

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, СКАНДИЯ И ИТТРИЯ***Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, О. П. Наумкин*

В связи с открытием особых свойств редкоземельных металлов (р. з. м.) — сверхпроводимости, ферромагнетизма, большого сечения захвата тепловых нейтронов и др., а также в связи с установлением эффективного легирующего действия р. з. м. на многие сплавы интерес к р. з. м. растет все больше и больше. Р. з. м. вместе с их аналогами — иттрием и скандием составляют одну шестую часть периодической системы Д. И. Менделеева. Не так давно они были лабораторной редкостью. Теперь положение коренным образом изменяется. В связи с возросшим производством титана, ниобия, тантала, тория возникла задача рационального использования сопутствующих им в минеральном сырье р. з. м. Редкоземельная промышленность уже создана и все в больших масштабах выпускает индивидуальные р. з. м., их сумму (мишметалл), лигатуры с железом (ферроцерий) и другими металлами, а также окислы и другие соединения р. з. м. Редкоземельные металлы стали объектом лабораторного исследования и заводских работ¹. Это, в свою очередь, вызывает расширение научных исследований по изучению их физико-химических свойств и изысканию новых областей применения р. з. м. и их сплавов.

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

Основные исследования по физико-химическим константам р. з. м. приходится на последние 15—20 лет. Имеющиеся в литературе данные о физико-химических константах р. з. м., даже такие, как температуры плавления, кипения, полиморфных превращений, из-за недостаточной чистоты исследовавшихся металлов неточны и часто противоречивы.

Новые данные о свойствах р. з. м. на металлах высокой чистоты и с использованием более точных методов исследований начинают систематически появляться в печати. В этой статье сделана попытка обобщить имеющийся в литературе материал и приведены собственные экспериментальные данные о химических и физических свойствах р. з. м., полученные на металлах чистоты 98—99% (основные примеси — другие р. з. м.)^{1,102,103,110}.

1. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ Р. З. М.

В периодической системе Д. И. Менделеева редкоземельными металлами, или лантаноидами, называются лантан и следующие за ним 14 элементов от церия (№ 58) до лютеция (№ 71). По свойствам к ним также близки скандий (№ 21) и иттрий (№ 39).

Как известно, химические и некоторые физические свойства элементов определяются преимущественно строением внешних электронных уровней. Близость свойств редкоземельных металлов объясняется особенностями их электронного строения. По мере увеличения заряда ядра (увеличения порядкового номера) структура двух внешних электронных уровней (оболочки O и P) у атомов лантаноидов почти не изменяется, так как дополнительные электроны заполняют более глубоко лежащий $4f$ -уровень.

В литературе принято разделять р. з. м. на две подгруппы — цериевую (от церия до гадолиния) и иттриевую (от тербия до лютеция). В некоторых случаях лантан причисляют к цериевой подгруппе. Однако лантан нельзя считать р. з. м., так как он не имеет $4f$ -электронов. В ряде работ гадолиний относят к элементам иттриевой подгруппы. Вообще между

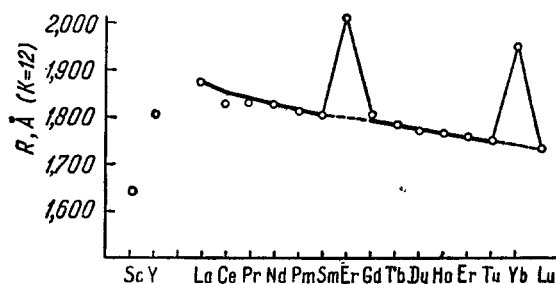


Рис. 1. Зависимость изменения среднего металлического радиуса атомов р. з. м. от порядкового номера элемента.

цериевой и иттриевой подгруппами нельзя провести резкой границы², так как в зависимости от рассматриваемых свойств металлы европий, гадолиний и тербий можно причислить к разным группам. Физическим обоснованием разделения р. з. м. на две подгруппы является строение $4f$ -электронной оболочки. Общая емкость ее — 14 электронов. Однако без учета спинов электронов в ней могло бы разместиться 7 электронов. Известно, что

оболочка, как правило, устойчива при полном заполнении или при заполнении наполовину. Гадолиний имеет семь $4f$ -электронов, у которых в соответствии с правилом Хунда³ все спины направлены в одну сторону, в то время как у последующих элементов заполнение электронами $4f$ -оболочки идет с антипараллельными спинами³. Небольшие различия, существующие между этими элементами, связаны в основном с влияниями, обусловленными различиями в размере ядра. Чем тяжелее ядро, тем больше его положительный заряд. Увеличение заряда ядра results в более сильном притяжении электронов, и это обуславливает тенденцию оболочки втягиваться. Поэтому тяжелые р. з. м. имеют меньший металлический радиус атома, а следовательно, являются более плотными, чем легкие р. з. м. На рис. 1 представлена зависимость изменения среднего металлического радиуса атомов р. з. м. *) от порядкового номера. У р. з. м. на протяжении всей группы от лантана до лютеция средний металлический радиус атомов уменьшается от 1,87 Å для лантана до 1,73 Å для лютеция. Это явление называется лантанидным сжатием. Европий и иттербий имеют максимальные металлические радиусы и не подчиняются общей закономерности.

При рассмотрении влияния электронного строения р. з. м. на их физические свойства необходимо отметить, что р. з. м. относятся к переходной группе элементов. Характерными свойствами переходных металлов являются, как известно: высокое электросопротивление, тугоплавкость, высокая прочность и твердость, что связано с тем, что в межатомных связях

*) Металлический радиус рассчитан из параметров решетки чистого металла.

принимают участие не только внешние s -электроны, но и более связанные электроны внутренних уровней.

Для переходных металлов характерна близость энергетических уровней ряда оболочек. При изменении температуры легко может произойти переход электронов из одного состояния в другое. Изменение электронного распределения в твердом теле обычно приводит к изменению кристаллической структуры. В связи с этим ряд р. з. м. обладают полиморфизмом. Наличие незаполненной внутренней оболочки оказывает большое влияние на магнитные свойства. Существование нескомпенсированных спинов электронов приводит к большим значениям парамагнитной восприимчивости, а при возникновении так называемого обменного взаимодействия — к ферромагнетизму.

Все вышеизложенное об электронном строении р. з. м. относится к изолированному атому. В реальных кристаллах твердых тел энергетические состояния резко изменяются, поэтому все рассуждения для изолированного атома можно перенести на реальный кристалл только схематически.

2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Редкоземельные металлы характеризуются большим сходством химических свойств. Как известно, химические свойства атома главным образом определяют электроны, находящиеся на внешней оболочке. Именно они определяют его валентность, способность отдавать или присоединять

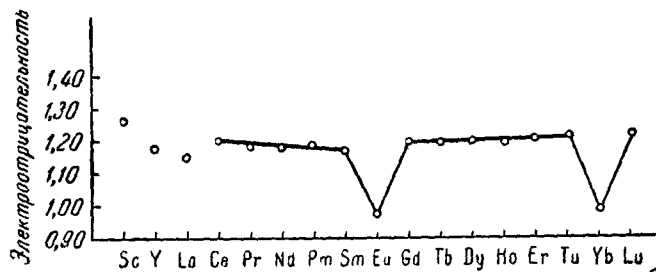


Рис. 2. Зависимость электроотрицательности р. з. м. от порядкового номера элемента.

электроны. Редкоземельные элементы обнаруживают подобие химических свойств, потому что электроны, находящиеся на уровне $4f$, экранированы от обычных внешних воздействий окружающими их замкнутыми оболочками и почти не влияют на химическую активность элементов⁴. Свойства р. з. м. зависят исключительно от конфигурации трех внешних электронов, а эта конфигурация для всех них одинакова, и поэтому почти все они обычно являются трехвалентными, за исключением Eu и Yb, имеющих валентность 2. Электроотрицательность р. з. м., вычисленная по Горди⁵, имеет почти одинаковые значения по всему ряду (рис. 2), так как электроотрицательность в первом приближении выражает энергию связи между двумя элементами. Аномалии для европия и иттербия также в данном случае связаны с отдачей только 6 s -электронов, так как в формулу, определяющую электроотрицательность $(x = 0,31 \left(\frac{n'+1}{r} \right) + 0,50)$, величина n' , выражающая количество валентных электронов, входит в числитель, r — атомный радиус. Европий и иттербий по своим физико-химическим свойствам очень похожи на щелочноземельные металлы.

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

Редкоземельные металлы обладают большой химической активностью. Свежий срез р. з. м. по внешнему виду и блеску мало отличается от среза обычного железа. При длительном хранении на воздухе р. з. м. начинают покрываться пленкой окиси, некоторые из них в меньшей, а некоторые в большей степени. При комнатной температуре при окислении церия наблюдается особое явление пирофорности — образование искры при трении или ударе. Наиболее сильно на воздухе окисляются лантан и церий. Элементы иттриевой подгруппы значительно устойчивее по отношению к воздуху, чем элементы цериевой подгруппы. Для р. з. м. наблюдается некоторое увеличение химической стойкости с ростом атомного номера элемента. Последний из них, лютеций по своей химической стойкости близок к платиновым металлам. Менее чем р. з. м. подвержен окислению металлический скандий.

Являясь химически весьма активными веществами, р. з. м. охотно вступают во взаимодействие со многими элементами. Многие соединения они образуют с большим выделением тепла; почти все элементы по величине теплоты образования соединений уступают р. з. м.

Церий, лантан, неодим, празеодим, гадолиний и др. медленно реагируют с водородом при комнатной температуре⁶: скорость реакции увеличивается при повышении температуры. Р. з. м. с водородом образуют гидриды типа RH_2 и RH_3 , где под R подразумевается р. з. м. С галогенами р. з. м. реагируют интенсивно, активность реакции понижается по ряду фтор — хлор — бром — йод. С азотом р. з. м. при нагревании до температуры красного каления образуют нитриды с общей формулой RN . Углерод образует с редкими землями карбиды с общей формулой C_2R . Карбидизация р. з. м. происходит обычно при температуре плавления.

Сульфиды р. з. м. имеют общую формулу R_2S_3 и образуются косвенным путем, например действием сероводорода на хлориды. Они тугоплавки и устойчивы в присутствии многих расплавленных металлов.

Наиболее интересными и важными соединениями редкоземельных элементов являются кислородные соединения. Окислы р. з. м. представляют собой весьма тугоплавкие порошки. Для них характерен сильно выраженный основной характер, который ослабевает от лантана к лютецию. Растворимость окислов (типа R_2O_3) в кислотах снижается по мере увеличения порядкового номера. В воде окислы нерастворимы, но способны присоединять ее с образованием гидратов окисей. Гидроокиси р. з. м. получают обычно косвенным путем — например, добавлением щелочей к растворам солей р. з. м.

Все р. з. м. малоустойчивы по отношению к кислотам. Серная и соляная кислота любых концентраций, а также концентрированная азотная легко растворяют р. з. м., разбавленная азотная кислота действует только на церий⁷.

По отношению к щелочам р. з. м. довольно инертны. Р. з. м. способны вытеснять водород из воды, действуя как сильные восстановители. Они образуют большое количество солей как с неорганическими, так и с органическими анионами. Галогениды, нитраты, сульфаты, оксалаты, а также двойные соли р. з. м. отличаются различной растворимостью, чем пользуются для отделения р. з. м. друг от друга⁸.

3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кристаллическая структура. Почти все р. з. м. (за исключением церия, европия и иттербия), а также скандий и иттрий при комнатной температуре имеют гексагональные плотноупакованные структуры. Данные о кристаллических структурах и параметрах решеток р. з. м. приведены в табл. I.

Таблица I

 Кристаллические структуры и параметры решеток р. з. м. ⁹

Элемент	Чис- тота, %	Модифи- кация	Тип кри- сталличе- ской струк- туры	Параметры решетки		Примечание
				a, Å	c, Å	
Лантан	99,8	α -La	г. п. у.	$3,770 \pm 0,002$	$12,159 \pm 0,008$	β -La обна- руживается при получе- нии метал- ла электро- лизом
		β -La	г. ц. к.	$5,304 \pm 0,003$	—	
		γ -La	о. ц. к.	$4,26 \pm 0,01$	—	
Церий	99,9	α -Ce	г. ц. к.	$4,85 \pm 0,01$	—	
		β -Ce	г. п. у.	3,68	11,92	
		γ -Ce	г. ц. к.	$5,1612 \pm 0,0005$	—	
		δ -Ce	о. ц. к.	$4,11 \pm 0,01$	—	
Празео- дим	99,9	α -Pr	г. п. у.	$3,6725 \pm 0,0007$	$11,8354 \pm 0,0012$	
		β -Pr	о. ц. к.	$4,13 \pm 0,01$	—	
Неодим	99,8	α -Nd	г. п. у.	$3,6579 \pm 0,0003$	$11,7992 \pm 0,0005$	
		β -Nd	о. ц. к.	$4,13 \pm 0,01$	—	
Сама- рий	99	α -Sm	ромбоэдр	8,966	$\alpha = 23^\circ 13'$	Параметры гексаго- нальной решетки: $a = 3,621 \pm$ $\pm 0,007$ $c = 26,25 \pm$ $\pm 0,005$
		β -Sm	о. ц. к.	4,07	—	
Евро- пий	98—99		о. ц. к.	$4,5820 \pm 0,0004$	—	
Гадоли- ний	99,7	α -Gd	г. п. у.	$3,6360 \pm 0,0009$	$5,7826 \pm 0,0006$	
		β -Gd	о. ц. к.	4,06	—	
Тербий	99,9	α -Tb	г. п. у.	$3,6010 \pm 0,0003$	$5,6936 \pm 0,0002$	
Диспро- зий	99,8		г. п. у.	$3,5903 \pm 0,0001$	$5,6475 \pm 0,0002$	
Голь- мий	99,4		г. п. у.	$3,5773 \pm 0,0001$	$5,6158 \pm 0,0002$	
Эрбий	99,8		г. п. у.	$3,5588 \pm 0,0003$	$5,5874 \pm 0,0002$	
Тулий	99,9		г. п. у.	$3,5375 \pm 0,0001$	$5,5546 \pm 0,0004$	
Иттер- бий	99,9	α -Yb	г. ц. к.	$5,4862 \pm 0,0004$	—	
		β -Yb	о. ц. к.	4,45	—	
Люте- ций	99,9		г. п. у.	$3,5031 \pm 0,0004$	$5,5509 \pm 0,0004$	
Скан- дий	99,6		г. п. у.	$3,3090 \pm 0,0001$	$5,2733 \pm 0,0016$	
Иттрий	99,4	α -Y	г. п. у.	$3,6474 \pm 0,0007$	$5,7306 \pm 0,0008$	
		β -Y	о. ц. к.	$4,11 \pm 0,02$	—	

К. Гшнейднер⁹ на основании обзора большого числа работ по исследованию кристаллических структур р. з. м. сообщает о том, что для р. з. м. существует три различных вида плотноупакованных гексагональных структур (рис. 3). Эти решетки отличаются друг от друга последовательностью расположения слоев элементарных ячеек и отношением c/a . Большинство р. з. м. имеют плотноупакованные гексагональные решетки обычного типа с отношением осей $c/a \cong 1,6$ (рис. 3, а). Лантан, празеодим и неодим имеют гексагональные структуры типа лантана (рис. 3, б) с отношением осей $c/a \cong 3,2$, т. е. в два раза больше, чем для обычных гексагональных металлов. Самарий имеет необычную структуру, вызванную

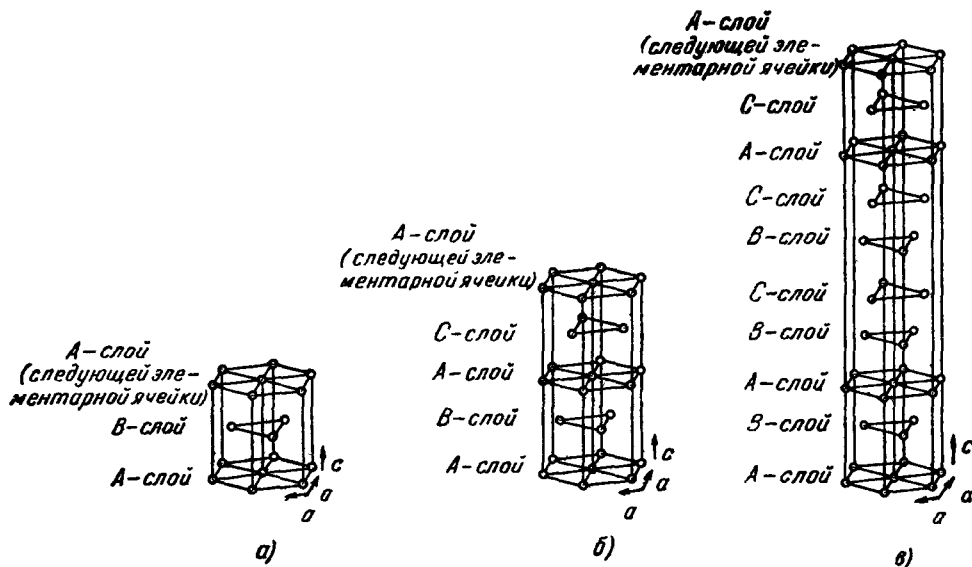


Рис. 3. Различные виды плотноупакованных гексагональных структур р. з. м.
а) Нормальная гексагональная структура типа Mg A3; б) гексагональная структура с удвоенной осью с типа La A3; в) гексагональная структура типа самария.

особым типом расположения слоев в кристаллической решетке; если предположить для него гексагональную элементарную ячейку, то ось c получается в 4,5 раза больше нормального значения (рис. 3, в). Истинной структурой самария является ромбоэдрическая¹⁰. Европий кристаллизуется в объемноцентрированную¹¹, а иттербий — в гранецентрированную кубические структуры¹². Кристаллическая структура прометия неизвестна.

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

Плотность редкоземельных металлов. Значения плотности р. з. м. определялись двумя методами: теоретическое значение плотности рассчитывалось на основании рентгенографических данных, а реальное значение плотности определялось пикнометрическим методом или методом гидростатического взвешивания¹³. Полученные данные о плотности представлены в табл. II.

Таблица II
Плотность редкоземельных металлов

Элемент	Плотность рас- четная, г/см ³	Плотность реаль- ная, г/см ³	Элемент	Плотность рас- четная, г/см ³	Плотность реаль- ная, г/см ³
Лантан	6,162	6,18	Диспрозий	8,565	8,35
Церий	6,768	6,79	Гольмий	8,799	8,65
Празеодим	6,769	6,71	Эрбий	9,058	9,01
Неодим	7,007	6,96	Тулий	9,318	9,20
Самарий	7,536	7,50	Иттербий	6,959	7,02
Европий	5,166	5,30	Лютеций	9,849	9,79
Гадолиний	7,868	7,80	Скандий	2,995	2,90
Тербий	8,253	8,19	Иттрий	4,472	4,50

На основании представленных данных построен график зависимости плотности от порядкового номера элемента (рис. 4). Для большинства р. з. м. в соответствии с лантанидным сжатием значения плотности монотонно⁷ возрастают с увеличением порядкового номера и хорошо ложатся на аддитивную прямую. Наиболее низкие значения плотности имеют: европий, иттербий, а также скандий и иттрий. Плотность р. з. м. изменяется от 6,18 (лантан) до 9,85 (лютеций) г/см³. Многие р. з. м. по удельному весу близки к железу и стали. Скандий и иттрий по своему удельному весу стоят в одном ряду с алюминием, бериллием и титаном.

Температуры плавления и полиморфного превращения р. з. м. Для определения температур плавления р. з. м. используются два основных способа: определение начала плавления с помощью оптического пирометра с исчезающей нитью¹⁴ и метод дифференциального термического анализа¹⁵.

Проведение дифференциального термического анализа р. з. м. требует применения: танталовых тиглей и колпачков для термопар, нагрева в вакууме или инертном газе и высокотемпературных термопар и нагревателей, допускающих достижение температур до 1600—1700°С.

В табл. III приведены температуры плавления и полиморфного превращения р. з. м. по данным термического анализа.

Зависимость температур плавления р. з. м. от их порядкового номера изображена графически на рис. 5. Наблюдается почти линейная зависимость температуры плавления от порядкового номера для цериевой и иттриевой подгрупп р. з. м. Исключениями являются европий и иттербий, имеющие наиболее низкие температуры плавления.

По последним данным¹⁶ к полиморфным металлам относятся лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, гадолиний, тербий, иттербий,

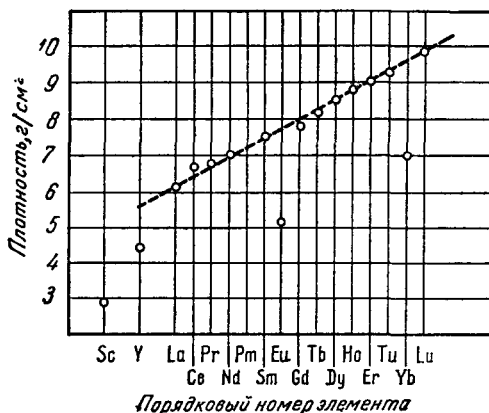


Рис. 4. Зависимость изменения плотности р. з. м. от порядкового номера.

Таблица III

Температуры и теплоты плавления и полиморфного превращения
редкоземельных металлов 11, 29-33

Элемент	Температура плавления, °C	Теплота плавления ΔH , ккал/моль	Температура полиморфного превращения, °C	Теплота полиморфного превращения ΔH , ккал/моль
Лантан . . .	920 ± 5	1,6	$\alpha \rightarrow \beta$ 310 ± 5 ($\beta \rightarrow \alpha$ 220 ± 20) $\beta \rightarrow \gamma$ 864	0,095 0,76
Церий . . .	797 ± 3	$1,238 \pm 0,004$	$\alpha \rightarrow \gamma$ -113 ± 5 $\gamma \rightarrow \alpha$ -178 ± 5 $\beta \rightarrow \gamma$ 100 ± 5 $\gamma \rightarrow \beta$ -10 ± 5 $\gamma \rightarrow \delta$ 725	$0,88 \pm 0,04$ 0,065 $0,700 \pm 0,008$
Празеодим	935 ± 5	1,650	$\alpha \rightarrow \beta$ 792	0,760
Неодим . . .	1024 ± 5	$1,705 \pm 0,019$	$\alpha \rightarrow \beta$ 862	$0,713 \pm 0,015$
Самарий . .	1072 ± 5	$2,061 \pm 0,015$	$\alpha \rightarrow \beta$ 917	$0,744 \pm 0,036$
Европий . .	826 ± 10	2,0	нет	—
Гадолиний	1312 ± 5	2,1	$\alpha \rightarrow \beta$ 1264	1,03
Тербий . . .	1364 ± 5	2,2	$\alpha \rightarrow \beta$ 1326	1,06
Диспрозий	1407 ± 5	3,8	—	—
Гольмий . .	1461 ± 5	4,1	—	—
Эрбий . . .	1497 ± 5	4,1	—	—
Тулий . . .	1545 ± 5	4,3	—	—
Иттербий . .	824 ± 5	1,800	$\alpha \rightarrow \beta$ 798	0,425
Лютеций . .	1652 ± 5	4,5	—	—
Скандий . .	1530 ± 5	4,2	$\alpha \rightarrow \beta$ 1450	—
Иттрий . . .	1502 ± 7	2,4	1490 ± 5	1,18

скандий и иттрий. Все известные высокотемпературные модификации р. з. м. являются объемноцентрированными кубическими структурами. Недавно обнаружено, что диспрозий, гольмий и лютеций претерпевают полиморфные превращения при $1390 \pm 10^\circ$, $1440 \pm 10^\circ$ и $1340 \pm 80^\circ$ C соответственно¹⁷. По аналогии с другими р. з. м. и установленному ранее правилу¹⁰², что высокотемпературная модификация полиморфного металла должна быть наиболее пластичной, можно предполагать, что высокотемпературные модификации этих металлов должны быть объемноцентрированными кубическими.

Интересными полиморфными превращениями обладает церий, он имеет четыре модификации α , β , γ и δ ¹⁸. При охлаждении церия с кристаллической структурой комнатной температуры γ -Ce (г. ц. к., $a = 5,1612 \pm 5 \text{ \AA}$), при $263 \pm 5^\circ \text{ K}$ ($-10 \pm 5^\circ \text{ C}$) начинает образовываться модификация β -Ce (г. п. у., изоморфная с α -La). Этот процесс образования β -Ce проходит до $95 \pm 5^\circ \text{ K}$ ($-178 \pm 5^\circ \text{ C}$), при этой температуре одновременно с образованием β -Ce начинается процесс образования α -Ce из γ -Ce. Модификация α -Ce имеет так же, как и γ -Ce гранецентрированную кубическую решетку, но с меньшим параметром $a = 4,85 \text{ \AA}$. При этом превращении $\gamma \rightarrow \alpha$ наблюдается уменьшение объема на 16,5%. Очевидно, это вызвано переходом 4f-электрона на валентную, вероятно, 5d-оболочку.

В зависимости от скорости охлаждения, наличия примесей и предварительной обработки исходных образцов церия при гелиевой температуре существует смесь α - и β -модификаций переменного состава. Очевидно, варьируя скорость охлаждения и предварительную обработку образцов, можно получить только модификацию α -Ce.

При нагревании металлического церия выше гелиевой температуры температуры полиморфных превращений отличаются от температур полиморфных превращений при охлаждении. Превращение $\alpha \rightarrow \beta$ начинается при 125°K (-148°C) и заканчивается при 200°K (-73°C), $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение начинается при $160 \pm 10^\circ \text{K}$ ($-113 \pm 10^\circ \text{C}$) и заканчивается при $195 \pm 15^\circ \text{K}$ ($-78 \pm 15^\circ \text{C}$), и превращение $\beta \rightarrow \gamma$ начинается при $373 \pm 5^\circ \text{K}$ ($+100 \pm 5^\circ \text{C}$) и заканчивается при $425 \pm 5^\circ \text{K}$ ($+152 \pm 5^\circ \text{C}$). При дальнейшем нагревании γ -Ce превращается в δ -Ce (о. ц. к.) при 725°C . Вопросу о полиморфных превращениях церия посвящено большое количество работ, и более подробное описание можно найти в этих работах¹⁹⁻²⁸.

Давление пара, температура кипения и теплота испарения р. з. м. Методы определения давления пара, температуры кипения и теплоты испарения р. з. м. подробно описаны в работе³⁴. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. IV.

Таблица IV

Давление паров, температуры кипения и теплоты испарения р. з. м.^{11, 34, 36-38}

Элемент	Давление паров, $\lg p (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{A}{T} + B$		Теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ ккал/моль	Температурный предел измерений, $^\circ \text{C}$	Температура кипения, $^\circ \text{C}$
	A	B			
Лантан	20511 ± 203	$8,364 \pm 0,113$	$93,8 \pm 0,9$	1367—1744	3470
Церий	20304 ± 81	$8,306 \pm 0,045$	$92,9 \pm 0,4$	1338—1765	3470
Празеодим	17188 ± 243	$8,098 \pm 0,156$	$79,5 \pm 1,1$	1150—1420	3017
Неодим	15450	7,32	$70,6 \pm 2,0$	1075	3210
Самарий	—	—	$48,6 \pm 0,8$	538	1670
Европий	8982 ± 16	$8,160 \pm 0,027$	$41,1 \pm 0,1$	460—630	1430
Гадолиний	—	—	$77,5 \pm 3,1$	1275	2830
Тербий	—	—	—	—	2480
Диспрозий	14920	8,62	$68,2 \pm 0,9$	542	2330
Гольмий	—	—	—	—	2490
Эрбий	14146 ± 469	$6,625 \pm 0,315$	$64,7 \pm 2,5$	1100—1300	2390
Тулий	12552 ± 45	$9,176 \pm 0,046$	$57,4 \pm 0,2$	535—950	1720
Иттербий	—	—	$39,5 \pm 1,1$	394	1320
Лютеций	—	—	—	—	3000
Скандий	17180	8,298	$78,6 \pm 0,7$	1232—1475	2730
Иттрий	17500	8,91	80	1360—1600	2630

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

Для р. з. м. нет определенной зависимости температуры кипения от порядкового номера металла. Наблюдается только некоторая общая тенденция к снижению температуры кипения с увеличением порядкового номера в цериевой подгруппе р. з. м.

Тепловое расширение. Коэффициенты теплового расширения были определены методом дилатометрического измерения и рентгеновского исследования. Измерения проводились в интервале температур от -200 до 1000°C . Основные исследования были сделаны Тромбом³⁹⁻⁴¹, Барсоном, Спеддингом⁴² и Е. М. Савицким и А. И. Дашковским⁴³. Средние значения коэффициентов теплового расширения для р. з. м. даны в табл. V.

Таблица V
Коэффициенты термического расширения
р. з. м. 13, 17, 39-44

Элемент	Коэффициент расширения		Интервал температур, $^\circ\text{C}$
	При 25° , $10^6 (^\circ\text{C})^{-1}$	Среднее значение, $10^6 (^\circ\text{C})^{-1}$	
α -Лантан . . .	$4,9 \pm 0,1$	5,2	от -173 до $+310$
β -Лантан . . .	—	9,6	от $+325$ до $+775$
Церий	8,5	7,1	от $+25$ до $+725$
Празеодим . . .	$4,8 \pm 0,6$	6,5	от -173 до $+800$
Неодим	$6,7 \pm 0,4$	8,6	от -173 до $+850$
Европий	32,0	26 ± 4	от -200 до $+780$
Гадолиний . . .	$6,4 \pm 0,3$	9,7	от $+25$ до $+950$
Тербий	$7,0 \pm 0,3$	11,8	от $+25$ до $+950$
Диспрозий . . .	$8,6 \pm 0,9$	11,8	от -96 до $+1000$
Гольмий	9,5	10,2	от $+20$ до $+708$
Эрбий	$9,2 \pm 0,3$	12,0	от -178 до $+950$
Тулий	11,6	12,4	от $+20$ до $+853$
Иттербий	25,0	29,9	от $+25$ до $+700$
Лютеций	12,5	12,7	от $+20$ до $+956$
Скандий	11,4	12,0	от $+20$ до $+1009$
Иттрий	10,8	12,0	от $+20$ до $+897$

На основании полученных данных установлены общие закономерности увеличения коэффициента теплового расширения с повышением температуры. Исключением является европий, коэффициент теплового расширения которого уменьшается с увеличением температуры. Отмечено, что более легкие р. з. м. (лантан, церий, празеодим и неодим) имеют более низкие значения коэффициента теплового расширения, чем р. з. м. иттриевой подгруппы, а также самарий и иттрий. Европий и иттербий имеют наиболее высокие значения, приближающиеся к значениям для щелочно-земельных металлов. Рентгеновские исследования⁴⁴ при температурах до 850°C показали, что, как правило, расширение металлов с гексагональной структурой происходит неравномерно. Коэффициент теплового расширения по оси c в два раза выше, чем по оси a . Для всех полиморфных металлов, лантана, церия, празеодима и неодима, происходит резкое снижение коэффициента расширения при температурах полиморфного превращения. У гадолиния и диспрозия при температурах магнитного превращения (ниже точки Кюри) наблюдается интересная особенность — рас-

ширение по оси с почти не происходит. У гадолиния, диспрозия и тербия коэффициент термического расширения вблизи точек Кюри имеет отрицательное значение. Большинство примесей в р. з. м. увеличивает коэффициент термического расширения¹⁸.

Электрические свойства р. з. м. Электрические свойства р. з. м. исследовались многими авторами^{45, 48}. Исследования проводились при температурах от 0,08 до 1163° К при обычных и высоких давлениях. Среди редкоземельных металлов нет хороших проводников электричества (табл. VI).

Т а б л и ц а VI

Удельное электросопротивление и температурный коэффициент электросопротивления р. з. м.^{13,17}

Элемент	Удельное электросопротивление ρ , ом · см · 10 ⁶	Температура, °С	Температурный коэффициент электросопротивления α , (°С) ⁻¹ · 10 ³	Примечание
α -Лантан . .	56,8	25	2,18	Значение α взято при 25° С
β -Лантан . .	96	560	—	
γ -Лантан . .	126	890	—	
α -Церий . . .	34	—249	—	
γ -Церий . . .	75,3	25	0,87	
δ -Церий . . .	123	770	—	
α -Празеодим .	68,0	25	1,71	
β -Празеодим .	132	820	—	
α -Неодим . . .	64,3	25	1,64	
β -Неодим . . .	137	890	—	
α -Самарий . .	88	25	1,48	Значение α взято при 25° С
Европий . . .	81,3	25	4,80	
α -Гадолиний .	140,5	25	1,76	
α -Тербий . . .	135,5	18	0,91	
Диспрозий . .	56	25	1,19	
Гольмий . . .	87	25	1,71	
Эрбий	107	25	2,01	
Тулий	79	25	1,95	
α -Иттербий . .	27,0	25	1,30	
Лютеций . . .	79	25	1,4	
α -Скандий . .	66,3	26	—	
α -Иттрий . . .	64,9	25	—	

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

Изучение удельного электросопротивления в зависимости от температуры позволило обнаружить некоторые особенные свойства р. з. м.: сверхпроводимость лантана, аномалии в проводимости церия в области его превращений, особенности в проводимости элементов иттриевой группы (гадолиний, тербий, диспрозий и др.), обладающих ферромагнитными свойствами. Для р. з. м. наблюдается обычное для металлов явление увеличения электросопротивления с повышением температуры.

Большое внимание привлекает сверхпроводимость р. з. м. Из всех р. з. м. сверхпроводимость обнаружена и изучена только у лантана⁴⁹⁻⁵⁵. При низких температурах лантан имеет две модификации α и β . Средние значения температур перехода α -La и β -La в сверхпроводящее состояние, по данным различных исследователей, равны $4,90 \pm 0,10^\circ \text{K}$ для α -La и $5,85 \pm 0,11^\circ \text{K}$ для β -La.

Редкоземельные металлы от церия до тулия не являются сверхпроводниками благодаря спинам неспаренных $4f$ -электронов⁵⁶⁻⁵⁸. Экспериментально установлено, что иттербий не является сверхпроводником до $1,24^\circ \text{K}$. Данные для европия отсутствуют. Отсутствие сверхпроводимости у скандия, иттрия и лютеция некоторые авторы объясняют различием кристаллических структур этих металлов и лантана.

При исследовании влияния давления на электросопротивление обнаружен аномальный ход электросопротивления у многих р. з. м., за исключением самария⁶⁰⁻⁶¹.

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

Весьма интересными электрическими свойствами обладают химические соединения р. з. м. с благородными металлами, а также с германием и кремнием: они являются сверхпроводниками при низких температурах⁶²; температуры перехода этих соединений даны в табл. VII.

Т а б л и ц а VII

Температуры перехода в сверхпроводящее состояние некоторых соединений р. з. м.

Соединение	Температура перехода, $^\circ\text{K}$	Соединение	Температура перехода, $^\circ\text{K}$
ScIr ₂	1,03	LuOs ₂	3,49
YIr ₂	2,18	ScGe ₂	1,30—1,31
YPt ₂	1,57	YGe ₂	3,8
LaRu ₂	1,63	LaGe ₂	1,49
LaOs ₂	6,5	ScSi ₂	1
CeRu ₂	4,9	YSi ₂	1
ScRu ₂	1,67	LaSi ₂	1
ScOs ₂	4,6	CeSi ₂	1
YRu ₂	1,52	NdSi ₂	1
YOs ₂	4,7		

Селениды и теллуриды некоторых р. з. м. (например, селенид гадолиния) обладают полупроводниковыми свойствами⁶³.

По литературным данным гексабориды р. з. м., в частности гексаборид лантана, в последнее время нашли применение в качестве материала для изготовления катода электронных пушек мощных электронных приборов⁶⁴. Преимуществом этих материалов является сравнительно малая величина работы выхода электронов, возможность получения высокой плотности эмиссионного тока, отсутствие отравления катода на воз-

духе, способность работать в условиях пониженного вакуума (до 10^{-2} мм рт. ст.) устойчивость под воздействием ионной бомбардировки.

Малую работу выхода электронов и способность к автоэлектронной эмиссии обычно объясняют существованием в гексаборидах р. з. м. свободных электронов, сравнительно слабо связанных с атомами металла и бора.

Единственным недостатком гексаборидов является их пониженное электросопротивление. Однако в последнее время разработаны катоды на основе твердых растворов между гексаборидами с более высокими значениями электросопротивления, причем работа выхода электронов остается прежней.

Теплоемкость и теплопроводность р. з. м. По теплоемкости р. з. м. опубликовано много работ. Заслуживают внимания работы Спеддинга и Гшнейднера^{13, 48, 65, 66}, которые исследовали большинство р. з. м. Лантан⁶⁷, церий⁶⁸, празеодим, неодим²⁹, иттербий¹³, самарий^{54, 29, 65, 69}, гадолиний^{70, 71}, тербий^{71, 72, 73}, диспрозий, гольмий, эрбий^{74, 75}, скандий⁷⁶ изучались и другими авторами.

Особый интерес представляет рассмотрение влияния структурных, магнитных и электрических превращений на зависимость теплоемкости от температуры. Поэтому большинство р. з. м. исследовано в широком интервале температур: от температуры жидкого гелия ($4,2^\circ\text{K}$) до температур плавления. При низких температурах исследованы почти все р. з. м. Для многих р. з. м. в ходе изменения теплоемкости в зависимости от температуры отмечено аномальное поведение (рис. 6). Это, например, наблюдается при температуре перехода лантана в сверхпроводящее состояние. Для церия наблюдаются перегибы на кривой зависимости теплоемкости от температуры, связанные с низкотемпературными полиморфными превращениями. Влияние магнитных превращений на теплоемкость р. з. м. хорошо видно на примере гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия и эрбия. Все магнитные превращения в этих металлах являются причиной возникновения перегибов на кривых зависимости теплоемкости от температуры.

Результаты исследования теплоемкости р. з. м. при температурах выше 0°C представлены в табл. VIII. Все металлы исследовались в температурном интервале от 0°C до точки плавления. Для церия, неодима, самария, празеодима и иттербия теплоемкость исследовалась до 1100°C . Для этих металлов в области высокотемпературной объемно-центрированной модификации и в жидком состоянии имеет место линейная зависимость

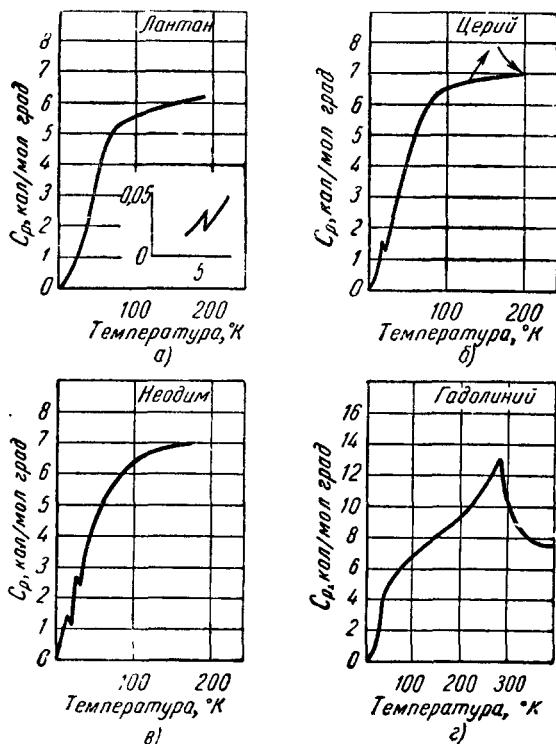


Рис. 6. Зависимость теплоемкости р. з. м. от температуры.

теплоемкости от температуры. Для церия, празеодима, неодима, самария, скандия и иттрия вычислены значения теплоемкости в жидком состоянии, которые соответственно равны 9,35; 10,27; 11,60; 11,80; 9,00 и 10,50 кал/моль·град.

Т а б л и ц а VIII
Теплоемкость р. м. з. 13, 17, 48

Элемент	Теплоемкость, кал/моль·град			
	$C_p = A + Bt + Ct^2$ (тв °C)			
	A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$	Температур- ный интервал, °C
α-Лантан	6,27	2,6	—	0—310
β-Лантан	6,45	3,0	—	310—864
γ-Лантан	10,30	—	—	864—920
γ-Церий	6,37	2,95	1,19	0—730
δ-Церий	9,05	—	—	730—804
α-Празеодим . .	6,38	2,86	2,19	0—792
β-Празеодим . .	9,19	—	—	792—935
α-Неодим	6,52	2,49	3,26	0—862
β-Неодим	10,65	—	—	862—1024
α-Самарий	11,80	0,955	*)	0—917
β-Самарий	11,22	—	—	917—1072
Европий	6,20	4,0	—	0—826
α-Гадолиний . .	6,63	2,3	—	30—1264
β-Гадолиний . .	10,30	—	—	1264—1322
α-Тербий	6,70	2,3	—	65—1317
β-Тербий	10,30	—	—	1317—1368
Диспрозий	6,72	2,2	—	0—1380
Гольмий	6,45	2,2	—	0—1500
Эрбий	6,66	2,2	—	0—1525
Тулий	6,50	2,1	—	0—1600
α-Иттербий . . .	6,32	4,0	—	0—798
β-Иттербий . . .	10,30	—	—	798—824
Лютеций	6,23	2,0	—	0—1675
Скандий	6,00	1,1	—	0—1575
Иттрий	6,13	1,5	—	0—1552

*) Ct^2 для самария заменено формулой $(-1,51 \cdot 10^3)/(t + 273,2)^{2,9}$.

Теплопроводность р. з. м. исследована недостаточно полно. Имеется всего одна работа по теплопроводности р. з. м.⁷⁷, данные которой представлены в табл. IX.

Т а б л и ц а IX
Теплопроводность р. м. з.⁷⁷

Металл	Теплопровод- ность при 26— 30 °C, кал·см/сек·см ² °C	Металл	Теплопровод- ность при 26— 30 °C, кал·см/сек·см ² °C
Лантан	$0,033 \pm 0,003$	Гадолиний	$0,021 \pm 0,002$
Церий	$0,026 \pm 0,003$	Диспрозий	$0,024 \pm 0,002$
Празеодим	$0,028 \pm 0,003$	Эрбий	$0,023 \pm 0,002$
Неодим	$0,031 \pm 0,003$	Иттрий	$0,035 \pm 0,004$

Из данных табл. IX видно, что р. з. м. имеют очень низкое значение теплопроводности по сравнению с другими металлами. Наличие такой

низкой теплопроводности может вызывать местный перегрев поверхности образцов при определении некоторых физических свойств, в частности теплоемкости.

Магнитные свойства. Редкоземельные металлы представляют собой уникальную группу металлов для изучения магнитных свойств.

Среди редкоземельных металлов и их соединений имеются диамагнетики, сильные и слабые парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики. По сравнению с исследованием других физических свойств, магнитным свойствам р. з. м. посвящено большое количество работ.

Интересной особенностью р. з. м. является то, что эффективный магнитный момент для р. з. м. почти точно соответствует эффективному магнитному моменту трехвалентных ионов (рис. 7). Это объясняется тем, что $4f$ -электроны, являющиеся носителями магнитного момента, находятся в глубоком слое и не испытывают поэтому влияния валентных электронов. Теоретическое значение магнитного момента для р. з. м. рассчитано Ван-Флеком и Франком⁷⁸. Теоретические и экспериментальные значения магнитного момента для р. з. м. почти совпадают, за исключением Sm^{+3} , Sm^{+2} и Eu^{+3} , для которых теоретические значения слишком низки.

Р. з. м., за исключением скандия, иттрия, лантана, иттербия и лютеция, имеют высокие значения парамагнитной восприимчивости по сравнению с обычными металлами. Кроме того, следует подчеркнуть, что р. з. м. в парамагнитном состоянии подчиняются закону Кюри — Вейсса только в ограниченном температурном интервале. Значения парамагнитной восприимчивости металлов цериевой подгруппы по своей величине на 1—2 порядка меньше, чем магнитная восприимчивость иттриевой подгруппы. Однако внутри подгрупп закономерность изменения свойств для них идентична: восприимчивость сначала увеличивается, достигая максимума, а затем резко падает.

Из редкоземельных металлов ферромагнитную точку Кюри имеют европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий и эрбий. Все редкоземельные металлы, за исключением гадолиния, становятся ферромагнетиками только в области отрицательных температур. В ряду редкоземельных металлов иттриевой подгруппы от гадолиния до эрбия точка Кюри понижается от $+17 \pm 1^\circ \text{C}$ (для гадолиния) до $-254 \pm 2^\circ \text{C}$ (для эрбия). Большой интерес, с точки зрения магнитных свойств, представляет металлический гадолиний, так как он имеет по сравнению с другими редкоземельными металлами самую высокую точку Кюри, которая по последним данным равна $17,1^\circ \text{C}$. В парамагнитной области гадолиний подчиняется закону Кюри — Вейсса. Магнитный момент металла близок к магнитному моменту его трехвалентного иона. Ферромагнетизм гадолиния был впервые обнаружен Урбаном, Вейссом и Тромбом⁷⁹. По их данным удельное намагничение составляет величину 253,5 ед. CGSM, что значительно больше удельного намагничения железа в тех же условиях (221 ед. CGSM).

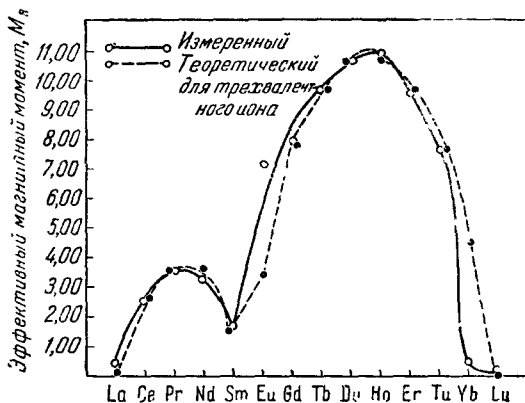


Рис. 7. Зависимость эффективного магнитного момента р. з. м. от порядкового номера.

В последние годы магнитные свойства гадолиния были исследованы на металле более высокой чистоты^{80,81}. Было установлено, что в интервале температур 20—250° К момент насыщения гадолиния подчиняется закону $T^{3/2}$, а не закону T^2 , как было ранее установлено Тромбом. Интересно, что гадолиний следует этому закону почти по всему ферромагнитному интервалу, тогда как другие ферромагнетики подчиняются этому закону только в узкой температурной области. При экстраполяции этих данных при абсолютном нуле эффективный момент равен $7,12 \mu_B$, что на 2% выше, чем можно было бы предположить, учитывая только спины $4f$ -электронов. Влияние давления на точку Кюри было изучено в работе Патрика⁸², который обнаружил, что в области давлений от 0 до 8000 ат каждые 1000 ат понижают точку Кюри на $1,2 \pm 0,05^\circ$. Нами⁸³ снята кривая намагниченности $4\pi I_s = f(H)$ гадолиния при комнатной температуре и при температуре жидкого азота на баллистической установке в поле до 10 000 э. Полученные результаты (рис. 8) показывают, что гадолиний насыщается почти полностью в слабых полях и имеет насыщение более высокое, чем чистое железо. Гадолиний имеет кривую гистерезиса, характерную для магнитомягких материалов, причем остаточная индукция составляет всего несколько процентов от величины насыщения. Детальное исследование магнитных свойств гадолиния было проведено в МГУ К. П. Беловым на приготовленных нами литых образцах⁸⁴.

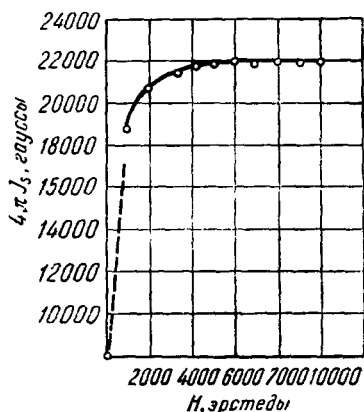


Рис. 8. Кривая намагничивания гадолиния при -196°C .

диспрозия и гадолиния. Для диспрозия в области перехода ферромагнетизм — антиферромагнетизм ($\theta_1 = 85\text{—}88^\circ \text{K}$) обнаружены большие аномалии модуля упругости и внутреннего трения, на которые сильное влияние оказывает магнитное поле. В этой же области температур диспрозий имеет очень большую магнитострикцию ($\lambda_{||} \approx 1000 \cdot 10^{-6}$), которая носит анизотропный характер ($\lambda_{||}$ и $\lambda_{\perp}$ имеют различные знаки). Установлено, что в отличие от перехода антиферромагнетизм — парамагнетизм ($\theta_2 = 178^\circ \text{K}$) переход при 88°K связан с изменением характера магнитного взаимодействия магнитных подрешеток диспрозия.

Для гадолиния вблизи температуры 210°K наблюдается максимум намагниченности в слабых полях, минимум коэрцитивной силы и остаточной намагниченности. На эту же температуру приходится нулевое значение магнитострикции. Вблизи точки Кюри наблюдается аномальное магнитное поведение гадолиния (по сравнению с никелем и железом). Авторы высказали предположение, что в указанном интервале температур гадолиний находится «частично» в антиферромагнитном состоянии.

Антиферромагнитная точка Нееля обнаружена у церия, неодима, самария, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия.

Сводные данные по магнитным свойствам р. з. м. представлены в табл. X. Более подробно магнитные свойства освещены в оригинальных работах: лантан^{18, 25, 85}, церий^{18, 25, 86, 87, 93}, празеодим^{25, 87}, неодим^{87, 88, 91}, самарий^{87, 88}, европий⁹⁴, гадолиний^{70, 81, 86, 95}, тербий^{87, 89, 96}, диспрозий^{84, 87, 92}, гольмий^{87, 90, 98}, эрбий^{95, 99, 100}, тулий^{87, 98, 101}, иттербий^{25, 87}, лютеций³⁰, скандий^{13, 17}, иттрий⁸⁵.

Таблица X

Магнитные свойства редкоземельных металлов, иттрия и скандия ^{13,17}

Элемент	Магнитная восприимчивость при 25° К, 10^{-6} э. м. е./моль	Константы в уравнении Кюри—Вейсса $\chi_g = C/(T - \theta)$			Эффективный момент		Характерные точки	
		$C, 10^{-4}$ э. м. е. ° К/г	$\theta, ^\circ\text{K}$	интервал температур, °С	теоретический (для валентности 3)	измеренный	Кюри, °С (магнитное превращение)	Нееля, °С (анти-ферромагнитное превращение)
α -Лантан	101	—	—	—	0,00	0,49	Отсутств.	Отсутств.
γ -Церий	2430 ¹⁾	55,3 ²⁾	—46 ³⁾	—165+27	2,56	2,51	—	—
α -Празеодим	5320	119,8 ⁴⁾	—21	—195+230	3,62	3,56	Отсутств.	Отсутств.
α -Неодим	5650	94,7 ⁵⁾	—4,3	—240+27	3,68	3,3	—	—265,5
α -Самарий	1275±25	См. сноску ⁶⁾			1,60±0,05	1,74±0,02	—	—258,2
Европий	33 100	414	+108	—150+20	3,45±0,05	7,12	—165	—
α -Гадолиний	356 000 ⁷⁾	476	+302	+145+350	7,94	7,95	+17±1	—
α -Тербий	193 000	739	+237	—36+102	9,72	9,7	—36±2	—43
Диспрозий	99 800	867	+157	—120+25	10,6	10,64	—188	—94,7
Гольмий	70 200	911	+87	—135+25	10,6	10,89	<—253	—140±2
Эрбий	44 100	667	+40	—78+18	9,6	9,5	—253	—189
Тулий	26 200±100	434	+19±2	—220+1225	7,6	7,62	—	—223±1
α -Иттербий	71	—	—	—	4,5	0,41	Отсутств.	Отсутств.
Лютеций	17,9	—	—	—	0,00	0,21	»	»
α -Скандий	8,08	—	—	—	0,00	0,14	»	»
Иттрий	191	—	—	—	0,00	0,67	»	»

¹⁾ Величина получена при первом охлаждении до —270°С, после сотого охлаждения она была равна 2495 10^{-6} .
²⁾ Магнитные свойства были измерены до 785°С, выше 20°С церий не подчиняется закону Кюри—Вейсса.
³⁾ Величина получена при первом охлаждении до —270°С, после сотого охлаждения она была равна —38.
⁴⁾ Выше 230° празеодим и неодим не подчиняются закону Кюри—Вейсса.
⁵⁾ Локк ²⁵ нашел добавочную постоянную (5,0·10⁻⁶ э. м. е./г), которую следует прибавить к выражению $C/(T - \theta)$, чтобы описать магнитное поведение.
⁶⁾ Самарий в интервале между —270 и 28°С не подчиняется закону Кюри—Вейсса ²⁵.
⁷⁾ Экстраполировано от 145 к 50°С.

4. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В связи с поисками новых материалов и более широким использованием металлов и сплавов с особыми физическими свойствами все больший интерес приобретают р. з. м., иттрий и скандий не только как легирующие добавки, но и как основные компоненты конструкционных материалов. Самым перспективным в этом отношении в настоящее время является иттрий. В соответствии с этим данные о механических свойствах скандия и иттрия приобретают первостепенное значение¹.

Литературные данные по механическим свойствам р. з. м. не полны. На их точность влияют чистота металлов, применяемая методика эксперимента, исходное состояние (литое, термообработанное) и ориентация кристаллов. Основные работы по механическим свойствам р. з. м., скандия и иттрия были проведены Е. М. Савицким, В. Ф. Тереховой^{102, 103, 104}, Спеддингом и Дааном¹⁰⁵ и Лове¹⁰⁶. Обзор работ по механическим свойствам скандия и иттрия был сделан Симмонсом¹⁰⁷ на симпозиуме по р. з. м. в ноябре 1959 г. в Чикаго (США).

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

У п р у г и е с в о й с т в а. Модуль сдвига, модуль упругости, коэффициент Пуассона и сжимаемость были определены для большинства р. з. м. Смитом, Бриджменом, Лове¹⁰⁶. Смитт¹⁰⁸ использовал метод измерения скорости распространения звуковых колебаний, Лове определил модуль упругости по кривым напряжение — деформация. Данные по упругим свойствам р. з. м. представлены в табл. XI. Значение модуля упругости по Лове значительно выше данных Смита.

Таблица XI

Упругие свойства р. з. м.

Элемент	Модуль упругости E , кг/мм ²		Модуль сдвига G , кг/мм ²	Коеффициент Пуассона, ν	Сжимаемость β , см ³ /кг · 10 ⁶
	данные работы ¹⁰⁸	данные работы ¹⁰⁶			
Лантан . . .	3915	7031—7734	1518	0,228	3,24
Церий . . .	3058	4429	1223	0,248	4,95
Празеодим . . .	3592	4922—9843	1378	0,305	3,28
Неодим . . .	3859	—	1476	0,306	3,02
Самарий . . .	3480	5625	1286	0,352	2,56
Гадолиний . . .	5730	5625—9843	2278	0,259	2,52
Тербий . . .	5864	—	2327	0,261	2,45
Диспрозий . . .	6433	7031—9843	2587	0,243	2,39
Эрбий . . .	7474	11 660	3016	0,238	2,11
Тулий . . .	—	—	—	—	—
Иттербий . . .	1814	—	717	0,284	7,12
Иттрий . . .	—	6000—7000*)	2671	0,265	2,09

*) Среднее значение у различных авторов.

Следует отметить, что по своим упругим свойствам легкие р. з. м. ближе всего подходят к магнию и олову, а тяжелые ведут себя подобно цирконю и титану.

Упругие свойства лантана и церия при различных температурах подробно исследованы А. И. Дашковским и Е. М. Савицким⁴³. Ими изучена зависимость внутреннего трения и модуля сдвига от температуры для лантана и церия до 600—670°C. Кривые зависимости внутреннего трения и модуля сдвига от температуры для лантана представлены на рис. 9. Наблюдающиеся максимумы на кривых при нагреве (I) и охлаждении (II) связаны с полиморфным превращением $\alpha \rightleftharpoons \beta$ лантана. Кривая охлаждения в целом повторяет кривую нагрева, но проходит при более низкой температуре. В температурном интервале полиморфного превращения лантана наблюдается заметное изменение модуля сдвига.

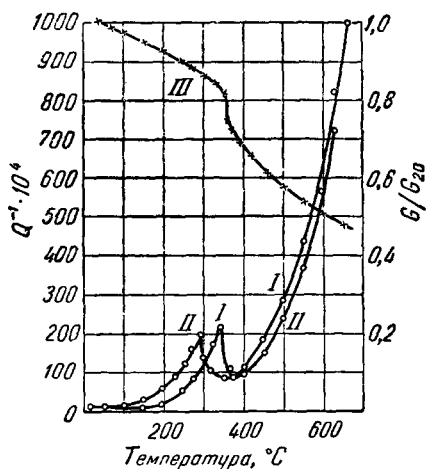


Рис. 9. Зависимости модуля сдвига и внутреннего трения лантана от температуры.

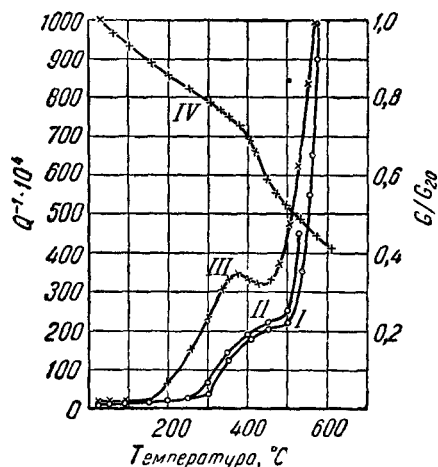


Рис. 10. Зависимости модуля сдвига и внутреннего трения церия от температуры.

На рис. 10 представлены кривые внутреннего трения и модуля сдвига церия. Кривая I соответствует нагреву образца, отожженного при 600°C в течение часа. До 250°C происходит линейное возрастание внутреннего трения, далее наблюдается быстрый рост и в районе 350—450°C на кривой наблюдается перегиб. Выше 500°C внутреннее трение очень быстро увеличивается с ростом температуры. Кривая III представляет собой температурную зависимость внутреннего трения образца церия, отожженного при 500°C в течение 20 мин. Эта кривая имеет ясно выраженный максимум при температуре 380°C. При увеличении температуры или длительности отжига этот максимум снижается, становится более широким и сдвигается в сторону более высоких температур. Этот сдвиг возникает, вероятно, благодаря росту зерна при отжиге. Температурная зависимость модуля сдвига церия изображена кривой IV. До 400°C происходит линейное снижение, а далее наблюдается релаксация модуля сдвига, соответствующая вязкому поведению зерен.

Для тех же образцов лантана и церия определены значения модуля сдвига при комнатной температуре. Для лантана модуль сдвига оказался равным 1480 ± 50 кг/мм², для церия получено значение 1350 ± 50 кг/мм².

Методика исследования механических свойств. Так как большинство металлов иттриевой подгруппы было получено в количествах, не превышающих десятков граммов, наши испытания, в основном, производились в универсальном приборе для микромеханических испытаний конструкции Е. М. Савицкого^{102, 103}.

При исследовании влияния температуры на механические свойства р. з. м. был использован логарифмический анализ кривых механические свойства — температура. Так как различные полиморфные фазы имеют различные температурные коэффициенты свойств, методом изображения свойств в полулогарифмических координатах удается довольно точно определить температуры полиморфных переходов¹⁰². Данные по механическим свойствам, опубликованные в настоящее время в литературе, относятся в основном к р. з. м. чистоты 98—99%.

Т в е р д о с т ь. Экспериментальные данные, полученные разными авторами о значениях твердости р. з. м. при комнатной температуре, представлены в табл. XII. Как видно, строгой закономерности в изменении

Таблица XII

Твердость р. з. м.

Элемент	Твердость в литом состоя- нии H_R , кг/мм ²	Элемент	Твердость в литом состоя- нии H_R , кг/мм ²
Лантан	35—40	Диспрозий	55—105
Церий	25—30	Гольмий	50—125
Празеодин	35—50	Эрбий	60—95
Неодим	35—45	Тулий	55—90
Самарий	45—65	Иттербий	20—30
Европий	15—20	Лютеций	120—130
Гадолиний	55—70	Скандий	95—120
Тербий	90—120	Иттрий	80—85

твердости р. з. м. в зависимости от порядкового номера не наблюдается. Отмечена тенденция повышения твердости с увеличением атомного номера и температуры плавления. Имеющиеся в литературе значения твердости индивидуальных р. з. м. обычно сильно отличаются друг от друга из-за загрязнения примесями, особенно кислородом, различия в способах деформации, величине зерен. По этой причине установить зависимость между величиной твердости и порядковым номером р. з. м. пока не представляется возможным. Данные о твердости р. з. м. на монокристаллических образцах в настоящее время отсутствуют. Для р. з. м. наблюдалось снижение твердости (порядка 10 единиц) после отжига. Это снижение твердости после отжига, как правило, происходит у металлов, выплавленных в дуговой печи и имеющих в связи с этим сильно напряженную структуру. Твердость р. з. м., деформированных при комнатной температуре растет в 1,5—2 раза за счет наклепа.

Изменение твердости лантана, церия и празеодима (чистота 98%) с температурой исследовалось Е. М. Савицким и В. Ф. Тереховой^{102, 103, 112} в 1955 г., а гадолиния (99,8%) в Институте им. Баттеля¹⁰⁷. Твердость лантана с повышением температуры уменьшается с 38 до 3,5 кг/мм² при 800°С (рис. 11). Особенно сильное размягчение лантана наблюдалось при 550—600°С. У церия до 300°С твердость изменяется незначительно, резкое падение ее наблюдается при 350—400°С. Интенсивное уменьшение твердости празеодима при нагревании начинается с 400°С. Изменение твердости прессованного при 700°С гадолиния от комнатной температуры до 925°С показано на рис. 12. Резкое снижение твердости здесь также наблюдается при 400—500°С. Как видно из рис. 11 и 12, помимо явлений полиморфизма в температурном ходе кривых твердости лантана, церия, празеодима и гадолиния в интервале 100—300°С наблюдается отклонение от обычной для

металлов экспоненциальной зависимости. У перечисленных выше металлов происходит при этих температурах замедление падения твердости. Указанный эффект, по-видимому, связан со старением за счет примесей

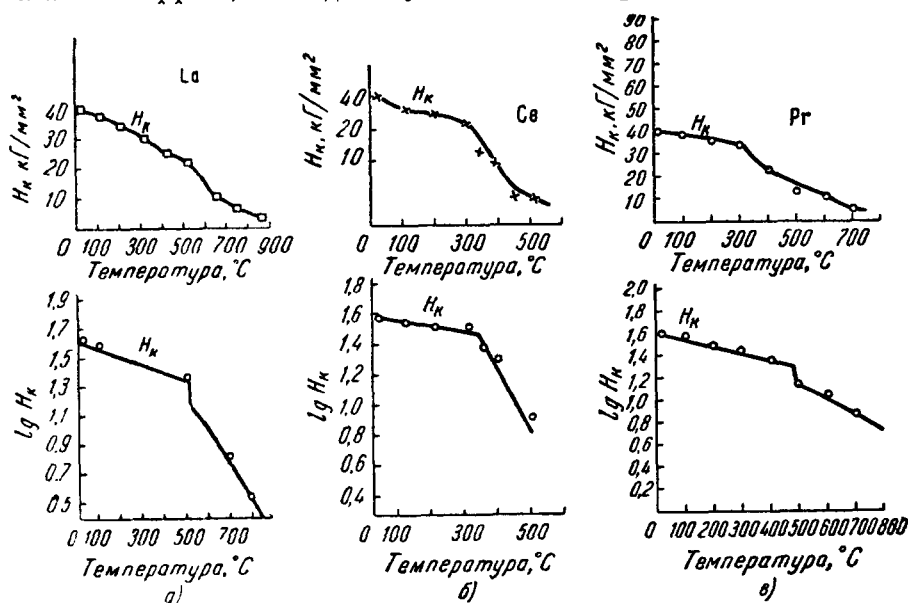


Рис. 11. Зависимость твердости: а) лантана, б) церия и в) празеодима от температуры в простых и полулогарифмических координатах.

из-за недостаточной чистоты исследованных металлов. Влияние фазовых превращений, в частности полиморфных, на изменение твердости металлов и сплавов в зависимости от температуры подробно рассмотрено в работе ¹⁰². Наиболее широко исследована твердость иттрия. Установлено, что твердость наиболее чистого иттрия изменяется в пределах от 30 до 50 kg/mm^2 по Бринеллю. Карлсон исследовал влияние кислорода на твердость литого иттрия ¹¹⁶ и установил, что твердость последнего повышается с увеличением содержания кислорода. По данным этого исследования твердость иттрия после отжига зависит также от ряда других факторов: величины зерна и его ориентации, количества примесей, скорости охлаждения и степени напряженности отдельных зерен при выплавке в дуговой печи. Твердость литых образцов, полученных путем расплавления иттрия в танталовых тиглях и отлитых в вакуумной индукционной печи в медные изложницы, несколько выше твердости выплавленного в дуговой печи иттрия.

Е. М. Савицким и В. Ф. Тереховой было исследовано изменение твердости иттрия в зависимости от его чистоты, связанной с методом получения.

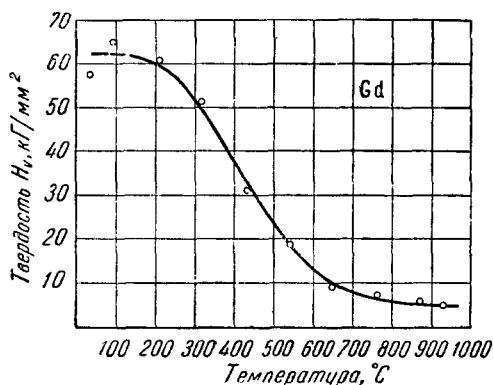


Рис. 12. Зависимость твердости гадолиния от температуры.

Твердость иттрия, измеренная по Бринелю, в зависимости от метода получения, изменяется от 105 до 55 кг/мм^2 . Наименьшую твердость имеет иттрий, полученный методом вакуумной дистилляции¹⁰⁷.

Аналогичное исследование по определению твердости в зависимости от чистоты металла было проведено нами и для скандия. Твердость технического скандия (чистоты 96—98%)¹⁰³ составляет 120 кг/мм^2 .

Механические свойства р. з. м. при растяжении и сжатии. Все известные работы по прочности и пластичности скандия и иттрия суммированы в статье Симмонса¹⁰⁷. Наиболее широкие исследования по прочности и пластичности р. з. м. были проведены авторами^{102, 110, 83, 35, 103, 111, 112}. Данные по прочности и пластичности р. з. м., скандия и иттрия даны в табл. XIII.

Таблица XIII

Механические свойства р. з. м. при испытании на растяжение и сжатие при комнатной температуре

Элемент	Состояния металла	Данные работы ¹⁰⁷			Данные авторов			
		предел текучести σ_s , кг/мм^2	предел прочности σ_B , кг/мм^2	относительное удлинение δ , %	предел прочности (кг/мм^2) при испытании на		пластичность (%) при испытании на	
					растяжение σ_B	сжатие $\sigma_{сж}$	растяжение δ	сжатие $\epsilon_{ст}$
Лантан	литой	12,8	13,3	8	7,0	29,0	2—5	—
		19,0	22,5	4	—	—	—	—
Церий	литой	9,3	10,5	24	12,0	30,0	5	33
		11,2	15,4	17	—	—	—	—
Празеодим	литой	10,3	11,2	10	9,5	29	20	31
		20,2	21,9	7	—	—	—	—
Неодим	литой	16,8	17,4	11	13,0	25,0	1—2	36
		—	21,2	2	—	—	—	—
Самарий	литой	11,4	12,7	3	—	33,5	—	14,0
		18,5	19,4	8	21,9	—	2	—
Гадолиний	кованный	27,4	39,7	7	—	—	—	—
Тербий	литой	—	—	—	—	71	—	16
Диспрозий	литой	22,9	25,1	6	—	52	—	20
		33,0	43,6	3	—	—	—	—
Гольмий	литой	22,6	26,4	5	—	51	—	20
Эрбий	литой	29,7	29,8	4	29,0	78,0	1	22
		28,8	32,0	7	—	—	—	—
Тулий	литой	—	—	—	—	55	—	26
Иттербий	литой	6,7	7,3	6	6,6*)	—	13*)	—
Лютеций	литой	—	—	—	—	102	—	12
Скандий	литой	—	—	—	—	100	—	26
Иттрий	литой	—	—	—	16	80	—	17

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

При анализе полученных результатов по растяжению и сжатию, как и в случае твердости, отмечается тенденция к увеличению прочности металлов с увеличением порядкового номера р. з. м. Металлический лютеций имеет самую высокую прочность при сжатии. Деформированные на 20—30% при комнатной температуре образцы р. з. м. имеют в среднем в 1,5 раза большую прочность по сравнению с литым состоянием. Пластичность деформированных образцов соответственно снижается. Рекристаллизационный отжиг деформированных образцов снижает величину прочности до первоначального состояния и повышает пластичность.

До сих пор не опубликовано данных о зависимости прочности и пластичности р. з. м. от чистоты по отдельным примесям и от присадки легирующих добавок. Нами проводилось исследование твердости и деформируемости при холодной прокатке технического иттрия с различным содержанием легирующих добавок (от 0,1 до 5% Cu, Mg, Ca, Zn, Al, Ti, Zr, Sn, V, Cr, Mo, Fe). Установлено, что иттрий весьма чувствителен к введению легирующих добавок даже при сравнительно малом содержании их. Наибольший эффект оказывают медь и магний при содержании 0,1 и 5%. Механизм действия легирующих добавок в первую очередь связан с их способностью образовывать вторичные фазы с иттрием, т. е. твердые

Таблица XIV

Свойства р. з. м. при испытаниях на растяжение при повышенных температурах.¹⁰⁷

Элемент	В литом состоянии					
	205° С			425° С		
	предел прочности σ_B , кг/мм ²	предел текучести σ_s , кг/мм ²	удлинение δ , %	предел прочности σ_B , кг/мм ²	предел текучести σ_s , кг/мм ²	удлинение δ , %
Лантан	10,8	8,7	9,4	4,7	2,6	21
Церий	4,0	3,3	21,4	—	—	—
Празеодим	14,1	10,3	15,8	4,7	4,1	29
Неодим	—	—	—	4,2	4,0	13
Самарий	14,8	12,6	10,4	8,4	7,7	5,6
Гадолиний	12,6	11,0	6,8	9,8	8,5	11,3
Диспрозий	21,6	14,6	8,3	—	—	—
Гольмий	21,6	17,3	6,0	—	—	—
Эрбий	24,4	20,8	5,5	17,6	20,2	6,8
Иттербий	7,2	5,5	10,8	—	—	—

Элемент	В ковном состоянии					
	205° С			425° С		
	предел прочности σ_B , кг/мм ²	предел текучести σ_s , кг/мм ²	удлинение δ , %	предел прочности σ_B , кг/мм ²	предел текучести σ_s , кг/мм ²	удлинение δ , %
Лантан	18,3	2,0	8,6	3,0	2,9	27,0
Церий	9,6	7,9	9,5	3,6	1,4	8,0
Празеодим	18,6	17,8	11,7	4,3	3,8	47,5
Неодим	14,0	12,4	10,3	8,9	8,4	8,0
Самарий	17,4	13,5	14,5	10,2	9,1	12,5
Гадолиний	29,0	21,9	4,2	13,5	10,0	12,0
Диспрозий	33,7	25,7	12,0	20,4	18,8	4,2
Гольмий	—	—	—	—	—	—
Эрбий	39,0	32,3	4,6	15,8	13,4	4,6
Иттербий	—	—	—	—	—	—

растворы, эвтектические смеси и химические соединения. В отношении температурной зависимости механических свойств р. з. м. в работе Симмонса¹⁰⁷ приводятся данные по механическим свойствам р. з. м. при растяжении при 205 и 425° С. Эти данные представлены в табл. XIV.

Е. М. Савицким и В. Ф. Тереховой исследованы пластичность при медленном и ударном сжатии, прочность и пластичность при растяжении лантана в температурном интервале от 20 до 800° С, церия от 20 до 600° С и празеодима от 20 до 800° С¹⁰²⁻¹⁰³. Полученные данные представлены на рис. 13. Полиморфные переходы в металлах оказывают влияние на все

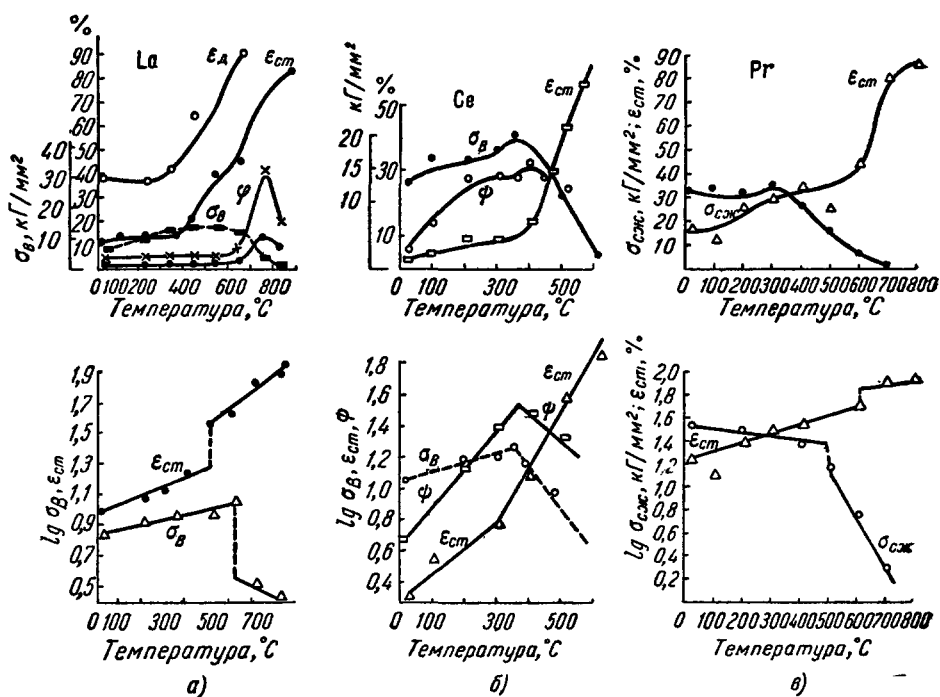


Рис. 13. Зависимость прочности и пластичности при испытаниях на растяжение и сжатие от температуры для: а) лантана, б) церия и в) празеодима в простых и полулогарифмических координатах.

механические свойства. Это изменение свойств хорошо выражено на графиках, особенно при изображении их в полулогарифмических координатах. Как видно из приведенных данных, при переходе в кубическую модификацию пластичность р. з. м. резко возрастает и наглядно подтверждает правило, установленное Е. М. Савицким, что наиболее высокотемпературная модификация полиморфного металла должна быть самой пластичной¹⁰².

В результате проведенных исследований и анализа полученных данных установлены температуры максимальной пластичности: для лантана—600—700° С, для церия—450° С и для празеодима—700—750° С. В ходе температурных кривых свойств прочности при растяжении для лантана, церия и празеодима отмечен некоторый рост прочности с увеличением температуры до 350—400° С, а затем уменьшение ее. Подобное явление обнаружено Е. М. Савицким, В. Ф. Тереховой и В. В. Барон на ряде хрупких веществ: германии, кобальте, кремнии, графите, хроме и химических соединениях (дисилициды молибдена, никеля, кобальта и др.). Это явление

ние чаще всего наблюдается у металлов с гексагональной или другой, более сложной, кристаллической структурой, связано с воздействием температуры на внутреннее строение металлов и сплавов и зависит от соотношения между прочностью и пластичностью металлов. Немаловажную роль здесь играет явление старения за счет примесей ^{102, 103}.

В Институте им. Баттеля (США) проведено испытание механических свойств металлического гадолиния, отпрессованного при температуре 540°С. Полученные значения предела текучести и прочности, удлинения и модуля упругости в зависимости от температуры приведены на рис. 14 ¹⁰⁷. Изучение свойств гадолиния при растяжении в зависимости от температуры показало наличие явно выраженного эффекта старения при температурах ниже 350°С, что, как отмечают авторы, связано с наличием примесей. Такой же эффект влияния примесей замечен для празеодима и самария. Эти металлы при нагреве до 200°С имели более высокую прочность при растяжении, чем при комнатной температуре.

Исследование влияния примесей на прочность было сделано только для иттрия ¹⁰⁷. Установлено, что прочность отожженного иттрия относительно мало изменяется в зависимости от содержания примесей или легирующих элементов. Наибольший упрочняющий эффект наблюдается при наличии водорода. Фтор несколько снижает характеристики прочности. Кислород и азот почти не влияют на свойства иттрия, а углерод при больших содержаниях повышает предел прочности и снижает удлинение (табл. XV). Данные работы ¹⁰⁷ требуют проверки.

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

Обработка р. з. м. давлением. В настоящее время плавкой с расходуемым электродом, отливкой в медные, танталовые или графитовые изложницы в инертной атмосфере или вакууме можно получить слитки р. з. м. весом до нескольких десятков килограммов, которые различными методами обработки давлением могут быть переделаны в различные полуфабрикаты — листы, прутки, трубы ^{106, 107}.

Вследствие большого числа плоскостей скольжения в кубической решетке церия, иттербия и европия, эти металлы более легко подвергаются обработке давлением по сравнению с другими р. з. м., имеющими гексагональную решетку, деформация в которой происходит лишь путем скольжения в направлении плоскости базиса. Следует напомнить о склонности

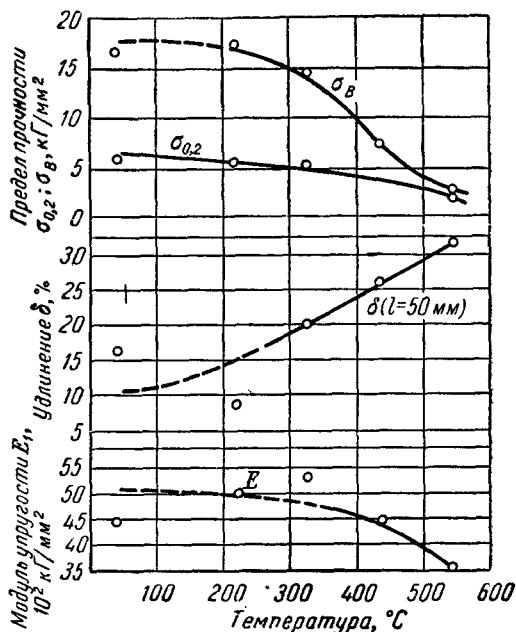


Рис. 14. Свойства выдавленного через матрицу гадолиния при испытании на растяжение в зависимости от температуры.

металлов с гексагональной решеткой, к которым принадлежит большинство р. з. м., к двойникованию. Это второй важный механизм пластической деформации таких металлов при обычной температуре ¹⁰². У чистого

Таблица XV

Механические свойства металлического иттрия при добавках фтора, кислорода, углерода, азота и водорода ¹⁰⁷

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

Примечание

иттрия двойники деформаций в массовом количестве возникают даже при изготовлении металлографических шлифов. По аналогии с другими гексагональными металлами увеличенное отношение параметров c/a гексагональной решетки некоторых р. з. м. должно оказывать большое влияние на их способность к пластической деформации. Однако этот вопрос исследован совершенно недостаточно.

В процессе обработки р. з. м. давлением при комнатной температуре происходит значительный наклеп металла, препятствующий дальнейшей деформации его. Устранение наклепа производится промежуточным отжигом.

Способность р. з. м. вступать в реакцию с кислородом и азотом воздуха сильно затрудняет их обработку. По этой причине обработку давлением р. з. м. при повышенных температурах следует проводить в оболочках или в защитной атмосфере инертных газов. Поведение сплавов р. з. м. при горячей обработке давлением в первую очередь будет определяться их фазовым составом. Твердые растворы на основе р. з. м. будут вести себя при деформировании аналогично чистым р. з. м. Одним из нас еще в 1948 г. было показано, что хрупкие при обычной температуре металлические соединения многих металлов после нагрева на температуру до 0,7—0,9 от температуры плавления становятся весьма пластичными и способны

к изменению формы и размеров путем горячей обработки давлением¹⁰². Бесспорно, что это будет справедливо и для металлических соединений р. з. м. Е. М. Савицким, В. Ф. Тереховой и Л. И. Ямпольским^{102, 103} методом прессования путем выдавливания были получены прутки церия и лантана различного диаметра (от 1 до 5 мм), Клепфером и Сneiderом был разработан метод получения фольги из металлического тулия¹¹⁴.

Выше уже отмечалось, что многие р. з. м. обладают полиморфизмом. При температурах аллотропических превращений, в соответствии с правилом Е. М. Савицкого, гексагональные низкотемпературные модификации превращаются в более пластичные высокотемпературные модификации с кубической решеткой¹⁰². Это явление значительно облегчает горячую обработку давлением лантана, церия, празеодима, неодима, гадолиния и тербия. Как и у других гексагональных металлов, при горячей обработке давлением р. з. м. должен наблюдаться эффект увеличения способности к деформируемости за счет вступления в скольжение помимо плоскости базиса следующих по плотности упаковки атомных плоскостей и в первую очередь плоскостей пирамиды¹⁰².

На основании экспериментальных работ отечественных и иностранных авторов установлено, что р. з. м. отличаются хорошей способностью к горячей обработке и особенно к горячему прессованию методом выдавливания. По сравнению с прокаткой, процесс прессования является более экономичным для производства деталей определенной конфигурации; кроме того, он требует меньших затрат времени на подготовку и нагрев и связан с меньшим окислением металла^{106, 107}.

Процессковки связан с большими трудностями, чем процесс прессования. Поскольку слитки, полученные дуговой плавкой, склонны к растрескиванию, первоначальные обжатия следует производить с большой осторожностью. Лучше всего дляковки использовать прессованные прутки металла. Для снятия наклепа следует проводить промежуточные отжиги в инертной атмосфере^{106, 107}.

После разрушения первичной литой структуры заготовки р. з. м. могут быть подвергнуты горячей прокатке или штамповке при температурах выше соответствующих температур рекристаллизации. Оптимальная температура горячей прокатки и штамповки металлического иттрия находится в интервале 760—870°С. Способность р. з. м. к холодной обработке в основном зависит от количества и характера распределения примесей, присутствующих в металле. К наиболее вредным примесям относятся кислород и кальций. Металлический иттрий, содержащий около 0,05% кислорода, относительно пластичен и может подвергаться холодной прокатке с обжатием на 65—90% без растрескивания кромок. Обработка давлением иттрия, содержащего 0,1—0,3% кислорода, дает хорошие результаты при нагреве до температур порядка 900°С¹¹⁵. Из всех р. з. м. иттербий наиболее легко прокатывается в листы толщиной до 0,1 мм. Самарий также может подвергаться холодной обработке. Однако другие р. з. м. и особенно металлы иттриевой подгруппы требуют предварительной горячей обработки, а при холодной прокатке необходимы промежуточные отжиги. В общем следует отметить, что р. з. м. иттриевой подгруппы обладают меньшей технологичностью, чем элементы цериевой подгруппы.

При обработке р. з. м. резанием основные трудности возникают при механической обработке пиррофорных р. з. м. При механической обработке металла, в процессе которой образуется мелкая стружка, возникает опасность воспламенения. Обработку деталей рекомендуется производить при небольших скоростях и охлаждать при этом слитки маслом или безводным керосином.

Холодная механическая обработка иттрия не представляет затруднений. Он легко точится, растачивается, сверлится, фрезеруется и шлифуется. Однако в некоторых случаях вследствие наличия ликвации примесей отдельные операции механической обработки вызывают затруднения. Итрий легко сваривается дуговой сваркой с вольфрамовым электродом в атмосфере инертного газа. Наплавленный металл при сварке встык не обладает склонностью к растрескиванию. Гораздо лучшие результаты получаются при сварке иттрия с применением присадочной проволоки. Металлический итрий, содержащий 0,1–0,3% кислорода, отличался склонностью к растрескиванию в процессе сварки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Редкоземельные металлы обладают уникальным комплексом физико-химических свойств, которые с учетом сырьевых ресурсов р. з. м. обеспечивают им широкую перспективу для применения в приборостроении, машиностроении и металлургии, атомной технике, радиоэлектронике, химической и стекольной промышленности, а также в сельском хозяйстве и медицине. Отсюда вытекает необходимость значительного расширения и углубления научно-исследовательских и опытных работ в этом направлении.

Наиболее важными ближайшими задачами научного исследования по р. з. м. и их сплавам должны быть следующие: окончательное установление их атомного и кристаллического строения, физико-химических констант на монокристаллах чистейших р. з. м., всестороннее исследование физико-химических свойств чистых р. з. м. (электрических, оптических, магнитных, ядерных, механических и др.) при низких и высоких температурах, при обычных и высоких давлениях, а также в различного рода полях.

Очень важно также исследование кристаллической структуры, типа атомной связи, построение диаграмм состояния и диаграмм состав — свойство сплавов р. з. м. между собой и с другими элементами с целью нахождения сплавов и химических соединений с особыми физико-химическими свойствами — сверхпроводники, полупроводники, ферромагнетики, катодные материалы, поглотители нейтронов, аккумуляторы световой энергии, люминофоры, катализаторы и др.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Савицкий, Проблема редкоземельных металлов, *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 9, 19 (1961).
2. Karl A. Gschneidner and James T. Waber, Principles of the Alloying Behavior of Rare Earth Metals, Ch. 17 в сб. «The Rare Earths». John Wiley and Sons, New York, 1961, стр. 386–427.
3. F. Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente, Berlin, 1927.
4. Therald Moeller, The Chemistry of the Rare Earths, Ch. 2 в сб. «The Rare Earths». John Wiley and Sons, New York, 1961, стр. 9–28.
5. Л. С. Даркент, Р. В. Гурри, Физическая химия металлов. М., Металлургиздат, 1960.
6. В. И. Михеева, Гидриды переходных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1960.
7. В. В. Серебряников, Химия редкоземельных элементов (скандий, итрий, лантаниды), т. II, кн. 2, 3, 4. Томск, Изд-во Томского университета, 1961.
8. F. Trombe, I. Loriais, F. Gaume-Mahn et Henry la Blanchetais, Elements des terres rares (on lanthanides), scandium, yttrium, Extrait du nouveau traite de chimie minerale, tome VII, Paris, 1960.
9. Karl A. Gschneidner, Crystallography of the Rare Earth Metals. Ch. 14 в сб. «The Rare Earths». John Wiley and Sons, New York, 1961, стр. 190–214.
10. A. H. Daane, R. E. Rundle, H. G. Smith, F. H. Spedding, *Acta Crystallogr.* 7, 532 (1954).

11. F. H. Spedding, J. J. Hanak, A. H. Daane, Trans. AIME 212, 379 (1958).
12. F. H. Spedding, A. H. Daane, K. W. Herrmann, Acta Crystallogr. 9, 599 (1956).
13. К. А. Гшнейдер, Проблемы современной металлургии, № 2, 53 (1960).
14. В. П. Винокуров, Завод. лаборатория, № 10, 1292 (1958).
15. Е. М. Савицкий, Ч. В. Копецкий, Ж. неорг. хим. 5 (11), 2422 (1960).
16. F. H. Spedding, J. Less Common Metals 3, No.2 (1961).
17. K. Gschneidner, Rare Earth Alloys, D. Van Nostrand Company, New York, 1961, стр. 22.
18. Ф. Тромб, в сб. «Металлы редких земель», № 5—6, М., Гиредмет, 1958.
19. A. F. Schuch, J. H. Sturdivant, J. Chem. Phys. 18, 145 (1950).
20. A. W. Lawson, T. Tang, Phys. Rev. 76, 301 (1949).
21. M. K. Wilkinson, H. R. Child, W. C. Koehler, E. O. Wollan, Amer. Phys. Soc. Bull. 4, 183 (1959).
22. C. J. Mcargue, H. L. Yakel, Jr., L. K. Jetter, Acta Crystallogr. 10, 832 (1957).
23. F. Trombe, M. Foex, Compt. rend. 217, 501 (1943).
24. P. W. Bridgman, The Physics of High Pressure, G. Bell and Sons, London, 1952.
25. J. M. Lock, Proc. Phys. Soc. (London) B70, 566 (1957).
26. А. И. Лихтер, Ю. Н. Рябинин, Л. В. Верещагин, ЖЭТФ 33, 610 (1957).
27. C. A. Swenson, R. Herman, J. Chem. Phys. 29, 398 (1958).
28. Е. Г. Понятовский, ДАН СССР 120, 1021 (1958).
29. F. H. Spedding, J. J. McKeown, A. H. Daane, J. Phys. Chem. 64, 289 (1960).
30. F. H. Spedding, A. H. Daane, L. D. Jennings, Ch. XII, в сб. «Progress in Low Temperature Physics», Vol. 2, C. J. Gorter, Ed., North-Holland Publishing Co., Amsterdam, Holland, 1957, стр. 368.
31. F. H. Spedding, A. H. Daane, Ch. V в сб. «Progress in Nuclear Energy, Vol. 1, Ser. V, Pergamon Press, New York, 1956, стр. 413.
32. F. H. Spedding, A. H. Daane, K. W. Herrmann, Trans. AIME 209, 895 (1957).
33. A. H. Daane, Physical Properties of the Rare Earth Metals. Ch. 13 в «The Rare Earth». John Wiley and Sons, New York, 1961, стр. 177—189.
34. F. H. Spedding, B. S. Barton, A. H. Daane, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5160 (1957).
35. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, О. П. Наумкин, Цветные металлы, № 1, 43 (1960).
36. R. G. Johnson, D. E. Hudson, W. C. Caldwell, F. H. Spedding, W. R. Savage, J. Chem. Phys. 25, 917 (1956).
37. F. H. Spedding, A. H. Daane, J. Metals 6, 504 (1954).
38. F. H. Spedding, A. H. Daane, G. Wakefield, D. H. Dennison, Trans. AIME 218, 608 (1960).
39. F. Trombe, M. Foex, Compt. rend. 232, 63 (1951).
40. F. Trombe, M. Foex, Compt. rend. 235, 163 (1952).
41. М. Фоex, Compt. rend. 235, 42 (1952).
42. F. Varson, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. 105, 418 (1957).
43. Е. М. Савицкий, А. И. Дашковский, в сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов», вып. 3, М., Госатомиздат, 1961.
44. J. R. Banister, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. 94 (5), 1140 (1954).
45. F. Trombe, M. Foex, Compt. rend. 217, 501 (1953).
46. F. H. Spedding, A. H. Daane, K. W. Herrmann, J. Metals 9, 895 (1957).
47. N. R. James, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. 88, 1092 (1952).
48. F. H. Spedding, A. H. Daane, Metallurg. Rev. 5, 19 (1960).
49. B. T. Matthias, Ch. V, в сб. «Progress in Low Temperature Physics», Vol. 2, C. J. Gorter, Ed., North-Holland Publishing Co., Amsterdam, Holland, 1957, стр. 138.
50. B. T. Matthias, H. Suhl, E. Corehwit, Phys. Rev. Letts. 1, 92 (1958).
51. W. T. Ziegler, A. L. Young, Floyd, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 75, 1215 (1953).
52. D. H. Parkinson, F. S. Simon, F. H. Spedding, Proc. Roy. Soc. (London) A207, 137 (1951).
53. J. C. McLennon, J. E. Allen, J. O. Wilhelm, Philos. Mag. 10, 50 (1930).

54. K. Mendelsohn, J. G. Dount, *Nature* **139**, 473 (1937).
55. P. Shoenberd, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **33**, 577 (1937).
56. B. B. Goodman, *Nature* **167**, 111 (1951).
57. J. A. Carruthers, A. Connolly, в сб. «Low Temperature Physics and Chemistry», J. R. Dillinger, Ed., Univ. Wisconsin Press, Madison, Wisconsin, 1958, стр. 276.
58. E. Justi, *Neue Phys. Blätt.* **8**, 207 (1946).
59. K. A. Gschneidner, B. T. Matthias, *Electrical and Magnetic Properties of the Rare Earth Metals, Their Alloys and Compounds* (представлено на Второй конференции по редкоземельным металлам, Колорадо, 24—27 сентября 1961).
60. P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad. Sci.* **76**, 71 (1948); **81**, 208 (1952); **82**, 83 (1953); **83**, 1 (1954); **84**, 112 (1955).
61. Л. Ф. Верещагин, А. А. Семерджан, С. В. Попова, *ДАН СССР* **138**, 585 (1961).
62. V. B. Compton and B. T. Mathias, *Acta Crystallogr.* **12**, 651 (1959).
63. И. Ф. Миллер, Ф. И. Рейд, Р. С. Хаймс, *Проблемы современной металлургии*, № 3, 133 (1960).
64. Г. В. Самсонов, Ю. Б. Подерно, *Бориды редкоземельных металлов*. Киев, Изд-во АН УССР, 1961.
65. L. D. Jennings, E. Hill, F. H. Spedding, *J. Chem. Phys.* **31**, 1240 (1959).
66. D. H. Parkinson, F. E. Simon, F. H. Spedding, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A207**, 137 (1951).
67. A. Berman, M. W. Zemansky, H. A. Boorse, *Phys. Rev.* **109**, 70 (1958).
68. D. H. Parkinson, L. M. Roberts, *Proc. Phys. Soc.* **B70**, 471 (1957).
69. L. M. Roberts, *Proc. Phys. Soc.* **70**, 434 (1957).
70. M. Griffel, R. E. Skochdopole, F. H. Spedding, *Phys. Rev.* **93**, 657 (1954).
71. N. Kurti, R. S. Safrata, *Philos. Mag.* **3**, 780 (1958).
72. L. D. Jennings, R. M. Stanton, F. H. Spedding, *J. Chem. Phys.* **27**, 909 (1957).
73. R. M. Stanton, L. D. Jennings, F. H. Spedding, *J. Chem. Phys.* **32**, 630 (1960).
74. M. Griffel, R. E. Skochdopole, F. H. Spedding, *J. Chem. Phys.* **25**, 75 (1956).
75. B. C. Gerstein, M. Griffel, L. D. Jennings, R. E. Miller, R. E. Skochdopole, F. H. Spedding, *J. Chem. Phys.* **27**, 394 (1957).
76. H. Montgomery, G. P. Pells, *Proc. Phys. Soc.* **78**, Pt. 4, No. 502, 622 (1961).
77. S. Legvold, F. H. Spedding, U. S. Atomic Energy Commission, ISC-508, 1954.
78. J. H. van Vleck, A. Frank, *Phys. Rev.* **34**, 1494, 1625 (1929).
79. G. Urbain, P. Weiss, F. Trombe, *Compt. rend.* **200**, 2134 (1935).
80. S. Legvold, F. H. Spedding, F. Barson, J. K. Elliott, *Revs. Mod. Phys.* **25**, 129 (1953).
81. J. F. Elliott, S. Legvold, F. H. Spedding, *Phys. Rev.* **91**, 28 (1953).
82. L. Patrick, *Phys. Rev.* **93**, 384 (1954).
83. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. В. Буров, *Цветные металлы*, № 11, 59 (1960).
84. К. П. Белов, Р. З. Левитин, С. А. Никитин и А. В. Педько, *ЖЭТФ* **40**, 1562 (1961).
85. H. Bommer, *Z. Elektrochem.* **45**, 357 (1939).
86. W. E. Henry, *J. Appl. Phys.* **29**, 524 (1958).
87. H. Leipfinger, *Z. Phys.* **150**, 415 (1958).
88. W. E. Henry, *J. phys. et radium* **20**, 192 (1959).
89. W. E. Henry, *J. Appl. Phys.* **30**, 99S (1959).
90. W. E. Henry, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **4**, 176 (1959); *Phys. Rev.* **117**, 89 (1960).
91. D. R. Behrendt, S. Legvold, F. H. Spedding, *Phys. Rev.* **106**, 723 (1957).
92. D. R. Behrendt, S. Legvold, F. H. Spedding, *Phys. Rev.* **109**, 1544 (1958).
93. M. K. Wilkinson, H. R. Child, W. C. Koehler, E. O. Wollan, *Amer. Phys. Soc. Bull.* **4**, 183 (1959).
94. C. H. La Blanchetais, F. Trombe, *Compt. rend.* **243**, 707 (1956).
95. W. Klemm, H. Bommer, *Z. Elektrochem.* **39**, 84 (1933).
96. W. C. Thoburn, S. Legvold, F. H. Spedding, *Phys. Rev.* **112**, 56 (1958).
97. F. Trombe, *Compt. rend.* **236**, 591 (1953).
98. B. L. Rhodes, S. Legvold, F. H. Spedding, *Phys. Rev.* **109**, 1547 (1958).

99. R. E. Skochdopole, M. Griffel, F. H. Spedding, *J. Chem. Phys.* **25**, 75 (1956).
100. J. F. Elliott, S. Legvold, F. H. Spedding, *Phys. Rev.* **100**, 1595 (1955).
101. S. A g a j a s, *J. Chem. Phys.* **32**, 951 (1960).
102. Е. М. С а в и ц к и й, Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов. М., Изд-во АН СССР, 1957.
103. Е. М. С а в и ц к и й, В. Ф. Т е р е х о в а, *Химия редких элементов*. Вып. 2, 1955.
104. Е. М. С а в и ц к и й, *ДАН СССР* **73**, 945 (1950).
105. А. Н. Д а а н е, F. H. Spedding, *J. Electrochem. Soc.* **100**, 442 (1953).
106. В. L o v e, Sevection and Evaluation of Rare or Unusual Metals, Pt. II, «The Metallurgy of Yttrium and the Rare Earth Metals», WADC Technical Report 57—666, March 1959.
107. C. R. S i m m o n s, The Mechanical Properties of Yttrium, Scandium and the Rare Earth Metals, Presented by American Society of Metals — Atomic Energy Commission Symposium on the Rare Earths, Chicago, Illinois, November 3, 1959.
108. J. P. S m i t h, C. E. C a r l s o n, F. H. Spedding, *J. Metals* **9**(10), 1212 (1957).
109. Е. М. С а в и ц к и й, *Заводская лаборатория* **16**, № 11, 1366 (1950).
110. Е. М. С а в и ц к и й, В. Ф. Т е р е х о в а, в сб. «Редкоземельные элементы». М., Изд-во АН СССР, 1957.
111. Е. М. С а в и ц к и й, В. Ф. Т е р е х о в а, И. В. Б у р о в, И. А. М а р к о в а, О. П. Н а у м к и н, Сплавы редкоземельных металлов. М. Изд-во АН СССР, 1962.
112. В. Ф. Т е р е х о в а, Е. М. С а в и ц к и й, в сб. «Редкие металлы и сплавы». М., Металлургиздат, 1960, стр. 189.
113. Е. М. С а в и ц к и й, Редкие металлы в жаропрочных сплавах, *Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо*, № 5, 52 (1960).
114. Н. Н. K l e p f e r, M. E. S n y d e r, *Trans. AIME* **218**, 756 (1960).
115. M. L. W r i g h t, Oregon Metallurgical Corporation, Albany (Oregon), *Metallurgical Progress Report*, No. 3, July 1959, стр. 6.
116. O. N. C a r l s o n, Доклад, представленный на Национальную конференцию Американского общества технологии металлов, Сан-Франциско (Калифорния), октябрь 1959, стр. 11.

