неорганической химии. 1964. Т. 9. N 8. С. 1879–1882.
8. **Lin J.-C., Ngai T., Chang Y.A.** // Metall. Trans. A. 1986. V. 17. N 7. P. 1241–1245.
9. **Brebrick R.F.** // J. Phys. Chem. Solids. 1971. V. 32. N 3. P. 551–562.

10. **Muldawer L.** // Physics of IV-VI Compounds and Alloys: London, New York: Gordon and Breach. 1974. P. 193–198.
11. **Kobayashi K.L.I., Kato Y., Komatsubara K.F.** // Prog. Cryst. Growth Charact. 1978. V. 1. N 2. P. 117–149.
12. **Grassie A.D., Agapito J.A., Gonzalez P.** // J. Physics. C. (Solid State Physics.) 1979. V. 12. N 24. P. L925–L927.
13. **Kafalas J.A., Mariano A.N.** // Science. 1964. V. 143. N 3609. P. 952–954.
14. **Серебряная Н.Р., Кабалкина С.С.** // Физика твердого тела. 1979. Т. 21. N 7. С. 2152–2155.

Л.Е. Шелимова

Sn–Th. ОЛОВО–ТОРИЙ

Диаграмма состояния Sn–Th, представленная на рис. 608, построена в работе [1] на основе результатов микроструктурного, рентгеновского и термического анализов.

Синтез сплавов, содержащих до 50 % (ат.) Th проводили в герметически заваренных молибденовых тиглях в высокочастотной печи при температуре 1500 °C. Сплавы, содержащие свыше 50 % (ат.) Th, выплавляли в дуговой печи. Для получения сплавов использовали Sn и Th чистотой 99,999 и 99,5 % (по массе) соответственно.

В системе образуются четыре интерметаллических соединения, из которых только Sn_3Th_5 плавится конгруэнтно при 1800 °C; остальные

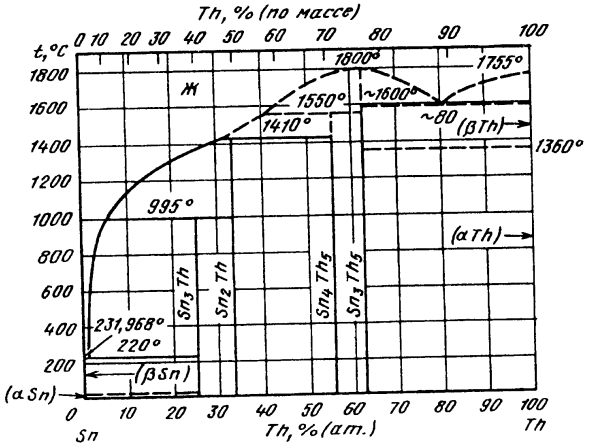


Рис. 608. Sn – Th

соединения: Sn_4Th_5, Sn_2Th и Sn_3Th образуются по перитектическим реакциям при 1550, 1410 и 995 °С соответственно. Со стороны Sn при температуре 220 °С кристаллизуется эвтектика Sn_3Th + (βSn). Другая эвтектическая реакция: Ж ⇌ (βTh) + Sn_3Th_5 протекает, вероятно, при 1600 °С и ~80 % (ат.) Th.

Соединение Sn_3Th имеет кристаллическую структуру типа $AuCu_3$ (символ Пирсона *cP*4, пр.гр. $Pm\bar{3}m$) с a = 0,4719 нм. Соединение Sn_2Th обладает ромбической структурой типа $ZrSi_2$ (символ Пирсона *oC*12, пр.гр. *Cmcm*) с параметрами a = 0,4463 нм; b = 1,7008 нм; c = 0,4379 нм. Соединение Sn_4Th_5 имеет гексагональную решетку типа Ca_4Ti_5 с a = = 0,9643 нм; c = 0,6445 нм. Соединение Sn_3Th_5 кристаллизуется в структуре типа Mn_5Si_3 (символ Пирсона *hP*16, пр.гр. $P6_3/mcm$) с параметрами a = 0,9332 нм; c = 0,6477 нм.

Литература

1. **Cirafici S., Palenzona A., Manfrinetti P.** // J. Less-Common Met. 1983. V. 90. N 1. P. 49–56.

П.Б. Будберг

Sn–Ti. ОЛОВО–ТИТАН

На основании анализа данных экспериментальных работ, проведенных методами дифференциального термического, микроструктурного

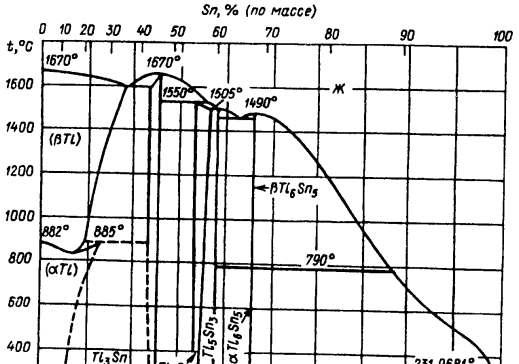


Рис. 609. Sn – Ti

и рентгеноструктурного анализов, построена диаграмма состояния системы Sn–Ti (рис. 609) [М]. В системе установлено существование четырех промежуточных фаз: Ti_3Sn (23–25 % (ат.) Sn), Ti_2Sn_3 (32,7–35,9 % (ат.), Ti_5Sn_3 (37,5 % (ат.) Sn) и Ti_6Sn_5 (45,5 % (ат.) Sn). Отмечается, что соединение Ti_6Sn_5 существует в двух модификациях с температурой фазового перехода ~790 °С.

Соединения Ti_3Sn и Ti_6Sn_5 плавятся конгруэнтно при температурах 1670 °С (1663 °С [Х]) и 1490 °С (1494 °С [Х]) соответственно. Фазы Ti_2Sn и Ti_5Sn_3 образуются по перитектическим реакциям при температурах 1550 (1552 °С [Х]) и 1505 °С соответственно.

Олово понижает температуру плавления титана. Координаты эвтектической точки (βTi) + Ti_3Sn соответствуют: 17 ат. % Sn и 1620 °С [М]; 18 ат. % Sn и 1605 °С [Х]. Результаты экспериментальных работ по влиянию Sn на переход (αTi) ⇌ (βTi) неоднозначны. Однако минимум в области (α + β) подтверждается данными, полученными разными методами [Х, Э, Ш].

Таблица 489. **Кристаллическая структура соединений системы Sn–Ti**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Ti_3Sn	Ni_3Sn	*hP*8, $P6_3/mmc$	0,5916	–	0,4764	[Х]
Ti_2Sn	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,4653	–	0,5700	[Х]
Ti_5Sn_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8049	–	0,4454	[Х]
αTi_6Sn_5	Sn_5Th_6	*hP*22, $P6_3/mmc$	0,922	–	0,569	[Ш]
βTi_6Sn_5	Sn_5Th_6	*oI*44, *Immm*	1,6930	0,9144	0,5735	[Ш]

Максимальная растворимость Sn в (βTi) составляет ~16 % (ат.) при эвтектической температуре, а в (αTi) – ~9 % (ат.) при температуре перитектоидной реакции (βTi) + Ti_3Sn ⇌ (αTi).

Влияние Ti на точку кристаллизации Sn точно не установлено. Предполагается, что Ti снижает температуру плавления Sn на 1–2°. Температура ликвидуса в зависимости от содержания Ti по данным работы [Ш] приведена ниже:

Температура, °C	880	810	515	320
Содержание Ti, % (ат.)	21,6	18,4	6,1	3,6

Растворимость Ti в твердом Sn составляет ~0,015–0,020 % (ат.).

Данные по кристаллической структуре станнидов Ti приведены в табл. 489.

В.П. Полякова

Sn–Tl. ОЛОВО–ТАЛЛИЙ

Представленная в работе [X] диаграмма состояния Sn–Tl, базирующаяся на результатах ранних работ, была дополнительно исследована и уточнена в средней части и со стороны Tl [Э, Ш, 1–6]. Было установлено, что в системе образуется промежуточная фаза γ с ГЦК решеткой и соединение, содержащее несколько более 60 % (ат.) Sn. Приведенная на рис. 610 диаграмма состояния Sn–Tl была построена в работе [6] с учетом последних исследований, в том числе и собственных результатов.

Для диаграммы состояния характерно наличие со стороны Tl перитектического превращения Ж + (βTl) ⇌ γ при температуре 275 °C и эвтектоидного превращения (βTl) ⇌ (αTl) + γ при 140 °C. Для температуры перитектического превращения получены также значения: ~265 °C [4], а для эвтектоидного – 84 °C [4] и 125 °C [5]. Для эвтектоидной точки в работе [4] указана концентрация ~4,5 % (ат.) Sn, а в работе [5] – 5–8 % (ат.) Sn. Содержание Sn в образующемся в системе соединении принято равным 63 % (ат.) Sn. Это значение близко к тому, которое указывается в работе [3] – около 62 % (ат.) Sn и к составу – 66,7 % (ат.) Sn (отвечает формуле Sn_2Tl). Для температур образования по перитектической реакции и эвтектоидного распада этого соединения в работе [3] приведены значения 178 и 153 °C соответственно. Для максимальной растворимости Sn в фазе γ дается значение 48 % (ат.) Sn [Э, 1].

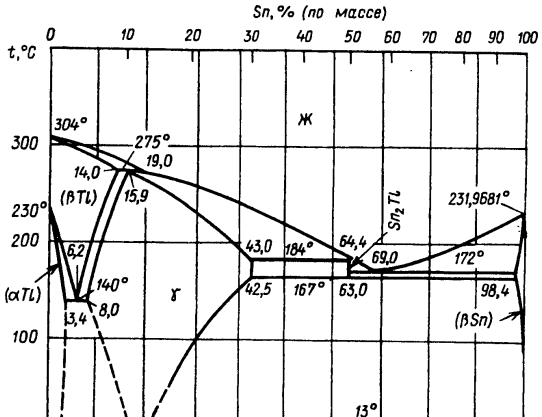


Рис. 610. Sn – Tl

Температура эвтектического превращения со стороны Sn по данным работы [6] равна 172 °C, по данным других источников: 170 °C [X], 170,6 °C [Э, 1], 165 °C [2], а концентрация Sn в эвтектике – 69,1 % (ат.) [X, Э, 1], т.е. хорошо согласуются с указанной на диаграмме (69 % (ат.) Sn).

Растворимость Tl в твердом Sn при эвтектической температуре 172 °C составляет 1,6 % (ат.) [6], при эвтектоидной температуре 170,6 °C – 0,5 % (ат.) [Э, 1], при 165 °C – 0,99 % (ат.), при 156 °C – 0,3 % (ат.) [2].

В работе [X] для растворимости Tl в твердом Sn даются следующие значения:

Температура, °C	140	120	100	60
Растворимость Tl, % (ат.)	0,35	0,275	0,175	0,125

Литература

1. **Blade J.C., Elwood E.C.** // J. Inst. Met. 1959–1960. V. 88. N 4. P. 186–189.
2. **Rayson H.W., Goulding C.W., Raynor G.V.** // Metallurgia. 1959. V. 59. N 352. P. 57–62.
3. **Schürmann E., Oberle B.** // Arch. Eisenhüttenwes. 1961. Bd. 32. N 11. S. 791–797.
4. **Захаров А.И., Поиятовский Е.Г.** // Журнал неорганической химии. 1962. Т. 7. № 10. С. 2374–2377.
5. **Takezawa T., Shimakura K., Hishujama Y.** // J. Inst. Met. 1968. V. 96. N 3. P. 94–95.
6. **Predel B., Schwermann W.** // Acta Metall. 1971. V. 19. N 2. P. 85–92.

Л.Л. Рохлин

Sn–U. ОЛОВО–УРАН

Диаграмма состояния Sn–U приведена на рис. 611 по данным работы [1]. В системе образуются соединения Sn_3U, Sn_5U_3, Sn_2U_3. Обзор более ранних результатов дан в работах [X, Ш] на основе исследования сплавов, приготовленных из Sn и U чистотой более 99,9 % (по массе), методами металлографического, рентгенографического и термического анализов.

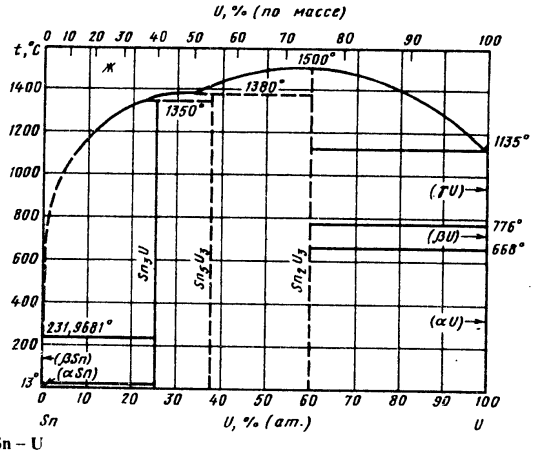


Рис. 611. Sn – U

В работах [X, Ш] сообщается о существовании соединения Sn_4U_5, а в работе [2] были найдены соединения SnU, Sn_2U, Sn_7U_3, составы которых определены приблизительно. На обобщенной диаграмме состояния, построенной с учетом расчетных данных [1], эти результаты не нашли отражения.

Соединение Sn_3U образуется по перитектической реакции Ж + + Sn_5U_3 ⇌ Sn_3U при температуре 1350 °C. По данным работы [1] Sn_3U имеет структуру типа $AuCu_3$ (символ Пирсона *cP*4, пр.гр. $Pm\bar{3}m$) с параметром решетки a = 0,46089 нм.

Соединение Sn_5U_3 образуется по перитектической реакции Ж + + Sn_2U_3 ⇌ Sn_5U_3 при температуре 1380 °C. Соединение Sn_2U_3 предположительно плавится конгруэнтно при 1500 °C. Надежность представленных схем образования соединений Sn_2U_3 и Sn_5U_3 остается под сомнением из-за трудностей постановки прямого эксперимента по причине пирофорности этих соединений, высокой их испаряемости и приблизительности составов.

Взаимная растворимость U и Sn крайне незначительна во всех модификациях. Характер фазовых превращений при легировании U оловом ввиду почти полного отсутствия растворимости остается неустановленным с точки зрения изменения температур α ⇌ β и β ⇌ γ полиморфных превращений.

Литература

1. **Sheldon R.I., Foltyn E.M., Peterson D.E.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 4. P. 347–352.
2. **Sari C., Vernazza F., Muller W.** // J. Less-Common Met. 1983. V. 92. N 2. P. 301–306.

Г.И. Терехов

Sn–V. ОЛОВО–ВАНАДИЙ

Представленная на рис. 612 диаграмма состояния Sn–V приведена в работе [1], в которой она была изучена наиболее полно и подробно. Полученные в работе [1] результаты в основном подтверждают предыдущие исследования [X, Э, Ш, 2, 3].

Для системы характерно образование по перитектической реакции соединения V_3Sn. Это соединение имеет узкую область гомогенности [< 1 % (ат.)], которая находится в интервале 20–21 % (ат.) Sn и, таким образом, смещена относительно стехиометрического состава в сторону избытка V. В работах [X, 2] температура перитектического превращения, при котором образуется V_3Sn, оценивалась в ~1300 °C, но это значение менее надежно, чем приведенное на диаграмме – 1600 °. Авторами работы [2] установлено, что в сплавах, содержащих до 21,2 % (ат.) Sn, в равновесии с (V) находится V_3Sn, а при более высоких содержаниях Sn наблюдается V_3Sn совместно с Sn. Это указывает, как и в работе [1], на то, что V_3Sn образуется с отклонением от стехиометрии в сторону избытка V.

В системе имеется область несмешиваемости в жидком состоянии и предполагается образование еще одного соединения V_2Sn_3. На образование этого соединения указывали результаты термического анализа и рентгеновского исследования [1].

Растворимость Sn в твердом (V) составляет при 1500 °C около 14 % (ат.) [1]. Согласно работе [2], растворимость Sn в твердом (V) при всех температурах оценивается в 20 % (ат.). Согласно работе [3], растворимость Sn в твердом (V) находится между 9,1 и 9,7 % (ат.). Результаты работы [1] предпочтительнее, так как они получены при большом числе экспериментов.

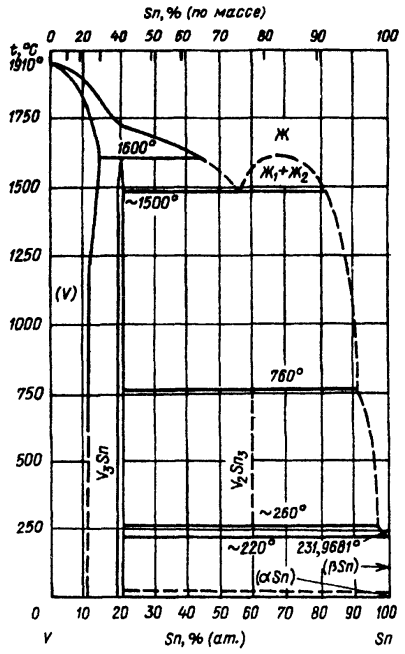


Рис. 612. Sn – V

Ванадий практически не изменяет параметров кристаллической решетки Sn, что дает основание предполагать отсутствие существенной растворимости V в твердом (Sn) [2].

Соединение V_3Sn имеет структуру типа βW (символ Пирсона *cI*12, пр.гр. $Im\bar{3}m$) с a = 0,494 нм [X], a = 0,496 нм [Э], a = 0,4953...0,4980 нм [1]. Соединение V_2Sn_3 имеет ромбическую решетку с параметрами: a = = 0,9498 нм, b = 0,5485 нм, c = 1,867 нм [1].

Литература

1. **Марчукова Л.В., Матвеева Н.М., Корнилов И.И.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 2. С. 207–211.
2. **Köster W., Haug K.** // Z. Metallkunde. 1957. Bd. 48. N 6. S. 327–330.
3. **Komjathy S.** // J. Less-Common Met. 1961. V. 3. N 6. P. 468–488.

Л.Л. Рохлин

Sn–W. ОЛОВО–ВОЛЬФРАМ

Олово не взаимодействует с вольфрамом при нагреве, по крайней мере, до 1680 °C [X, 1].

Литература

1. **Raub E., Plate W.** // Z. Metallkunde. 1951. Bd. 42. N 3. S. 76.

К.Б. Поварова

Sn–Y. ОЛОВО–ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Sn–Y представлена на рис. 613 по данным работы [1]. Предварительный вариант диаграммы приведен в работе [Э].

В работе [1] для синтеза сплавов применяли Y с примесями: 0,02 Fe; 0,009 Cu; 0,004 Si; 0,038 O % (по массе) и спектрально чистое олово.

Исследование выполняли методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов.

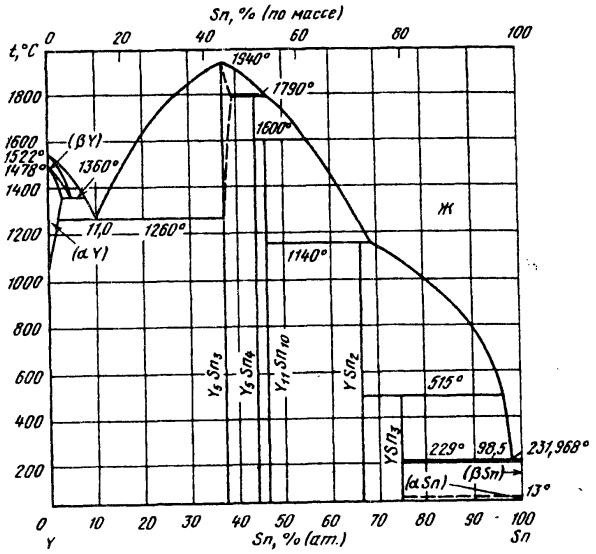


Рис. 613. Sn – Y

Согласно работе [1], в системе существуют пять интерметаллических соединений, из которых только одно – Y_5Sn_3 плавится с открытым максимумом при 1940 °С, а остальные образуются по перитектическим реакциям:

Ж + Y_5Sn_3 ⇄ Y_5Sn_4 при 1790 °С,
Ж + Y_5Sn_4 ⇄ $Y_{11}Sn_{10}$ при 1600 °С,
Ж + $Y_{11}Sn_{10}$ ⇄ YSn_2 при 1140 °С,
Ж + YSn_2 ⇄ YSn_3 при 515 °С.

В системе существуют две эвтектики: (αY) + Y_5Sn_3 и (βSn) + YSn_3 при 1260 и 229 °С соответственно. Эвтектические точки расположены при 11 и 98,5 % (ат.) Sn соответственно. Растворимость Sn в (αY) составляет 1,5 и 1,0 % (ат.) при 1260 и 1150 °С соответственно. Растворимость Y в (Sn) меньше 0,5 % (ат.).

Добавка 4 % (ат.) Sn снижает температуру полиморфного превращения Y примерно на 100 °С. При 1360 °С протекает метатектическая реакция: (βY) ⇄ (αY) + Ж.

Кристаллическая структура соединений в системе Sn–Y приведена в табл. 490 по данным работы [V-C].

Таблица 490. **Кристаллическая структура соединений системы Sn–Y [V-C]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Y_5Sn_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8902	–	0,6536
Y_5Sn_4	Sm_5Ge_4	*oP*36, *Pnma*	0,805	1,525	0,805
$Y_{11}Sn_{10}$	$Ho_{11}Ge_{10}$	*tI*84, *I*4/*mmm*	1,153	–	1,691
YSn_2	$ZrSi_2$	*oC*12, *Cmcm*	0,4394	1,6340	0,4305
YSn_3	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4666	–	–

Литература

1. **Schmidt F.A., McMasters O.D.** // J. Less-Common Met. 1968. V. 15. N 1. P. 1–11.

Е.И. Гладышевский, О.И.Бодак, В.К. Печарский

Sn–Yb. ОЛОВО–ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Sn–Yb (рис. 614) была построена в работе [1] по данным дифференциального термического, рентгеновского и микроструктурного анализов. Обобщение результатов исследований системы Sn–Yb проведено в работе [2].

В системе образуются пять соединений: Yb_2Sn, Yb_5Sn_3, Yb_5Sn_4, YbSn и $YbSn_3$. Соединение Yb_5Sn_3 претерпевает полиморфное превращение при 1090 °С. Два соединения Yb_2Sn и $YbSn_3$ плавятся конгруэнтно при 1385 и 805 °С соответственно. Соединения Yb_5Sn_3, Yb_5Sn_4 и YbSn образуются по перитектическим реакциям при 1235, 1160 и 1035 °С соответственно. В системе протекают три эвтектических реакции при 800, 750 и 230 °С. Концентрация Sn в эвтектических точках составляет 2,0, 64,5 и около 99,5 % (ат.) Sn соответственно.

Кристаллическая структура промежуточных фаз дана в табл. 491.

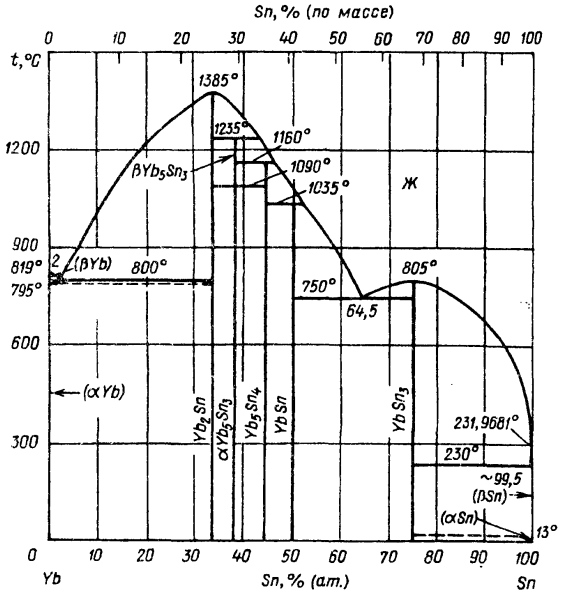


Рис. 614. Sn – Yb

Таблица 491. **Кристаллическая структура соединений системы Yb–Sn [1]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Yb_2Sn	Ni_2In	*hP*6, $P6_3/mmc$	0,5371	–	0,7063
βYb_5Sn_3	Cr_5B_3	*tI*32, *I*4/*mcm*	0,7939	–	1,4686
αYb_5Sn_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,947	–	0,690
Yb_5Sn_4	Sm_5Ge_4	*oP*36, *Pnma*	0,7822	1,5813	0,8280
YbSn	AuCu	*tP*4, *P*4/*mmm*	0,4960	–	0,4400
$YbSn_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4683	–	–

В работе [1] выражаются некоторые сомнения в отношении кристаллической структуры низкотемпературной модификации Yb_5Sn_3 из-за возможности окисления сплавов.

Литература

1. **Palenzona A., Cirafici S.** // J. Less-Common Met. 1976. V. 46. N 2. P. 321–326.
2. **Palenzona A., Cirafici S.** // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 4. P. 482–485.

Л.Л. Рохлин

Sn–Zn. ОЛОВО–ЦИНК

Диаграмма состояния Sn–Zn приведена на рис. 615 по данным работы [1]. Система эвтектического типа без образования промежуточных фаз. Эвтектика образуется при температуре 198,5 °С и концентрации 85,1 % (ат.) Sn.

Растворимость Sn в (Zn) при 400 °С немного превышает 0,06 % (ат.); при эвтектической температуре в (Zn) растворяется ~0,06–0,1 % (ат.) Sn [X]. По данным работы [Э] растворимость Sn в (Zn) составляет ~0,14 % (ат.).

При эвтектической температуре растворимость Zn в (Sn) оценивается в 0,7 % (ат.) [X]; по результатам металлографического и резистометрического анализов [Э] растворимость Zn в (Sn) составляет:

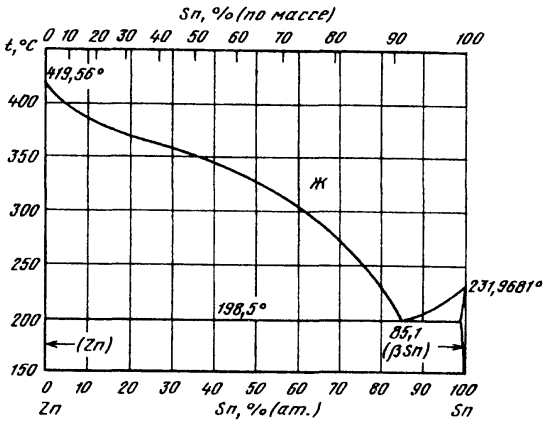


Рис. 615. Sn – Zn

Температура, °С	25	156	199
Растворимость Zn, % (ат.)	0,36	> 1,1	0,582

В работах [1, 2] проведен термодинамический расчет диаграммы состояния системы Sn–Zn. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментом.

Литература

1. **Moser Z., Dutkiewicz J., Gasior W., Salawa J.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 4. P. 330–334.
2. **Pelton A.D., Bale Ch.W., Rigand M.** // Z. Metallkunde. 1977. Bd. 68. N 2. S. 135–140.

В.П. Полякова

Sn–Zr. ОЛОВО–ЦИРКОНИЙ

Анализ экспериментальных данных о фазовых равновесиях в системе Sn–Zr дан в работе [1]. Предложенная в работе [1] диаграмма состояния (рис. 616) основывается, главным образом, на результатах работы [2], выполненной методами микроструктурного и рентгеновского, дифференциального термического (до ~1650 °С) анализов и определения температуры солидуса оптическим пирометром.

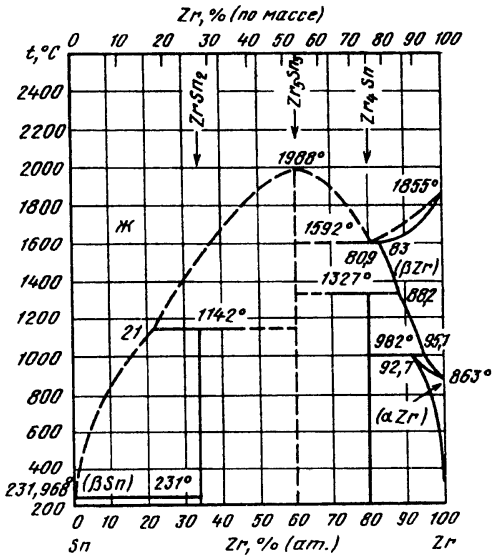


Рис. 616. Sn – Zr

Олово понижает температуру плавления и повышает температуру β ⇄ α превращения Zr. Максимальная растворимость Sn в (βZr) достигает 17 % (ат.), в (αZr) – 7,3 % (ат.). С понижением температуры растворимость Sn уменьшается как в (βZr), так и в (αZr) [2].

В системе Sn–Zr установлено существование соединений: $ZrSn_2$ [2, 3], Zr_5Sn_3 [2, 4, X], Zr_4Sn [2, 5, 6]. Соединение Zr_5Sn_3 плавится конгруэнтно при 1988 °C [1], состав этого соединения (60 % (ат.) Zr) несколько отличается от стехиометрического [2]. В ряде работ приводится различный состав фазы в интервале концентраций 60–67 % (ат.) Zr: $ZrSn_{0,55\pm0,05}$ [3], Zr_5Sn_4 [7], Zr_2Sn [4]. По-видимому, все эти данные относятся к Zr_5Sn_3, а разногласия возникают вследствие неточности определения состава сплавов и присутствия примесей в сплавах [1, 8]. Соединение Zr_5Sn_3, вероятно, не имеет области гомогенности, участвует в эвтектической реакции Ж ⇄ (βZr) + Zr_5Sn_3 при температуре 1592 °C и концентрации 80,9 % (ат.) Zr [2].

Соединение Zr_4Sn образуется по перитектоидной реакции (βZr) + + Zr_5Sn_3 ⇄ Zr_4Sn при 1327 °C, участвует в перитектодной реакции (βZr) + + Zr_4Sn ⇄ (αZr).

Соединение $ZrSn_2$ образуется по перитектической реакции Ж + + Zr_5Sn_3 ⇄ $ZrSn_2$ при 1142 °C [2] (в работе [2] состав этого соединения установлен недостаточно точно, предположительно ему приписан состав, близкий к составу ZrSn).

В олове Zr растворяется очень мало, богатые оловом сплавы плавятся при 231±1 °C, т.е. в пределах ошибки эксперимента при той же температуре, что и чистое олово βSn [2].

Кристаллическая структура промежуточных фаз представлена в табл. 492.

Таблица 492. **Кристаллическая структура соединений системы Zr–Sn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$ZrSn_2$	$TiSi_2$	*oF*24, *Fddd*	0,9573	0,5644	0,9927	[3]
Zr_5Sn_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8461	–	0,5795	[X]
Zr_4Sn	–	*cP*8, $Pm\bar{3}m$	0,565	–	–	[5]

Литература

1. **Abriata J.P., Bolcich J.C.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. N 2. P. 147–154.
2. **McPherson D.J., Hansen M.** // Trans. ASM. 1953. V. 45. P. 915–931.
3. **Nowotny H., Schachner H.** // Momatsh. Chem. 1953. Bd. 84. N 1. S. 169–180.
4. **Gran G., Anderson S.** // Acta Chem. Scand. 1960. V. 14. N 4. P. 956–957.
5. **Schubert K., Anantharaman T.R., Ata H.O.K. et al.** // Naturwissenschaften. 1960. Bd. 47. N 22. S. 512.
5. **Rossteutscher W., Schubert K.** // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 11. S. 813.
7. **Schubert K., Meissner H.G., Raman A., Rossteutscher W.** // Naturwissenschaften. 1964. Bd. 51. N 12. S. 287.
8. **Carlson O.N., Smith J.F.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 3. P. 208–213.

Л.А. Третьяченко

Sr–Te. СТРОНЦИЙ–ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Sr–Te (рис. 617) построена по результатам термического, рентгеновского и микроструктурного анализов в работе [1]. Сплавы получали в стальных тиглях в атмосфере аргона.

Установлено существование в системе трех соединений: SrTe, Sr_2Te_3 и $SrTe_2$. Соединение SrTe плавится конгруэнтно при 1490 °C, а Sr_2Te_3 и

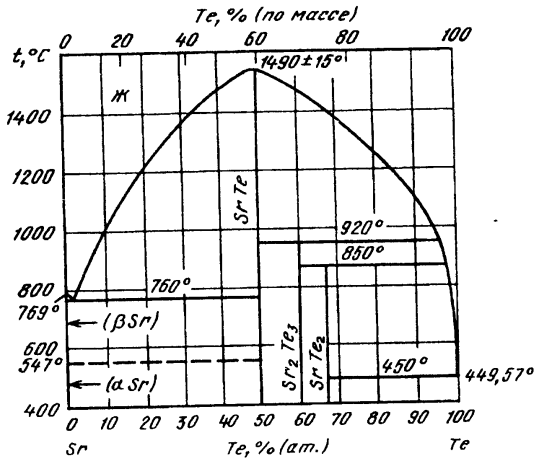


Рис. 617. Sr – Te

$SrTe_2$ образуются по перитектическим реакциям при 920 и 850 °C соответственно.

Соединение SrTe имеет структуру типа NaCl (символ Пирсона *cF*8, пр.гр. $Fm\bar{3}m$) с a = 0,663 нм.

Литература

1. **Лыскова Ю.Б., Вахобов А.В.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11. № 12. С. 361–362.

Л.Л. Зуеман

Sr–Ti. СТРОНЦИЙ–ТИТАН

Стронций практически не взаимодействует с титаном ни в жидком, ни в твердом состояниях [1]. При температуре ~769 °C кристаллизуется вырожденная эвтектика: (αTi) + (βSr), эвтектическая точка расположена при 99,983 % (ат.) Sr. Растворимость Ti в (βSr) при эвтектической температуре составляет ~0,017 % (ат.). При 882 °C протекает перитектическая реакция Ж + (βTi) ⇌ (αTi).

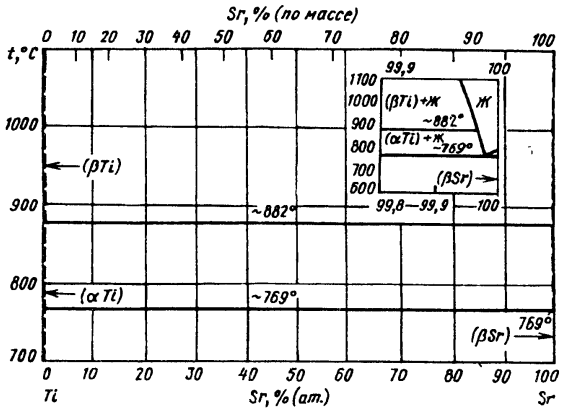


Рис. 618. Sr – Tl

Растворимость Sr в (αTi) и (βTi) при 882 °C, согласно работе [1], составляет 0,019 и 0,0059 % (ат.) соответственно, однако трудно оценить надежность этих данных, так как метод анализа, с помощью которого получены эти результаты, в работе не описан.

Вариант диаграммы состояния, приведенный в работе [M] на основе данных работы [1], представлен на рис. 618.

Литература

1. **Алиджанов Ф.Н., Вахобов А.В., Джураев Т.Д.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 2. С. 223–224.

П.Б. Будберг

Sr–Tl. СТРОНЦИЙ–ТАЛЛИЙ

На рис. 619 представлена диаграмма состояния Sr–Tl по данным работы [M]. В системе образуются шесть соединений, три из которых: Sr_2Tl, SrTl и $SrTl_3$ плавятся конгруэнтно при 650, 906 и 536 °C соответственно. Соединения Sr_3Tl, Sr_2Tl_3 и $SrTl_2$ образуются по перитектическим реакциям при 465, 658 и 538 °C соответственно.

В системе протекают четыре реакции эвтектического типа:

Ж ⇌ (αSr) + Sr_3Tl при 450 °C и ~19 % (ат.) Tl,
Ж ⇌ Sr_2Tl + SrTl при 640 °C и 34,6 % (ат.) Tl,

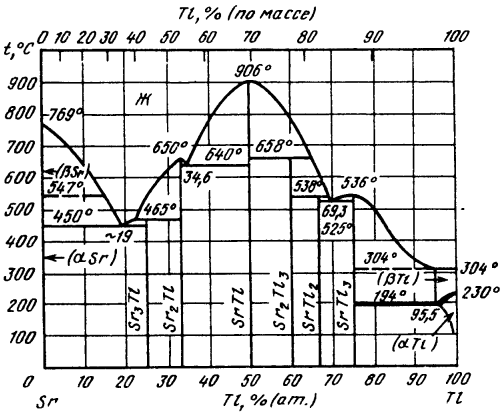


Рис. 619. Sr – Tl

Ж ⇌ $SrTl_2$ + $SrTl_3$ при 525 °C и 69,3 % (ат.) Tl,
Ж ⇌ (βTl) + $SrTl_3$ при 304 °C и ~95 % (ат.) Tl.

По данным работы [1] возможно также существование соединения Sr_5Tl_3, образующегося по перитектической реакции: Ж + SrTl ⇌ Sr_5Tl_3, однако это соединение на диаграмме состояния [M] отсутствует.

Данные по кристаллической структуре соединений системы Sr–Tl представлены в табл. 493.

Таблица 493. **Кристаллическая структура соединений системы Sr–Tl**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
SrTl	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,4032	–	[X]
$SrTl_2$	$CaIn_2$	*hP*6, $P6_3/mmc$	0,5074	0,8217	[Ш]
$SrTl_3$	$CuTi_3$	*tP*4, *P*4/*mmm*	–	–	[1]

Литература

1. **Bruzzone G., Merlo F.** // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 285–306.

Л.Л Зусман

Sr–U. СТРОНЦИЙ–УРАН

Диаграмма состояния Sr–U не построена. В работе [1] указывается, что растворимость Sr в U очень мала.

Литература

1. **Adda Y., Levy V., Hadari Z., Tournier J.** // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1960. V. 250. N 3. P. 536–538.

Л.Л. Зусман

Sr – V. СТРОНЦИЙ – ВАНАДИЙ

Экспериментальные данные о характере взаимодействия стронция с ванадием в литературе отсутствуют. На основе оценки взаимодействия ванадия с другими щелочноземельными элементами, а также на основе термодинамического моделирования в работах [1, 2] рассчитаны фазовые равновесия в системе Sr – V. Согласно расчету в системе существует практически полная несмешиваемость в жидком и твердом состояниях.

Литература

1. **Deboer F.R., Boom R., Miedema A.R.** // Physica B. 1980. V. 101. P. 294–319.
2. **Niessen A.K., Deboer F.R., Boom R. et al.** // Calphad. 1983. V. 7. P. 51–70.

Л.Л. Зусман

Sr – Y. СТРОНЦИЙ – ИТТРИЙ

На рис. 620 представлена диаграмма состояния Sr – Y, построенная по результатам термического, рентгеновского и микроструктурного анализов; сплавы готовили в корундизовых тиглях в атмосфере He [1].

При температуре 1085 °C в системе обнаружена монотектическая реакция, с монотектической горизонталью от 11,5 до 93,6 % (ат.) Y и монотектической точкой при 81,3 % (ат.) Y. Максимальная растворимость Sr в (αY) составляет 6,4 % (ат.) при 1085 °C; максимальная

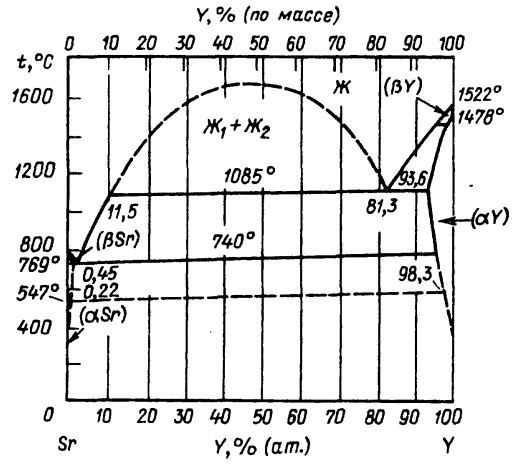


Рис. 620. Sr – Y

растворимость Y в (βSr) равна 0,22 % (ат.) при температуре 740 °С, которая является температурой эвтектической реакции Ж ⇌ (βSr) + (αY) [2].

Литература

1. **Нагибина Л.Е., Выхобов А.В., Джураев Т.Д.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1977. № 2 С. 200–201.
2. **Бескаравайный А.К.** / Определение границ растворимости в сплавах: Сб. статей. Ростов: Изд-во Ростовского университета. 1964. С. 19.

Л.Л. Зусман

Sr – Yb. СТРОНЦИЙ – ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Sr – Yb не изучена. Согласно работе [1] эти металлы при сплавлении образуют твердые растворы при любом соотношении компонентов.

Литература

1. **Bruzzone G., Merlo F.** // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. N 2. P. 295–306.

Л.Л. Зусман

Sr – Zn. СТРОНЦИЙ – ЦИНК

На рис. 621 представлена диаграмма состояния системы Sr – Zn, построенная по результатам рентгеновского, микроструктурного и термического анализов в работе [1].

Сплавы в интервале концентраций 0–75 % (ат.) Zn готовили в тиглях из Fe; а сплавы с содержанием более 75 % (ат.) Zn – в контейнерах из Mo, заваренных в атмосфере Ar. В качестве исходных материалов использовали Sr чистотой 99 % (по массе) и Zn чистотой 99,999 % (по массе).

Установлено существование четырех соединений. Соединение $SrZn_5$ имеет две модификации. Модификация $\beta SrZn_5$ стабильна при температурах между 620 и 650 °С, $\alpha SrZn_5$ – при температурах ниже 620 °С. Соединения $SrZn_2$ и $SrZn_{13}$ плавятся конгруэнтно соответственно при 575 и 830 °С. Соединения SrZn и $SrZn_5$ образуются перитектически при 434 и 650 °С.

В системе имеется три эвтектических равновесия: при температуре 369 °С и концентрации 32,5 % (ат.) Zn, при 554 °С и 72,5 % (ат.) Zn и вырожденное на стороне Zn при ~420 °С.

Данные о кристаллической структуре двойных соединений системы Sr – Zn приведены в табл. 494.

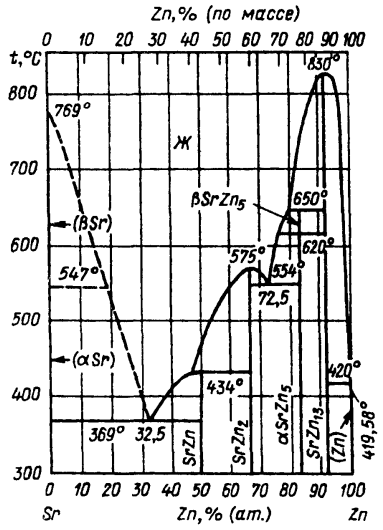


Рис. 621. Sr – Zn

Таблица 494. **Кристаллическая структура соединений системы Sr – Zn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
SrZn	FeB	*oP*8, *Pnma*	0,8724	0,4607	0,6417
$SrZn_2$	$CeCu_2$	*oI*112, *Imma*	0,4777	0,7790	0,7865
$\beta SrZn_5$	$CaCu_5$	*hP*6, *P6/mmm*	0,5549	–	0,4283
$\alpha SrZn_5$	$SrZn_5$	*oP*24, *Pnma*	1,3147	0,5312	0,6707
$SrZn_{13}$	$NaZn_{13}$	*cF*112, $Fm\bar{3}c$	1,2242	–	–

Литература

1. **Bruzzone G., Merlo F.** // J. Less-Common Met. 1983. V. 92. N 1. P. 75–79.

Л.Л. Зуеман

T – Ta. ТРИТИЙ – ТАНТАЛ

На рис. 622 приведен вариант диаграммы состояния Ta – T при температурах ниже 100 °C. Авторы работы [1] считают, что системы Ta – T, Ta – D и Ta – H имеют аналогичное строение. При температурах

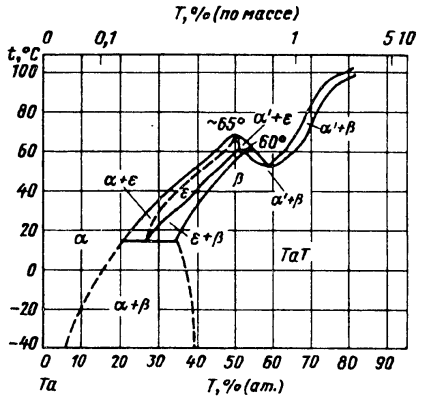


Рис. 622. T – Ta

выше 0 °C во всех системах существуют фазы α(α′), β и ε. Фаза ε образуется конгруэнтно при ~ 65 °C и распадается по перитектоидной реакции при 15 °C с образованием широкой области α + β. При ~ 60 °C по перитектоидной реакции образуется фаза β. При –70 и –65 °C конгруэнтно образуются фазы ξ и γ, на рисунке они не указаны.

Литература

1. **Condo J.B., Schober R., Lässer R.** // J. Nucl. Mater. 1990. 170. P. 24–30.

С.П. Алисова

Ta – Tb. ТАНТАЛ – ТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Ta – Tb (рис. 623) построена лишь в области очень низких концентраций Ta [M]. Сплавы готовили в индукционной печи в вакууме. В толстостенные тигли из Ta помещали Tb и нагревали при 1677–2078 °C, затем тигли закаливали в воде. В качестве исходных материалов использовали Tb чистотой 99,56 % и Ta чистотой 99,9 %. Исследования проводили методами дифференциального термического и химического анализа.

В системе не обнаружено двойных соединений. Существует эвтектическое равновесие Ж ⇌ (βTb) + (Ta) при 1354 °C и 0,15 % (ат.) Ta.

Растворимость Ta в жидком Tb согласно работе [1] увеличивается от ~ 0,1 до ~ 0,6 % (ат.) при повышении температуры от 1430 до 1746 °C.

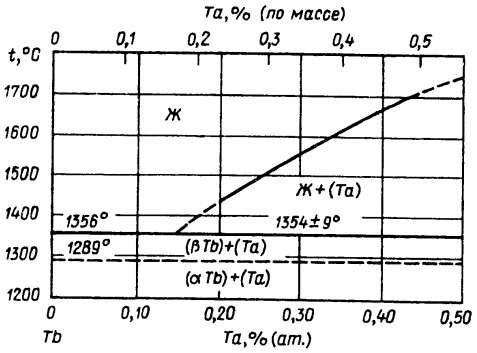


Рис. 623. Ta – Tb

Литература

1. **Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner K.A.** // J. Less-Common Met. 1966. V. 10. N 2. P. 108–115.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ta – Tc. ТАНТАЛ – ТЕХНЕЦИЙ

С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что в сплаве с 16,6 % (ат.) Ta наблюдается фаза с ОЦК решеткой типа αMn (символ Пирсона *cI*58, пр. гр. $I\bar{4}3m$), a = 0,9565 нм. У сплава эквиатомного состава обнаружена кристаллическая решетка типа ~ CsCl (символ Пирсона *cP*2, пр. гр. $Pm\bar{3}m$) с параметром a = 0,3172 нм.

Литература

1. **Darby J.B., Lam D.J., Norton L.J., Downey J.W.** // J. Less-Common Met. 1962. V 4. N 6. P. 558–563.

Л.Л. Рохлин

Ta – Te. ТАНТАЛ – ТЕЛЛУР

В работе [1], проводившейся с использованием рентгенофазового анализа и измерения электрических свойств, установлено образование в системе трех промежуточных фаз: $TaTe_3$, фазы β переменного состава в пределах концентраций, отвечающих формулам $TaTe_2$ – $TaTe_{1,5}$, и фазы α переменного состава в пределах концентраций, отвечающих формулам $TaTe_{1,2}$ – $TaTe_{0,85}$. Кроме того, на основе анализа рентгенограмм было выдвинуто предположение об образовании еще одного соединения с меньшим, чем у фазы α содержанием Te. Для фазы α установлено полиморфное превращение при 840 °C.

В работе [2] на основании рентгеновских исследований и измерения электросопротивления и электродвижущей силы был подтвержден интервал концентрационной однородности фазы β: $TaTe_{1,5-2,0}$.

В работе [3] проведен рентгеноструктурный анализ фаз, образующихся в системе Ta – Te, и сделан вывод, что при температурах ниже 800 °C в области концентрации от $TaTe_2$ до $TaTe_{0,85}$ существует лишь одна фаза α, а не две фазы: α и β, как это было установлено в работе [1]. При температурах выше 800 °C фаза α имеет более узкий интервал гомогенности: от $Ta_{1,16}Te_2$ до $TaTe_2$. Фаза, обозначенная в работе [3] как β, образуется при температуре выше 800 °C в интервале концентраций от TaTe до ~ $TaTe_{1,5}$. В работе [3] принимается, что наиболее богатое теллуром соединение имеет формулу $TaTe_3$.

В работе [4] на основании результатов рентгеноструктурного анализа и сопоставления их с измерениями плотности делается вывод, что соединению $TaTe_3$, установленному в работе [1], более правильно приписать формулу $TaTe_4$.

Кристаллическая решетка $TaTe_4$ ($TaTe_3$) имеет тетрагональную структуру с параметрами элементарной ячейки a = 0,653 нм, c = 0,682 нм [3], или a = 0,65 нм, c = 1,18 нм [1], или a = 2 × 0,6514 нм, c = 3 × 0,66809 нм [4, 5]. Согласно работе [5] решетка $TaTe_4$ должна рассматриваться как изотипная $NbTe_4$. Для фазы β, установленной в работах [1, 2] с интервалом гомогенности 60–66,7 % (ат.) Te, указывается ромбическая решетка с параметрами a = 0,642(8) нм, b = 1,09(2) нм, c = 0,669 нм. Находящаяся в этом же диапазоне концентраций фаза α, установленная в работе [3] и рассматриваемая как $TaTe_2$, имеет моноклинную решетку, близкую к гексагональной решетке типа CdI_2, с параметрами a = 1,931 нм, b = = 0,365 нм, c = 0,937 нм, β = 134,75°.

Литература

1. **Украинский Ю.М., Новоселова А.В., Симанов Ю.П.** // Журнал неорганической химии. 1959. Т.4. № 1. С. 148–152.
2. **Украинский Ю.М., Ковба Л.М., Симанов Ю.П., Новоселова А.В.** // Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. № 12. С. 2820–2823.
3. **Revolinsky E., Brown B.E., Beerntse D.J., Armitage C.H.** // J. Less-Common Met. 1965. V. 8. N 1. P. 63–75.
4. **Bjerkelund E., Kjekshus A.** // Z. Ann. All. Chemie. 1964. Bd. 328. N 5/6. S. 235–242.
5. **Bjerkelund E., Kjekshus A.** // J. Less-Common Met. 1964. V. 7. N 3. P. 231–234.

Л.Л. Рохлин

Ta – Th. ТАНТАЛ – ТОРИЙ

Диаграмма состояния Ta – Th (рис. 624) является диаграммой простого эвтектического типа [1].

Сплавы готовили в дуговой печи, используя высокочистый листовой Ta и иодидный Th. Исследования проводили методами термического и рентгеновского анализов. Эвтектическая реакция

$$Ж \leftrightarrow (\beta Th) + (Ta)$$

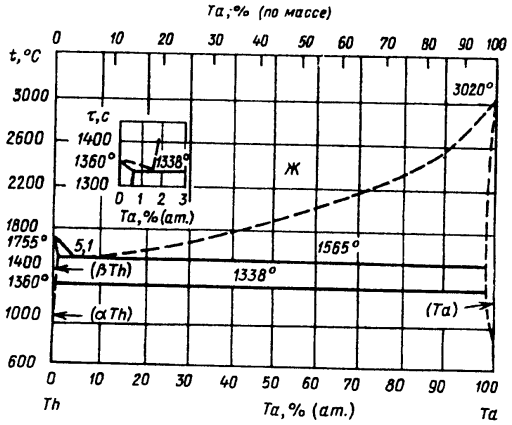


Рис. 624. Ta – Th

протекает при 1565 °C (1680 °C [2]) и 5,1 % (ат.) Ta (~ 2 % (ат.) Ta [2]). Растворимость Ta в (βTh) максимальна при эвтектической температуре и не превышает 0,52 % (ат.); максимальная растворимость Th в (Ta) при той же температуре менее 0,25 % (ат.).

Нонвариантное равновесие при 1338 °C соответствует эвтектоидному распаду (βTh) ⇌ (αTh) + (Ta). В работе [2] сделано предположение о существовании соединения $ThTa_2$ со структурой Лавес-фазы, инконгруэнтно плавящегося при ~ 1892 °C.

Литература

1. **McMasters O.D., Larsen W.L.** // J. Less-Common Met. 1961. V. 3. P. 312–320.
2. **Ackermann R.J., Rauh E.G.** // High Temp. Sci. 1972. V. 4. N 4. P. 272–282.

Г.И. Терехов

Ta – Ti. ТАНТАЛ – ТИТАН

Исследованию диаграммы состояния Ta – Ti посвящены работы [1–5]. В отличие от остальных работ в работе [1] максимальная растворимость Ta в (αTi) при 600 °C определена равной 2 % (по массе), в то время как большинство исследователей дают значения от 10 до 11 % (по массе).

Оптимальная версия диаграммы состояния системы с ретроградной растворимостью Ta в (αTi) представлена на рис. 625 [5]. С увеличением

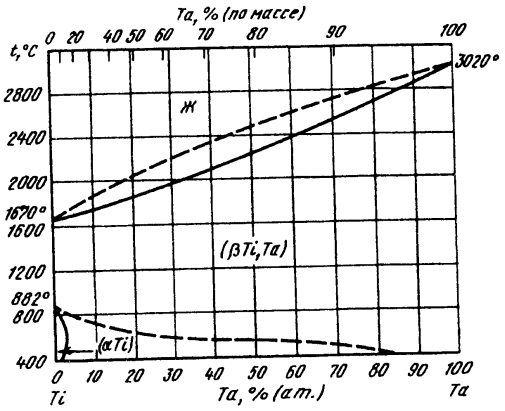


Рис. 625. Ta – Ti

содержания Ta в Ti температура ликвидуса растет непрерывно, в то время как температура α ⇌ β полиморфного превращения, наоборот, понижается. Ta стабилизирует (βTi), увеличивая устойчивость этой фазы. Все остальные особенности диаграммы состояния Ta – Ti хорошо видны на рисунке и специального пояснения не требуют.

Литература

1. **Sammere-Smith D.J.** // J. Inst. Met. 1952. V. 81. P. 73–75.
2. **Duwe Z.P.** // Trans. ASM. 1952. V. 45. P. 934–940.
3. **Maykath D.J., Ogden H.R., Jaffee R.I.** // Trans. AIME. 1953. V. 197. P. 231–237.
4. **Будберг П.Б., Шахова К.И.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. № 4. С. 656–660.
5. **Никитин П.Н., Михеев В.С.** // Физика металлов и металловедение. 1969. Т. 28. № 6. С. 1127–1129.

С.П. Алисова

Ta – Tl. ТАНТАЛ – ТАЛЛИЙ

Проведенное в работе [1] исследование показало отсутствие взаимодействия между танталом и таллием. Смеси их порошков подвергали изостатическому прессованию, а затем диффузионному отжигу при 700 °C в течение 3 мес. в вакууме. Даже отжиг смеси порошков при 500 °C в течение 2 мес. под давлением 700 МПа не привел к образованию каких-либо соединений между танталом и таллием.

Литература

1. **Villars P., Girgis K.** // Z. Metallkunde. 1982. Bd. 73. N 3. S. 169–171.

Ta – Tm. ТАНТАЛ – ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Ta – Tm (рис. 626) построена лишь в области очень низких концентраций Ta [M]. Сплавы готовили в индукционной

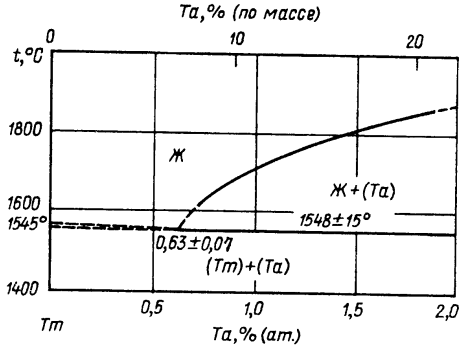


Рис. 626. Ta – Tm

печи в вакууме. В толстостенных тиглях из Ta помещали Tm и нагревали при 1677–2078 °C. Затем тигли закаливали в воде. В качестве исходных компонентов использовали Tm чистотой 99,91 % (по массе) и Ta чистотой 99,9 % (по массе). Исследования проводили методами дифференциального термического и химического анализа.

В системе не обнаружено двойных соединений. Существует эвтектическое равновесие при 1545 °C и 0,55 % (ат.) Ta [1] или 1548 ± 15°C и 0,63 ± ± 0,07 % (ат.) Ta [M]; не исключено перитектическое равновесие [1].

Растворимость Ta в жидком Tm согласно работам [1, 2] увеличивается от ~ 0,41 до ~ 1,6 % (ат.) при повышении температуры от 1500 до 1800 °C. Растворимость Ta в жидком Tm в интервале температур 1576–1781 °C согласно работе [1] подчиняется зависимости $\lg N = -5{,}990 \cdot 10^3/T + 1{,}1007$, что в численном выражении составляет 0,8 и 1,6 % (ат.) Ta (здесь N – атомная доля Ta, температура T выражена в K).

Литература

1. **Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner, Jr., K.A.** // J. Less-Common Met. 1966. V.10. N 2. P. 108–115.
2. **Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner, Jr, K.A.** // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 6. P. 423–435.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ta – U. ТАНТАЛ – УРАН

Вариант диаграммы состояния системы Ta – U (рис. 627) приведен в работе [1] с использованием данных работ [X, 2]. Перитектическая реакция Ж + (Ta) ⇌ (γU) осуществляется при температуре 1160 °C. Нонвариантные реакции при 776 и 669 °C являются перитектоидными: (Ta) + (γU) ⇌ (βU) и (Ta) + (βU) ⇌ (αU).

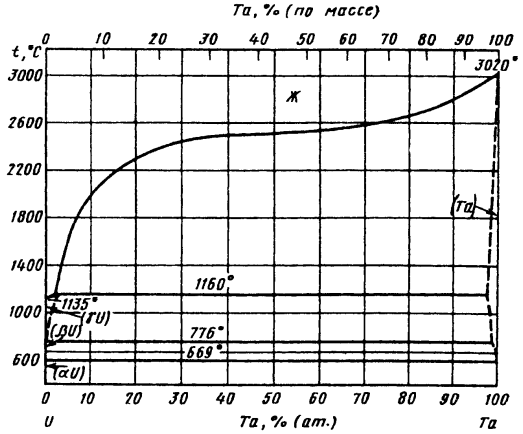


Рис. 627. Ta – U

Литература

1. **Krishnan R., Gard S.P., Krishnammurthy** // J. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 4. N 3. P. 204–208.
2. **Chandrasekhariah M.S., Dharwadkar S.R., Das D.** // Z. Metallkunde. 1986. Bd. 77. N 8. S. 509–514.

Г.И. Терехов

Ta – V. ТАНТАЛ – ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Ta – U была построена в работах [1–5]. На рис. 628 она приведена по данным работ [5]. Установлено образование непрерывного ряда твердых растворов между Ta и V при высоких температурах. На диаграмме плавкости имеется минимум при температуре 1825 °C и концентрации 15 % (ат.) Ta.

В работах [2, 3] минимум на кривых ликвидуса и солидуса не отмечен. Однако в этих работах температура плавления ванадия была определена равной 1800 °C, а не 1885 °C или близкой к этому значению [1, 4, 5]. При температуре ~ 1310 °C (1320 °C [1], 1420 °C [3]) из твердого раствора образуется соединение V_2Ta (β), область гомогенности которого при 900 °C находится в интервале концентраций 32–39 % (ат.) Ta [5] (30–43 % (ат.) Ta [3]). Двухфазная область (V,Ta) + β простирается от 9 до 52 % (ат.) Ta при 900 °C [5] (5–65 % (ат.) Ta [3]).

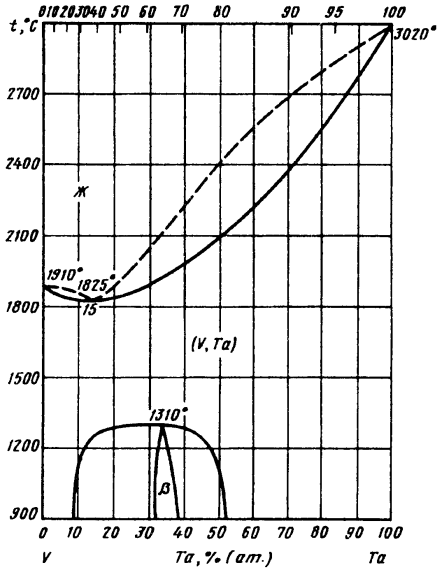


Рис. 628. Ta – V

Литература

1. **Carlson O.N., Eash D.T., Eustice A.L.** // Peactive Metals. New York, London: Interscince, 1959. P. 277–293.
2. **Еременко В.Н., Третьяченко Л.А., Яхимович Р.И.** // Журнал неорганической химии. 1960. Т. 5. № 10. С. 2290–2293.
3. **Еременко В.Н., Третьяченко Л.А., Голубенко З.П.** // Доповіді АН УРСР. 1962. № 2. С. 192–195.
4. **Нефедов А.П., Соколовская Е.М., Григорьев А.Т., Чечерников В.И. и др.** // Вестник Моск. ун-та. Химия. 1965. № 5. С. 42–47.
5. **Нефедов А.П., Соколовская Е.М., Григорьев А.Т., Соколова И.Г., Недумов Н.А.** // Журнал неорганической химии. 1964. Т. 9. № 4. С. 883–889.

Л.Л. Рохлин

Ta – W. ТАНТАЛ – ВОЛЬФРАМ

На рис. 629 представлена диаграмма состояния Ta – W, демонстрирующая полную растворимость между компонентами как в жидком, так и в твердом состояниях [1]. Параметр решетки ОЦК твердого раствора изменяется от a = 0,33031 нм для чистого Ta до a = 0,31651 нм для чистого W с небольшим отрицательным отклонением от закона Вегарда, достигающим максимума около 10 % (ат.) Ta [X, 1, 2]. В работе [3] определены термодинамические свойства сплавов при 1200 К.

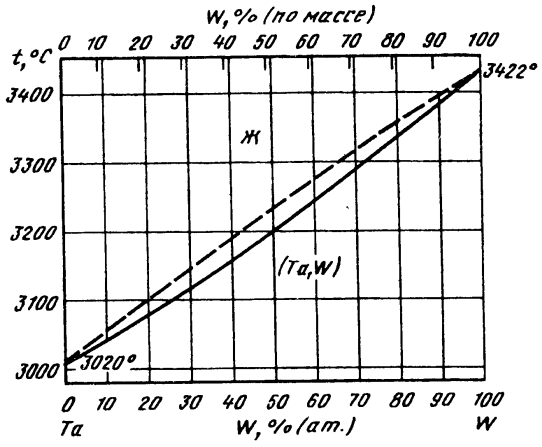


Рис. 629. Ta – W

Литература

1. **Krishnan R., Garg A.P., Krishnamurthy N.** // J. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 3. N 1. P. 1–3.
2. **Myers R.H.** // Metallurgia. 1950. V. 42. P. 3–8.
3. **Singhall S.C., Worrell W.L.** // Met. Trans. 1973. V. 4. P. 895–898.

К.Б. Поварова

Ta – Y. ТАНТАЛ – ИТТРИЙ

На рис. 630 представлена диаграмма состояния Ta – Y [1], дополненная данными из работы [2], в которой исследовали растворимость Ta в жидком Y.

Сплавы готовили в индукционной печи в вакууме. В толстостенные тигли из Ta помещали Y и нагревали при 1636–2083 °С. Затем тигли закаливали в воде, в качестве исходных компонентов использовали Y чистотой 99,61 % (по массе) и Ta чистотой 99,91 % (по массе). Исследование проводили методами дифференциального термического и химического анализа.

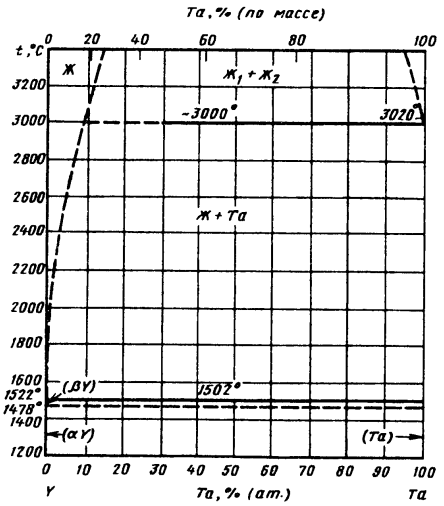


Рис. 630. Ta – Y

Двойные соединения в системе отсутствуют. Практически во всем интервале концентраций жидкие Ta и Y не смешиваются. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии также отсутствует. Согласно работе [2], растворимость Ta в жидком Y составляет 0,523, 0,961 и 1,345 % (ат.) при 1636, 1907 и 2083 °С соответственно. Растворимость Y в (Ta) при 1585 °С не превышает $2 \cdot 10^{-4}$ % (ат.) [Ш]. Теплота растворения Ta в жидком Y составляет 78,83 кДж/мол.

Литература

1. **Гшнейднер К.А.** // Сплавы редкоземельных металлов: Пер. с англ. / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Мир, 1965. 427 с.
2. **Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner, Jr., K.A.** // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 6. P. 423–435.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ta – Yb. ТАНТАЛ – ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Ta – Yb не построена. В работе [1] исследовали растворимость Ta в жидком Yb, используя дифференциальный термический и химический анализ. Сплавы готовили в индукционной печи в вакууме. В толстостенные тигли из Ta помещали Yb и отжигали при 1594–1752 °С, затем тигли закаливали в воде. В качестве исходных компонентов использовали Yb чистотой 99,82 % (по массе) и Ta чистотой 99,9 % (по массе). В системе отсутствуют двойные соединения. Взаимная растворимость в твердом состоянии также отсутствует. Растворимость Ta в жидком Yb составляет 0,0166, 0,0101, 0,0150 и 0,0280 % (ат.) при 1594, 1638, 1709 и 1752 °С соответственно. Теплота растворения Ta в жидком Yb равна 112,27 кДж/мол.

Литература

1. **Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner, Jr., K.A.** // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 6. P. 423–435.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ta – Zn. ТАНТАЛ – ЦИНК

В работе [Ш] приведены некоторые сведения по результатам исследования системы Ta – Zn, которые рассматриваются как предварительные. Предполагается образование по крайней мере пяти соединений,

одно из которых является фазой Лавеса. Согласно результатам дифференциального термического анализа большинство из этих соединений распадаются по перитектическим реакциям.

Л.Л. Рохлин

Ta – Zr. ТАНТАЛ – ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Ta – Zr, приведенная в работе [Э], построена в работе [1]; позднее авторами работы [2] проведено повторное исследование системы с использованием более чистых материалов (рис. 631). Между Ta и βZr существует непрерывный ряд твердых растворов с ОЦК структурой, которые плавятся с пологим минимумом при 1875 °C и ~ 85 % (ат.) Ta (1820 °C [1]). При более низкой температуре происходит распад ОЦК твердых растворов на две изоструктурные фазы; критическая точка бинодальной кривой расположена при 1775 °C и 33 %

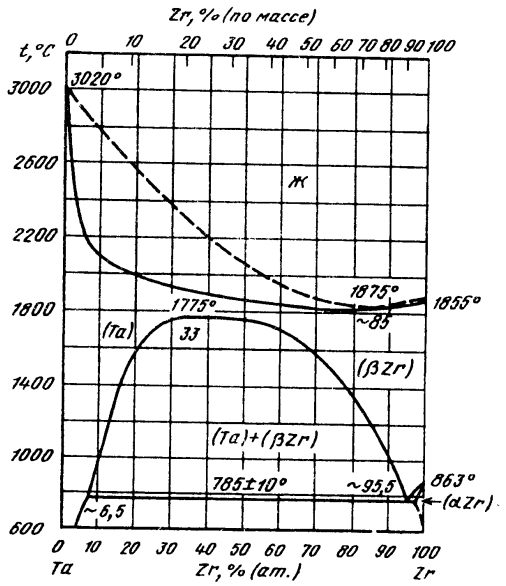


Рис. 631. Ta – Zr

(ат.) Zr [2] (1780 °C [1]). Добавки Ta снижают температуру β ⇌ α превращения Zr; монотектоидная реакция (βZr) ⇌ (αZr) + (Ta) протекает при 785 °C и 95,5 % (ат.) Zr [2] (800 °C [1]). При монотектоидной температуре максимальная растворимость Zr в (Ta) составляет 6,5 % (ат.) [2] (9,5 % (ат.) [1]); максимальная растворимость Ta в (αZr) около 2,5 % (ат.) [2] (~ 1 % (ат.) [1]). С понижением температуры взаимная растворимость Zr и Ta уменьшается.

Фаза на основе (βZr) при охлаждении претерпевает мартенситное превращение. При закалке из области (βZr) удается сохранить фазу β при содержании Ta не менее 17,8 % (мас.) [1].

Литература

1. **Williams D.E., Jackson R.J., Larsen W.L.** // Trans. AIME. 1962. V. 224. N 4. P. 751–756.
2. **Pease L.F., Brophy J.H.** // Trans. AIME. 1963. V. 227. N 5. P. 1245–1249.

Л.А. Третьяченко

Tb – Tc. ТЕРБИЙ – ТЕХНЕЦИЙ

Диаграмма состояния Tb – Tc не построена. Согласно работе [Ш] единственное известное соединение имеет состав $TbTc_2$ и структуру типа $MgZn_2$ (Символ Пирсона *Ph*12, пр.гр. $P6_3/mmc$, a = 0,5373 нм, c = = 0,8843 нм).

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Tb – Te. ТЕРБИЙ – ТЕЛЛУР

Диаграмма состояния Tb – Te не построена. Двойные соединения TbTe, Tb_2Te_3, $TbTe_{1,5}$, Tb_2Te_5 и $TbTe_3$ получены при непосредственном взаимодействии компонентов в запаяных кварцевых ампулах. Фаза TbTe плавится конгруэнтно при температуре выше 1300 °C; температуры перитектического разложения соединений Tb_2Te_5 и $TbTe_3$ одинаковы и равны 870 °C. Эти данные заимствованы из работы [1]. Кристаллографические характеристики двойных соединений системы Tb – Te собраны в табл. 495.

Таблица 495. **Кристаллическая структура соединений системы Tb – Te [1, V-C]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
TbTe	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,6102	–	–
Tb_2Te_3	Sc_2S_3	*oF*80, *Fddd*	1,2276	0,8679	2,6037
$TbTe_{1.8}$	Cu_2Sb	*tP*6, *P*4/*nmm*	0,431	–	0,795
Tb_2Te_5	Nd_2Te_5	*oC*28, *Cmcm*	–	–	–
$TbTe_3$	$NdTe_3$	*oC*16, *Cmcm*	0,4310	2,552	0,4310

Литература

1. **Ярембаш Е.И., Елисеев А.А.** // Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука, 1975. 258 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Tb–Th. ТЕРБИЙ–ТОРИЙ

На рис. 632 представлена диаграмма состояния Tb–Th, взятая из работы [1]. Сплавы готовили плавлением компонентов в дуговой печи в атмосфере аргона; полученные образцы отжигали при 900 °С 24 ч и при

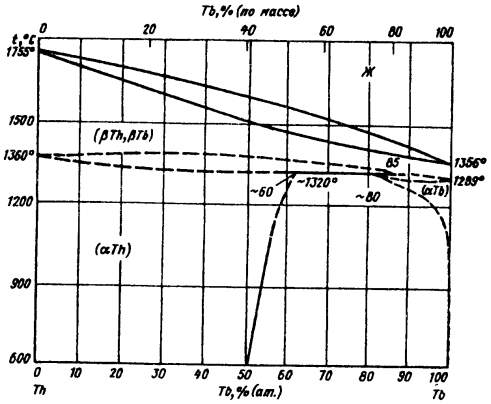


Рис. 632. Tb – Th

600 °С 168 ч, затем охлаждали с печкой до комнатной температуры. Кроме того, некоторые образцы выдерживали в течение 2,5 ч при 1100 °С и закаливали в 10 %-ном водном растворе NaCl с разбиванием кварцевых ампул. Исследования проводили методами рентгеновского, микроструктурного и термического анализов и измерения твердости. В системе обнаружен непрерывный ряд твердых ОЦК растворов между высокотемпературными модификациями Th и Tb. Перитектоидная реакция (βTh, βTb) + (αTh) ⇌ (αTb) протекает при 1320 °С и 80 % (ат.) Tb. Область твердого раствора на основе (αTh) достигает 57 (ат.) Tb при 1100 °С. При этой же температуре растворимость Th в (αTb) составляет менее 1 % (ат.) и остается практически неизменной до температуры 20 °С. Растворимость Tb в (αTh) при 20 °С равна 50 % (ат.).

Литература

1. **Бадаева Т.А., Кузнецова Р.И.**//Изв. АН СССР. Металлы. 1967. № 6. С. 186–192.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Tb–Tl. ТЕРБИЙ–ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Tb–Tl, приведенная на рис. 633, построена в работе [1]. В качестве исходных компонентов использовали Tb чистотой 99,9 % (по массе) и Tl чистотой 99,99 % (по массе). Сплавы готовили путем нагрева исходных компонентов в тиглях из Ta, заваренных дугой в атмосфере Ar. Исследование проводили методами дифференциального термического, металлографического, микрорентгеноспектрального, рентгеноструктурного анализов и электронной микроскопии. В системе обнаружено пять соединений, три из которых – Tb_5Tl_3, TbTl и $TbTl_3$, плавятся конгруэнтно соответственно при 1290, 1300 и 940 °С. Остальные образуются в результате перитектических реакций:

Ж + Tb_5Tl_3 ⇌ Tb_2Tl;

Ж + TbTl ⇌ Tb_3Tl_5

соответственно при 1040 и 1006 °С.

В системе существуют четыре эвтектических равновесия:

Ж ⇌ (βTb) + Tb_2Tl при 990 °С и 21,5 % (ат.) Tl,

Ж ⇌ Tb_5Tl_3 + TbTl при 1210 °С и 43,5 % (ат.) Tl,

Ж ⇌ Tb_3Tl_5 + $TbTl_3$ при 930 °С и 73 % (ат.) Tl,

Ж ⇌ (βTl) + $TbTl_3$ при ~304 °С и 99 % (ат.) Tl.

Максимальная растворимость Tl в (βTb) в твердом состоянии составляет ~5 %.

Кристаллохимические характеристики двойных соединений системы Tb–Tl приведены в табл. 496 по данным работы [V-C].

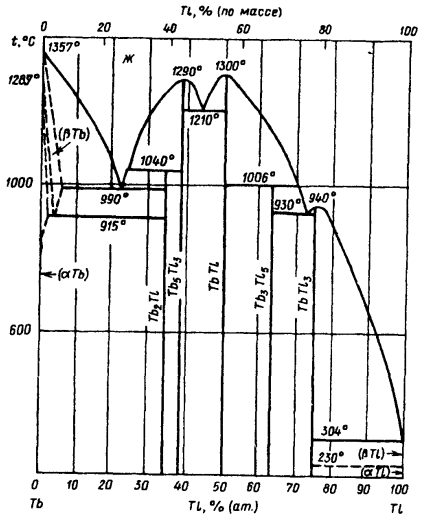


Рис. 633. Tb – Tl

Таблица 496. **Кристаллическая структура соединений системы Tb–Tl**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Tb_2Tl	Ni_2In	*hP*6, $P6_3/mmc$	0,5365	–	0,6694
Tb_5Tl_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8978	–	0,6596
TbTl	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3760	–	–
Tb_3Tl_5	Pu_3Pd_5	*oC*32, *Cmcm*	0,999	0,806	1,035
$TbTl_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4680	–	–

Литература

1. **Saccone A., Delfino S., Cacciamani B., Ferro R.**//J. Less-Common Met. 1988. V. 136. N 2. P. 249–259.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Tb–Tm. ТЕРБИЙ–ТУЛИЙ

Экспериментальные данные о диаграмме состояния Tb–Tm отсутствуют. Тербий и тулий, близко расположенные в периодической системе, имеют идентичное электронное строение с тремя валентными электронами $5d^1 6s^2$ и одинаковую плотную гексагональную структуру типа Mg с близкими постоянными решетки и атомными радиусами, отличающимися всего на 2,1 %. Можно полагать, что эти элементы образуют между собой непрерывные ряды твердых растворов с ГПУ структурой (рис. 634). Вследствие близости строения растворы должны быть близки к идеальным. Поэтому линии ликвидуса и солидуса практически сливаются в одну общую прямую с очень узкой двухфазной областью между ними. Диаграмма состояния Tb–Tm относится к перитектическому типу. Тулий в отличие от большинства лантанидов не имеет полиморфного превращения при высоких температурах вблизи температуры плавления [1, M], но испытывает аналогичное изменение ближнего порядка в жидком состоянии при 1655 °C [2]. Вследствие идеальности растворов линии ликвидуса и сольвуса также сливаются в одну общую прямую. Перитектическая точка отвечает 1430 °C и 37 % (ат.) Tm. Сплавы, содержащие более 37 % (ат.) Tm плавятся, сохраняя ближний порядок, соответствующий их структуре перед плавлением. При нагреве до температур, отмеченных штриховой линией на рис. 496, расплавы испытывают превращение ближнего порядка $Ж_{ОЦК} \rightleftharpoons Ж_{ГПУ}$.

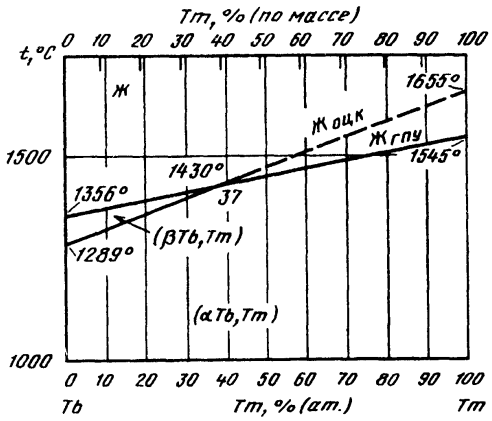


Рис. 634. Tb – Tm

Литература

1. **Gschneidner, Jr., K.A, Calderwood F.W.**//Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North-Holland. Physics Publishing Co., 1986. V. 8. Chap. 54. P. 1–161.

2. **Григорович В.К., Григорович К.В.**//Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докладов на VII Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ. 1990. Т. 2, Ч. 2. С. 250–252.

В.К. Григорович

Tb–U. ТЕРБИЙ–УРАН

Диаграмма состояния Tb–U не построена. Согласно работе [Э] Tb и U в жидком состоянии взаимно не растворяются. Растворимость Tb в жидком U увеличивается с 0,3 % (ат.) при 1150 °С до 0,6 % (ат.) при 1250 °С.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Tb–W. ТЕРБИЙ–ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния Tb–W не построена. Растворимость W чистотой 99,9 % (по массе) в Tb, содержащем, % (по массе): 0,0003 Si, 0,0012 Ca, 0,006 Fe, <0,05 Y, <0,05 Sm, 0,05 Eu, <0,05 Gd, <0,225 Ta, приведена ниже

Температура, °С	1630	1768	1862	1968	2020
Растворимость, % (ат.)	0,127	0,209	0,311	0,430	0,470

Растворимость W в жидком Tb может быть описана уравнением $\lg x = -5{,}485 \cdot 10^{-3}/T + 0{,}525$, где x – атомная доля W, T – температура, К. Растворимость W в жидком Tb при его температуре плавления (1375 °С), рассчитанная по этому уравнению, составляет 0,322 % (ат.) [1].

Литература

1. **Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner, Jr., K.A.**//J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 6. P. 423–435.

К.Б. Поварова

Tb–Y. ТЕРБИЙ–ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Tb–Y приведена на рис. 635 согласно работе [1] и характеризуется полной взаимной растворимостью изоморфных модификаций металлов друг в друге. Для приготовления сплавов

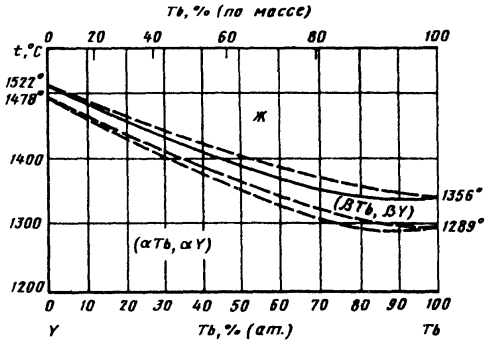


Рис. 635. Tb – Y

использовали дистиллированный Y чистотой 99,6–99,7 % (по массе) и металлический Tb чистотой 98,5–99 % (по массе). Сплавы выплавляли в дуговой печи в атмосфере очищенного He, отжигали в печи ТВВ-4 при 850 °С в течение 70 ч. Исследование проводили микроструктурным анализом и определением температуры солидуса капельным методом в вакууме.

Литература

1. **Маркова И.А., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М.**//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. № 2. С. 392–394.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Tb–Zn. ТЕРБИЙ–ЦИНК

Диаграмма состояния Tb–Zn не построена. В системе обнаружены соединения, кристаллографические характеристики которых приведены в табл. 497 по данным работ [1, V-C].

Таблица 497. **Кристаллическая структура соединений системы Tb–Zn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
TbZn	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3576	–	–
$TbZn_2$	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,4492	0,7142	0,7595
$TbZn_3$	YZn_3	*oP*16, *Pnma*	0,6690	0,4411	1,0104
Tb_3Zn_{11}	La_3Al_{11}	*oI*28, *Immm*	0,4408	1,2989	0,8825
Tb_6Zn_{23}	Th_6Mn_{23}	*cF*116, $Fm\bar{3}m$	1,269	–	–
$Tb_{13}Zn_{58}$	$Gd_{13}Zn_{58}$	*hP*142, $P6_3mc$	1,431	–	1,407
Tb_2Zn_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8984	–	0,8770
Tb_2Zn_{17}	Th_2Zn_{17}	*hR*19, $R\bar{3}m$	0,8977	–	1,3161
$TbZn_{12}$	$ThMn_{12}$	*tI*26, *I*4/*mmm*	0,8884	–	0,5200

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Tb–Zr. ТЕРБИЙ–ЦИРКОНИЙ

Добавление Tb приводит к повышению температуры α ⇌ β превращения Zr примерно на 50 °С. При перитектоидной температуре в (βZr) растворяется около 3,5 % (ат.), а в (αZr) – около 4,1 % (ат.) Tb [Э]. Диаграмма состояния Tb–Zr, приведенная на рис. 636, сконструирована [1], исходя из аналогии в строении диаграммы состояния данной системы и других систем РЗМ-Zr. Температуры плавления и α ⇌ β превращения Tb указаны из работы [2].

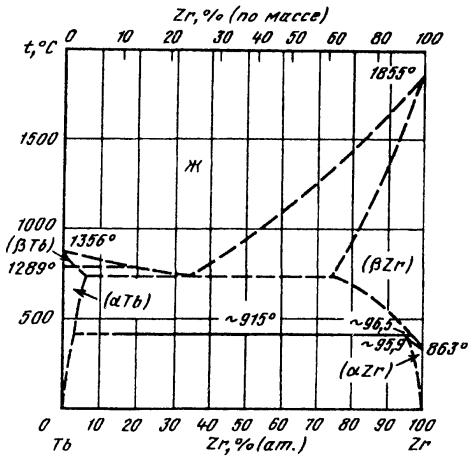


Рис. 636. Tb – Zr

При закалке сплавов из жидкого состояния (скорость охлаждения 10^7 °С/с) образуются метастабильные твердые растворы α′ с ГПУ кристаллической структурой, содержание до 36 % (ат.) Zr и до 21 % (ат.) Tb. Параметры решетки богатой Tb фазы подчиняются правилу Вегарда, отрицательное отклонение от правила Вегарда наблюдается в твердом растворе на основе Zr [3, 4].

Литература

1. **Moffatt W.G.** Handbook of Binary Phase Diagrams. New York: Business Growth Services. General Electric Co. Schenectady, 1976. 1977. V. 1,2. 658 p.
2. **Spedding F.H., Sanden B., Beadry B.J.**//J. Less-Common Met. 1973. V. 31. N 1. P. 1–13.
3. **Wang R.**//Met. Trans. 1972. V. 3. N 5. P. 1213–1221.
4. **Wang R., Kim I.B.**//Met. Trans. 1974. V. 5. N 3. P. 1973–1977.

Л.А. Трепьяченко

Tc–Ti. ТЕХНЕЦИЙ–ТИТАН

Диаграмма состояния Tc–Ti практически не исследована, хотя имеются публикации [1, 2], посвященные исследованию кристаллической структуры фаз, образующихся в сплавах системы и их возможному

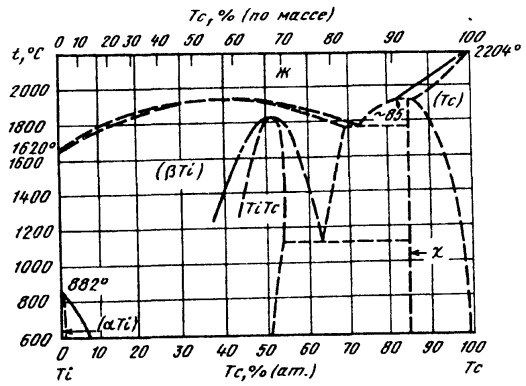


Рис. 637. Tc – Ti

распределению. Гипотетическая диаграмма состояния системы Tc–Ti, представленная на рис. 637, построена по экспериментальным данным [1, 2]. В системе обнаружено два соединения: TiTc и фаза χ. Соединение TiTc кристаллизуется при ~50 % (ат.) Tc в результате упорядочения твердого раствора β, простирающегося практически до ~70 % (ат.)Tc, имеет кубическую структуру типа CsCl. Фаза χ образуется по перитектической реакции при ~85 % (ат.) Tc, имеет кубическую структуру типа αMn с 58 атомами в элементарной ячейке. В сплавах обнаружены также эвтектика (βTi) + χ и эвтектоид TiTc + χ.

Литература

1. **Darby J.B., Lam D.J., Norton L.J., Downey J.M.**//J. Less-Common Met. 1962. V. 4. P. 558–565.
2. **Koch C.C.**//J. Less-Common Met. 1976. V. 44. P. 177–181.

С.П. Алисова

Tc–Tm. ТЕХНЕЦИЙ–ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Tc–Tm не построена. Согласно работе [Ш] единственное известное соединение имеет состав Tc_2Tm и структуру типа Zn_2Mg (символ Пирсона *hP*12 пр.гр. $P6_3/mmc$) a = 0,5334 нм, c = = 0,8775 нм.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Tc–W. ТЕХНЕЦИЙ–ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния Tc–W не построена [Э, Ш]. Согласно работе [1] в системе образуются одна промежуточная фаза σ, интервал гомогенности которой при 1800 °C составляет 72–77 % (ат.) W, при 1200 °C – 67–77 % (ат.) W, и твердые растворы на основе W и Tc.

Растворимость W в (Tc) равна ~12 % (ат.) при 1800 °C и ~7 % (ат.) при 1200 °C; растворимость Tc в (W) составляет ~55 % (ат.) при 1800 °C и ~17 % (ат.) при 1200 °C.

Фаза σ имеет тетрагональную структуру типа βU с параметрами решетки a = 0,9479 нм, c = 0,4952 нм [1] или a = 0,9480 нм, c = 0,5166 нм [2] для сплава с 25 % (ат.) W.

Литература

1. **Niemiec F.**//Bull. Acad. Polon Sci., Ser. Sci. Chim. 1963. V. 11. N 6. P. 311–316.
2. **Darby J.B. (Jr), Norton L.I., Downey J.W.**//J. Less-Common Met. 1964. V. 6. P. 165–167.

К.Б. Поварова

Tc–Y. ТЕХНЕЦИЙ–ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Tc–Y не построена. Согласно работе [Ш] единственное известное соединение имеет состав Tc_2Y и структуру типа Zn_2Mg (символ Пирсона *hP*12 пр.гр. $P6_3/mmc$, a = 0,5373 нм, c = = 0,8847 нм).

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Tc–Zn. ТЕХНЕЦИЙ–ЦИНК

Фрагмент диаграммы состояния Tc–Zn (рис. 638), приведенный в справочниках [Э, Ш], построен согласно работе [1]. В системе образуются по перитектическим реакциям при 544 и 950 °C два соединения: $TcZn_{13-18}$ и $TcZn_6$.

Растворимость Tc в жидком Zn в интервале температур 470–544 °C может быть описана уравнением $\lg x = 6{,}431 - 7159/T$, а в интервале температур 544–758 °C – уравнением $\lg x = 9{,}413 - 15690/T + 4{,}979 \cdot 10^6/T^2$, где x – % (ат.) Tc, T – температура, K. Согласно этим уравнениям растворимость Tc в Zn составляет 0,0004 % (ат.) при 428,4 °C и 0,079 % (ат.) при 757,5 °C. Растворимость Tc в твердом Zn не обнаружена.

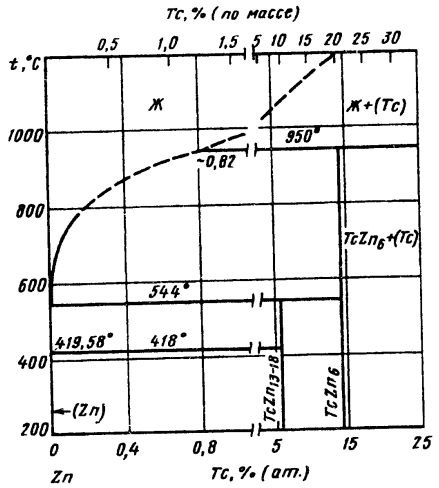


Рис. 638. Tc – Zn

Соединение $TcZn_6$ имеет кубическую структуру типа $AuCu_3$ с параметром решетки a = 0,7588 нм.

Литература

1. **Chasanov M.G., Johnson I., Schablaske R.V.**//J. Less-Common Met. 1964. V. 7. N 2. P. 165–167.

Л.Л. Рохлин

Tc–Zr. ТЕХНЕЦИЙ–ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Tc–Zr не построена. Согласно работе [Ш] в системе Tc–Zr возможно образование по крайней мере пяти соединений и существование эвтектической кристаллизации. Установлено соединение с кубической структурой типа αMn (параметр решетки a = 0,9637 нм) при содержании 14,3 % (ат.) Zr, которое соответствует формуле $ZrTc_6$, и соединение – фаза Лавеса $ZrTc_2$ с гексагональной структурой типа $MgZn_2$ и параметрами решетки a = 0,5219 нм, c = 0,8655 нм [Э, Ш].

Л.А. Третьяченко

Te–Th. ТЕЛЛУР–ТОРИЙ

Данные об изучении сплавов системы Te–Th приведены в справочниках [X, Э]. Система изучена с использованием Th и Te высокой чистоты. Для приведения сплавов в равновесие использовали выдержки продолжительностью от двух до трех недель.

В системе обнаружено четыре соединения: Te_3Th, Te_2Th, Te_3Th_2 и TeTh, кристаллографические характеристики которых приведены в табл. 498 [V-C]. После выдержки в течение нескольких часов при 900 °C Te_3Th превращается в Te_2Th. После нагрева Te_2Th в течение нескольких недель при 800 °C в вакууме образуется новая фаза, состав которой можно представить формулой $Te_{12}Th_7$.

Кристаллическая структура $Te_{12}Th_7$ близка к структуре Te_3Th_2. В работе [Э] предполагается, что эти соединения лежат в области гомогенности одной фазы, причем Te_3Th_2 имеет дефектную по катионам решетку.

Таблица 498. **Кристаллическая структура соединений системы Te–Th**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
Te_3Th*	–	–	0,6614	0,431	1,044
Te_2Th**	–	–	0,849	–	0,901
Te_3Th_2**	–	–, $P6_3/m$	1,249	–	0,4354
TeTh	CsCl	$cP2$, $Pm3m$	0,3827	–	–

*Моноклинная сингония, β = 98,4°.
**Гексагональная сингония.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Te–Ti. ТЕЛЛУР–ТИТАН

Информация о взаимодействии Te с Ti представлена в работах [X, Э, Ш]. Диаграмма состояния Te–Ti не построена. Авторы работы [1] методом рентгеновской диффракции исследовали сплавы в области составов от 20 до 68 % (ат.) Te. Сплавы плавили в тиглях из Al_2O_3, помещенных в эвакуированные и запаянные кварцевые ампулы. В качестве исходных материалов использовали Ti чистотой 99,99 % (по массе) с примесями в % (по массе): ~0,003 % Fe, 0,003 % Mn, <0,01 % Fe и Te, дистиллированного в вакууме и содержащего <0,01% (по массе) Fe и следы Al, Mg и Pb.

В исследованной области составов обнаружено два соединения: Ti_3Te_4 и $Ti_{2-x}Te_2$ (дефицитная по Ti фаза). Область гомогенности $Ti_{2-x}Te_2$ простирается от 55,4 до 66,67 % (ат.) Te; от 60 до 59,2 % (ат.) Te соединение имеет моноклинную решетку; от 60,0 до 66,67 % (ат.) Te – гексагональную.

Информация о кристаллической структуре двойных соединений системы Te–Ti приведена в табл. 499.

Таблица 499. **Кристаллическая структура соединений системы Te–Ti**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Ti_5Te_4	Ti_5Te_4	*tI*18, *I*4/*m*	1,0164	–	0,37720
$Ti_{2-x}Te_2$*	–	–	0,6954–0,6840	0,3836–0,3850	1,2716–1,2658
$Ti_{2-x}Te_2$**	–	–	0,3884–0,3766	–	0,6348–0,6491

*Моноклинная сингония, β = 90,63...90,42°, при *x* = 1,6...1,8.
**Гексагональная сингония, при *x* = 1,8÷2.

Литература

1. **Raaum F., Grönvold F., Kjeksnus A., Haraldsen H.** // Z. Anorg. All. Chem. 1962. Bd. 37, N 1–2. S. 91–104.

Г.К. Алексеенко

Te–Tl. ТЕЛЛУР–ТАЛЛИЙ

Диаграмма состояния Te–Tl, приведенная в работе [7], (рис. 639) построена в основном по данным работы [8,9] и только область несмешиваемости в жидком состоянии представлена из работы [10]. В работе [3] перепроверены температуры плавления соединений Te_3Tl_2, TeTl, Te_3Tl_5, и так как их значения мало отличаются от данных, приведенных в работе [8], и точность измерения температуры неизвестна, то на рис. 639 приведены значения [8].

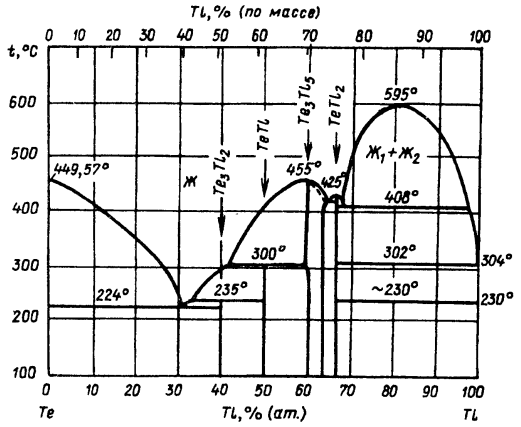


Рис. 639. Te – Tl

Сведения о кристаллической структуре соединений приведены в табл. 500. Кристаллическая структура соединения $TeTl_2$ неизвестна, хотя его существование подтверждено методами термического, рентгеновского анализов и измерения микротвердости [8].

Таблица 500. **Кристаллическая структура соединений системы Te–Tl**

Соединение	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
		a	*b*	*c*	
Te_3Tl_2	*mC*20, *Cc*	1,35	0,65	0,79	[1]*
		1,7413	0,6552	0,7910	[2]**
		1,331	0,655	0,791	[3]***
TeTl	*tI*32, *I*4/*mcm*	1,2950	–	0,6175	[1]
		1,2954	–	0,6178	[4]
		1,295	–	0,618	[5]
		1,2961	–	0,618	[3]
Te_3Tl_5	*tI*32, *I*4/*m*	0,892	–	1,263	[1]
		0,8929	–	1,2620	[4]
		0,892	–	1,263	[6]
		0,8917	–	1,2613	[3]

*β = 73°.
**β = 133,16°.
***β = 107,42°.

Литература

1. **Rabenau A., Stegherr A., Eckerlin P.** // Z. Metallkunde. 1960. V. 51. N. 5. P. 295–299.
2. **Bhan S., Schubert K.** // J. Less-Common Met. 1970. V. 20. N. 3. P. 229–235.
3. **Toure A.A., Kra G., Ecolie R. et al.** // J. Solid State Chem. 1990. V. 87. P. 1137–1140.
4. **Burkhardt K., Schubert K.** // J. Less-Common Met. 1969. V. 18. N. 4. P. 426–429.
5. **Weis J., Schafer H., Eisenmann B., Schon G.** // Z. Naturforschung. B. 1974. V. 29. N. 5. P. 585–589.
6. **Ман Л.И., Имамов Р.М., Пинскер З.Г.** // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 1. С. 122–126.
7. **Okamoto H.** // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N. 4. P. 507–508.
8. **Асадов М.М., Бабанлы М.Б., Кулиев Ф.Ф.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1977. Т. 13. № 8. С. 1407–1410.
9. **Васильев В.П., Никольская А.В., Герасимов Я.И.** // Термодинамические свойства металлических сплавов: Сб. статей. Баку: Элм, 1975. С. 40–46.
10. **Wobst M.** // Scr. Metall. 1971. V. 5. N. 7. P. 583–585.

Л.Л. Рохлин

Te–Tm. ТЕЛЛУР–ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Te–Tm не построена. В справочнике [Э] указывается на существование соединения TeTm. В работе [1] сообщено о соединении Te_3Tm_2, имеющего область гомогенности, и о соединении

Te_5Tm_2. В работе [2] указано на существование соединения Te_3Tm. Дителлурид тулия Te_2Tm получен лишь в условиях высоких давлений и температур [3]. Все теллуриды получены в запаянных кварцевых ампулах в температурном интервале 500–650 °С. Образцы гомогенизировали при температуре 600–650 °С в течение 120 ч. Исследование проводили методом рентгеноструктурного анализа.

Кристаллическая структура двойных соединений системы Te–Tm приведена в табл. 501 [V-C].

Таблица 501. **Кристаллическая структура соединений системы Te–Tm**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Te_3Tm	Te_3Nd	*oC*16, *Cmcm*	0,4274	2,534	0,4274
Te_5Tm_2	Te_5Nd_2	*oC*28, *Cmcm*	0,444	4,497	0,444
Te_2Tm	Cu_2Sb	*tP*6, *P*4/*nmm*	0,4240	–	0,8831
Te_3Tm_2	S_3Sc_2	*oF*80, *Fddd*	1,2084	0,8543	2,563
TeTm	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,6337	–	–

Литература

1. **Елисеев А.А., Зинченко К.А., Землянухина В.М.** // Журнал неорганической химии. 1976. Т. 21. № 10. С. 2603–2605.
2. **Pardo M.-P., Flahaut J.** // Bull. Soc. Chim. France. 1967. N. 10. P. 3658.
3. **Cannon J.F., Hall H.T.** // Inorg. Chem. 1970. V. 9. P. 1639.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Te–U. ТЕЛЛУР–УРАН

Результаты исследований теллуридов урана приведены в справочниках [X, Э, Ш]. Графический вариант диаграммы состояния (рис. 640) впервые предложен в справочнике [M]. В сплавах системы существует восемь соединений, из которых только TeU плавится конгруэнтно при

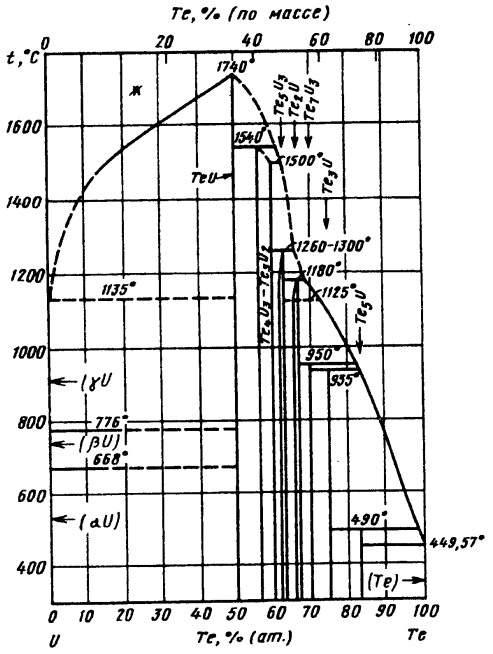


Рис. 640. Te – U

1740 °C, остальные образуются по перитектическим реакциям:

Ж + TeU ⇌ $Te_{4-3}U_{2-3}$ при 1540–1500 °C,
Ж + $Te_{4-3}U_{2-3}$ ⇌ Te_5U_3 при 1300–1260 °C,
Ж + Te_5U_3 ⇌ Te_2U при 1180 °C,
Ж + Te_2U ⇌ Te_7U_3 при 950 °C,
Ж + Te_7U_3 ⇌ Te_3U при 935 °C,
Ж + Te_3U ⇌ Te_5U при 490 °C.

Соединение Te_2U претерпевает полиморфное превращение при 1125 °C. В сплавах системы кристаллизуются две вырожденных эвтектики, одна со стороны U, другая со стороны Te. Кристаллографические характеристики соединений системы Te–U приведены в табл. 502.

Таблица 502. **Кристаллическая структура соединений системы Te–U [V-C]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Te_3U*	–	–	0,8703	–	1,3086
Te_3U**	S_3Ti	*mP*8, $P2_1/m$	0,6090	0,4226	1,0302
Te_2U	Te_2U	*oI*12, *Imm*m	0,41617	0,61276	1,39656
Te_2U	Cu_2Sb	*tP*6, *P*4/*nmm*	0,4243	–	0,8946
$Te_{12}U_7$***	$S_{12}Th_7$	*hP*20, $P6_3/m$	1,2304	–	0,4242
Te_5U_3	S_5U_3	*oP*32, *Pnma*	0,797	0,872	1,302
Te_4U_3	P_4Th_3	*cI*28, $I\bar{4}3d$	0,9397	–	–
Te_3U_2	S_3Sb_2	*oP*20, *Pnma*	1,222	1,171	0,436
TeU	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,6162	–	–

*Тетрагональная сингония.
**β = 98,0°.
***На диаграмме этому соединению приписана формула Te_7U_3.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Te–W. ТЕЛЛУР–ВОЛЬФРАМ

В системе образуется одна промежуточная фаза Te_2W по перитектической реакции при 1020±15 °C из расплава и твердого раствора на основе W (рис. 641)[M]. Взаимная растворимость Te и W находится на примесном уровне. Перитектическая реакция Ж + Te_2W ⇌ (Te) протекает при 451±2 °C [M]. Соединение Te_2W имеет орторомбическую структуру (символ Пирсона *oP*12, пр.гр. *Pmmn*, параметры решетки *a* = 1,4028 нм,

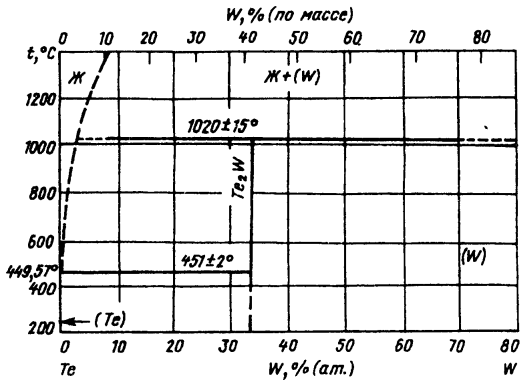


Рис. 641. Te – W

b = 0,3495 нм, c = 0,627 нм, на одну элементарную ячейку приходится четыре формульные единицы [Ш].

К.Б. Поварова

Te–Y. ТЕЛЛУР–ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Te–Y не исследовалась. Двойные соединения TeY, Te_3Y_2, Te_5Y_2 и Te_3Y получены при непосредственном синтезе из компонентов, фаза Te_2Y образуется под давлением 6,9 ГПа. Соединение Te_3Y_2 плавится конгруэнтно при 1525 °C [Э]; соединения Te_5Y_2 и Te_3Y образуются инконгруэнтно соответственно при 788 и 762 °C (составы реакционных смесей не приведены). Эти данные заимствованы из работы [1]. Кристаллографические характеристики двойных соединений системы Te–Y собраны в таблицу 503.

Таблица 503. **Кристаллическая структура соединений системы Te–Y [1, V-C]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Te_3Y	Te_3Nd	*oC*16, *Cmcm*	0,4303	2,549	0,4303
Te_5Y_2	Te_5Nd_2	*oC*28, *Cmcm*	–	–	–
$Te_{2-x}Y$	Cu_2Sb	*tP*6, *P4/nmm*	0,4291	–	0,891112
Te_3Y_2	S_3Sc_2	*oF*80, *Fddd*	1,2228	0,8645	2,5935
TeY	NaCl	*cF*8, $Fm\bar{3}m$	0,6093	–	–

Литература

1. **Ярембаш Е.И., Елисеев А.А.** // Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука, 1975. 258 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Te–Yb. ТЕЛЛУР–ИТТЕРБИЙ

В работе [1] приведены результаты исследования диаграммы состояния системы Te–Yb во всей области концентраций, а также изучены некоторые физические свойства монотеллурида иттербия. Синтез сплавов проводили в двухсекционных кварцевых ампулах. После откачки ампулу запаивали и помещали в горизонтально расположенную трубчатую печь, имеющую две зоны нагрева. При помощи специального приспособления ампула в печи вращалась со скоростью 25–30 об/мин. В зависимости от выбранного состава температуру печи медленно повышали до 700–950 °C. Скорость нагрева составляла 200 °C/мин. Зона печи, в которой помещалась часть ампулы, содержащая Yb, имела температуру на 100–120 °C ниже, чем зона, в которой находился Te. Ампулу выдерживали в заданном режиме в течение 4–5 ч до полной возгонки Te, после чего печь выключали. Описанный метод позволяет синтезировать сплавы, содержащие до 75 % (ат.) Te.

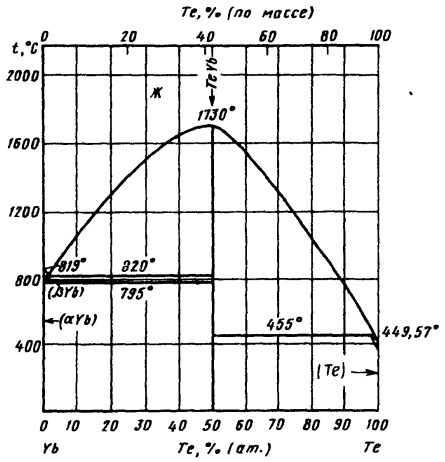


Рис. 642. Te – Yb

Сплавы в области между Yb и TeYb отжигали в течение 200 ч при 800 °C, сплавы, лежащие между TeYb и Te – с той же продолжительностью при 425 °C, т.е. при температуре на 20–30 °C ниже температуры плавления эвтектик TeYb + (Yb) и TeYb + (Te). Монотеллурид иттербия отжигали при 1700 °C в течение 10 ч.

Полученные образцы исследовали методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, по результатам которых построили диаграмму состояния Te–Yb (рис. 642).

TeYb плавится с открытым максимумом при 1730 °C, с Yb образует вырожденную эвтектику при 820 °C, а с Te – вырожденную перитектику при 455 °C. В интервале концентраций от 100 до 50 % (ат.) Yb наблюдались термические эффекты, отвечающие полиморфному превращению Yb.

TeYb кристаллизуется в кубическую структуру типа NaCl с параметром решетки a = 0,6366 нм (символ Пирсона $cF8$, пр.гр. $Fm\bar{3}m$).

Литература

1. **Абрикосов Н.Х., Зинченко К.А., Елисеев А.А.** // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. № 6. С. 1172.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Te–Zn. ТЕЛЛУР–ЦИНК

Экспериментальные версии диаграммы состояния Te–Zn, приведенные в справочниках [X, Ш], характеризуются образованием одного интерметаллического соединения, ZnTe, плавящегося конгруэнтно при 1239±2 °C. Термодинамические расчеты, проведенные в работе [1], показали, что взаимодействие между Te и Zn (рис. 643) более сложное, чем сообщалось ранее; на стороне Zn протекает монотектическая реакция при температуре 1215 °C и концентрации 34,6 % (ат.) Te, координаты критической точки на бинодальной кривой – 17,8 % (ат.) Te и 1340 °C. Соединение ZnTe конгруэнтно плавится при 1300 °C. ZnTe эвтектически взаимодействует как с Te, так и с Zn; обе эвтектики вырожденные.

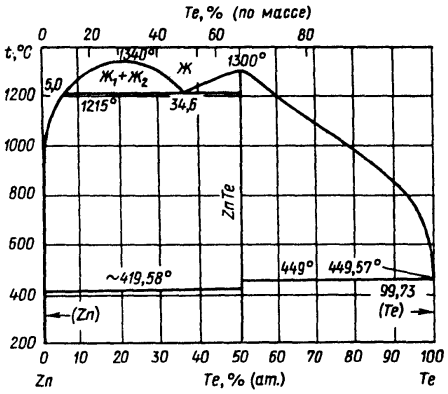


Рис. 643. Te – Zn

Было высказано предположение [Э], что ZnTe имеет две модификации: гексагональную структуру (a = 0,4310 нм, c = 0,7090 нм), характерную для метастабильного состояния, и стабильную кубическую со структурой цинковой обманки (пр.гр. $F\bar{4}3m$, a = 0,61037 или 0,6105 нм) [Ш]. Измерения электросопротивления показали существование особой модификации ZnTe в условиях высокого давления; при комнатной температуре полиморфное превращение происходит под давлением 14–14,5 ГПа.

Литература

1. **Sharma R.C., Chang Y.A.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8, N 1. P. 14–19.

П.Б. Будберг

Te–Zr. ТЕЛЛУР–ЦИРКОНИЙ

Низкотемпературная часть диаграммы состояния системы Te–Zr в интервале концентраций 50–100 % (ат.) Zr по данным [1] представлена на рис. 644. Исследование выполнено методами микроструктурного и рентгеновского анализов. Установлено существование следующих фаз: TeZr; Te_4Zr_5, $TeZr_3$. Соединение $TeZr_3$ находится в равновесии с твердым

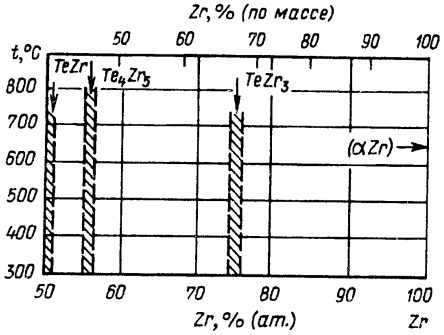


Рис. 644. Te – Zr

раствором на основе α-Zr. Согласно работе [Э] в области, богатой Te, существует соединение Te_3Zr. Кристаллографические характеристики соединений системы Te–Zr собраны в табл. 504.

Таблица 504. **Кристаллическая структура соединений системы Te–Zr [1, Э]**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Te_3Zr*	$ZrSe_3$	–	0,595	0,392	2,08
$TeZr_3$**	Be_3Nb	*hR*12, $R\bar{3}m$	0,8374	–	–
$TeZr_3$***	–	–	0,5354	–	2,3346
TeZr	NiAs	*hP*4, $P6_3/mmc$	0,3953	–	0,6647

Литература

1. **Matkovic T., Kesic-Racan M., Matkovic P.** // J. Less-Com. Met. 1988. 138. N 1. P. L1–L4.

П.Б. Будберг

Th–Ti. ТОРИЙ–ТИТАН

Диаграмма состояния Th–Ti (рис. 645) заимствована из справочника [X]. Образцы сплавов готовили из ториевой губки высокой чистоты и магниетермического титана. По результатам термического, микроструктурного и рентгеновского анализов в системе не обнаружено соединений,

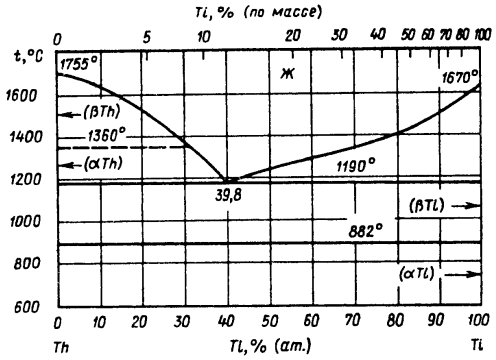


Рис. 645. Th – Ti

а взаимная растворимость Th и Ti в твердом состоянии практически отсутствует, составляя менее 0,1 %. Диаграмма состояния характеризуется эвтектической реакцией при температуре 1190 °C и концентрации 39,8 % (ат.) Ti. Другая нонвариантная реакция, связанная с β↔α полиморфным превращением Ti, протекает при 882 °C.

Г.И. Терехов

Th–Tl. ТОРИЙ–ТАЛЛИЙ

На рис. 646 представлена диаграмма состояния Th–Tl, исследованная методами дифференциального термического и рентгеновского анализов [1]. В системе обнаружено пять соединений Th_2Tl, Th_5Tl_3, ThTl, Th_3Tl_5

и $ThTl_3$. Два из них, Th_5Tl_3 и $ThTl_3$, плавятся конгруэнтно при соответственно 1350 и 1225 °С; остальные, Th_2Tl, ThTl и Th_3Tl_5, образуются перитектически соответственно при 1120, 1305 и 1195 °С. В системе имеются три эвтектических равновесия и одно эвтектоидное равновесие :

Ж ⇌ (βTi) + Th_2Tl, при 1080 °С;

Ж ⇌ ThTl + Th_3Tl_5 при 1180 °С;

Ж ⇌ $ThTl_3$ + (Tl) при 295 °С.

(βTh) ⇌ (αTh) + Th_2Tl.

Растворимость Th в (Tl) менее 1,0 % (ат.) при эвтектической температуре 295 °С.

Кристаллографические характеристики соединений собраны в табл. 505.

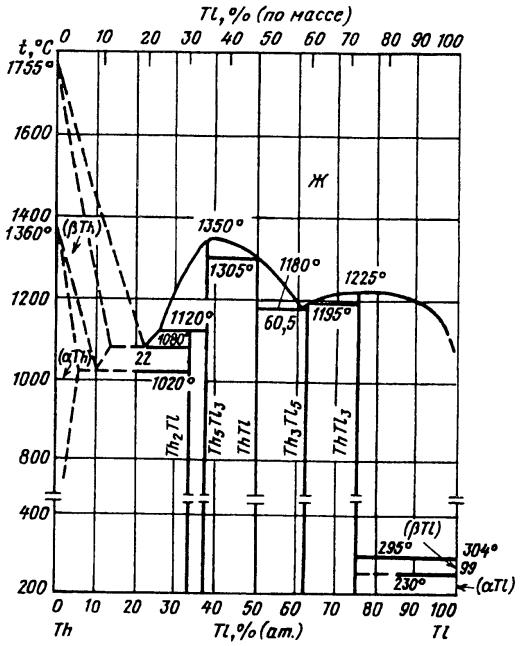


Рис. 646. Th – Tl

Таблица 505. **Кристаллическая структура соединений системы Th–Tl**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Th_2Tl	$CuAl_2$	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,7708	–	0,6212	[1]
Th_5Tl_3	Mn_5Si_3	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,9388	–	0,6420	[1]
ThTl	ThIn	–	1,0770	0,9932	0,6554	[1]
Th_3Tl_5	Pu_3Pd_5	*oC*32, *Cmcm*	1,0249	0,8260	1,0419	[1]
$ThTl_3$	$AuCu_3$	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4751 0,4748	– –	– –	[1] [Э]

Литература

1. **Palenzona A., Cirafici S., Canepa F.** // J. Less-Common Met. 1985. V. 114, N 2. P. 311–316.

Л.Л. Рохлин

Th–U. ТОРИЙ–УРАН

Диаграмма состояния Th–U (рис. 647), построенная по данным работы [1], обобщает результаты нескольких исследований, некоторые

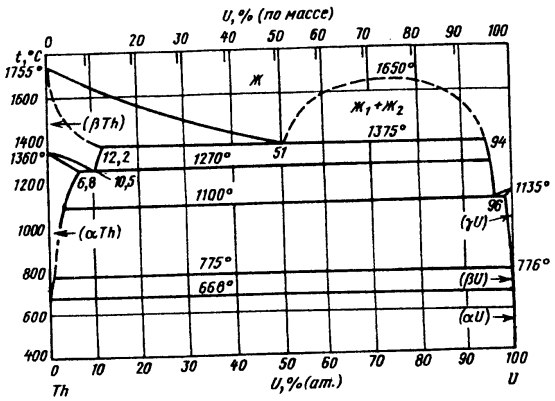


Рис. 647. Th – U

из которых приведены в работе [X]. В части богатой Th привлечены результаты исследований Бетла [Э]. Диаграмма представляет собой монотектику, граница области расслоения жидких растворов варьируется различными исследователями в широких пределах, от 8,0–72 % (ат.) Th [X] до 6–49 % (ат.) Th [Э]. Из анализа работ следует, что высокотемпературная область на стороне Th осталась недостаточно исследованной, в связи с чем положение монотектической горизонтали при 1375 °С и ее границы в пределах ~12,2 и 94,0 % (ат.) U с указанием монотектической точки при 51 % (ат.) U следует принимать с известной долей осторожности. Нонвариантная кататектическая реакция (βTh) ⇌ (αTh) + Ж протекает при температуре 1270 °С и концентрации 10,5 % (ат.) U. Жидкая фаза содержит 95 % (ат.) U, а (αTh) – 6,8 % (ат.) U. Эвтектическая реакция Ж ⇌ (αTh) + (γU) протекает при температуре 1100 °С и концентрации 96 % (ат.) U. Растворимость Th в (γU) при этой температуре составляет менее 1 % (ат.), а растворимость U в (αTh) – около 2,5 % (ат.). Характер нонвариантных превращений при 775 и 668 °С, связанных с существованием α и β модификаций U, остается пока невыясненным.

Литература

1. **Peterson D.E.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 5. P. 443–445.

Г.И. Терехов

Th–V. ТОРИЙ–ВАНАДИЙ

Диаграмма состояния Th–V впервые исследована Левингстоном и Роджером [X] различными методами физико-химического анализа. Повторное исследование сплавов системы на более чистых материалах методами микроструктурного, рентгеновского, термического и резистометрического анализов, предпринятое в работе [1], подтвердило результаты предыдущих исследователей. Диаграмма состояния системы является диаграммой эвтектического типа Ж ⇌ (βTh) + (V) с температурой плавления эвтектики 1435 °С и эвтектической точкой при 19 % (ат.) Th, эвтектоидное превращение (βTh) ⇌ (αTh) + (V) имеет место при температуре 1345 °С и концентрации 0,15 % (ат.) Th. Максимальная растворимость V в (βTh) составляет 0,16 % (ат.), а в (αTh) – 0,06 % (ат.). Растворимость Th в (V) около 0,1 % (ат.) обнаружена при температуре 1390 °С.

Обобщенная диаграмма состояния системы, представленная на рис. 648 [2], включает кроме экспериментальных результатов результаты термодинамических расчетов, что повлекло за собой повышение

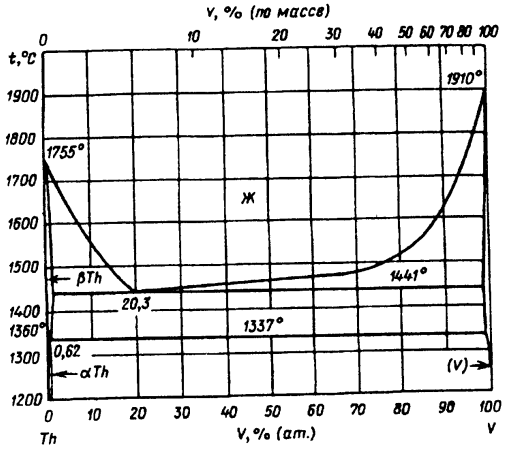


Рис. 648. Th – V

эвтектической температуры до 1441 °С и снижение эвтектоидной температуры до 1337 °С. Несколько изменились также координаты эвтектической (20,3 % (ат.) Th) и эвтектоидной (0,62 % (ат.) Th) точек. Остальные детали диаграммы состояния соответствуют данным работы [1].

Литература

1. **Palmer P.E., McMasters O.D., Larsen W.L.** // Trans. ASM. 1962. V. 55. P. 301–306.
2. **Smith I.F., Lee K.I., Peterson D.E.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. N 4. P. 369–371, 401.

Г.И. Терехов

Th–W. ТОРИЙ–ВОЛЬФРАМ

Взаимодействию Th с W посвящен ряд работ [X]. Диаграмма состояния системы, вероятно, простого эвтектического типа без промежуточных соединений. Данные различных исследователей о положении эвтектической точки сильно различаются: от ~1380–1475 °С и ~8 % (ат.) W [X, Э] до 1695 °С и 1,2 % (ат.) W [1]. Растворимость Th в W приведена ниже:

Температура, °C	2000	1800	1250
Растворимость Th, % (ат.)	0,24	0,18	0,09

Литература

1. **Ackermann R.J., Rauh E.G.** // High Temp. Sci. 1972. V. 4. N 4. P. 272–282.

К.Б. Поварова

Th–Y. ТОРИЙ–ИТТРИЙ

Система Th–Y изучена в работах [1, 2]. Сплавы готовили из исходных компонентов высокой чистоты в дуговой печи и исследовали методами рентгеновского, микроструктурного, термического и резистометрического анализов.

Диаграмма состояния Th–Y (рис. 649) представлена из работы [1]. Она характеризуется полной растворимостью компонентов как в жидком, так и в твердом состояниях (при высоких температурах); непрерывный ряд твердых растворов эвтектоидно распадается при температуре 1375 °C по реакции (βTh, βY) ⇌ (αTh) + (αY) на смесь двух низкотемпературных

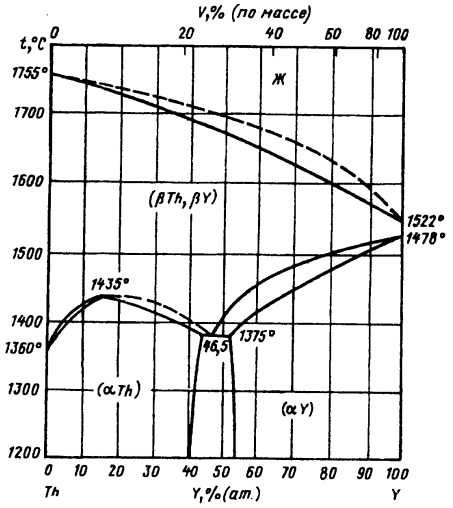


Рис. 649. Th – Y

модификаций компонентов; концентрация Y в эвтектоидной точке составляет 46,5 % (ат.).

Литература

1. **Eash D.T., Carlson O.N.** // Trans. ASM. 1959. V. 52. P. 1097–1113.
2. **Evans D.S., Raynor G.V.** // J. Nucl. Mater. 1960. V. 2. N 3. P. 209–215.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Th–Yb. ТОРИЙ–ИТТЕРБИЙ

Th и Yb полностью нерастворимы в жидком состоянии. Измерения параметров решетки показали небольшую взаимную растворимость в твердом состоянии. Параметр ГЦК решетки увеличивается с 0,5085 нм у чистого тория до 0,5086 нм у (αTh) и уменьшается от 0,5486 нм у чистого иттербия до 0,5485 нм у твердого раствора Th в Yb. Если допустить линейное изменение параметров решетки, то эти данные свидетельствуют о растворимости в Th 0,4 % (ат.) Yb и в Yb 0,25 % (ат.) Th [Э].

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Th–Zn. ТОРИЙ–ЦИНК

Диаграмма состояния Th–Zn (рис. 650) опубликована Джилом и Чиотти [Э]. Исследование проводили методом термического анализа на образцах, помещенных в контейнеры из Ta. Для приготовления сплавов использовали Zn чистотой 99,9 % (по массе) и Th чистотой 99,95 % (по массе). Установлено существование четырех соединений: Th_2Zn, $ThZn_2$, $ThZn_4$ и Th_2Zn_{17} конгруэнтно плавящиеся соответственно при 1055, 1105, 1095 и 1015 °C. Все перечисленные соединения, а также исходные компоненты участвуют в эвтектических реакциях:

Ж ⇌ (αTh) + Th_2Zn при 1040°C и 30,5 % (ат.) Zn,
Ж ⇌ Th_2Zn + $ThZn_2$ при 945 °C и 48,6 % (ат.) Zn,
Ж ⇌ $ThZn_2$ + $ThZn_4$ при 1045 °C и 74,4 % (ат.) Zn,
Ж ⇌ $ThZn_4$ + Th_2Zn_{17} при 995 °C и 86,8 % (ат.) Zn,
Ж ⇌ Th_2Zn_{17} + Zn при 419 °C и ~100 % (ат.) Zn.

Взаимная растворимость между Th и Zn практически отсутствует.

Кристаллографические характеристики двойных соединений приведены в табл. 506.

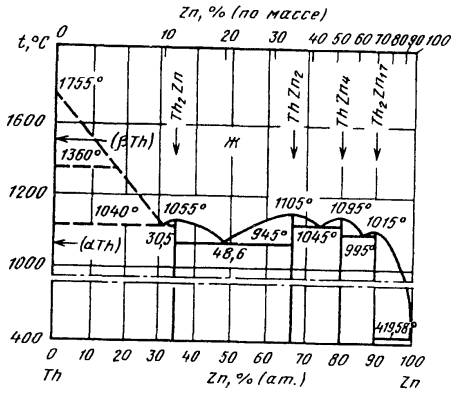


Рис. 650. Th – Zn

Таблица 506. **Кристаллическая структура соединений системы Th–Zn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		Источник
			a	*c*	
Th_2Zn	$CuAl_2$	*tI*12, *I*4/*mcm*	0,760	0,564	[X, Э]
$ThZn_2$	AlB_2	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,4497(2)	0,3718(2)	[Э]
$ThZn_4$	$BaAl_4$	*tI*10, *I*4/*mmm*	0,4273	1,0359	[Э]
Th_2Zn_{17}		*hR*19, $R\bar{3}m$	0,903	1,320	[1]

Литература

1. **Макаров Е.С., Виноградов С.И.** // Кристаллография. 1956. Т. 1. № 6. С. 634.

Г.И. Терехов

Th–Zr. ТОРИЙ–ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния системы, представленная на рис. 651, взята из работ [1, 2]. Сплавы исследовали методами металлографии, рентгеновского и термического анализов. Кривые ликвидуса и солидуса имеют минимум при температуре 1350 °С и концентрации ~50 % (ат.) Zr [2] (54 % (ат.) Zr [Э]). Между высокотемпературными модификациями βTh и βZr образуется непрерывный ряд твердых растворов. Согласно данным высокотемпературного рентгеновского анализа параметр решетки *a* этого раствора линейно изменяется с концентрацией [Э].

Добавки Zr снижают температуру β ⇌ α превращения Th; монотектоидная реакция $(\beta Th, \beta Zr)_1 \rightleftharpoons (\alpha Th) + (\beta Th, \beta Zr)_2$ имеет место при 920 °С и 40 % (ат.) Zr. Область несмешиваемости при этой температуре простирается от 40 до 69,5 % (ат.) Zr, критическая точка расслаивания расположена при 945 °С и ~54 % (ат.) Zr. Максимальная растворимость Zr в (αTh) соответствует монотектоидной температуре и составляет 14 % (ат.), снижаясь до ~5 % (ат.) при 400 °С [2]. Более низкие значения (9,9 % (ат.) при 920 °С) приведены в работе [Э]. Согласно работе [3], различная растворимость, установленная разными исследователями, может быть объяснена влиянием примесей внедрения. Легирование Th понижает температуру β ⇌ α превращения Zr; эвтектоидная реакция $(\beta Th, \beta Zr) \rightleftharpoons (\alpha Th) + (\alpha Zr)$, происходит при 650 °С; растворимость Th в (αZr) при этой температуре менее 2,2 % (ат.) [Э].

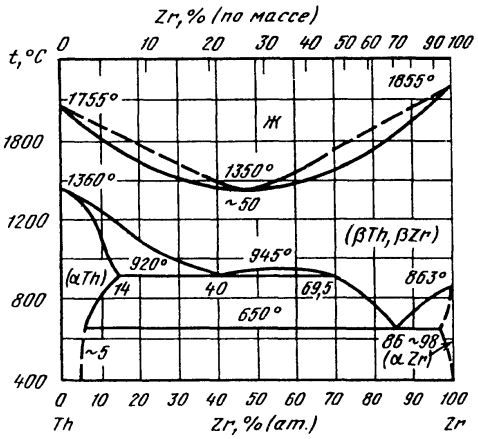


Рис. 651. Th – Zr

Ряд работ [4, 5] посвящен исследованию метастабильных фаз, образующихся при закалке сплавов, богатых Zr (66–100 % (ат.) Zr). Согласно рентгеновским исследованиям [4], закалка в воде от 905 и 955 °С ведет к образованию:

а) гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структуры в сплавах с 90–100 % (ат.) Zr;

б) орторомбической структуры, которую можно рассматривать как искаженную ГПУ структуру с параметрами решетки a = 0,3385 нм, b = = 0,5558 нм, c = 0,5323 нм при 80 % (ат.) Zr и a = 0,3315 нм, b = 0,5629 нм, c = 0,5263 нм при 85 % (ат.) Zr;

в) кубической структуры в сплаве с 75 % (ат.) Zr;

г) ГЦК структуры для сплавов с 66–70 % (ат.) Zr.

Образование фазы ω не зафиксировано.

Авторы работы [5] исследовали сплавы, выплавленные в дуговой печи в атмосфере He и закристаллизованные с высокой скоростью охлаждения. В сплавах с 0–15 % (ат.) Zr и 90–100 % (ат.) Zr была зафиксирована ГЦК структура; в сплавах с 40–80 % (ат.) Zr – ОЦК структура.

В работе [6] был проведен термодинамический расчет кривых солидуса и ликвидуса с использованием модели регулярных растворов и было показано, что минимум на этих кривых расположен при температуре 1345 °С и концентрации 54 % (ат.) Th.

Литература

1. **Бадаева Т.А., Алексеенко Г.К.** // Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. № 8. С. 1873–1880.
2. **Бадаева Т.А., Кузнецова Р.И.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1972. № 1. С. 196–200.
3. **Carlson O.N., Smith J.F.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 3. P. 208–213.
4. **Peterson D.T., Ostenson J.E.** // J. Less-Common Met. 1978. V. 60. N 1. P. 115–121.
5. **Luo H.L.** // J. Less-Common Met. 1979. V. 65. N 1. P. 13–17.
6. **Brostow W., Macip M.A.** // Alloy Phase Diagrams Symp. Boston. Mass. Nov. 1982. New York. 1983. P. 217–222.

Л.А. Третьяченко

Ti–U. ТИТАН–УРАН

Диаграмма состояния системы Ti–U взята из справочников [X, Э] (рис. 652). Из диаграммы следует, что между полиморфными модификациями βTi и γU, имеющими одинаковую кристаллическую решетку, при высоких температурах существует непрерывный ряд твердых растворов. Это объясняется незначительным различием (4,1 %) атомных диаметров Ti и U. Уран снижает температуру полиморфного превращения Ti с 882

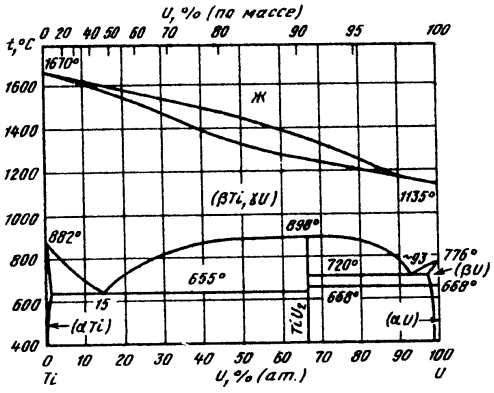


Рис. 652. Ti – U

до 655 °С, при которой происходит эвтектоидное превращение (βTi, γU) ⇌ (αTi) + TiU_2, эвтектоидная точка отвечает 15 % (ат.) U. Соединение TiU_2 образуется в твердом состоянии при охлаждении сплавов из области твердых растворов при 898 °С. Это соединение не растворяет в себе компонентов системы, существует при практически постоянном составе 66,7 % (ат.) U, обладает гексагональной структурой типа AlB_2 (символ Пирсона $hP3$, пр.гр. $P6/mmm$) параметры решетки a = 0,481 нм, c = = 0,2844 нм, c/a = 0,588.

Растворимость U в (αTi) при эвтектоидной температуре составляет ~2 % (ат.). В сплавах, богатых ураном, при 720 °С и 93 % (ат.) U протекает эвтектоидное превращение (βTi, γU) ⇌ (βU) + TiU_2.

При 668 °С протекает, вероятно, вырожденное перитектоидное превращение (βU) + TiU_2 ⇌ (αU). При этой температуре в (αU) растворяется до 4 % (ат.) Ti.

П.Б. Будберг

Ti–V. ТИТАН–ВАНАДИЙ

Первые исследования по диаграмме состояния Ti–V показали, что V является весьма активным β-стабилизатором, снижающим температуру α ⇌ β превращения Ti, а также несколько повышающим температуру начала плавления сплавов. Положение границы областей (αTi) + (βTi,V) / (βTi,V) при температуре 600 °С согласно работам [X, Э] отвечает

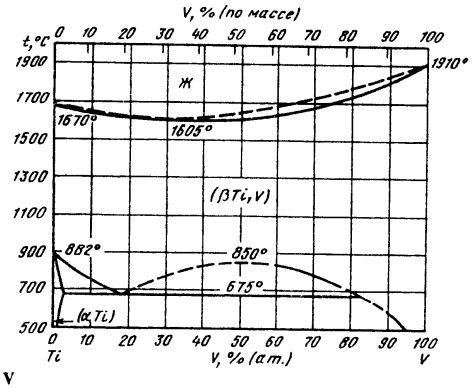


Рис. 653. Ti – V

~20 % (ат.) V. Однако дальнейшие исследования показали, что твердый раствор (βTi, V) при содержании 30–50 % (ат.) V не является стабильным и при длительных выдержках (300 ч) при 500 °C распадается на два изоморфных раствора на основе (βTi) и (V) [1–3]. В работе [2] провели термодинамический расчет диаграммы состояния системы Ti–V, подтвердивший данные работы [1] о расслоении твердого раствора (βTi, V), при температуре ~680 °C протекает монотектоидная реакция. В работе [3] экспериментально показано, что растворимость V в (αTi) носит ретроградный характер, достигая при 500–600 °C значений 3,7–3,8 % (ат.) V и снижаясь до 2,5 % (ат.) V при 400 °C. Эти результаты нашли подтверждение в работе [4], в которой экспериментально установлено существование в сплавах системы Ti–V монотектоидного превращения (рис. 653) при 675 °C, температура критической точки кривой расслоения соответствует 850 °C, монотектоидная точка расположена при 18 % (ат.) V, максимальная растворимость V в (αTi) составляет 2,7 % (ат.), монотектоидная горизонталь простирается до 80 % (ат.). На кривой плавкости примерно при 34 % (ат.) V наблюдается минимум при 1605 °C.

Литература

1. **Молоканов В.В., Будберг П.Б.** // Доклады АН СССР. 1974. Т. 215. № 5. С. 1125–1127.
2. **Чернов Д.Б., Шиняев А.Я.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1975. № 5. С. 212–219.
3. **Молоканов В.В., Чернов Д.Б., Будберг П.Б.** // Металловедение и термическая обработка металлов. 1977. № 8. С. 60–61.

4. **Nakano O., Sasano H., Suzuki T., Kimura H.** // J. Jap. Inst. Metals. 1981. V. 45. N 7. P. 653–660.

П.Б. Будберг

Ti–W. ТИТАН–ВОЛЬФРАМ

Взаимодействие между Ti и W исследовали в ряде работ [X]. В работе [1] сделан обзор экспериментальных данных о фазовых равновесиях в системе, метастабильных фазах и термодинамических свойствах сплавов системы (рис. 654).

В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов между βTi и W. Температура плавления Ti возрастает от 1670 до 1800–1900 °C для сплавов с 10–50 % (ат.) W. Введение W в Ti понижает температуру его полиморфного превращения $\alpha \rightleftarrows \beta$ с 882 °C для Ti до температуры 740 °C, при которой протекает монотектоидное превращение, сопровождающееся расслоением твердого раствора (βTi, W) на твердые растворы β_1 и β_2. Критической точке бинодальной кривой соответствуют температура 1230 °C и содержание 33 % (ат.) W. Концентрация монотектоидной точки соответствует 9 % (ат.) W.

Растворимость W в (αTi) не превышает 0,2 % (ат.) при температуре монотектоидного превращения. В богатых Ti сплавах, представляющих собой после закалки пересыщенный вольфрамом твердый раствор на основе (βTi), образуются метастабильные фазы: α′ (мартенсит) в интервале концентраций 0–2 % (ат.) W и α″ с орторомбическими

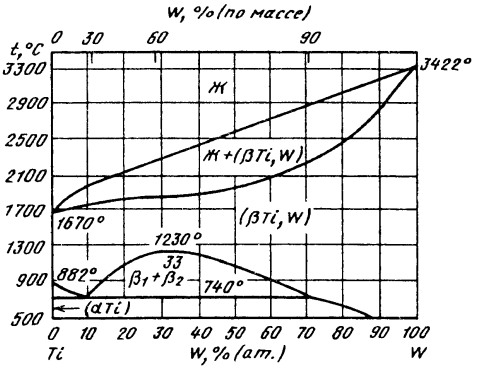


Рис. 654. Ti – W

искажениями в более богатых W (от >2 до 5,5 % (ат.) W) сплавах. Температура начала мартенситного превращения снижается с 600 °С при 4 % (ат.) W до 400 °С при 6,2 % (ат.) W. Фаза ω образуется в сплавах с 6–10 % W как переходная структура между высокотемпературной (βTi) и низкотемпературной (αTi) фазами. Параметр решетки ОЦК твердого раствора (βTi, W) меняется с повышением содержания W:

Содержание W, % (ат.) .	0	15	25	40	50	65	70	80	100
Параметр *a*, нм	0,33065	0,324	0,3222	0,3200	0,3184	0,3170	0,3167	0,3164	0,3164

Метастабильная фаза α′ имеет ГПУ структуру типа Mg (символ Пирсона *hP*12, пр.гр. $P6_3/mmc$). Метастабильная фаза α″ имеет орторомбическую структуру (пр.гр. *Cmcm*), параметры решетки *a* = = 0,3000 нм, *b* = 0,4995 нм, *c* = 4655 нм для сплава с 4 % (ат.) W. Термодинамическим расчетом [2] подтверждена достоверность варианта диаграммы состояния, приведенного на рис. 654.

Литература

1. **Murray J.L.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1981. V.2. N 2. P. 192–196.
2. **Zee S.K., Zee D.N.** // Calphad. 1986. V. 10. N 1. P. 61–78.

К.Б. Поварова

Ti–Y. ТИТАН–ИТТРИЙ

На рис. 655 представлен скорректированный вариант диаграммы состояния Ti–Y, учитывающий данные, приведенные в работах [Э, Ш, 1]. Титан понижает температуры плавления и полиморфного превращения иттрия. При температуре 1440 °С и содержании 2,2 % (ат.) Ti протекает кататектическая реакция (βY) ⇌ (αY) + Ж. При 1355 °С кристаллизуется эвтектика (αY) + (βTi), эвтектическая точка расположена при 18,7 % (ат.) Ti. Максимальная предельная растворимость Ti в (αY), которая имеет место при эвтектической температуре, составляет ~1,8 % (ат.). Нонвариантная реакция при 880 °С связана с полиморфизмом Ti. Вероятно, это реакция эвтектического типа.

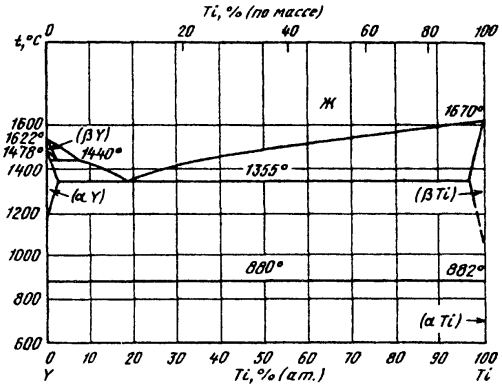


Рис. 655. Ti – Y

Литература

1. **Beaudry B.J.** // J. Less-Common Met. 1968. V. 14. N 3. P. 370–372.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Ti–Zn. ТИТАН–ЦИНК

Диаграмма состояния Ti–Zn исследована в основном со стороны Zn [1]. Установлено, что при температуре 418,6 °С кристаллизуется эвтектика Zn + $TiZn_{15}$, эвтектическая точка расположена при 0,21 % (ат.) Ti, максимальная растворимость Ti в (Zn) ~0,0006 % (ат.). Соединение $TiZn_{15}$ образуется по перитектической реакции при 445 °С. Кроме того, в сплавах обнаружено еще два перитектических превращения при 468 и 486 °С. Этот вариант диаграммы получил подтверждение в работе [2].

В работе [3] провели критический анализ данных ранее опубликованных работ по системе Ti–Zn и построили диаграмму состояния, приведенную на рис. 656. Соединения $TiZn_{15}$, $TiZn_{10}$ и $TiZn_5$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 445, 468 и 486 °С. Соединение $TiZn_3$ также образуется по перитектической реакции при ~650 °С. Условия образования остальных соединений $TiZn_2$, TiZn, Ti_2Zn не установлены, так же как и кристаллическая структура соединений $TiZn_{15}$, $TiZn_{10}$, $TiZn_5$. Соединение $TiZn_3$ имеет упорядоченную кубическую решетку $AuCu_3$ (символ Пирсона *cP*4, пр.гр. $Pm\bar{3}m$) с параметром

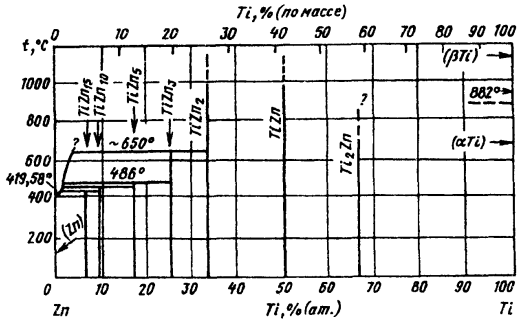


Рис. 656. Ti – Zn

a = 0,3022 нм [Ш]. Примитивную кубическую решетку типа CsCl (символ Пирсона $cP2$, пр.гр. $Pm\bar{3}m$) имеет соединение TiZn. Тетрагональной структурой типа $MoSi_2$ (символ Пирсона $tI6$, пр.гр. $I4/mmm$) обладает соединение Ti_2Zn [Ш].

С.П. Алисова

Литература

1. **Renhack E.H.** // Trans. AIME. 1966. V. 236. N 6. P. 941–942.
2. **Добрев Р., Димова В., Георгиев И.** // Металловедение и технология. 1977. Т. 5. С. 40–43.
3. **Murray J.L.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N 1. P. 52–56

Ti–Zr. ТИТАН–ЦИРКОНИЙ

Как между β, так и между α-модификациями Ti и Zr образуются непрерывные ряды твердых растворов [X]. Кривые ликвидуса и солидуса имеют минимум при температуре 1535±10 °C и содержании ~35 % (ат.) Zr [10] (рис. 657).

Легирование Ti цирконием и Zr титаном понижает температуру превращения β ⇌ α, которая согласно работам [1, 2] достигает минимума при 535 °C и 50 % (ат.) Zr. Определение положения минимума было повторено недавно дилатометрическим [3] и микрокалориметрическим [4] методами с использованием высокочистых материалов и обеспечением условий, предотвращающих загрязнение сплавов в процессе длительных экспериментов. Было показано, что превращение α ⇌ β в сплаве эквиатомного состава имеет место при более высокой температуре (621±2 °C [3] или 616 °C [4] при нагреве и при 586±20 °C [3] или 600 °C [4] при

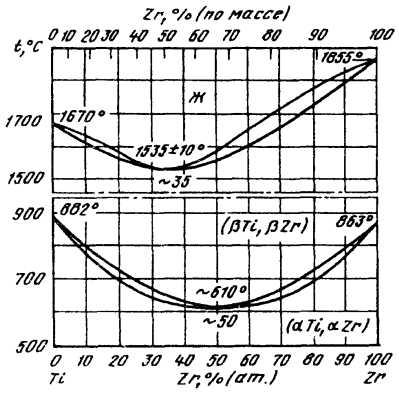


Рис. 657. Ti – Zr

охлаждении). Позднее эти результаты подтверждены методом адиабатической калориметрии [5].

Расчеты, проведенные с использованием модели регулярных растворов в работе [6], показали, что положение минимума при превращении β ⇌ α соответствует 610 °C.

В работах [7, 8] исследовали Ti–Zr сплавы после закалки и отпуска методами рентгеновской диффракции, металлографии, электронной микроскопии и измерения твердости. Метастабильных фаз β и ω обнаружено не было. Предыдущие данные об образовании этих фаз, по-видимому, следует объяснить присутствием примесей внедрения.

В работе [9] фазу ω в сплавах Ti–Zr наблюдали при содержании <40 и >95 % (ат.) Ti под давлением 8 ГПа.

Литература

1. **Farrar P.A., Adler S.** // Trans. AIME. 1966. V. 236. N 7. C. 1061–1064.
2. **Chatterji D., Hepworth M.T., Hruska S.J.** // Met. Trans. 1971. V. 2. N 4. C. 1271–1272.
3. **Etchessahar E. Debuigne J.** // Mem. Sci. Rev. Met. 1977. V. 74. N 3. C. 195–205.
4. **Auffredic J.-P., Etchessahar E., Debuigne J.** // J. Less-Common Met. 1982. V. 84. N 1. C. 49–64.
5. **Blacktop J., Crangle J., Argent B.B.** // J. Less-Common Met. 1985. V. 109. N 2. C. 375–380.
6. **Saunders N., Argent B.B.** // J. Less-Common Met. 1986. V. 125. N 1. C. L11–L13.
7. **Banerjee S., Krishnan R.** // Met. Trans. 1973. V. 4. N 8. C. 1811–1819.
8. **Добромыслов А.В., Талуц Н.И.** // Физика металлов и металловедение. 1987. Т. 63. № 1. С. 127–132.
9. **Добромыслов А.В., Талуц Н.И., Демчук К.М., Мартемьянов А.В.** // Физика металлов и металловедение. 1988. Т. 65. № 3. С. 588–593.
10. **Moffatt W.G.** Handbook of Binary Phase Diagrams. New York: Business Grow · th Services. General Electric Co. Schenectady, 1976. 1977. V. 1,2. 658 p.

Л.А. Третьяченко

Tl–Tm. ТАЛЛИЙ–ТУЛИЙ

Диаграмма состояния Tl–Tm не исследована, имеются только данные о существовании отдельных соединений, кристаллические характеристики приведены в табл. 507 по данным работ [1, V-C].

Таблица 507. **Кристаллическая структура соединений системы Tl–Tm**

Соединение	Структурный тип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
Tl_3Tm	Cu_3Au	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4655	–
TlTm	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3670	–
Tl_3Tm_5	Si_3Mn_5	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8798	0,6495

Литература

1. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** // Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Tl–U. ТАЛЛИЙ–УРАН

Диаграмма состояния Tl–U не построена. В работе [X] сообщено о существовании наиболее богатого Tl соединения UTl_3, предположительно имеющего упорядоченную кубическую структуру типа Cu_3Au с параметром решетки a = 0,4675 нм. Растворимость U в жидком Tl при отдельных температурах приведена ниже [Ш]:

Растворимость U, % (ат.)	0,133	$2{,}7\cdot10^{-2}$	$6{,}7\cdot10^{-3}$	$2{,}7\cdot10^{-3}$	$8{,}4\cdot10^{-4}$	$2{,}1\cdot10^{-4}$	$4{,}6\cdot10^{-5}$
Температура, °C	854	722	630	574	509	453	400

Указанные значения согласуются с ранее приведенными в работе [Э] (800 °C – ~0,10 % (ат.), 900 °C –0,145 % (ат.)).

Л.Л. Рохлин

Tl–Y. ТАЛЛИЙ–ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Tl–Y обобщена в работе [1] и приведена на рис. 658 согласно данным работы [2]. Система исследовалась методами дифференциального термического, металлографического, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов [2]. В системе установле-

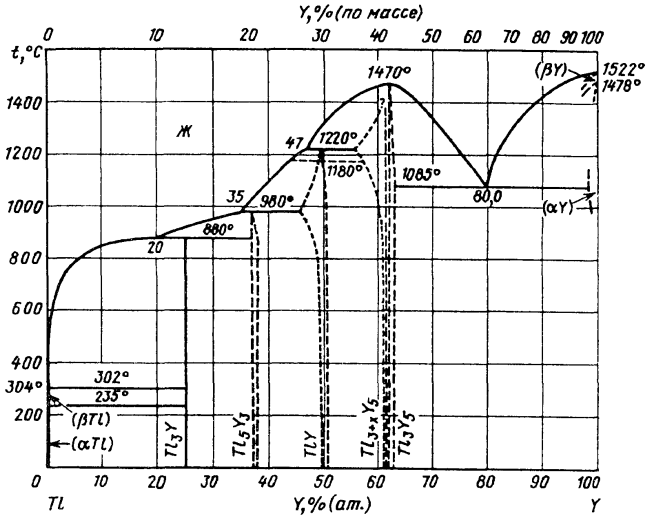


Рис. 658. Tl – Y

но пять соединений, два из которых TlY и $Tl_{3+x}Y_5$ имеют, вероятно, области гомогенности, которые не определялись экспериментально. В работе [2] указывается, что соединение $Tl_{3+x}Y_5$ образуется по перитектической реакции, но температура ее не определена. По перитектическим реакциям образуются соединения TlY, Tl_5Y_3 и Tl_3Y, а соединение Tl_3Y_5 плавится конгруэнтно при 1470 °C. Соединение TlY претерпевает полиморфное превращение при 1180 °C. Нонвариантные реакции приведены в табл. 508, а в табл. 509 даны кристаллическая структура и параметры решеток соединений системы Tl–Y. Кристаллическая структура соединения $Tl_{3+x}Y_5$ не определена.

Таблица 508. **Нонвариантные реакции в системе Tl–Y**

Реакции	Содержание Y, % (ат.), в фазах			Температура, °C
Ж ⇌ (βTl) + Tl_3Y	0	0	25	302
Ж + Tl_5Y_3 ⇌ Tl_3Y	20	37	25	880
Ж + TlY ⇌ Tl_5Y_3	35	45	37,5	980
Ж + $Tl_{3+x}Y_5$ ⇌ TlY	47	58	50	1220
Ж + Tl_3Y_5 ⇌ $Tl_{3+x}Y_5$	?	62,5	61	?
Ж ⇌ Tl_3Y_5 + (αY)	80	63	98	1085
(βY) ⇌ Ж + (αY)	?	?	?	?

Таблица 509. **Кристаллическая структура соединений системы Tl–Y**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
Tl_3Y	Cu_3Au	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4685–0,4686	–	–	[2]
Tl_5Y_3	Pd_5Pu_3	*oC*32, *Cmcm*	0,9965	0,808	1,037	[3]
βTlY	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3751	–	–	[3]
Tl_3Y_5	Si_3Mn_5	*hP*16, $P6_3/mcm$	0,8935–0,8942	–	0,6594–0,6615	[2]
αTlY	AuCu	*tP*2, *P*4/*mmm*	–	–	–	[2]

Литература

1. **Okamoto H.** // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 2. P. 255–256.
2. **Saccone A., Delfino S., Cacciamani G., Ferro R.** // J. Less-Common Met. 1989. V. 154 P. 99–107.
3. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** // Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Tl–Yb. ТАЛЛИЙ–ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния Tl–Yb (рис. 659) построена авторами работы [1]. Сплавы для исследования синтезировали из Tl высокой чистоты (99,9993 % (по массе)) и Yb чистотой 99,92 % (по массе) в танталовых тиглях, которые герметизировали лазерной сваркой в вакууме. Образцы получали двух- или трехкратным переплавом шихты с последующим гомогенизирующим отжигом в течение 250–300 ч. Диаграмму состояния системы исследовали методами микроструктурного, рентгеновского и дифференциального термического анализов.

В системе обнаружили четыре соединения. Наибольшей термической стабильностью обладает конгруэнтно плавящееся при 1127 °C соединение TlYb, остальные соединения образуются по перитектическим реакциям:

Ж + $TlYb_2$ ⇌ Tl_2Yb_5 при 812 °C,
Ж + TlYb ⇌ $TlYb_2$ при 827 °C,
Ж + TlYb ⇌ Tl_3Yb при 577 °C.

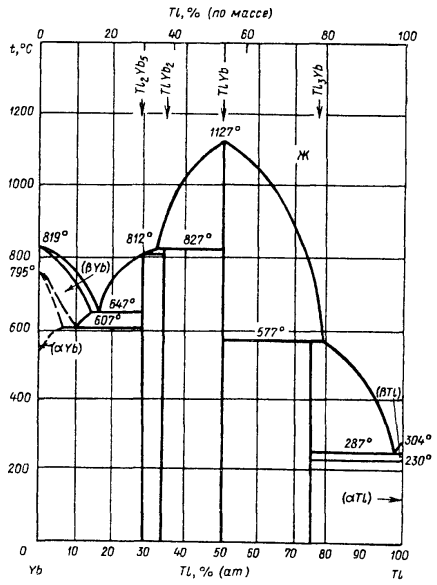


Рис. 659. Tl – Yb

Максимальная растворимость Tl в (αYb) составляет 6 % (ат.) при 607 °С, а в (βYb) – 14 % (ат.) при 647 °С. При 607 °С и 10 % (ат.) Tl в системе протекает эвтектоидная реакция распада (βYb). В системе кристаллизуются две эвтектики:

Ж ⇄ (βYb) + Tl_2Yb_5 при 647 °С и 16 % (ат.) Tl;

Ж ⇄ (βTl) + Tl_3Yb при 287 °С и >98 % (ат.) Tl.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 510. Структура соединения Tl_2Yb_5 не определена.

Таблица 510. **Кристаллическая структура соединений системы Tl–Yb**

Соединение	Структурный тип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Tl_3Y	Cu_3Au	*cP*4, $Pm\bar{3}m$	0,4766	–	–
TlYb	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3821	–	–
$TlYb_2$	$PbCl_2$	–, *Pnma*	0,7170	0,5248	0,9802

Литература

1. **Sabirzyanov N.A., Yatsenko S.P., Melekhov L.Z.** // J. Less-Common Met. 1987. V. 135. N 1. P. 87–93.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Tl–Zn. ТАЛЛИЙ–ЦИНК

Диаграмма состояния Tl–Zn (рис. 660) характеризуется широкой областью несмешиваемости в жидком состоянии и отсутствием соединений. Обзор ранних исследований диаграммы состояния этой системы дан в работе [X]. В последующих исследованиях [Э, 1, 2] диаграмма состояния, приведенная в работе [X], в общем подтверждена, но сделаны некоторые уточнения в положении критических точек. Так авторами работы [1] прецезионным термическим анализом при использовании очень чистых материалов изучена часть диаграммы с небольшим содержанием Tl. Установлено, что концентрация Tl в монотектике равна 0,42 % (ат.) , что отличается от значения 0,88 % (ат.),

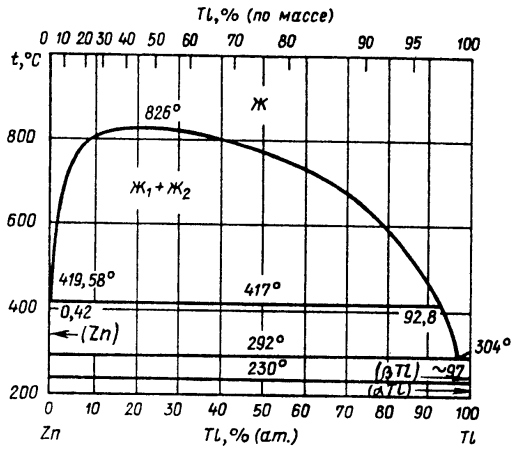


Рис. 660. Tl – Zn

указанного в работе [X]. В работе [2] уточнено положение линии, ограничивающей область несмешиваемости в жидком состоянии при температуре ниже 600 °С, которое в работе [X] указано как ориентировочное.

Литература

1. **McLaren E.H., Weinberg F.** // Canad. Journ. Phys. 1961. V. 39. N 4. P. 588–595.
2. **Predel B.** // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N11. S. 791–798.

Л.Л. Рохлин

Tl–Zr. ТАЛЛИЙ–ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Tl–Zr не исследована. В работе [1] получено соединение Zr_4Tl с кубической структурой типа A15, которое не является сверхпроводником при температуре до 0,35 К.

Литература

1. **Vielhaber E., Luo H.L.** // Solid State Commun. 1967. V. 5. N 4. P. 221–223.

Л.А. Третьяченко

Tm–U. ТУЛИЙ–УРАН

Диаграмма состояния Tm–U не построена. Согласно работе [Э] Tm и U в жидком состоянии практически взаимно не растворяются. Растворимость Tm в жидком U увеличивается с 0,035 % (ат.) при 1150 °С до 0,098 % (ат.) при 1250 °С. При 1225 °С в U растворяется 0,056 % (ат.) Tm.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Tm–V. ТУЛИЙ–ВАНАДИЙ

На рис. 661 представлена рассчитанная диаграмма состояния системы

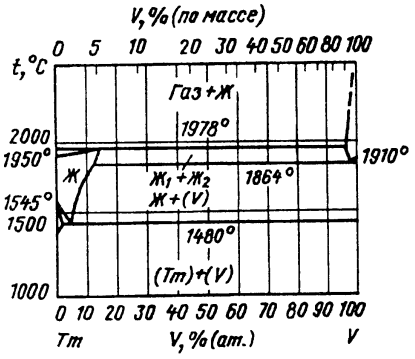


Рис. 661. Tm – V

Tm–V при атмосферном давлении [1].

Литература

1. **Smith Y.F., Lee K.J., Martin D.M.** // Calphad. 1988. V. 12. N 1. P. 89–96.

П.Б. Будберг

Tm–W. ТУЛИЙ–ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния Tm–W не построена. Растворимость W чистотой 99,9 % (по массе) в Tm, чистотой 99,8 % (по массе), при различных температурах приведена ниже:

Растворимость W, % (ат.)	0,50	0,077	1,78
Температура, °С	1645	1865	2097

Растворимость W в жидком Tm в интервале температур 1645–2097 °С может быть описана уравнением $\ln x = -5{,}485 \cdot 10^{-3}/T + 0{,}525$, где x – атомная доля W, T – температура, К. Растворимость W в жидком Tm при его температуре плавления (1545 °) составляет 0,322 % (ат.) [1].

Литература

1. **Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner, Jr., K.A.** // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 6. P. 423–435.

К.Б. Поварова

Tm–Y. ТУЛИЙ–ИТТРИЙ

Диаграмма состояния Tm–Y экспериментально не построена. Однако Tm и Y имеют идентичное электронное строение с тремя валентными электронами d^1s^2, одинаковые плотноупакованные гексагональные структуры с близкими параметрами решетки и атомные радиусы, отличающиеся на 3,1 %. На этом основании можно предположить, что Tm и Y образуют между собой непрерывные ряды твердых растворов с ГПУ структурой. Вследствие близости атомного строения исходных элементов растворы почти идеальны, поэтому ликвидус и солидус практически сливаются в общую прямую с узкой двухфазной областью

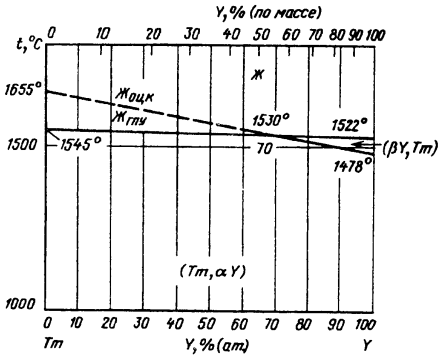


Рис. 662. Tm – Y

между ними. По той же причине в общую прямую практически сливаются обе линии сольвуса. Тулий в твердом состоянии не испытывает превращений. Перитектическая точка отвечает 1530 °С и 70 % (ат.) Y. Ее положение определяется изменением ближнего порядка $Ж_{ГПУ} \rightleftharpoons Ж_{ОЦК}$ в жидком состоянии при температуре 1655 °С [1]. В связи с этим сплавы, содержащие до 70 % (ат.) Y, плавятся, сохраняя ближний порядок, соответствующий их ГПУ кристаллической структуре. Однако при дальнейшем нагреве ближний порядок расплавов становится ОЦК (рис. 662).

Литература

1. **Григорович В.К., Григорович К.В.** // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. Тезисы докладов на VII Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. 2. Ч. 2. С. 250–252.

В.К. Григорович

Tm–Zn. ТУЛИЙ–ЦИНК

Диаграмма состояния системы Tm–Zn не исследована. Однако известно существование ряда соединений этой системы, кристаллические характеристики которых приведены в табл. 511 по данным работы [V-C].

Таблица 511. **Кристаллическая структура соединений системы Tm–Zn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
TmZn	CsCl	*cP*2, $Pm\bar{3}m$	0,3515	–	–
$TmZn_2$	$CeCu_2$	*oI*12, *Imma*	0,4433	0,6944	0,7604
$TmZn_3$	YZn_3	*oP*16, *Pnma*	0,6661	0,4330	0,9997
Tm_6Zn_{23}	Th_6Mn_{23}	*cF*116, $Fm\bar{3}m$	1,256	–	–
$Tm_{13}Zn_{55}$	$Tm_{13}Zn_{55}$	–, $P6_3mc$	1,414	–	–
$TmZn_5$	$ErZn_5$	*hP*36, $P6_3/mmc$	0,8833	–	0,9147

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
Tm_2Zn_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8939	–	0,8736
Tm_2Zn_{17}	Th_2Zn_{17}	*hR*19, $R\bar{3}m$	0,8937	–	1,3110
$TmZn_{12}$	$ThMn_{12}$	*tI*26, *I*4/*mmm*	0,8852	–	0,5190

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Tm–Zr. ТУЛИЙ–ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Tm–Zr не построена. Согласно работе [1] сплавы Tm–Zr не удалось получить дуговой плавкой вследствие высокой летучести Tm.

Литература

1. **Wang R.** // Met. Trans. 1972. V. 3. N 5. P. 1213–1221.

Л.А. Третьяченко

U–V. УРАН–ВАНАДИЙ

Первая диаграмма состояния U–V приведена в справочнике [X]. Установлено наличие трех нонвариантных равновесий: эвтектического

$Ж \rightleftharpoons (V) + (\gamma U)$ при 1040±5 °С

и двух эвтектоидных

$(\gamma U) \rightleftharpoons (V) + (\beta U)$ при 727±5 °С;
$(\beta U) \rightleftharpoons (\alpha U) + (V)$ при 652±5 °С.

Растворимость V в (αU) при эвтектической температуре составляет 12 % (ат.). Промежуточных соединений не обнаружено.

Последующими исследованиями [1] системы методами дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов

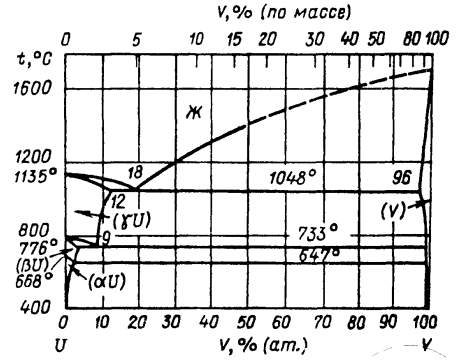


Рис. 663. U – V

и измерения твердости на сплавах U чистотой 99,8 % (по массе) и электролитического V уточнены данные о взаимной растворимости компонентов, температуры нонвариантных превращений и дополнительно изучены кристаллические структуры составляющих фаз. На рис. 663 указаны уточненные температуры нонвариантных превращений, соответственно равные 1048, 733 и 647 °C, которые оказались близкими к ранее опубликованным. Подтверждено значение растворимости V в (γU), равное 12 % (ат.), растворимость V в (βU) составляет 2,5 % (ат.), в (αU) – ~1 % (ат.). Растворимость U в (V) при температуре 850 °C равна 3,2 % (ат.). Во время закалки сплавов из области (γU) при содержании V > 6 % (ат.) установлено образование новой метастабильной фазы γ″.

Литература

1. **Терехов Г.И., Александрова Л.Н.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1988. № 5. С. 197–200.

Г.И. Терехов

U–W. УРАН–ВОЛЬФРАМ

Данные различных исследователей о характере взаимодействия металлов хорошо совпадают между собой [X, Э]. Диаграмма состояния U–W (рис. 664) эвтектического типа, в которой отсутствуют промежуточные фазы, а эвтектическая реакция вырождена [1, 2]. Растворимость W в (γU) при 1000 °C составляет 0,4–0,9 % (ат.) [X]. Растворимость W в (βU) и (αU) настолько мала, что не влияет на температуры полиморфных превращений U. На основании термодинамических данных расчетным

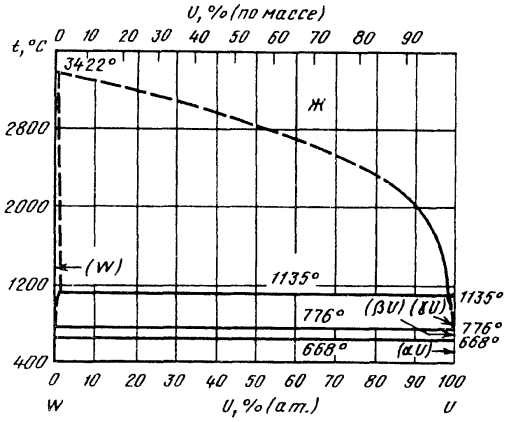


Рис. 664. U – W

путем установлено, что при температуре 1000 °C растворимость W в (γU) составляет ~0,222 % (ат.), U в (W) – ~0,121 % (ат.).

Растворимость W в жидком U, определенная по потере массы вольфрамового тигля при различных температурах, приведена ниже [2]:

Температура, °C	2211	2315	2410	2497	2660
Растворимость W, % (ат.)	11,9	16,6	22,2	23,5	33,2

Данные о взаимодействии U с W обобщены в работе [4].

Литература

1. **Ackermann R.J., Rauch E.C.** // High Temp. Science. 1972. V. 4. P. 496–505.
2. **Mallarsetty S., Chandra Sekharaiah, Sanjiv R. et al.** // Z. Metallkunde. 1986. Bd. 77. N 8. S. 509–514.
3. **Udowski A.L., Ivanov O.S.** // Thermodyn. Nucl. Mater. Proc. Symp. Vienna. 1974. Vienna. 1975. V. 2. P. 285–302.
4. **Pandian S., Nagender Naidu S.V., Rama Rao P.** // J. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 4. N 3. P. 148–153.

К.Б. Поварова

U–Y. УРАН–ИТТРИЙ

Диаграмма состояния U–Y не построена, хотя имеется работа [1], в которой определяли растворимость Y в U. Сплавы выплавляли в тигле из Y в высокотемпературной печи. Урановый стержень длиной 1,9 см и диаметром 1,27 см помещали в тигель высотой 2,5 см, диаметром 2,5 см с толщиной стенок 0,31 см и выдерживали в тигле при 1430 °С 70 мин в вакууме. Растворимость определяли в центральной части слитка, где сегрегация минимальна. При исследовании использовали U, содержащий 0,06 % (по массе) примесей, после плавки общее количество примесей уменьшалось до 0,102 % (по массе). Исследование проводили методами микроструктурного и химического анализов. Определено, что в U растворяется 0,48 % (ат.) Y. По данным работы [Э] растворимость Y в U при различных температурах приведена ниже:

Растворимость Y, % (ат.)	0,29	0,37	0,32	0,23
Температура, °С	1250	1225	1200	1175

Система U–Y характеризуется неполной смешиваемостью компонентов в жидком состоянии. В твердом состоянии они не образуют соединений и практически нерастворимы друг в друге.

Литература

1. **Condon J.B., Holcombe C.E.** // J. Less-Common Met. 1977. V. 55. N 2. P. 297–298.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

U–Yb. УРАН–ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния U–Yb не построена. Согласно работе [1] Yb и U в жидком состоянии практически взаимно не растворяются. Растворимость Yb в жидком U составляет 0,30 % (ат.) при 1150 °С – 1250 °С. Растворимость U в жидком Yb при температуре 1050 °С не превышает 0,13 % (ат.) и 0,23 % (ат.) при 1250 С°.

Литература

1. **Спеддинг Ф., Даан А.** // Редкоземельные металлы. М.: Металлургия. 1965. 610 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

U–Zn. УРАН–ЦИНК

Данные о взаимодействии U и Zn приведены в справочнике [X], где описано соединение UZn_9. Полностью система исследована в работе [1]. Сплавы готовили нагревом компонентов в танталовых контейнерах, заваренных дугой в атмосфере Ar. Для приведения в равновесное состояние сплавы отжигали при 1100 °С с последующей закалкой. Давление паров Zn при этой температуре составляло 0,2 МПа. Затем сплавы отжигали при различных температурах (при 850 и 930 °С 2 ч, при 675 °С 312 ч, при 450 °С 96 ч) и охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. При исследовании применяли U с общим содержанием примесей < 0,05 % (по массе), Zn чистотой 99,99 % (по массе). Исследование проводили методами дифференциального термического анализа, измерения давления паров Zn (сплавы в интервале концентраций 100–10 % (ат.) U) и измерением электродвижущей силы (сплавы, богатые Zn).

Диаграмма состояния U–Zn (рис. 665) построена при избыточном давлении паров Zn. Горизонтали при 824 и 724 °С соответствуют температурам полиморфного превращения $\alpha U_2Zn_{17} \rightleftharpoons \beta U_2Zn_{17}$. Растворимость Zn в U в твердом состоянии незначительна или

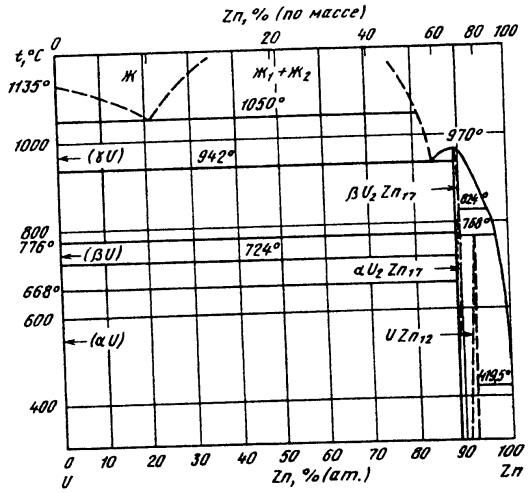


Рис. 665. U – Zn

практически отсутствует. Эвтектическая точка на горизонтали при 942 °С отвечает 83,7 % (ат.) Zn. Область гомогенности соединения UZn_{12} простирается от 90,4 до 92 % (ат.) Zn. Кристаллическая структура известных соединений приведена в табл. 512 по данным работы [V-C].

Таблица 512. **Кристаллическая структура соединений системы U–Zn**

Соединение	Структурный тип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
			a	*c*
U_2Zn_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8974	0,8804
U_2Zn_{17}	Th_2Zn_{17}	*hR*19, $R\bar{3}m$	0,8983	1,3160
UZn_{12}	UZn_{10}	–, *P*6/*mmm*	0,8950	0,8902

Необходимо отметить, что соединение UZn_{12} имеет дефектную кристаллическую структуру, поэтому оно должно быть записано как $UZn_{12,4-11}$.

Литература

1. **Chiotti P., Mason J.T.** // J. Less-Common Met. 1975. V. 40. N 1. P. 39–55.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

U–Zr. УРАН–ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния U–Zr является предметом многочисленных исследований. Исследования, проведенные ранее, обобщены в справочниках [X, Э, Ш]. Диаграмма состояния (рис. 666) основана на результатах работы [1], в которой исследование проводили методами металлографии, рентгеновского анализа, измерения твердости, плотности и электросопротивления.

Между высокотемпературными ОЦК модификациями (γU) и (βZr) обнаружен непрерывный ряд твердых растворов, параметр решетки (а) которого линейно увеличивается с увеличением концентрации Zr [X].

В сплавах, богатых U (~14 – ~50 % (ат.) Zr), выявлена область несмешиваемости. Твердый раствор (γU, βZr) распадается на два твердых раствора, обогащенных U и Zr, при температурах ниже 735 °С. Критическая точка области несмешиваемости соответствует 35 % (ат.)

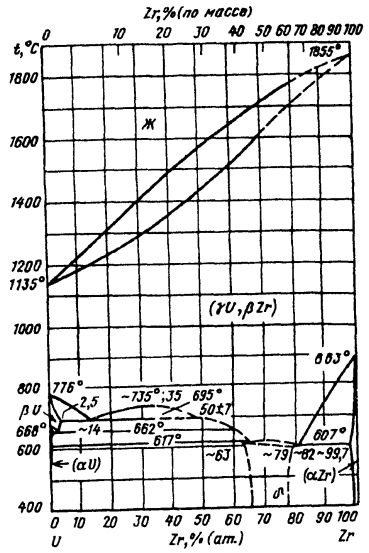


Рис. 666. U – Zr

Zr [1]. Приводятся и другие координаты критической точки: 740 °С, ~44 % (ат.) Zr [Э], 722 °С, 30 % (ат.) Zr [M].

Легирование Zr понижает температуру γ ⇌ β и β ⇌ α превращений U. Монотектоидная реакция

$$(\gamma U, \beta Zr)_1 \rightleftharpoons (\gamma U, \beta Zr)_2 + (\beta U)$$

имеет место при 695 °С и 14 % (ат.) Zr; растворимость Zr в (βU) при этой температуре составляет около 2,5 % (ат.) [1]. Монотектоидная горизонталь простирается до ~57 % (ат) Zr [X], 51 % (ат.) Zr [1], 42,4 % (ат.) Zr [Ш]. Эвтектоидная реакция

$$(\beta U) \rightleftharpoons (\alpha U) + (\beta Zr)$$

имеет место при 662 °С и 1,5 % (ат.) Zr [Э] (0,68 % (ат.) Zr [Ш]). Растворимость Zr в (αU) при этой температуре равна ~0,5 % (ат.) и уменьшается до 0,17 % (ат.) при 560 °С [Ш, 2].

При температуре 617 °С происходит реакция перитектоидного образования из (αU) и (γU, βZr) фазы δ, которая является единственным соединением в этой системе. Температура перитектоидной реакции варьируется по данным различных исследователей от 607 до 620 °С [1, Э]; значение 617 °С, обозначенное на рисунке, является средним из имеющихся значений [Э]. Область гомогенности фазы δ простирается от 65 до 78 % (ат.) Zr [1]. Согласно работе [Э], состав фазы δ при перитектоидной температуре по данным различных исследований колеблется от ~60 до 68 % (ат.) Zr; предельное содержание Zr в фазе δ достигает ~79 % (ат.). Ширина области гомогенности фазы δ сильно зависит от присутствия в сплавах кислорода и азота, сужаясь с увеличением концентраций примесей. При достаточно высокой концентрации примесей фаза δ исчезает, в результате чего можно наблюдать равновесие между (αU) и (αZr) [3]. Это объясняет результаты некоторых ранних исследований, в которых это равновесие было обнаружено (см. [X]).

Эвтектоидная реакция (γU, βZr) ⇌ (αZr) + δ протекает при температуре 607 °С и содержит ~82 % (ат.) Zr [1, Э]. Растворимость U в (αZr) при эвтектоидной температуре менее 0,3 % (ат.) [Ш].

Кристаллическая структура соединения δ относится к типу AlB_2 (символ Пирсона *hP*3, пр.гр. *P*6/*mmm*), параметры решетки a = 0,503 нм и c = 0,308 нм [4].

В работах [1, 4] отмечена схожесть структур фазы δ и метастабильной фазы ω, которая образуется в сплавах Zr при закалке из области ОЦК твердых растворов. Проведены термодинамические расчеты системы U–Zr. Кривые ликвидуса и солидуса рассчитаны в работах [5–7]. В работе [5] использовали модель регулярных растворов; расчеты в работе [6] основаны на данных о давлении пара Zr и U; в работе [7] сделано предположение о субрегулярном поведении расплава. В работах [8–10] проведен расчет кривой области несмешиваемости (γU, βZr).

Данные о метастабильных фазах, образующихся при закалке и последующем отжиге, можно найти в работах [4, 11, 12]. Согласно работе [11], закалка сплавов, богатых U, из области (γU, βZr) в жидкий азот или воду ведет к образованию α′ мартенситной (пересыщенный твердый раствор на основе αU) или метастабильной фазы ω. В сплавах с 45–70 % (ат.) Zr фаза (γU, βZr) может быть получена при комнатной температуре в результате быстрой закалки из расплава [12]. В сплавах, богатых Zr, α′ мартенсит образуется при концентрациях до ~9 % (ат.) U, фаза ω наблюдается после закалки сплавов, содержащих от 5 до 22 % (ат.) U, фаза (γU,βZr) найдена в сплавах, содержащих от 11 до 45 % (ат.) U [4].

Литература

1. **Иванов О.С., Багров Г.Н.** // Строение сплавов некоторых систем с ураном и торием. Сб. статей. М.: Госатомиздат, 1961. С. 5–19.
2. **Гомозов Л.И., Лютина Э.М., Иванов О.С.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1970. № 2. С. 210–215.
3. **Бадаева Т.А., Кузнецова Р.И.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 2. С. 188–190.
4. **Иванов О.С., Адамова А.С., Тарараева Е.М., Трегубов И.А.** Структура сплавов циркония. М.: Наука, 1973. 200 с.
5. **Chatterji D.** // Met. Trans. 1971. V. 2. N 10. P. 2939–2942.
6. **Kanno M., Yamawaki M., Koyama T., Morioka N.** // J. Nucl. Mater. 1988. V. 154. N 1. P. 154–160.
7. **Leibowitz L., Veleckis E., Blumquist R.A., Pelton A.D.** // J. Nucl. Mater. 1988. V. 154. N 1. P. 145–153.
8. **Иванов О.С., Удовский А.Л.** // Физико-химический анализ сплавов урана, тория и циркония. Сб. Статей. М.: Наука, 1974. С. 91–103.
9. **Удовский А.Л., Исайчев М.Н., Шелест А.Б., Иванов О.С.** // Физико-химические исследования в металлургии и металловедении с применением ЭВМ. Сб. статей. М.: Наука, 1974. С. 76–92.
10. **Williams R.O.** // J. Nucl. Mater. 1979. V. 82. N 1. P. 184–192.
11. **Терехов Г.И., Тагирова Р.Х., Иванов О.С.** // Физико-химия сплавов и тугоплавких соединений с торием и ураном. Сб. статей. М.: Наука, 1968. С. 37–41.
12. **Huber J.G., Ansari P.H.** // Physica. 1985. V. 135. N 1–3. P. 441–444.

Л.А. Третьяченко

V–W. ВАНАДИЙ–ВОЛЬФРАМ

Диаграмма состояния V–W приведена на рис. 667 [1]. V образует с W непрерывный ряд твердых растворов в жидком и твердом состояниях. По данным работы [1] температура плавления сплавов возрастает от температуры плавления V до температуры плавления W. По данным работ [Ш, 2] температура плавления сплавов проходит через минимум при 1635 °С и 4,5 % (ат.) W [Ш] или 1630 °С и 6,5 % (ат.) W [2].

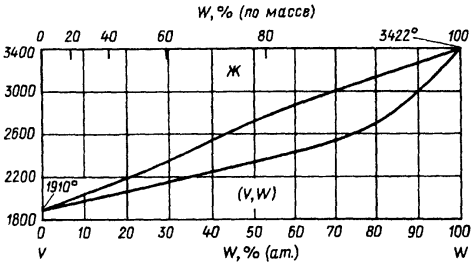


Рис. 667. V – W

Параметр кристаллической решетки твердых растворов (V, W) изменяется аддитивно с небольшим положительным отклонением от закона Вегарда в интервале концентраций ~2–12 % (ат.) W [1, 3].

Литература

1. **Nagender N.S.V., Sriramamurthy A.M., Vijayakumar M., Rama R.P.** // J. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 4. N 3. P. 191–198.
2. **Барон В.В., Ефимов Ю.В., Савицкий Е.М.** // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. Металлургия и топливо. 1960. № 1. С. 70–74.
3. **Kieffer R.** // J. Less-Common Met. 1959. V. 1. N 1. P. 19–33.

К.Б. Поварова

V–Y. ВАНАДИЙ–ИТТРИЙ

Диаграмма состояния V–Y (рис. 668) построена на основании металлографических исследований и измерения температур плавления [1]. Система характеризуется образованием широкой области несмешиваемости в жидком состоянии, промежуточные фазы не обнаружены [Э].

Растворимость V в (Y) составляет < 0,1 % (ат.) при 1400 °С и увеличивается до 0,3 % (ат.) при эвтектической температуре 1455 °С. Область несмешиваемости в жидком состоянии существует от 15 до > 99,9 % (ат.) V. Монотектическая реакция происходит при 1900 °С [1].

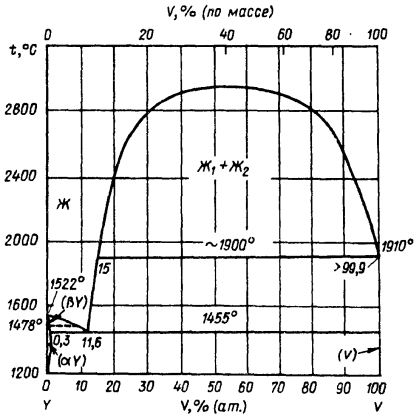


Рис. 668. V – Y

Литература

1. **Lundin C.E., Klodt P.T.** // J. Inst. Met. 1961. V. 90. P. 341–347.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

V–Yb. ВАНАДИЙ–ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния V–Yb при давлении, достаточном для поддержания всех фаз в конденсированном состоянии (рис. 669),

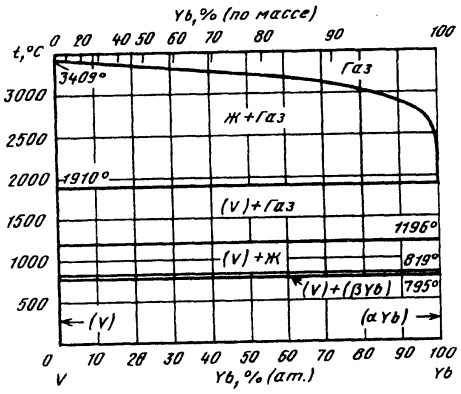


Рис. 669. V – Yb

рассчитана с использованием модели субрегулярных растворов для жидкой фазы с ОЦК и ГЦК решетками, при условии, что газовая фаза ведет себя идеально [1].

Расчитанная диаграмма состояния V–Yb монотектического типа; температура монотектической реакции 1908 °С, содержание V в монотектической точке составляет 0,3% (ат.). По расчету растворимость Yb в (V) составляет 0;2 % (ат.) при температуре монотектической реакции [1].

Литература

1. **Smith J.F., Lee K.J.** // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 3. P. 221–224.

М.И. Бычкова

V–Zn. ВАНАДИЙ–ЦИНК

Диаграмма состояния V–Zn, представленная на рис. 670, была построена в работе [1]. Она характеризуется образованием двух соединений VZn_3 и V_4Zn_5, образующихся по перитектическим реакциям соответственно при 629 и 670 °С. Со стороны Zn в системе имеет место эвтектическое превращение при ~417 °С с эвтектической точкой при 0,17 % (ат.) V.

Растворимость V в жидком Zn при отдельных температурах составляет:

Температура, °С	750,5	699,5	670	623	550,4	449,5
Растворимость V:						
% (ат.)	0,820	0,889	0,962	0,856	0,438	0,208
% (мас.)	0,640	0,702	0,751	0,668	0,342	0,162

Соединение VZn_3 имеет структуру типа $AuCu_3$ (символ Пирсона $cP4$, пр.гр. $Pm\bar{3}m$), параметр решетки a = 0,3848 нм [1] или a = 0,3849 нм [Ш].

Соединение V_4Zn_5 имеет структуру типа Te_4Ti_5 (символ Пирсона $tI18$, пр.гр. $I4/m$), параметры решетки a = 1,0164 нм, c = 0,37720 нм [1]. В работе [2] для монокристалла сплава с 50 % (ат.) Zn приводятся следующие значения параметров решетки a = 0,891 нм, c = 0,322 для пр.гр. $I4/mmm$.

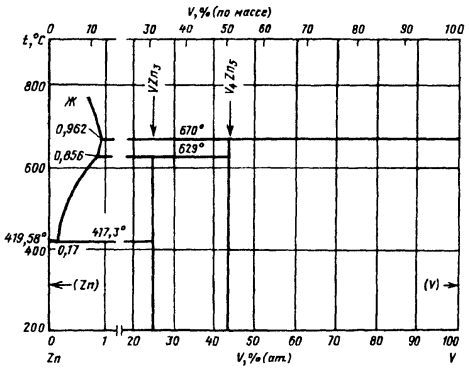


Рис. 670. V – Zn

Литература

1. **Chasanov M.G., Schablaske R., Hunt P.D. et al.** Trans. AIME. 1963. V. 227. N 2. P. 485–488.
2. **Rosteutscher W., Schubert K.** // Z. Metallkunde. 1964. Bd. 55. N 10. S. 617–618.

Л.Л. Рохлин

V–Zr. ВАНАДИЙ–ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния V–Zr, приведенная на рис. 671, построена по данным работ [1–4]. В системе обнаружено одно соединение ZrV_2, образующееся по перитектической реакции Ж + (V) ⇄ ZrV_2 при температуре 1290±10 °С [2]. Эвтектическая реакция Ж ⇄ ZrV_2 + (βZr) протекает при температуре 1230 °С и концентрации 56,5 % (ат.) Zr [1]. Согласно данным работы [5], полученным при изучении направленно кристаллизованных заэвтектических сплавов, концентрация Zr в эвтектике составляет 59,8±0,4 % (ат.).

Растворимость V в (βZr) при эвтектической температуре равна 16,5 % (ат.) [1], а растворимость Zr в (V) при перитектической температуре – 5,2 % (ат.) [6].

Добавки V снижают температуру превращения (βZr) ⇄ (αZr) до 777 °С, при которой имеет место эвтектоидный распад (βZr) ⇄ (αZr) + ZrV_2. Состав эвтектоида 8,6 % (ат.) V [1], или 5,2–6,9 % (ат.) V [Э], или 6,9–7,2 % (ат.) V [7].

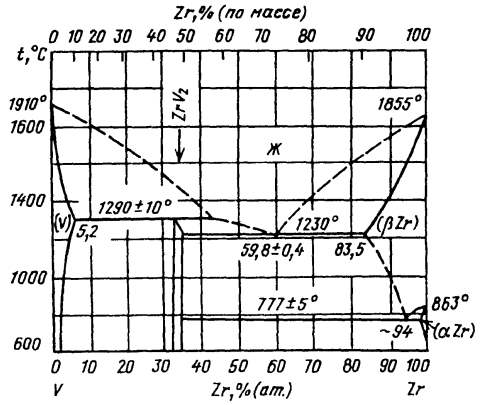


Рис. 671. V – Zr

Соединение ZrV_2 имеет область гомогенности, протяженностью 1,5–2 % (ат.) [3] или 2–3 % (ат.) [8]. При высоких температурах не обнаружен полиморфизм соединения ZrV_2 [9], однако при температурах -173–(-143) °С наблюдается ряд аномалий физических свойств [9, 10]. Нейтронографические исследования в работе [10] показали, что при -156,3 °С имеет место мартенситное превращение высокотемпературной кубической фазы в низкотемпературную ромбоэдрическую фазу с параметрами решетки a = 0,5300 нм, c = 1,2498 нм [11].

Соединение ZrV_2 имеет структуру типа $MgCu_2$ (символ Пирсона $cF24$, пр.гр. $Fd\bar{3}m$), параметр решетки a = 0,744 нм [12] или a = 0,7392 нм [11].

Закалка сплавов из области (βZr) может привести либо к полному превращению (βZr) в (αZr) для сплавов, содержащих до 12 % (ат.) V при температуре закалки 800 °С, либо к образованию метастабильной фазы ω для сплавов с 15,1–16,6 % (ат.) V [13]. При температуре закалки 900–1000 °С наблюдалось существование трех фаз β, ω и ZrV_2. Метастабильную фазу ω наблюдали также в работе [14] при 13 % (ат.) V и в работе [15] при 7 % (ат.) V. Гексагональная фаза ω имеет параметры решетки a = = 0,502 нм, c = 0,300 нм [15].

Литература

1. **Williams J.T.** // J. Metals. 1955. V. 8. N 2/2. P. 345–350.
2. **Барон В.В., Ефимов Ю.Е., Савицкий Е.М.** // Труды Ин-та металлургии АН СССР. 1961. Вып. 8. С. 278–285.
3. **Раевская М.В., Соколовская Е.М., Соколова И.Г. и др.** // Вестник Моск. Ун-та Сер. Химия. 1967. № 2. С. 58–64.
4. **Матвеева Н.М., Малахова Т.О.** // Физико-химия, металловедение и металлофизика сверхпроводников. Сб. статей. М.: Наука, 1969. С. 28–36
5. **Свердлов В.Я., Сомов А.И., Тихоновский М.А.** // Физика металлов и металловедение. 1980. Т. 50. № 6. С. 1161–1167.
6. **Третьяченко Л.А., Гусаренко Л.А., Еременко В.Н.** // Металлофизика. 1973. Вып. 47. С. 108–112.
7. **Сирота Н.Н., Малишевский В.Ф.** // Изв. АН БССР. Сер. физико-техническая. 1977. № 1. С. 35–36.
8. **Алексеевский Н.Е., Гусева Л.Н., Матвеева Н.М.** // Доклады АН СССР. 1968. Т. 178. № 5. С. 1047–1050.
9. **Пан В.М., Булах И.Е., Шевченко А.Д., Латышева В.И.** // Физика металлов и металловедение. 1978. Т. 46. № 4. С. 745–841.
10. **Moncton D.E.** // Solid State Commun. 1973. V. 13. N 11. P. 1779–1782.
11. **Кожанов В.Н., Романов Е.П., Верховский С.В., Степанов А.П.** // Физика металлов и металловедение. 1979. Т. 48. № 6. С. 1249–1255.
12. **Джиенбекова А.А., Сакавов И.Е., Асанов У.А., Будберг П.Б.** // Физические свойства диэлектрических полупроводниковых кристаллов. Сб. статей. Фрунзе: ИЛИМ, 1967. С. 36–42.
13. **Петрова Л.П.** // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. Металлургия и топливо. 1962. № 6. С. 159–161.
14. **Hatt B.A., Roberts J.A., Williams G.J.** // Nature. 1967. Bd. 180. S. 1406.
15. **Hatt B.A., Roberts J.A.** // Acta Metal. 1960. V. 8. N 8. P. 575–584.

Л.А. Третьяченко

W–Y. ВОЛЬФРАМ–ИТТРИЙ

Диаграмма состояния W–Y изучена в интервале концентрации 0–1 % (ат.) W [Э, Ш]. W и Y образуют эвтектику, сильно сдвинутую к Y, температура плавления которой практически совпадает с температурой плавления Y. Эвтектическая точка отвечает 0,5 % (ат.) W [Э] или 0,1 % (ат.) W [1]. Растворимость W в жидком расплаве по данным работы [2] приведена ниже:

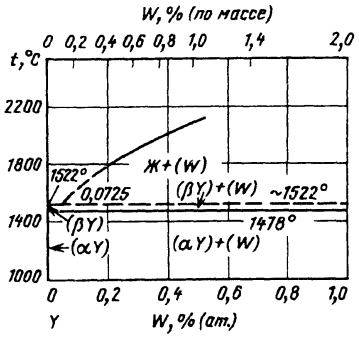


Рис. 672. W – Y

Температура, °С	1848	1967	2054	2100
Растворимость W:				
% (ат.)	0,218	0,381	0,448	0,517
% (мас.)	0,449	0,785	0,926	1,062

Максимальная растворимость Y в W составляет менее 1 % (ат.) [Э].

На основании термодинамических расчетов предполагается возможность образования соединений Y_3W, YW и YW_3 [3]. В обзорной работе [4] приводится обобщенный вариант диаграммы состояния с эвтектической точкой при температуре ~1522 °С и концентрации 0,0725 % (ат.) W (рис. 672).

Литература

1. **Гшнейднер К.А.** Сплавы редкоземельных металлов / Пер. с англ.; Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Мир, 1965. 427 с.
2. **Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner, Jr., K.A.** // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 6. P. 423–435.
3. **Miedema A.R.** // J. Less-Common Met. 1976. V. 46. N 1. P. 67–83.
4. **Pandian S., Nagender N.S.V., Rama R.P.** // J. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 4. N 2. P. 73–116.

К.Б. Поварова

W–Yb. ВОЛЬФРАМ–ИТТЕРБИЙ

Диаграмма состояния W–Yb не построена. Растворимость W чистотой 99,9 % (по массе) в (Yb) чистотой 99,86 % (по массе) в интервале температур 816–1685 °C составляет < 0,00019 % (ат.) W; при температуре 1708 °C – 0,0007 % (ат.) W [1].

Литература

1. **Dennison D.H., Tschetter M.J., Gschneidner, Jr., K.A.** // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. N 6. P. 423–435.

К.Б. Поварова

W–Zn. ВОЛЬФРАМ–ЦИНК

Взаимодействие W с Zn исследовалось рядом авторов, результаты которых обобщены в работе [1]. W не растворяется в расплавленном Zn, не смачивается им. Обнаруженная в работе [2] богатая Zn промежуточная фаза, по-видимому, является соединением Zn с какой-либо примесью, наиболее вероятно Fe [1].

Литература

1. **Nagender N.S.V., Rama R.P.** // J. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 2. N 1. P. 66–67.
2. **Heumann T.** // Z. Metallkunde. 1948. Bd. 39. S. 51–52.

К.Б. Поварова

W–Zr. ВОЛЬФРАМ–ЦИРКОНИЙ

Результаты взаимодействия W с Zr обобщены в работе [1].

Диаграмма состояния W–Zr (рис. 673) построена авторами аналитического обзора [1]. В системе образуется одна промежуточная фаза W_2Zr и твердые растворы на основе W и Zr. W_2Zr образуется по перитектической реакции из расплава при 2160 °C [1], 2260 °C [3]. Эвтектическое равновесие со стороны Zr наблюдается при 10 % (ат.) W и температуре 1739 °C [1] (1660 °C [3]), 1735–1739 °C [4], 1795 °C [2].

Растворимость Zr в (W) при эвтектической температуре составляет около 3,5 % (ат.) [2] и снижается с понижением температуры до 1,4 и 0,9 % (ат.) при 2000 и 1500 °C [5]. Растворимость W в (βZr) составляет около 4 % (ат.) при эвтектической температуре и ~0,25 % (ат.) при эвтектоидной температуре [2]. Растворимость W в (αZr) ничтожно мала.

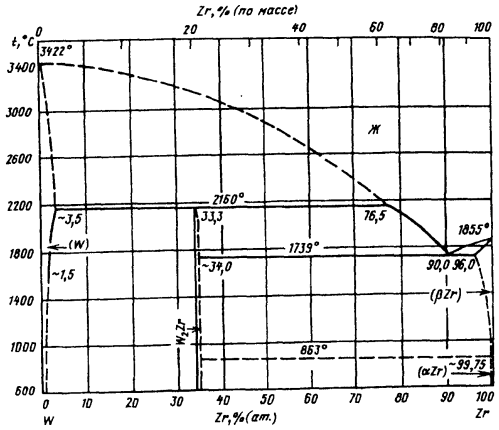


Рис. 673. W – Zr

Соединение W_2Zr имеет структуру типа $MgCu_2$ (символ Пирсона *cF*24, пр.гр. $Fd\bar{3}m$), параметр решетки a = 0,7612 нм для двухфазного сплава, богатого W, и a = 0,7616 нм для двухфазного сплава, богатого Zr [2].

Литература

1. **Nagender N.S.V., Rama R.P.** // J. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 3. N 1. P. 47–56.
2. **Chang Y.A.** // J. Less-Common Met. 1969. V. 17. P. 325–328.
3. **Савицкий Е.М., Захаров А.М.** // Журнал неорганической химии. 1962. Т. 7. С. 2575–2580.
4. **Ackermann R.J., Rauh E.G.** // High Temp. Sci. 1972. V. 4. N 4. P. 272–282.
5. **Савицкий Е.М., Поварова К.Б., Макаров П.В.** Металловедение вольфрама. М.: Металлургия, 1978. 223 с.

К.Б. Поварова

Y–Zn. ИТТРИЙ–ЦИНК

Диаграмма состояния Y–Zn (рис. 674) построена методами дифференциального термического, микроскопического и рентгеновского анализов [1]. В качестве исходных компонентов использованы Zn чистотой 99,99 % (по массе) и Y чистотой 99,6 % (по массе). Система Y–Zn характеризуется образованием восьми промежуточных фаз, из которых соединения YZn, YZn_2 и YZn_{17} (или $YZn_{8,5}$) плавятся конгруэнтно при температурах 1105,

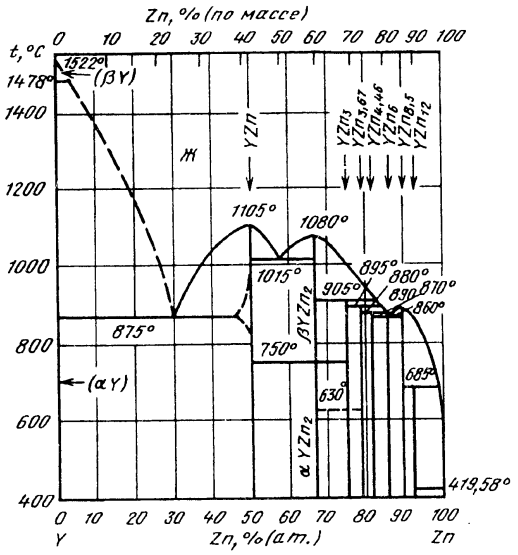


Рис. 674. Y – Zn

1080 и 890 °C соответственно. Соединения YZn_3, Y_6Zn_{23} (или $YZn_{3,67}$), $Y_{13}Zn_{58}$ (или $YZn_{4,46}$), YZn_6, YZn_{12} образуются по перитектическим реакциям:

Ж + βYZn_2 ⇄ YZn_3 при 905 °C;
Ж + YZn_3 ⇄ Y_6Zn_{23} при 895 °C;
Ж + Y_6Zn_{23} ⇄ $Y_{13}Zn_{58}$ при 880 °C;
Ж + $Y_{13}Zn_{58}$ ⇄ YZn_6 при 870 °C;
Ж + YZn_{17} ⇄ YZn_{12} при 685 °C.

Соединение YZn_2 претерпевает полиморфное превращение при температуре 750 °C, а соединение YZn_3 при ~630 °C [1]. В системе протекают эвтектические равновесия:

Ж ⇄ (αY) + YZn при 875 °C и 30 % (ат.) Zn;
Ж ⇄ YZn + βYZn_2 при 1015 °C и 58 % (ат.) Zn;
Ж ⇄ YZn_6 + $YZn_{8,5}$ при 860 °C и 86 % (ат.) Zn;
Ж ⇄ YZn_{12} + (Zn) при ~419 °C и ~100 % (ат.) Zn.

Кристаллографические характеристики всех известных соединений системы Y–Zn приведены в табл. 513.

Таблица 513. **Кристаллическая структура соединений системы Y–Zn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
YZn	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	0,3578	–	–	[2]
YZn_2	KHg_2	–, *Imma*	0,4504	0,7143	0,7664	[V-C]
YZn_3	YZn_3	*oP*16, *Pnma*	0,6690	0,4405	1,0111	[2]
Y_3Zn_{11}	La_3Al_{11}	*oI*28, *Immm*	0,4388	0,8871	1,2929	[V-C]
Y_6Zn_{23}	Th_6Mn_{23}	*cF*116, *Fm*3*m*	1,269	–	–	[2]
$Y_{13}Zn_{58}$	$Gd_{13}Zn_{58}$	*hP*142, $P6_3mc$	1,4283	–	1,4080	[2]
YZn_5	$CaCu_5$	*hP*6, *P*6/*mmm*	0,5183	–	0,4382	[V-C]
YZn_6-YZn_5	$EuMg_5$	–, $P6_3/mmc$	0,8885	–	0,9207	[2]
Y_2Zn_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,8991	–	0,8764	[V-C]
YZn_{12}	$ThMn_{12}$	*tI*26, *I*4/*mmm*	0,8879	–	0,5201	[2]

Литература

1. **Mason J.T., Chiotti P., Gill K.J.** // Met. Trans. A. 1976. V. 7. N 2. P. 287–291.
2. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** // Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа. 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский

Y–Zr. ИТТРИЙ–ЦИРКОНИЙ

Согласно данным, обобщенным в работе [1], в системе Y–Zr соединения не образуются, диаграмма состояния является системой эвтектического типа (рис. 675). Zr понижает температуру α ⇄ β-пре-

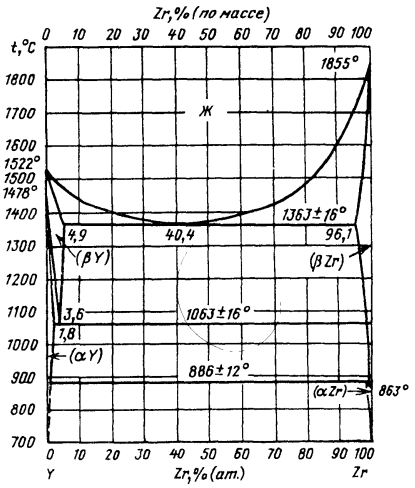


Рис. 675. Y – Zr

вращения Y до температуры 1063 °C эвтектоидной реакции (βY) ⇌ (αY) + (βZr). Иттрий повышает температуру α ⇌ β-превращения Zr до температуры перитектоидной реакции 886 °C (βZr) + (αY) ⇌ (αZr) [2]. Растворимость Y в (Zr) составляет ~0,5 % (ат.) [2].

При закалке из жидкого состояния (скорость охлаждения около 10^7 °C/c) в системе Y–Zr образуются метастабильные твердые растворы (α′) с ГПУ кристаллической структурой [3, 4]. В области концентраций 40–70 % (ат.) Zr фаза α′ сосуществует с метастабильной ОЦК фазой β. При меньших скоростях охлаждения на основе обоих компонентов образуются два типа твердых растворов с ГПУ структурой – α′ и α с меньшей концентрацией легирующего элемента. Со стороны Y фаза α ограничивается 10 % (ат.) Zr, фаза α′ простирается почти до 50 % (ат.) Zr [3, 4].

Литература

1. **Palenzona A., Cirafici S.** // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 4. P. 485–489.
2. **Ianiello L., Burr A.** // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. N 9. P. 2689–2690.
3. **Wang R.** // Met. Trans. 1972. V. 3. N 5. P. 1213–1221.
4. **Wang R., Kim I.B.** // Met. Trans. 1974. V. 5. N 9. P. 1973–1977.

Л.А. Третьяченко

Yb–Zn. ИТТЕРБИЙ–ЦИНК

Диаграмма состояния Yb–Zn (рис. 676) построена на основании дифференциального термического, микро- и рентгеноструктурного анализов [1]. В качестве исходных материалов применяли Yb чистотой 99,94 % (по массе), Zn чистотой 99,99 % (по массе).

В сплавах системы образуется шесть соединений, из которых пять: YbZn, $YbZn_2$, $Yb_{13}Zn_{58}$, Yb_2Zn_{17}, $YbZn_{11}$ плавятся с открытым максимумом при температурах 650, 751, 752, 754, 755 °C соответственно. Соединение Yb_3Zn_{11} образуется по перитектической реакции Ж + + $Yb_{13}Zn_{58}$ ⇌ Yb_3Zn_{11} при температуре 695 °C. Соединение $YbZn_2$ претерпевает полиморфное превращение в интервале температур 400–630 °C в зависимости от состава. В сплавах системы кристаллизуются эвтектики:

(αYb) + YbZn при 491 °C и 26,5 % (ат.) Zn;
YbZn + $YbZn_2$ при 645 °C и 55,5 % (ат.) Zn;
$YbZn_2$ + Yb_3Zn_{11} при 687 °C и 75,6 % (ат.) Zn;

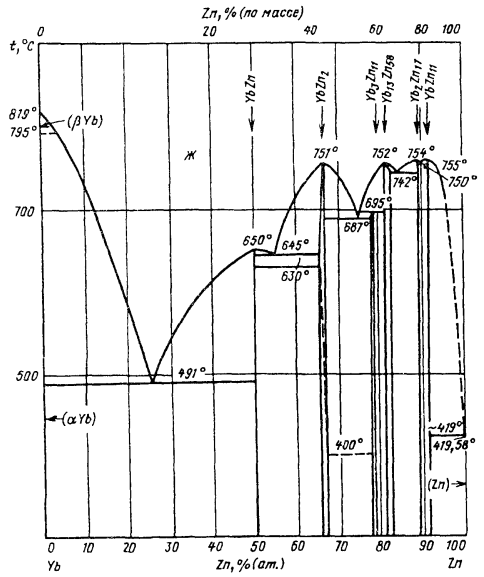


Рис. 676. Yb – Zn

$Yb_{13}Zn_{58}$ + Yb_2Zn_{17} при 742 °C и 87,3 % (ат.) Zn;
Yb_2Zn_{17} + $YbZn_{11}$ при 750 °C и 89,9 % (ат.) Zn;
$YbZn_{11}$ + (Zn) при ~491 °C и ~100 % (ат.) Zn.

В работе [2] приведены структурные характеристики соединения $YbZn_{13}$, которое не отображено на диаграмме. Данные структурных исследований указывают также на полиморфизм соединения Yb_2Zn_{17} [2].

Кристаллографические характеристики всех известных соединений системы Yb–Zn приведены в табл. 514.

Таблица 514. **Кристаллическая структура соединений системы Yb–Zn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
YbZn	CsCl	*cP*2, *Pm*3*m*	0,3629	–	–	[1]
$YbZn_2$	KHg_2	–, *Imma*	0,4570 0,4573	0,7290 0,7325	0,7562 0,7569	[1] [2]
Yb_3Zn_{11}	La_3Al_{11}	*oI*28, *Immm*	0,4421	0,8891	1,3127	[1]
$Yb_{13}Zn_{58}$ (Yb_2Zn_7)	$Gd_{13}Zn_{58}$	*hP*142, $P6_3/mc$	1,432	–	1,415	[V-C]
Yb_3Zn_{17}	Ru_3Be_{17}	*cI*16$\underline{0}$, $Im\bar{3}$	1,4291	–	–	[2]
Yb_2Zn_{17}	Th_2Ni_{17}	*hP*38, $P6_3/mmc$	0,9022	–	0,8798	[V-C]
Yb_2Zn_{17}	Th_2Zn_{17}	*hR*$\underline{1}$9, $R\bar{3}m$	0,9040	–	1,3216	[1]
$YbZn_{11}$	$BaCd_{11}$	*tI*48, $I4_1/amd$	1,0637	–	0,6822	[1]
$YbZn_{13}$	$NaZn_{13}$	*cF*1$\underline{1}$2, $Fm\bar{3}c$	1,2172	–	–	[2]

Литература

1. **Mason J.T., Chiotti P.** // Trans. AIME. 1968. V. 242. N 6. P. 1167–1171.
2. **Гладышевский Е.И., Бодак О.И.** // Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.

Е.И. Гладышевский О.И. Бодак, В.К. Печарский

Yb–Zr. ИТТЕРБИЙ–ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния (рис. 677) схематически приведена в справочнике [1]. Результаты расчета термодинамических данных для системы Yb–Zr указывают на отсутствие интерметаллических соединений и существова-

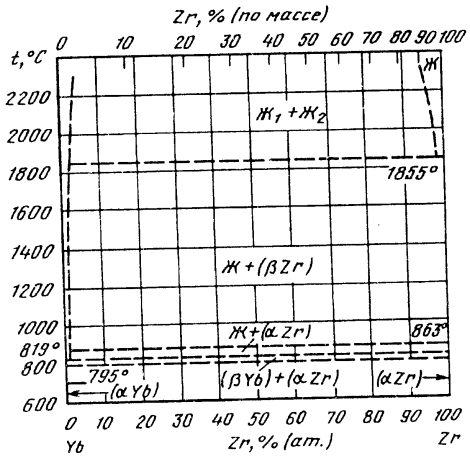


Рис. 677. Yb – Zr

ние обширной области несмешиваемости в жидком состоянии [2].

Литература

1. **Moffatt W.G.** Handbook of Binary Phase Diagrams. New York: Business Growth Services. Generul Electric Co. Schenectady, 1978. V. 4. 278 p.
2. **De Boer F.R., Dijkman W.H., Matteus W.C.M., Miedema A.R.** // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. N 2. P. 241–253.

Л.А. Третьяченко

Zn–Zr. ЦИНК–ЦИРКОНИЙ

Диаграмма состояния Zn–Zr, представленная на рис. 678, построена на данных, сообщенных в справочнике [Э]. Она показывает фазовые равновесия в системе при давлении 0,1 МПа (рис. 678, *а*) и при более высоком давлении, но не превышающем 1 МПа (рис. 678, *б*).

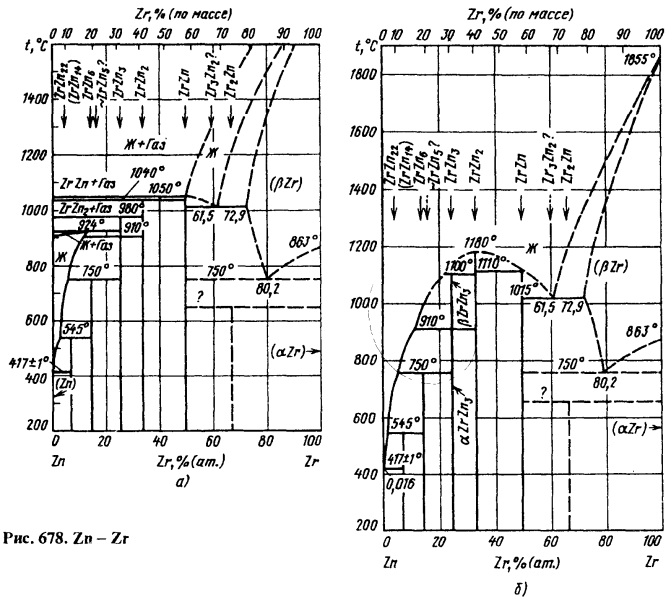


Рис. 678. Zn – Zr

В системе образуются следующие соединения: $ZrZn_{22}$, $ZrZn_{14}$, $ZrZn_6$, $ZrZn_3$, $ZrZn_5$, $ZrZn_2$, ZrZn, Zr_3Zn_2 и Zr_2Zn.

Первые два соединения $ZrZn_{22}$ и $ZrZn_{14}$ имеют идентичную кристаллическую структуру [Э] (табл. 515). Возможно, что одно из этих соединений метастабильно, или оба лежат в области гомогенности одной фазы, или стехиометрия $ZrZn_{14}$ установлена недостаточно корректно.

Соединение Zr_3Zn_2 сначала было получено из магниевого флюса [1], а затем его существование было подтверждено в работе [2] в процессе изучения синтезированных сплавов Zn–Zr методом рентгеновского анализа. Существование соединений $ZrZn_5$ и Zr_2Zn было установлено в работе [2]. Соединение $ZrZn_5$ может быть стабилизировано примесями. Соединение Zr_2Zn было получено в сплаве с 67 % (ат.) Zr и 33 % (ат.) Zn после отжига при 600 °C в течение 20 ч. Это соединение существовало в равновесии с ZrZn и (αZr). При температуре выше 800 °C соединение Zr_2Zn существовало в равновесии с (βZr) и ZrZn. Поэтому перитектоидное образование Zr_2Zn при температуре ниже 750 °C на рис. 678*а,б* показано штриховой линией. Плавление соединений, содержащих более 50 % (ат.) Zn можно было наблюдать только при давлениях более 0,1 МПа. Соединение $ZrZn_2$ плавится конгруэнтно при температуре 1180 °C. Соединение $ZrZn_3$ образуется по перитектической реакции и претерпевает полиморфное превращение при температуре 910 °C. В системе кристаллизуются две эвтектики:

(Zn) + $ZrZn_{22}$($ZrZn_{14}$) при 417±1 °C и 0,2±0,04 % (ат.) Zr;
(βZr) + ZrZn при 1015 °C и 61,5 % (ат.) Zr.

Растворимость Zn в (βZr) при 1015 °C составляет 27,1 % (ат.).

Таблица 515. **Кристаллическая структура соединений системы Zr–Zn**

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Источник
			a	*b*	*c*	
$ZrZn_{22}$*	–	–, $Fd\bar{3}m$	1,4101(1)	–	–	[4]
$ZrZn_{14}$*	–	–, $Fd\bar{3}m$	1,411 1,4103(1)	– –	– –	[Э] [4]
$ZrZn_6$**	–		1,28	1,25	0,868	[Э]
$ZrZn_3$(HT)***	–		0,816	–	1,623	[Э]
$ZrZn_2$	$MgCu_2$	$cF\underline{2}4$, $Fd\bar{3}m$	0,7394	–	–	[5]
ZrZn	CsCl	$cP\underline{2}$, $Pm\bar{3}m$	0,3336	–	–	[Э]
Zr_3Zn_2***	–	–, $P4_2nm$ или –, $P4n2$ или –, $P4_2/mnm$	0,7633	–	0,6965	[1]
Zr_2Zn***	–	–	0,330 0,3303	– –	1,126 1,126	[2] [Ш]

*Кубическая сингония.
**Ромбическая сингония.
***Тетрагональная сингония.

Добавки Zn понижают температуру превращения (βZr) ⇄ (αZr) до 750 °C, при которой происходит эвтектоидное превращение (βZr) при концентрации 80,2 % (ат.) Zr. Растворимость Zn в (αZr) незначительна [Э].

В работе [3] были исследованы сплавы Zn–Zr, полученные закалкой из газовой фазы. В области 20–70 % (ат.) Zr были получены аморфные сплавы. В области < 20 и > 75 % (ат.) Zr, закаленные сплавы имели ГПУ структуру с параметрами решетки, увеличивающимися с возрастанием концентрации Zr (параметр *c* изменяется линейно, параметр *a* не подчиняется закону Вегарда). Температура кристаллизации аморфных сплавов увеличивается от 247 до 557 °C с возрастанием концентрации Zr.

Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 515.

Литература

1. **Petersen D.R., Rinn H.W.** // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. N 3. P. 328–329.
2. **Rossteutscher W., Schubert K.** // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. N 10. S. 730–734.
3. **Yasuda H., Sumiyama K., Nakamura Y.** // Trans. Jap. Inst. Met. 1987. V. 28. N 9. P. 692–698.
4. **Samson S.** // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. N 12. P. 1229–1236.

Л.А. Третьяченко

ОГЛАВЛЕНИЕ

Pm–Pr. Прометий–празеодим 5
Pm–Sc. Прометий–скандий 6
Pm–Sm. Прометий–самарий 7
Pm–Tb. Прометий–тербий 8
Pm–Tm. Прометий–тулий 9
Pm–Y. Прометий–иттрий 10
Po–Pt. Полоний–платина 11
Po–Sb. Полоний–сурьма 12
Po–Sc. Полоний–скандий 12
Po–Sm. Полоний–самарий 12
Po–Sn. Полоний–олово 12
Po–Sr. Полоний–стронций 13
Po–Ta. Полоний–тантал 13
Po–Tb. Полоний–тербий 13
Po–Te. Полоний–теллур 13
Po–Tm. Полоний–тулий 14
Po–W. Полоний–вольфрам 14
Po–Y. Полоний–иттрий 14
Po–Yb. Полоний–иттербий 15
Po–Zn. Полоний–цинк 15
Pr–Pt. Празеодим–платина 15
Pr–Pu. Празеодим–плутоний 16
Pr–Re. Празеодим–рений 18
Pr–Rh. Празеодим–родий 19
Pr–Ru. Празеодим–рутений 19
Pr–S. Празеодим–сера 20
Pr–Sb. Празеодим–сурьма 21
Pr–Sc. Празеодим–скандий 23
Pr–Se. Празеодим–селен 25
Pr–Si. Празеодим–кремний 27
Pr–Sm. Празеодим–самарий 29
Pr–Sn. Празеодим–олово 30
Pr–Ta. Празеодим–тантал 32
Pr–Tb. Празеодим–тербий 33
Pr–Tc. Празеодим–технеций 33
Pr–Te. Празеодим–теллур 33
Pr–Th. Празеодим–торий 35
Pr–Ti. Празеодим–титан 37

Pr–Tl. Празеодим–таллий ... 37
Pr–Tm. Празеодим–тулий ... 39
Pr–U. Празеодим–уран ... 40
Pr–V. Празеодим–ванадий ... 41
Pr–W. Празеодим–вольфрам ... 42
Pr–Y. Празеодим–иттрий ... 42
Pr–Zn. Празеодим–цинк ... 43
Pt–Pu. Платина–плутоний ... 46
Pt–Re. Платина–рений ... 47
Pt–Rh. Платина–родий ... 48
Pt–Ru. Платина–рутений ... 49
Pt–S. Платина–сера ... 50
Pt–Sb. Платина–сурьма ... 51
Pt–Sc. Платина–скандий ... 52
Pt–Se. Платина–селен ... 53
Pt–Si. Платина–кремний ... 54
Pt–Sm. Платина–самарий ... 56
Pt–Sn. Платина–олово ... 57
Pt–Sr. Платина–стронций ... 58
Pt–Ta. Платина–тантал ... 59
Pt–Tb. Платина–тербий ... 61
Pt–Tc. Платина–технеций ... 62
Pt–Te. Платина–теллур ... 63
Pt–Th. Платина–торий ... 64
Pt–Ti. Платина–титан ... 66
Pt–Tl. Платина–таллий ... 68
Pt–Tm. Платина–тулий ... 69
Pt–U. Платина–уран ... 71
Pt–V. Платина–ванадий ... 72
Pt–W. Платина–вольфрам ... 74
Pt–Y. Платина–иттрий ... 76
Pt–Yb. Платина–иттербий ... 78
Pt–Zn. Платина–цинк ... 80
Pt–Zr. Платина–цирконий ... 81
Pu–Re. Плутоний–рений ... 84
Pu–Rh. Плутоний–родий ... 84
Pu–Ru. Плутоний–рутений ... 85
Pu–S. Плутоний–сера ... 87
Pu–Sc. Плутоний–скандий ... 87
Pu–Se. Плутоний–селен ... 89
Pu–Si. Плутоний–кремний ... 90
Pu–Sm. Плутоний–самарий ... 92

Pu–Sn. Плутоний–олово ... 93
Pu–Sr. Плутоний–стронций ... 94
Pu–Ta. Плутоний–тантал ... 95
Pu–Tb. Плутоний–тербий ... 95
Pu–Te. Плутоний–теллур ... 96
Pu–Th. Плутоний–торий ... 96
Pu–Ti. Плутоний–титан ... 97
Pu–Tl. Плутоний–таллий ... 99
Pu–Tm. Плутоний–тулий ... 99
Pu–U. Плутоний–уран ... 100
Pu–V. Плутоний–ванадий ... 101
Pu–W. Плутоний–вольфрам ... 102
Pu–Y. Плутоний–иттрий ... 104
Pu–Yb. Плутоний–иттербий ... 105
Pu–Zn. Плутоний–цинк ... 105
Pu–Zr. Плутоний–цирконий ... 107
Rb–S. Рубидий–сера ... 110
Rb–Sb. Рубидий–сурьма ... 110
Rb–Se. Рубидий–селен ... 111
Rb–Si. Рубидий–кремний ... 112
Rb–Sn. Рубидий–олово ... 113
Rb–Sr. Рубидий–стронций ... 114
Rb–Te. Рубидий–теллур ... 115
Rb–Ti. Рубидий–титан ... 115
Rb–Tl. Рубидий–таллий ... 116
Rb–Zn. Рубидий–цинк ... 117
Rb–Zr. Рубидий–цирконий ... 117
Re–Rh. Рений–родий ... 118
Re–Ru. Рений–рутений ... 119
Re–S. Рений–сера ... 120
Re–Sc. Рений–скандий ... 120
Re–Se. Рений–селен ... 122
Re–Si. Рений–кремний ... 123
Re–Sm. Рений–самарий ... 124
Re–Sn. Рений–олово ... 125
Re–Ta. Рений–тантал ... 126
Re–Tb. Рений–тербий ... 129
Re–Tc. Рений–технеций ... 130
Re–Te. Рений–теллур ... 131
Re–Th. Рений–торий ... 133
Re–Ti. Рений–титан ... 134
Re–Tm. Рений–тулий ... 136

Re–U. Рений–уран . . . 136
Re–V. Рений–ванадий . . . 139
Re–W. Рений–вольфрам . . . 141
Re–Y. Рений–иттрий . . . 144
Re–Yb. Рений–иттербий . . . 145
Re–Zn. Рений–цинк . . . 146
Re–Zr. Рений–цирконий . . . 146
Rh–Ru. Родий–рутений . . . 150
Rh–S. Родий–сера . . . 150
Rh–Sb. Родий–сурьма . . . 151
Rh–Sc. Родий–скандий . . . 153
Rh–Se. Родий–селен . . . 154
Rh–Si. Родий–кремний . . . 156
Rh–Sm. Родий–самарий . . . 158
Rh–Sn. Родий–олово . . . 159
Rh–Sr. Родий–стронций . . . 160
Rh–Ta. Родий–тантал . . . 161
Rh–Tb. Родий–тербий . . . 162
Rh–Tc. Родий–технеций . . . 163
Rh–Te. Родий–теллур . . . 164
Rh–Th. Родий–торий . . . 167
Rh–Ti. Родий–титан . . . 169
Rh–Tm. Родий–тулий . . . 171
Rh–U. Родий–уран . . . 171
Rh–V. Родий–ванадий . . . 173
Rh–W. Родий–вольфрам . . . 174
Rh–Y. Родий–иттрий . . . 176
Rh–Yb. Родий–иттербий . . . 177
Rh–Zn. Родий–цинк . . . 178
Rh–Zr. Родий–цирконий . . . 179
Ru–S. Рутений–сера . . . 182
Ru–Sb. Рутений–сурьма . . . 183
Ru–Sc. Рутений–скандий . . . 183
Ru–Se. Рутений–селен . . . 185
Ru–Si. Рутений–кремний . . . 185
Ru–Sm. Рутений–самарий . . . 187
Ru–Sn. Рутений–олово . . . 188
Ru–Ta. Рутений–тантал . . . 188
Ru–Tb. Рутений–тербий . . . 191
Ru–Tc. Рутений–технеций . . . 191
Ru–Te. Рутений–теллур . . . 192
Ru–Th. Рутений–торий . . . 192

Ru–Ti. Рутений–титан . . . 194
Ru–Tm. Рутений–тулий . . . 195
Ru–U. Рутений–уран . . . 196
Ru–V. Рутений–ванадий . . . 198
Ru–W. Рутений–вольфрам . . . 200
Ru–Y. Рутений–иттрий . . . 201
Ru–Yb. Рутений–иттербий . . . 202
Ru–Zn. Рутений–цинк . . . 203
Ru–Zr. Рутений–цирконий . . . 203
S–Sb. Сера–сурьма . . . 205
S–Sc. Сера–скандий . . . 206
S–Se. Сера–селен . . . 207
S–Si. Сера–кремний . . . 208
S–Sm. Сера–самарий . . . 208
S–Sn. Сера–олово . . . 209
S–Sr. Сера–стронций . . . 210
S–Ta. Сера–тантал . . . 211
S–Tb. Сера–тербий . . . 212
S–Tc. Сера–технеций . . . 212
S–Te. Сера–теллур . . . 212
S–Th. Сера–торий . . . 213
S–Ti. Сера–титан . . . 214
S–Tl. Сера–таллий . . . 216
S–Tm. Сера–тулий . . . 218
S–U. Сера–уран . . . 219
S–V. Сера–ванадий . . . 220
S–W. Сера–вольфрам . . . 222
S–Y. Сера–иттрий . . . 224
S–Yb. Сера–иттербий . . . 225
S–Zn. Сера–цинк . . . 226
S–Zr. Сера–цирконий . . . 227
Sb–Sc. Сурьма–скандий . . . 229
Sb–Se. Сурьма–селен . . . 229
Sb–Si. Сурьма–кремний . . . 230
Sb–Sm. Сурьма–самарий . . . 231
Sb–Sn. Сурьма–олово . . . 233
Sb–Sr. Сурьма–стронций . . . 235
Sb–Ta. Сурьма–тантал . . . 236
Sb–Tb. Сурьма–тербий . . . 237
Sb–Te. Сурьма–теллур . . . 238
Sb–Th. Сурьма–торий . . . 240
Sb–Ti. Сурьма–титан . . . 240

Sb–Tl. Сурьма–таллий ... 242
Sb–Tm. Сурьма–тулий ... 244
Sb–U. Сурьма–уран ... 245
Sb–V. Сурьма–ванадий ... 247
Sb–W. Сурьма–вольфрам ... 248
Sb–Y. Сурьма–иттрий ... 248
Sb – Yb. Сурьма – иттербий ... 250
Sb – Zn. Сурьма – цинк ... 252
Sb – Zr. Сурьма – цирконий ... 254
Sc – Se. Скандий – селен ... 257
Sc – Si. Скандий – кремний ... 257
Sc – Sm. Скандий – самарий ... 259
Sc – Sn. Скандий –олово ... 260
Sc – Ta. Скандий – тантал ... 261
Sc – Tb. Скандий – тербий ... 261
Sc – Tc. Скандий – технеций ... 262
Sc – Te. Скандий – теллур ... 263
Sc – Th. Скандий – торий ... 263
Sc – Ti. Скандий – титан ... 265
Sc – Tm. Скандий – тулий ... 266
Sc – U. Скандий – уран ... 267
Sc – V. Скандий – ванадий ... 267
Sc – W. Скандий – вольфрам ... 268
Sc – Y. Скандий – иттрий ... 269
Sc – Zn. Скандий – цинк ... 270
Sc – Zr. Скандий – цирконий ... 271
Se – Si. Селен – кремний ... 272
Se – Sm. Селен – самарий ... 272
Se – Sn. Селен – олово ... 273
Se – Sr. Селен – стронций ... 275
Se – Ta. Селен – тантал ... 276
Se – Tb. Селен – тербий ... 277
Se – Te. Селен – теллур ... 277
Se – Th. Селен – торий ... 278
Se – Ti. Селен – титан ... 280
Se – Tl. Селен – таллий ... 281
Se – Tm. Селен – тулий ... 282
Se – U. Селен – уран ... 282
Se – V. Селен – ванадий ... 283
Se – W. Селен – вольфрам ... 285
Se – Y. Селен – иттрий ... 286
Se – Yb. Селен – иттербий ... 286

Se – Zn. Селен – цинк ... 287
Se – Zr. Селен – цирконий ... 288
Si – Sm. Кремний – самарий ... 289
Si – Sn. Кремний – олово ... 290
Si – Sr. Кремний – стронций ... 291
Si – Ta. Кремний – тантал ... 292
Si – Tb. Кремний – тербий ... 294
Si – Tc. Кремний – технеций ... 295
Si – Te. Кремний – теллур ... 296
Si – Th. Кремний – торий ... 296
Si – Ti. Кремний – титан ... 298
Si – Tl. Кремний – таллий ... 300
Si – Tm. Кремний – тулий ... 301
Si – W. Кремний – вольфрам ... 301
Si – Y. Кремний – иттрий ... 302
Si – Yb. Кремний – иттербий ... 305
Si – Zn. Кремний – цинк ... 305
Si – Zr. Кремний – цирконий ... 306
Sm – Sn. Самарий– олово ... 309
Sm – Ta. Самарий – тантал ... 310
Sm – Tb. Самарий – тербий ... 312
Sm – Te. Самарий – теллур ... 313
Sm – Th. Самарий – торий ... 315
Sm – Ti. Самарий – титан ... 316
Sm – Tl. Самарий – таллий ... 316
Sm – Tm. Самарий – тулий ... 317
Sm – U. Самарий – уран ... 318
Sm – V. Самарий – ванадий ... 319
Sm – W. Самарий – вольфрам ... 320
Sm – Y. Самарий – иттрий ... 320
Sm – Zn. Самарий – цинк ... 321
Sm – Zr. Самарий – цирконий ... 324
Sn – Sr. Олово – стронций ... 325
Sn – Ta. Олово – тантал ... 327
Sn – Te. Олово – теллур ... 327
Sn – Th. Олово – торий ... 329
Sn – Ti. Олово – титан ... 330
Sn – Tl. Олово – таллий ... 332
Sn – U. Олово – уран ... 333
Sn – V. Олово – ванадий ... 335
Sn – W. Олово – вольфрам ... 337
Sn – Y. Олово – иттрий ... 337

Sn – Yb. Олово – иттербий ... 339
Sn – Zn. Олово – цинк ... 340
Sn – Zr. Олово – цирконий ... 341
Sr – Te. Стронций – теллур ... 343
Sr – Ti. Стронций – титан ... 344
Sr – Tl. Стронций – таллий ... 345
Sr – U. Стронций – уран ... 347
Sr – V. Стронций – ванадий ... 347
Sr – Y. Стронций – иттрий ... 347
Sr – Yb. Стронций – иттербий ... 348
Sr – Zn. Стронций – цинк ... 349
Ta – T. Тантал – тритий ... 350
Ta – Tb. Тантал – тербий ... 351
Ta – Tc. Тантал – технеций ... 352
Ta – Te. Тантал – теллур ... 352
Ta – Th. Тантал – торий ... 353
Ta – Ti. Тантал – титан ... 354
Ta – Tl. Тантал – таллий ... 355
Ta – Tm. Тантал – тулий ... 356
Ta – U. Тантал – уран ... 357
Ta – V. Тантал – ванадий ... 358
Ta – W. Тантал – вольфрам ... 359
Ta – Y. Тантал – иттрий ... 360
Ta – Yb. Тантал – иттербий ... 361
Ta – Zn. Тантал – цинк ... 361
Ta – Zr. Тантал – цирконий ... 362
Tb – Tc. Тербий – технеций ... 363
Tb – Te. Тербий – теллур ... 363
Tb – Th. Тербий – торий ... 364
Tb – Tl. Тербий – таллий ... 365
Tb – Tm. Тербий – тулий ... 367
Tb – U. Тербий – уран ... 368
Tb – W. Тербий – вольфрам ... 368
Tb – Y. Тербий – иттрий ... 368
Tb – Zn. Тербий – цинк ... 369
Tb – Zr. Тербий – цирконий ... 370
Tc – Ti. Технеций – титан ... 371
Tc – Tm. Технеций – тулий ... 372
Tc – W. Технеций – вольфрам ... 373
Tc – Y. Технеций – иттрий ... 373
Tc – Zn. Технеций – цинк ... 373
Tc – Zr. Технеций – цирконий ... 374

Te – Th. Теллур – торий ... 375
Te – Ti. Теллур – титан ... 376
Te – Tl. Теллур – таллий ... 377
Te – Tm. Теллур – тулий ... 378
Te – U. Теллур – уран ... 379
Te – W. Теллур – вольфрам ... 381
Te – Y. Теллур – иттрий ... 382
Te – Yb. Теллур – иттербий ... 383
Te – Zn. Теллур – цинк ... 385
Te – Zr. Теллур – цирконий ... 386
Th – Ti. Торий – титан ... 387
Th – Tl. Торий – таллий ... 387
Th – U. Торий – уран ... 389
Th – V. Торий – ванадий ... 390
Th – W. Торий – вольфрам ... 391
Th – Y. Торий – иттрий ... 392
Th – Yb. Торий – иттербий ... 393
Th – Zn. Торий – цинк ... 393
Th – Zr. Торий – цирконий ... 395
Ti – U. Титан – уран ... 396
Ti – V. Титан – ванадий ... 397
Ti – W. Титан – вольфрам ... 399
Ti – Y. Титан – иттрий ... 400
Ti – Zn. Титан – цинк ... 401
Ti – Zr. Титан – цирконий ... 402
Tl – Tm. Таллий – тулий ... 404
Tl – U. Таллий – уран ... 404
Tl – Y. Таллий – иттрий ... 405
Tl – Yb. Таллий – иттербий ... 407
Tl – Zn. Таллий – цинк ... 408
Tl – Zr. Таллий – цирконий ... 409
Tm – U. Тулий – уран ... 410
Tm – V. Тулий – ванадий ... 410
Tm – W. Тулий – вольфрам ... 410
Tm – Y. Тулий – иттрий ... 411
Tm – Zn. Тулий – цинк ... 412
Tm – Zr. Тулий – цирконий ... 413
U – V. Уран – ванадий ... 413
U – W. Уран – вольфрам ... 414
U – Y. Уран – иттрий ... 416
U – Yb. Уран – иттербий ... 416
U – Zn. Уран – цинк ... 417

U – Zr. Уран – цирконий 418
V – W. Ванадий – вольфрам 421
V – Y. Ванадий – иттрий 422
V – Yb. Ванадий – иттербий 423
V – Zn. Ванадий – цинк 424
V – Zr. Ванадий – цирконий 425
W – Y. Вольфрам – иттрий 427
W – Yb. Вольфрам – иттербий 428
W – Zn. Вольфрам – цинк 428
W – Zr. Вольфрам – цирконий 428
Y – Zn. Иттрий – цинк 429
Y – Zr. Иттрий – цирконий 431
Yb – Zn. Иттербий – цинк 433
Yb – Zr. Иттербий – цирконий 435
Zn – Zr. Цинк – цирконий 435

СПРАВОЧНОЕ ИЗДАНИЕ

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ
ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Том 3. Книга 2

Редактор *Н.Г. Сальникова*
Оформление художника *В.К. Погорелова*. Художественный редактор *Т.Н. Погорелова*
Технические редакторы *Т.И. Андреева, С.А. Жиркина*
Корректоры *Л.Е. Сонюшкина, Л.И. Сажина*

Лицензия ЛР №080003 от 12.09.96

Сдано в набор 21.09.99. Подписано в печать 11.05.2000. Формат 60×881/16.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 27,44. Усл. кр.-отт. 27,44. Уч.-изд. л. 30,84.

Тираж 500 экз. Заказ 219т

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Машиностроение",
107076, Москва, Стромынский пер., 4

Отпечатано в типографии НИИ "Геодезия", г. Красноармейск Московской обл.