пирит и тонкодисперсные частицы αFe_2O_3. После ТМА (рис. 3, *б*) площадь спектра магнитной фракции образца возросла до 50% в результате распада двухвалентных соединений железа, пирита и окисления части магнетита.

Результаты по комплексному исследованию верхнего коррозионного слоя сведены в таблицу.

Изменения в фазовом составе верхнего коррозионного слоя в процессе нагрева до 700°С при ТМА

Мёссбауэровские спектры до ТМА	Химические превращения в процессе ТМА	Мёссбауэровские спектры после ТМА
—	$Fe_3O_4 \rightarrow \gamma Fe_2O_3$	γFe_2O_3
Fe_2O_3 ($\varnothing \lesssim 50$ Å)	—	Fe_2O_3 ($\varnothing \lesssim 50$ Å)
$\gamma FeOOH$	$\gamma FeOOH \rightarrow Fe_2O_3$	γFe_2O_3
FeS_2	$FeS_2 \rightarrow Fe_2O_3$	50% FeS_2, Fe_2O_3
$FeSO_3 \cdot 3H_2O$	$FeSO_3 \cdot 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3$	αFe_2O_3
$FeSO_4 \cdot 4H_2O$	$FeSO_4 \cdot 4H_2O \rightarrow Fe_2O_3$	αFe_2O_3
$Fe(COO)_2 \cdot 2H_2O$	$Fe(COO)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Fe_2O_3$	αFe_2O_3
$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O \rightarrow Fe_2O_3$	αFe_2O_3
$FeCl_2 \cdot 2H_2O$	$FeCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Fe_2O_3$	αFe_2O_3

Таким образом, нам удалось определить фазовый состав верхнего наиболее дисперсного коррозионного слоя, образовавшегося в результате как окислительных, так и восстановительных процессов, происходящих в почве, о чем свидетельствуют обнаруженные не только трех-, но и двухвалентные соединения железа.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Cnaght P.//Conservation of Iron: Marytime Monograf and Reports. L., 1982, N 53. P. 11. [2] Зонн С. В. Железо в почвах. М., 1982. [3] Заиков Г. Е., Маслов С. А., Рубайло В. Л. Кислотные дожди и окружающая среда. М., 1991. [4] Bearden A. J., Mattern P. L., Hart T. R.//Rev. Mod. Phys. 1964. **36**. P. 470. [5] Jonson C. E.//Proc. Phys. Soc. 1966. **88**. P. 72. [6] Marco J. F., Davalos J., Gocncedo J. R., Gracia M.//Hyperfine Interaction. 1990. **55**. P. 55. [7] Vertes A., Zsoldos B.//Acta Chim. Acad. Scientiarum Hungar. 1970. **65**, N 3. P. 261. [8] Piper//Geochim. Cosmochim. Acta. 1988. **52**, N 8. P. 20.

Поступила в редакцию
02.11.92

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1993. Т. 34, № 3

УДК 669.866.018:448.7

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЫ $Er_{1-x}Tb_xMn_2$, СИНТЕЗИРОВАННОЙ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

А. С. Илюшин, И. А. Никанорова, М. Аль-Дервиш *), А. В. Цвященко, Л. Н. Фомичева, Ши Лей **)

(кафедра физики твердого тела)

Методом рентгеновского анализа поликристаллов изучены фазовый состав и атомно-кристаллическая структура сплавов квазибинарной системы $Er_{1-x}Tb_xMn_2$, синтезированных при высоких давлениях. Построена фазовая диаграмма этой системы в координатах «состав—давление».

В современных технологиях получения новых материалов с выдающимися физическими свойствами успешно используют процессы синтеза веществ, протекающие

*) Сирия.
**) Китай.

в экстремальных условиях (при совместных воздействиях на вещество высокого давления и высокой температуры [1]). Эти технологии позволили синтезировать такие сверхтвердые материалы, как искусственные алмазы и композиты на основе нитрида бора. С помощью синтеза, осуществляемого в экстремальных условиях, удается получать полиморфные модификации сплавов и соединений, обладающие новыми атомно-кристаллическими структурами [2].

Цель настоящей работы состояла в изучении фазового состава и атомно-кристаллической структуры сплавов квазибинарной системы $Er_{1-x}Tb_xMn_2$, синтезированных при высоких давлениях, и построение фазовой диаграммы этой системы в координатах «состав—давление».

Образцы сплавов квазибинарной системы $Er_{1-x}Tb_xMn_2$ выплавлялись из металлов чистотой 99,99% в индукционной печи в атмосфере аргона по методике, описанной в работе [3]. Сплавы имели следующие составы (по x): 0; 0,1; 0,12; 0,17; 0,2; 0,22; 0,25; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0.

Синтез сплавов при высоких давлениях осуществлялся из заранее выплавленных образцов в камере типа «Тороид» по методике, разработанной в ИФВД РАН [4].

Градуировка камеры высокого давления проводилась по реперным точкам эталонов церия, висмута и бария с известными характеристиками аллотропных превращений. Синтез сплавов исследуемой системы осуществлялся при фиксированных давлениях в интервале от 1,5 до 8 ГПа.

Рентгеновское структурное исследование проводилось на порошковых образцах на дифрактометре «Riqaku Denki» с использованием монохроматического излучения от медного анода.

Ранее нами в работе [5] было показано, что в квазибинарной системе $Er_{1-x}Tb_xMn_2$, синтезированной при обычных условиях, происходит морфотропный переход из гексагональной фазы Лавеса типа $C14$ в кубическую фазу Лавеса $C15$ с образованием двухфазной области в интервале концентраций тербия $0 \leqslant x \leqslant 0{,}25$.

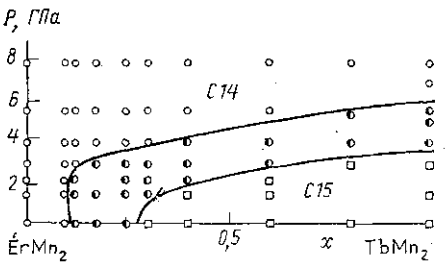
Из-за того что атомно-кристаллические структуры фаз $C14$ и $C15$ построены из одних и тех же структурных элементов, возникают трудности в рентгеновской идентификации структурного состояния сплавов, состоящих из смеси фаз $C14$ и $C15$. В этих случаях на порошковых дифрактограммах все дифракционные максимумы кубической фазы $C15$ будут совпадать по положению с частью максимумов гексагональной фазы $C14$, поэтому при проведении фазового анализа двухфазных сплавов необходимо анализировать форму профилей определенных дифракционных максимумов фазы $C14$ и их интегральные интенсивности.

Развитая в работе [5] методика рентгеновского анализа фаз Лавеса была использована и в настоящей работе при исследовании сплавов, синтезированных при высоких давлениях.

Рентгеновское исследование интерметаллида $ErMn_2$, синтезированного при различных давлениях в интервале от 1,5 до 8 ГПа, показало, что он является однофазным и его атомно-кристаллическая структура не изменяется и остается изотипной гексагональной фазе Лавеса $C14$. У интерметаллида $TbMn_2$ были обнаружены следующие закономерности структурных изменений. Однофазное состояние и кубическая структура типа $C15$ сохранялась у $TbMn_2$ после синтеза при давлениях 1,5 и 3,0 ГПа. Синтез, осуществленный при давлениях 4,5 и 5,5 ГПа, привел к формированию в образце двухфазного состояния, представляющего собой смесь фаз $C14$ и $C15$, причем по мере повышения давления объемная доля фазы $C14$ возрастала, доля фазы $C15$ уменьшалась. Образцы $TbMn_2$, синтезированные при давлениях 7 и 8 ГПа, были однофазными и их атомно-кристаллическая структура была изотипна гексагональной фазе Лавеса $C14$.

Аналогичные закономерности трансформации атомно-кристаллической структуры в системе $Er_{1-x}Tb_xMn_2$ в зависимости от давления были обнаружены у всех сплавов в области составов $0{,}3 \leqslant x \leqslant 0{,}8$. Отличия заключались лишь в значениях давления, при которых кубическая фаза $C15$ теряла устойчивость и возникала гексагональная фаза $C14$, а также в ширине и протяженности двухфазных областей.

В сплавах составов $0{,}12 \leqslant x \leqslant 0{,}25$ гексагональная фаза $C14$ формировалась не-



Фазовая диаграмма квазибинарной системы $Er_{1-x}Tb_xMn_2$

посредственно из двухфазной области, а в сплаве состава $x=0{,}1$ фаза $C14$ была устойчива во всем интервале давлений вплоть до 8 ГПа.

Обобщенные данные рентгеновского анализа сплавов квазибинарной системы $Er_{1-x}Tb_xMn_2$, синтезированных при высоких давлениях, представлены на рисунке в виде фазовой диаграммы этой системы в координатах «состав—давление». Из рисунка видно, что на фазовой диаграмме имеются две однофазные области, в которых существуют сплавы с гексагональной (типа $C14$) и кубической (типа $C15$) атомно-кристаллическими структурами и которые отделены друг от друга широкой двухфазной областью.

Проведенный нами анализ фазовой диаграммы системы $Er_{1-x}Tb_xMn_2$ показал, что синтез сплавов при высоких давлениях существенно расширяет перспективы научных исследований.

Во-первых, благодаря тому что в результате синтеза при давлениях 7—8 ГПа в системе $Er_{1-x}Tb_xMn_2$ образуется непрерывный ряд однофазных твердых растворов, появляется возможность детального исследования влияния на физические свойства сплавов изоморфного замещения атомов Er атомами Tb в R-подрешетке гексагональной фазы $C14$ во всем интервале концентраций $0 \leqslant x \leqslant 1$.

Во-вторых, на фазовой диаграмме имеется достаточно протяженная концентрационная область ($0{,}3 \leqslant x \leqslant 1$), в пределах которой можно синтезировать сплавы одного и того же состава в двух структурных типах: $C14$ и $C15$. Это позволяет изучать влияние полиморфизма сплавов, т. е. структуры, на их физические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Banus M. O.//High Temp. — High Pressures. 1969. 1. P. 483. [2] Свенсон К. С. Физика высоких давлений. М., 1963. [3] Илюшин А. С.//ФММ. 1977. 43. С. 1249. [4] Khvostantsev L. G., Vereshchagin L. F., Novikov A. P.// High Temp. — High Pressures. 1977. 9. P. 637. [5] Илюшин А. С., Никанорова И. А., Аль-Дарвиш М. и др.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1993. 34, № 2. С. 83.

Поступила в редакцию
16.09.92