МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА М.С. ОСИМИ

На правах рукописи

РАХИМОВ ФАРРУХ КАЮМОВИЧ

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ЕВРОПИЯ И ИТТЕРБИЯ

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор Джураев Т.Д., кандидат химических наук Газизова Э.Р.

оглавление

	ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I.	ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЕВРОПИЯ И ИТТЕРБИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА	9
1.1.	Основные физико-химические свойства европия и и области их применения (питературный обзор)	9
1.2.	Оценка степени изученности двойных диаграмм состояния систем европия и иттербия с элементами периодической	10
1.3	Прогноз взаимной растворимости европия и иттербия с	12
1.4.	элементами ПТ в жидком и твёрдом состояниях Прогноз образования промежуточных фаз, безвариантных превращений и точек в системах европия и иттербия с другими элементами ПТ	34 51
ГЛАВА II.	ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ЕВРОПИЯ И ИТТЕРБИЯ С НЕКОТОРЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ	62
2.1.	Расчёт параметров взаимодействия европия и иттербия с	60
2.2.	Элементами ПП Расчёт максимальной взаимной растворимости элементов в жидком и твёрдом состояниях в сплавах европия и иттербия с другими редкоземельными металлами и	62
2.3	построение их диаграмм состояния	75
2.4.	и иттербия с некоторыми переходными элементами IIT Прогноз и расчёт диаграмм состояния с неограниченной растворимостью европия и иттербия с кальнием	86
2.5.	стронцием и барием	90
	устойчивыми химическими соединениями	93
ГЛАВА III	. РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВОВ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ ЕВРОПИЯ И ИТТЕРБИЯ	99
3.1.	Расчёт теплоёмкости, энтропии и энтальпии плавления металлических сплавов европия и иттербия	99
3.2.	Энтальпия образования двойных металлических сплавов европия и иттербия	104

3.3. 3.4.	Расчёт термодинамической активности элементов из двойных диаграмм фазового равновесия расслаивающихся систем европия и иттербия Расчёт избыточной свободной энергии Гиббса сплавов систем европия и иттербия с другими редкоземельными метаплами	110
ГЛАВА IV.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ Yb-Sr, SrAl ₄ - YbAl ₂ , Al-YbAl ₂ -SrAl ₄ И Al-Yb-Sr И ПОСТРОЕНИЕ ИХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ	123
4.1. 4.2.	Исходные материалы, синтез и методика исследования сплавов	123
4.3.	иттербий-стронций и построение диаграммы состояния системы Yb-Sr Исследование квазибинарного разреза YbAl ₂ -SrAl ₄ и	127
4.4.	построение поверхности ликвидуса квазитройной системы Al-YbAl ₂ -SrAl ₄ Исследование влияния иттербия на механические и звукопоглошающие свойства адюминиево-магниевых	133
	сплавов	145
	выводы	150
	ЛИТЕРАТУРА	151
	ПРИЛОЖЕНИЕ	163

введение

Актуальность темы. Развитие современной науки и техники требует все новых материалов с разнообразными создания И новых самыми электрофизическими, свойствами, механическими, химическими выдерживающими экстремальные условия эксплуатации. Для изыскания новых металлических композиций большее значение приобретают редкоземельные металлы (РЗМ), на основе которых создаются и могут быть созданы сплавы с особыми свойствами.

В послелние годы всевозрастающим темпом ведутся научноисследовательские работы по применению европия и иттербия в различных отраслях современной науки, техники и технологии. Несмотря на недостаточную изученность физико-химических и термических свойств европия, иттербия и их соединений, они находят широкое применение в атомной энергетике в качестве электронной, нейтронов, авиационной, поглотителей металлургической промышленностях, а также в медицине и сельском хозяйстве. Во время радиоактивного распада европия и иттербия их изомеры обладают огромной мощностью тепловыделения, в связи с чем имеются предположения по использованию последних в виде аккумуляторов энергии.

Исходя из столь уникального и перспективного применения европия и иттербия, вполне оправдан интерес к рассмотрению характера их физикохимического взаимодействия с элементами периодической таблицы и выявлению некоторых закономерностей при этом.

Как известно, разработка новых сплавов связана с применением эмпирических приёмов, которая требует проведения длительных по времени трудоемких опытов. В связи с этим теоретическое изучение качественных и количественных связей между структурой, составом и свойствами сплавов становятся важными. Для прогноза видов взаимодействия элементов необходимо иметь сведения о диаграммах фазового равновесия, так как они составляют современную теоретическую основу разработки новых сплавов. В настоящее время имеется ряд элементов, взаимодействие которых с европием и иттербием частично изучено или вовсе не изучено. Следует отметит, что некоторые изученные диаграммы фазового равновесия были построены с использованием металлов технической чистоты, результаты которых вызывают сомнения, что подталкивает на необходимость их повторного исследования с применением более чистых металлов.

На основание вышесказанного, актуальным является вопрос о возможности рассмотрения и изучения взаимодействия европия и иттербия с другими элементами периодической таблицы с применением более современных методов анализа, построения диаграмм фазового равновесия и определения термодинамических характеристик сплавов на их основе.

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Металлургия цветных металлов» Таджикского технического университета им. академика М.С.Осими.

<u>Целью работы</u> является анализ и систематизация типов взаимодействия, расчёт и экспериментальное построение двойных и тройных диаграмм состояния европия и иттербия с элементами периодической таблицы, а также оценка термодинамических свойств двойных сплавов европия и иттербия.

Для достижения поставленных целей в диссертации решали следующие основные задачи:

- прогноз видов взаимодействия европия и иттербия с элементами ПТ с целью выявления общих закономерностей фазовых равновесий в двойных системах;
- оценка взаимодействия элементов в несмешивающихся системах европия и иттербия с применением статистических и термодинамических критериев;
- расчёт и построение диаграмм состояния двойных и тройных систем с участием европия и иттербия;
- оценка термодинамических характеристик сплавов 2-х и 3-х компонентных систем европия и иттербия.

Научная новизна работы:

- установлено, что при взаимодействии европия и иттербия с элементами периодической таблицы образуются следующие типы фазовых равновесий: неограниченная растворимость в жидком и твёрдом состоянии – с кальцием, стронцием и барием; ограниченная растворимость с образованием химических соединений в твёрдом состоянии – с элементами I-VIB групп и платиновыми металлами; монотектический тип равновесия – с элементами III-VIIA групп, а также полное отсутствие взаимодействия – с тугоплавкими переходными элементами IV-VIIA групп;
- впервые построено 40 двойных расчётных диаграмм состояния систем европий (иттербий)-РЗМ (скандий, итрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, лютеций), европий-алюминий (стронций, кобальт, цирконий, ниобий, молибден, тантал, рений), иттербий-стронций (ниобий, тантал, вольфрам) с применением уравнений двухзонной модели и теории регулярных растворов;
- расчётным путём получены значения теплоёмкости, энтропии, энтальпий плавления и образования двухкомпонентных 52 химических соединений европия и 62 - иттербия. Установлено, что набор корреляционных методов оценки термодинамических свойств соединений европия и иттербия охарактеризован как непротиворечащий комплексу критериев прогноза взаимодействия;
- на основании построенных диаграмм состояния несмешивающихся систем европия и иттербия с другими редкоземельными металлами рассчитаны энергии взаимодействия одноимённых и разноимённых частиц, концентрационная зависимость коэффициентов активности и избыточной свободной энергии Гиббса компонентов с использованием приближения теории регулярных растворов;

 экспериментально построены диаграммы состояния двойной Yb-Sr и квазибинарной YbAl₂-SrAl₄ систем и поверхность ликвидуса квазитройной системы Al-YbAl₂-SrAl₄ методом симплексного планирования.

Практическая значимость:

Построенные диаграммы фазового равновесия и полученные расчётом термодинамические характеристики сплавов европия и иттербия способствуют разработке технологии синтеза и использованию новых сплавов в современных направлениях науки и техники. Определение термодинамических характеристик интерметаллидов сплавов европия иттербия пополнит банк И И термодинамических величин новымы данными. Результаты работы применяются и могут быть использованы в научных исследованиях и в учебном процессе в Таджикском техническом университете им. акад. М. Осими, Таджикском национальном университете, Институте химии АН им. В.И. Никитина и других вузах РТ.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на Ш-ей, IV-ой и VI-ой Международных научно-практических конференциях «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (Душанбе, 2008, 2010 и 2012 гг.), VII-ом международном научно-техническом симпозиуме «Наследственность в литейных процессах» (РФ, Самара, 2008 г.), VI-(Душанбе, 2009 г.), Республиканской научноом Нумановском чтении конференции «Современные проблемы химии, химической практической технологии и металлургии» (Душанбе, 2009 г.), Республиканской научнопрактической конференции «Горные, геологические, экологические аспекты и развитие горнорудной промышленности в XXI веке» (Душанбе, 2010 г.), Республиканской научно-практической конференции «Академик М.С.Осими и развитие культуры» (Душанбе, 2010 г.), Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, 2011 г.), V-ой Международной научно-практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий И усовершенствования технического образования в высшых учебных заведениях

стран СНГ» (Душанбе, 2011 г.), IV-ой Всероссийской с международным участием научной Бергмановской конференции «Физико-химический анализ: состояние, проблемы, перспективы развития» (РФ, Махачкала, 2012 г.), Республиканской конференции «Перспективы развития исследований в области химии и технологии гетеросоединений» (Душанбе, 2012), 5-ом Всероссийском научно-техническом совещании «Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства» (РФ, Самара, 2013).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 27 работ, в том числе 19 статей, 4 из них в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 3 тезиса докладов, 2 малых патента на изобретение и 2 учебно-методических разработок.

Вклад автора в работу, выполненную в соавторстве, состоял в анализе литературных данных по проблеме тематики с целью выявления закономерностей, проведении расчётов на электронной вычислительной машине (ЭВМ), получении опытных данных, систематизации и обобщении результатов, формулировке основных выводов и положений работы.

Объём и структура диссертации. Работа состоит из введения, IV глав, ИЗ 113 заключений, списка литературных источников наименований библиографических ссылок. Диссертация 163 страницах изложена на машинописного текста, включая 40 таблиц, 42 рисунка.

ГЛАВА І. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЕВРОПИЯ И ИТТЕРБИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА (ПТ)

1.1. Основные физико-химические свойства европия и иттербия и области их применения (литературный обзор)

Европий и иттербий являются представителями группы редкоземельных металлов (РЗМ), правда, им свойственны некоторые отклонения от остальных РЗМ. В частности, они способны проявлять валентность 2+, и это помогает выделить их из природной смеси РЗМ. Малые атомный объём и атомный диаметр, пониженные (по сравнению с другими РЗМ) плотность и температура плавления – все это характерно Еu и Yb, а электропроводность у Yb почти втрое больше, чем у остальных РЗМ, включая европий. Физико-химические свойства европия и иттербия в металлическом состоянии такие же, как и у двухвалентных щелочноземельных металлов, и их валентность может не изменяться при различных температурах и давлении. По этой причине свойства европия и иттербия, такие как температура плавления, сжимаемость, плотность и др. заметно отличаются от свойств соседних лантаноидов [1-3].

Европий и иттербий (при обычной температуре) кристаллизуются в гранецентрированной решётке. Такой решёткой является куб, в котором атомы находятся в вершинах, на гранях и в центре. Каждый атом ячейки содержит 12 соседей, находящихся на одинаковом расстоянии, т.е. координационное число ГЦК-решётки равно 12. Наиболее важные физико-химические свойства европия и иттербия приведены в таблице 1 [1-3]. Европий в чистом виде представляет собой мягкий бело-серебристый металл, который легко обрабатывается механическим способом в инертной атмосфере. При давлении 80 ГПа и температуре 1.8 К европий приобретает свойства сверхпроводника.

Свойства	Европий	Иттербий
	Серебристо-	Светло-серый
Цвет	белый	1
Кристаллическая структура	ГЦК	ГЦК и ОЦК
Порядковый номер элемента	63	70
Атомная масса	156.96	173.04
Атомный диаметр, А	4.04	3.66
Радиус иона 2 ⁺ , А по Гольдшмидту	1.13	1.00
Атомный объем при 20°С, см ³ /г-атом	28.97	24.86
Плотность при 20°С, г/см ³	5.24	6.96
Твёрдость по Бринелю, Мн/м ²	-	343
Твёрдость по шкале Виккерса	167	206
Температура плавления, ⁰ С	822	819
Температура кипения, ⁰ С	1527	1196
Удельное электросопротивление $\rho \cdot 10^8$ при 0 ⁰ C, ом·м	81.3	27.0
Электропроводность (σ, сим/м)	$1.23 \cdot 10^{6}$	3.7×10^{6}
Нормальные потенциалы для	0.43	
Me/Me ²⁺ (при 25 [°] C), <i>в</i>	-0.45	-
Степень окисления	2	2
Массовые числа природных изотопов	151, 153, 155,	171,172,173,
	156, 157	174,176
Распространенность элемента в земной коре, вес %	0.0012	0.003

Физико-химические свойства европия и иттербия [1-3]

Иттербий - простое вещество, представляющее собой светло-серого цвета металл. Он существует в двух кристаллических решётках: кубическая α -Yb решётка по типу меди и кубическая β -Yb объемно-центрированная решетка по типу α -Fe. Температура перехода составляет $\alpha \leftrightarrow \beta$ 792 °C.

При взаимодействии с воздухом европий и иттербий очень быстро окисляются, оксидная пленка всегда есть на их поверхности. Хранят эти металлы в ампулах или банках в керосине или под слоем жидкого парафина. Европий и иттербий могут из растворов солей вытеснить практически все металлы, являясь очень активными.

Минералы, содержащие иттербий, вскрываются кислотами и хлором. Наиболее распространенные способы получения металлических европия и иттербия являются восстановление их оксидов в вакууме углеродом или лантаном и электролиз расплава галогенидов (хлоридов) этих металлов. До недавнего металлические европий и иттербий очищались испарением времени И конденсацией в вакууме [1-3]. Однако, их глубокая очистка, как правило, комплексным применением сочетания различных способов: достигается химических, экстракционных, ионообменных, дистилляционных, ректификатционных, кристаллизационных и других методов. Среди них особое место занимают дистилляционные и кристаллизационные методы.

Области применения европия и иттербия

Среди лантаноидов европий считается одним ИЗ самых дорогих. Используется европий в качестве поглотителя нейтронов в атомных реакторах (гексаборид, борат и окись европия). Также европий применяется в лазерных материалах, в электронике и медицине. Сегодня интенсивно изучаются светочувствительные соединения с бромом, йодом и хлором. Огромной мощностью тепловыделения обладает европий 154 во время радиоактивного распада, тем самым он предлагается в радиоизотопных источниках энергии в качестве топлива. При термохимическом разложении воды применяется оксид европия в атомно-водородной энергетике. Ионы европия используются для генерации излучения лазера с длиной волн 0.61 мкм в видимой области спектра (оранжевые лучи). В связи с этим оксид европия применяется в создании твердотельных и жидкостных лазеров. Редкоземельный металл европий относится к цветным металлам, из которых изготавливаются различные виды проката.

Иттербий применяется в производстве термоэлектрических, лазерных и магнитных материалов, а также в электронике и ядерной энергетике. В качестве лазерного материала иттербий используют для генерации излучения лазером в инфракрасном ближнем диапазоне, длина волны которого составляет 1.06÷1.07 мкм. Для производства волоконных мощных лазеров используется оксид иттербия. Сплав фторид бария (монокристаллический) – фторид иттербия,

который легирован ионами гольмия, используется как технологический и мощный лазерный материал. Различные магнитные сплавы производятся на основе иттербия. Борат иттербия применяется в атомной технике (специальные стекла и эмали). В электронике он служит диэлектриком во время получения кремниевых структур. Во время облучения нейтронами иттербия в атомном реакторе он превращается в изомер гафния. Имеются предположения по использованию данного изомера в виде аккумулятора энергии, однако пока эти проекты находятся в исследовательской стадии. Обогащенные минералы иттербием характерны наиболее в качестве гидротермальных образований и гранитных Иттербий используется производстве пегматитов. В как газопоглотитель в электровакуумных приборах, а также в радиоэлектронике (люминофоры, кристаллофосфоры) и в специальных сплавах на алюминиевой основе. Кроме того, смесь окислов иттербия и иттрия добавляют в огнеупоры на основе двуокиси циркония. Такие добавки способствуют устойчивости огнеупоров [1-4].

1.2. Оценка степени изученности двойных диаграмм состояния систем европия и иттербия с элементами периодической таблицы

Физико-химические взаимодействие компонентов в термодинамических условиях равновесия отражают фазовые диаграммы состояния, на знании которых основывается разработка новых сплавов. В связи с этим, систематизация и обобщения сведений 0 диаграммах фазового равновесия И характере взаимодействия компонентов являются важными в практическом и теоретическом отношении. Это необходимо для установления и дальнейшего развития частных и общих закономерностей взаимодействия компонентов и вносят свою лепту в создание теории сплавообразования. По бинарным диаграммам фазового равновесия европия и иттербия такие анализи и обобщения уже проводились, они в определенной мере послужили материалом на ранних этапах изучения взаимодействия этих металлов [5]. В настоящее время требуется более полный

анализ информации, появившейся за последние три десятка лет в периодической научной литературе.

В этом параграфе работы приводятся новые обобщенные нами данные о взаимодействии европия и иттербия с элементами ПТ [6-14] (табл. 2 и 3).

Таблица 2

Drovour	Диаграмма	Тип	При темп раствории	ературе, °С мость, ат.%	При кристал- лизации	Струк-		
Элемент	равновесия	взаимодействия	элемента в европии	европия в элементе	образуются соединения	Тип		
1	2	3	4	5	6	7		
	-	Элемент	ты I А подг	руппы				
Li		Да	анные отсу	тствуют				
Na		Да	анные отсу	тствуют				
K		Да	анные отсу	тствуют				
Rb		Да	анные отсу	тствуют				
Cs		Да	анные отсу	тствуют				
Fr		Данные отсутствуют						
	Элементы II А полгруппы							
Be	Нет	Образуется	-	-	EuBe ₁₃	NaZn ₁₃		
		металлид						
Mg	Дa	Ограниченная	Не	562°-	EuMg	CsCl		
		растворимость	изучено	$4.8 \cdot 10^{-5}$	EuMg ₂	MgZn ₂		
		в твёрдом сос-			EuMg ₅	-		
		тоянии, эвтек-			EuMg ₁₇	Th_2Mn_{17}		
		тическая смесь						
		и соединения						
Ca	Дa	Неограничен-	735°-62	-	Нет	Нет		
		ная раствори-						
		мость в жид-						
		ком и твёрдом						
		состояниях						
Sr		Да	анные отсу	тствуют				
Ba	Дa	Неограничен-	Не	Не	Нет	Нет		
	, ,	ная раствори-	изучено	изучено				
		мость в жид-	-	2				
		ком и твёрдом						
		состояниях						

Анализ взаимодействия европия с другими элементами ПТ

1	2	3	4	5	6	7				
Ra		Данные отсутствуют								
		Элементн	ы III А пол	группы						
Sc		Данные отсутствуют								
Y		Ланные отсутствуют								
La	Дa	Да Ограниченная 813°-5 857°-18 Нет Нет								
		растворимость								
		в жидком и								
		твёрдом состо-								
		яниях, эвтек-								
		тическая и								
		эвтектоидная								
		смеси								
Ce	Нет	Предполагается	He	520°-4.6	Не	He				
		ограниченная	изучено		изучено	изучено				
		растворимость								
Pr		Да	анные отсу	тствуют						
Nd		Да	анные отсу	тствуют						
Pm		Да	анные отсу	тствуют						
Sm		Да	анные отсу	тствуют						
Gd		Да	анные отсу	тствуют						
Tb		Да	анные отсу	тствуют						
Dy		Да	анные отсу	тствуют						
HO		Да	анные отсу	тствуют						
Er		Да	анные отсу	тствуют						
1 m Vh	По	Да	инные отсу	тствуют	Ham	Ham				
YD	Да	неограничен-	Не	Не	нет	нет				
		ная раствори-	изучено	изучено						
		мость в жид-								
		состояниях								
Lu		Ла	нные отсу	ТСТВУЮТ						
Ac		Да	анные отсу	тствуют						
Th		Да	анные отсу	тствуют						
Pa		Да	анные отсу	тствуют						
U	Нет	Предполагается	1250°-0.3	1250°-0.3	Не	He				
		ограниченная		115°-0.23	изучено	изучено				
		растворимость								
Np		Да	анные отсу	тствуют						
Pu		Да	анные отсу	тствуют						
Am		Да	анные отсу	тствуют						
Cm		Да	анные отсу	тствуют						
Bk		Да	анные отсу	тствуют						

1	2	3	4	5	6	7		
Cf	Данные отсутствуют							
Es		Данные отсутствуют						
Fm		Да	анные отсу	тствуют				
Md		Да	анные отсу	тствуют				
No		Да	анные отсу	тствуют				
Lr		Да	анные отсу	тствуют				
		Элементн	ы IVA под	группы				
Ti	Нет	Предполагается	He	Не	Нет	Нет		
		отсутствие	изучено	изучено				
		взаимодействия						
Zr	Да	Весьма ограни-	Не	He	Нет	Нет		
		ченная раство-	изучено	изучено				
		римость в жид-						
		ком и твёрдом						
		состояниях	0500 1 66	2500 0.025				
TTC	Π	Весьма ограни-	850°-1.66	$250^{\circ}-0.025$				
Hf	Дa	ченная раство-	1200 -0.08 1450° 0.65	1200 -0.026 1450° 0.034	Нет	Нет		
		римость в жид-	1430 -0.03 1600°-0 71	1430 -0.034 1600°-0.025				
		ком и твердом	1000 -0.71	1000 -0.025				
Ku		Пе		тетрулот				
Ku		<u></u> дс		Тетвуют				
		Элемент	ы V А подг	руппы	,			
V	Дa	Отсутствие	Не	Не	Нет	Нет		
Nb	Нет	Предполагается	-	-	-	-		
		ограниченная						
Та	Нет	Предполагается	822°-	822°-	Не	He		
		несмешивае-	0.0502	0.00018	изучено	изучено		
Ns		Да	анные отсу	тствуют	1			
		Элементь	ы VI А поді	группы				
Cr	Ла	Отсутствие	Нет	Нет	Нет	Нет		
Ċ1	Au	взаимодействия	1101	1101	1101	1101		
Мо		Да	анные отсу	тствуют	I	_I		
W	Нет	Предполагается	1480°-	822°-	Не	Не		
		несмешивае-	0.0017	0.001	изучено	изучено		
		Элементы	I VII А под	группы				
Mn	Нет	Предполагается	_	_	_	_		
Tc		Да	анные отсу	тствуют				
Re	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	EuRe ₂	MgZn ₂		
		Элементы	VIII A под	цгруппы		-		
Fe		Да	анные отсу	тствуют				

1	2	3	4	5	6	7		
Ru	Данные отсутствуют							
Os		Да	анные отсу	тствуют				
Со		Да	анные отсу	тствуют				
Rh		Да	анные отсу	тствуют				
Ir	Нет	Соединение	He	He	EuIr ₂	He		
			изучено	изучено		изучено		
Ni	Дa	Весьма ограни-	He	1200°- 0.3	Ni ₅ Eu	-		
	(частично)	ченная раство-	изучено		$Ni_{17}Eu_2$	Ni ₁₇ Th ₂		
		римость, эвтек-			Ni ₃ Eu	-		
		тическая смесь,						
		перитектика,						
		соединения						
Pd	Дa	Эвтектическая	He	He	EuPd ₃	AuCu ₃		
		смесь и	изучено	изучено	$EuPd_2$	$MgZn_2$		
		соединения			EuPd	CrB		
					Eu_3Pd_2	Er_3N_1		
					Eu_5Pd_2	Mn_5C_2		
Pt	Дa	Эвтектическая	He	He	EuPt ₅	-		
		смесь и	изучено	изучено	Eu_2Pt_7	Cl_2Nl_7		
		соединения			$EuPt_2$	MgCu ₂		
					Eu_2Pt_4	Sm_5Ge_4		
					Eu_3Pt_2	Er_3N_{12}		
					Eu_5Pt_2	Mn_5C_2		
					Eu_9Pl	- MaCu		
					EUP13	MgCu ₂		
		Элемент	ты I В подгј	руппы				
Cu		Да	анные отсу	тствуют				
Ag	Да	Эвтектическая	710°-12.5	Не	Ag ₅ Eu	CaCu ₂		
		смесь и	699°-25.5	изучено	Ag ₄ Eu	MoNi ₄		
		соединения	648°-48		Ag ₂ Eu	CeCu ₂		
			429°-79		AgEu	FeB		
					Ag_2Eu_3	USi ₂		
Au	Дa	Эвтектическая	He	He	AuEu ₃	CFe ₃		
		смесь и	изучено	изучено	Au ₃ Eu ₇	Fe ₃ Th ₇		
		соединения			Au_2Eu_3	$N_{1_2}Er_3$		
					Au Eu	BFe		
					Au ₂ Eu	Cu ₂ Ce		
					Au ₃ Eu	-		
					Au ₅ Eu	Cu ₅ Ca		
		Элементн	ы II В поді	группы				

1	2	3	4	5	6	7
Zn	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	$\begin{array}{c} EuZn\\ EuZn_2\\ EuZn_3\\ EuZn_{11}\\ EuZn_{13} \end{array}$	$\begin{array}{c} CsCl\\ CeCu_2\\ CaCu_3\\ BaCd_{11}\\ NaZn_{13} \end{array}$
Cd	Да	Эвтектическая смесь и соединения	Не изучено	Не изучено	$\begin{array}{c} Cd_{5}Eu_{6}\\ Cd_{51}Eu_{14}\\ Cd_{58}Eu_{13}\\ Cd_{17}Eu_{3}\\ Cd_{11}Eu \end{array}$	$\begin{array}{c} CsCl\\ Ag_{51}Gd_{14}\\ Zn_{58}Gd_{13}\\ Be_{17}Ru_3\\ Gd_{11}Ba \end{array}$
Hg	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	$\begin{array}{c} EuHg\\ EuHg_2\\ EuHg_3\\ Eu_{14}Hg_{51} \end{array}$	$\begin{array}{c} CsCl\\ AlB_2\\ Mg_3Gd\\ Gd_{14}Ag_{51} \end{array}$
		Элементь	ы III В поді	группы		
В	Дa	Эвтектическая смесь и соединение	Не изучено	Не изучено	EuB ₆	CaB ₆
Al	Нет	Предполагается образование эвтектической смеси и соединений	Не изучено	Не изучено	EuAl ₄ EuAl ₂ EuAl	Al ₄ Ba Cu ₂ Mg -
Ga	Да	Эвтектическая смесь и соединения	Не изучено	Не изучено	$\begin{array}{c} Eu_2Ga_5\\ Eu_3Ga_8\\ EuGa_4\\ EuGa_2\\ Eu_5Ga_3 \end{array}$	- BaAl ₄ AlB ₂ -
In	Дa	Эвтектическая смесь и соединения	Не изучено	Не изучено	$Eu_{2}In \\ EuIn \\ EuIn_{2} \\ EuIn_{4}$	- - CaIn ₂ BaAl ₄
Tl	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	$\begin{array}{c} EuTl\\ EuTl_2\\ EuTl_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \hline CsCl \\ CaIn_2 \\ AlCu_3 \end{array}$
		Элементь	і IV В под	группы		
С	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	$Eu_{3}C$ $Eu_{3} C_{3}$ EuC_{2}	$ \begin{array}{c} Fe_4C \\ Pu_2C_3 \\ CaC_2 \end{array} $

1	2	3	4	5	6	7
Si	Нет	Соединения	He	Не	EuSi ₂	ThSi ₂
			изучено	изучено	EuSi ₂	GdSi ₂
			-		EuSi	CrB
Ge	Дa	Эвтектическая	He	723°-0.9	Eu ₃ Ge	-
		смесь и	изучено		EuGe	-
		соединения			EuGe ₂	-
					Eu ₂ Ge ₃	-
					Eu ₃ Ge ₅	-
Sn	Нет	Соединение	He	Не	EuSn	CrB
			изучено	изучено	EuSn ₃	AuCu ₃
Pb	Дa	Эвтектическая	He	Не	Eu ₂ Pb	PbCl ₂
		смесь и	изучено	изучено	EuPb	AuCu
		соединения			EuPb ₃	AuCu ₃
					Eu_5Pb_3	W ₅ Si ₃
		Элемент	ы V В поді	руппы		
N	Нет	Соединение	He	Не изучено	EuN	NaCl
			изучено			
Р	Нет	Соединения	Не	Не	Eu_3P_2	BaP ₂
			изучено	изучено	EuP	NaCl
					Eu_3P_4	Eu_3P_4
					EuP ₃	AuAs ₃
					EuP ₃	SrP ₃
As	Дa	Перитектичес-	He	Не	Eu_5As_3	Mn ₅ Si ₃
		кая и эвтекти-	изучено	изучено	Eu_5As_3	Ca_5Pb_3
		ческая смеси,			Eu_3aAs_2	-
		соединения			Eu_3As_2	Ba_3Pb_2
					Eu_4As_3	анти- Th_3P_4
Sb	Нет	Соединения	He	Не	$EuSb_2$	$CaSb_2$
			изучено	изучено	Eu_2Sb_3	Eu_2Sb_3
					$Eu_{11}Sb_{10}$	$No_{11}Ge_{10}$
					Eu_5Sb_{32}	анти-Y ₃ S ₅
Bi	Нет	Предполагается	He	350°-0.51	Eu_5Bi_3	Y_5Sb_3
		образование	изучено	350°-0.51	Eu_4Bi_3	анти- Th_3P_4
		ограниченной		450°-2.34	$\mathbf{E}\mathbf{u}_{11}\mathbf{B}\mathbf{i}_{10}$	$No_{11}Ge_{10}$
		растворимости		550°-7.38		
		и соединений				
		Элементы		одгруппы		NL C1
0	Дa	Эвтектическая	He	Не	EuO	NaCl
		смесь и	изучено	изучено	Eu_3O_4	NaCI
		соединения			Eu_2O_3	$CaFe_2O_4$
					Eu_2O_3	Sm_2O_3
					EuO_2	MIn_2O_3
					$Eu_{16}O_{21}$	PDFCI

1	2	3	4	5	6	7
S	Дa	Перитектичес-	Не	He	EuS	NaCl
		кая и эвтекти-	изучено	изучено	Eu_3S_4	Th_3P_4
		ческая смеси,			Eu_2S_3	La_2S_3
		соединения			$Eu_2S_{3.81}$	$Eu_2S_{3.81}$
Se	Дa	Эвтектическая	Нет	Нет	EuSe	NaCl
		смесь и			Eu_2Se_3	Sc_2Se_3
		соединения				
Te	Дa	Эвтектическая	Не	He	EuTe	NaCl
		смесь и	изучено	изучено	Eu_3Te_4	-
		соединения			Eu ₄ Te ₇	-
					Eu ₃ Te ₇	-
Ро	Нет	Соединение	Не	He	Eu ₄ Po ₃	-
			изучено	изучено		
Η	Нет	Соединение	Не	Не	EuH_2	SrH ₂
			изучено	изучено		

На основании проведённого анализа установлено, что данных о взаимодействии европия с элементами IA группы периодической таблицы (литием, натрием, калием, рубидием, цезием, францием) найти не удалось, и, следовательно, их диаграммы состояния пока не построены.

Из элементов IIA группы ПТ (Be, Mg, Ca, Sr, Ba и Ra) европий только с Ca и Ва образует неограниченные твёрдые растворы как в жидком, так и в твёрдом состояниях. В системе с бериллием установлено существование соединения EuBe₁₃, имеющего гранецентрированную кубическую решётку типа NaZn₁₃. Европий с магнием образует весьма ограниченную растворимость в твёрдом состоянии, эвтектическую смесь и химические соединения. О взаимодействии европия со стронцием и радием данных найти не удалось. Диаграммы состояния построены только для систем европия с Mg, Ca и Ba.

Сведения о взаимодействии европия с элементами ША группы ПТ (РЗМ и радиоактивные элементы) в литературе почти отсутствуют. В системе европия с лантаном установлен монотектический тип взаимодействия с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твёрдом и жидком состояниях, образованием эвтектической и эвтектоидной смесей при первичной и вторичной кристаллизациях, соответственно, со стороны лантана. В системе европия с

иттербием, наблюдается образование неограниченных областей жидкого и твердого растворов. Для систем европия с церием и ураном предполагается ограниченная растворимость в жидком и твёрдом состояниях. Из 31 системы европия с элементами ША группы ПТ диаграммы состояния построены только для систем Eu-La и Eu-Yb.

Металлы IVA (титан, цирконий, гафний, курчатовий), VA (ванадий, ниобий, тантал, нильсборий), VIA (хром, молибден, вольфрам) и VIIA (марганец, ΠТ технеций, рений) групп с европием предположительно образуют расслаивающиеся системы. Подобный тип взаимодействия наблюдается и в системах европия с цирконием, гафнием, ванадием и хромом. Однако в системах европия с гафнием, танталом и вольфрамом обнаружена весьма ограниченная растворимость компонентов друг в друге в жидком состоянии. Каких-либо данных о взаимодействии европия с курчатовием, нильсборием, молибденом и Образование технецием найти не удалось. химического соединения экспериментально установлено лишь в системе с рением. Диаграммы состояния построены для систем Eu-Zr, Eu-Hf, Eu-V и Eu-Cr.

При анализе литературных данных по системам европия с металлами VIIIA группы ПТ (железо, рутений, осмий, кобальт, родий, иридий, никель, паладий, платина) установлено, что с иридием, никелем, палладием и платиной он образует химические соединения, с палладием, платиной и никелем – эвтектические механические смеси. Весьма ограниченная растворимость в твёрдом состоянии характерна для системы европия с никелем. В этой системе одно из трёх химических соединений образуется по перитектической реакции. Сведений о взаимодействии европия с такими металлами, такими как железо, рутений, осмий, кобальт и родий в литературе найти не удалось. Диаграммы плавкости построены для систем Eu-Ni (частично), Eu-Pd и Eu-Pt.

Европий с элементами IB (Ag, Au) группы ПТ образует эвтектическую механическую смесь и химические соединения, и для них диаграммы состояния построены. Для системы европия с другим представителем этой группы – медью – данных найти не удалось.

Элементы IIB (Zn, Cd, Hg) группы ПТ с европием образуют химические соединения, а кадмий, с которым построена диаграмма состояния, также и эвтектическое равновесие.

Системы европия с элементами IIIB (B, Al, Ga, In, Tl) группы ПТ характеризуются образованием эвтектических механических смесей и химических соединений, кроме системы с таллием, где обнаружены пока только химические соединения. Диаграммы состояния построены для систем Eu-B, Eu-Ga и Eu-In.

Среди элементов IVB (C, Si, Ge, Sn, Pb) группы ПТ диаграммы состояния построены только для систем европия с германием и свинцом, в которых указано на образование эвтектических смесей и химических соединений. Для других систем европия с углеродом, кремнием и оловом диаграммы состояния не построены, но в них обнаружено образование химических соединений.

Во всех системах европия с элементами VB (N, P, As, Sb, Bi) группы ПТ наблюдается образование химических соединений. Только для системы Eu-As построена диаграмма состояния, где наблюдаются также перитектическое и эвтектическое равновесия. В системе Eu-Bi определена ограниченная растворимость висмута в европии в твёрдом состоянии.

Полностью изучены и построены диаграммы состояния для систем европия с элементами VIB (O, S, Se, Te, Po) группы ПТ, кроме системы с полонием, для которой диаграмма состояния ещё не построена, но в ней обнаружено образование одного химического соединения. Все другие системы характеризуются наличием механических смесей и соединений. В системе европия с серой наряду с эвтектическим превращением наблюдается также и перитектическое.

С элементом VIIВ группы ПТ водородом европий образует одно химическое соединение с ромбической структурой SrH₂. Взаимная растворимость водорода с Еи не изучена, их диаграмма состояния не построена.

Нами не рассматривается взаимодействие европия с галогенами, так как их соединения не имеют металлическую связь.

Систематизация диаграмм фазового равновесия двойных систем европия показало недостаточный объём изучения взаимодействия европия с другими литературе опубликовано мало элементами. В сравнительно полностью построенных диаграмм состояния систем с его участием, и это составляет 27% от общего количества систем европия с 93 элементами. В большинстве случаев фазового равновесия изученные диаграммы подлежат уточнению С использованием более чистых металлов и современных методов физикохимического анализа и термодинамических расчетов с использованием ЭВМ.

Таким образом, на основе проведённого анализа следует отметить:

1) европий в обычных условиях образует с кальцием, барием и иттербием диаграммы плавкости системы с непрерывной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в жидком и в твёрдом состояниях;

2) европий с 32 элементами образует химические соединения (бериллием, магнием, рением, никелем, паладием, платиной, серебром, золотом, цинком, кадмием, ртутью, бором, алюминием, галием, индием, таллием, углеродом, кремнием, германием, оловом, свинцом, азотом, фосфором, мышьяком, сурьмой, висмутом, кислородом, серой, теллуром, полонием, водородом);

3) к почти полностью изученным системам с построенными диаграммами состояния относятся 25 систем европия с элементами IIA (магний, кальций и барий), IIIA (лантан, иттербий), IV-VIA (цирконий, гафний, ванадий, хром), VIIIA (никель, палладий, платина), IB (серебро, золото), IIB (кадмий), IIIB (бор, галий, индий), IVB (германий, свинец), VB (мышьяк), VIB (кислород, сера, селен, теллур) групп ПТ, которые характеризуются ограниченной и неограниченной растворимостью в твёрдом и жидком состояниях, образованием эвтектических и перитектических равновесий, химических соединений и отсутствием взаимодействия;

4) образование ограниченных твердых растворов европия с другими элементами изучено недостаточно;

5) к относительно неизученным или малоизученным системам относятся сплавы системы европия с 68 элементами, в частности, с элементами IA (ЩМ),

IIA (берилий, стронций, радий) IIIA (РЗМ и радиоактивные металлы), IVA (титан, курчатовый) VA (ниобий, тантал, нильсборий), VIA (молибден, вольфрам), VIIA (марганец, технеций, рений), VIIIA (железо, рутений, осмий, кобальт, родий, иридий, никель), IB(медь), IIB (цинк, ртуть), IIIB (алюминий, таллий), IVB (углерод, кремний, олово), VB (азот, фосфор, сурьма, висмут), VIB (полоний), VIIB (водород) групп ПТ.

Ниже в таблице 3 приведены результаты анализа литературных данных по двойным системам иттербия с другими элементами ПТ.

Таблица 3

			При темпе	сратуре, °C	При	Струк-
0	Диаграмма	Тип	растворим	юсть, ат.%	кристал-	турный
Элемент	фазового	взаимодействия	элемента в	иттербия	лизации	тип
	равновесия		иттероии	в элементе	соелинения	
1	2	3	4	5	6	7
		Элементы	I А подгру	/ППЫ		
Li		Дан	ные отсутс	твуют		
Na		Дан	ные отсутс	твуют		
K	Нет	Соединения	Не	Не	KYb	LaTl
			изучено	изучено	K_2Yb	La_2Tl
					K ₃ Yb	La ₃ Tl
					KYb ₃	LaTl ₃
1	2	3	4	5	6	7
Rb	Данные отсутствуют					
Cs		Дан	ные отсутс	твуют		
Fr		Дан	ные отсутс	твуют		
		Элементы	II А подгру	уппы		
Be	Нет	Образуется	-	-	YbBe ₁₃	NaZn ₁₃
		металлид				
Mg	Дa	Ограниченная	500°-0.48	500°-1.2	Mg_2Yb	MgZn ₂
		растворимость в	450°-0.31	400°-0.7		
		твёрдом состоя-				
		нии, эвтекти-				
		ческая смесь и				
		соединение				
Ca	Дa	Неограниченная	He	810°-75	Нет	Нет
		растворимость в	изучено			
		жидком и твёр-				
		дом состояниях				

Анализ взаимодействия иттербия с другими элементами ПТ

1	2	3	4	5	6	7
Sr	Нет	Предполагается	-	-	-	-
		образование				
		твёр. растворов				
Ba	Дa	Неограниченная	He	560°-40	Нет	Нет
		растворимость в	изучено			
		жидком и твёр-				
		дом состояниях				
Ra		Дан	ные отсутс	твуют		
	T	Элементы]	III А подгр	уппы		
Sc		Дан	ные отсутс	твуют		
Y		Дан	ные отсутс	твуют		
La	Нет	Несмешивае-	-	-	-	-
		мость в жидком				
		состоянии				
Ce	Нет	Весьма ограни-	-	-	-	-
		ченная раствори-				
		мость в твёрдом				
		и жидком сост.				
Pr		Дан	ные отсутс	твуют		1
Nd	Дa	Ограниченная	He	He	Нет	Нет
		растворимость в	изучено	изучено		
		жидком и твёр-				
		дом состояниях,				
		эвтектическая и				
		эвтектоидная				
		смеси				
Pm		Дан	ные отсутс	твуют		
Sm		Дан	ные отсутс	твуют		Γ
Eu	Дa	Неограниченная	He	He	Нет	Нет
		растворимость	изучено	изучено		
Gd	Дa	Ограниченная	850°-1.6	500°-6.5	Нет	Нет
		растворимость в	1000°-5.1	780°-14.0		
		жидком и твёр-	1150°-12.3	1161°-19.0		
		дом состояниях,				
		эвтектическая и				
		эвтектоидная				
		смеси				
Tb		Дан	ные отсутс	твуют		
Dy		Дан	ные отсутс	твуют		1
Но	Нет	Предполагается	-	-	-	-
		несмешивае-				
		мость в жидком				
		состоянии				

1	2	3	4	5	6	7		
Er	Данные отсутствуют							
Tm	Данные отсутствуют							
Lu	Дa	Ограниченная	Не	1530°-15.0	Нет	Нет		
		растворимость в	изучено					
		жидком и твёр-						
		дом состояниях						
Ac		Дан	ные отсутс	твуют				
Th		Дан	ные отсутс	твуют				
Pa		Дан	ные отсутс	твуют				
U	Нет	Весьма ограни-	1250°-0.23	1250°-0.3	He	Не		
		ченная раствори-			изучено	изучено		
		мость в жидком						
		состоянии						
Np		Дан	ные отсутс	твуют				
Pu	Нет	Несмешивае-	-	-	-	-		
		мость в жидком						
		состоянии						
Am		Дан	ные отсутс	твуют				
Cm		Дан	ные отсутс	твуют				
Bk		Дан	ные отсутс	твуют				
Cf		Дан	ные отсутс	твуют				
Es		Данные отсутствуют						
Fm		Данные отсутствуют						
Md		Данные отсутствуют						
No	Данные отсутствуют							
Lr		Дан	ные отсутс	твуют				
		Элементы]	IV А подгр	уппы				
Ti		Дан	ные отсутс	твуют				
Zr	Дa	Весьма ограни-	Не	Не	Нет	Нет		
		ченная раствори-	изучено	изучено				
		мость в твёрдом						
		и жидком						
		состояниях						
Hf	Дa	Весьма ограни-	He	He	Нет	Нет		
		ченная раствори-	изучено	изучено				
		мость в твёрдом						
		и жидком сост.						
Ku		Дан	ные отсутс	твуют				
		Элементы	V А подгр	уппы				
V	Дa	Весьма ограни-	1908°-0.3	1908°-0.2	Нет	Нет		
	r 1	ченная раствори-						
		мость в твёрдом						
		и жидком сост						

1	2	3	4	5	6	7	
Nb	Нет	Предполагается весьма ограни- ченная раство- римость в твёр- дом и жидком состояниях	-	_	-	-	
Та	Нет	-	1594°-0.017 1752°-0.03	-	-	-	
Ns		Дан	ные отсутс	ТВУЮТ			
		Элементы '	VI А подгр	уппы			
Cr	Да	Полная несме- шиваемость в твёрдом и жид- ком состояниях	Не изучено	Не изучено	Нет	-	
Мо	Нет	Прогнозируются соединения	Не изучено	Не изучено	Yb ₂ Mo YbMo ₂ YbMo ₅ YbMo YbMo ₃ Yb ₃ Mo	Не изучено	
W	Нет	Весьма ограни- ченная раство- римость в жид- ком состоянии	1685°- 0.0002	Не изучено	Не изучено	Не изучено	
		Элементы У	/II А подгр	уппы			
Mn	Дa	Весьма ограни- ченная раство- римость в жид- ком и твёрдом состояниях	Не изучено	Не изучено	$\begin{array}{c} Mn_3Yb_4\\ Mn_2Yb\\ Mn_{23}Yb_6\\ Mn_{17}Yb_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} Co_{3}Ho_{4}\\ Zn_{2}Mg\\ Mn_{23}Th_{6}\\ Ni_{17}Th_{2} \end{array}$	
Тс		Дан	ные отсутс	ТВУЮТ			
Re	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	YbRe ₂	MgZn ₂	
	Элементы VIII А подгруппы						
Fe	Дa	Ограниченная растворимость в жидком и твёр- дом состоянии, соединения	Не изучено	Не изучено	$\begin{array}{c} Fe_{17}Yb_2\\Fe_{23}Yb_6\\Fe_2Yb\end{array}$	$\begin{matrix} Ni_{17}Th_2\\ Mn_{23}Th_6\\ Cu_2Mg \end{matrix}$	
Ru	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	Ru ₂ Yb RuYb	MgZn ₂ CsCl	

1	2	3	4	5	6	7
Os	Нет	Соединение	Не	Не	Os ₂ Yb	MgZn ₂
			изучено	изучено		
Со	Дa	Ограниченная	Не	Не	$Co_{17}Yb_2$	Ni ₁₇ Th ₂
	, ,	растворимость в	изучено	изучено	Co ₃ Yb	Ni ₃ Pu
		жидком состоя-	5	5	Co_2Yb	Cu ₂ Mg
		нии, эвтектичес-				- 0
		кая смесь и				
		соединения				
Rh	Да	Ограниченная	Не	Не	RhYb	CsCl
	<i>,</i> ,	растворимость в	изучено	изучено	Rh_2Yb	MgCu ₂
		жидком состоя-	-			
		нии, эвтектичес-				
		кая смесь и				
		соединения				
Ir	Нет	Соединение	He	Не	Ir_2Yb	MgCu ₂
			изучено	изучено		
Ni	Дa	Эвтектическая	He	Не	$Ni_{17}Yb_2$	Th_2Ni_{17}
		смесь и	изучено	изучено	Ni ₅ Yb	$CaCu_5$
		соединения			Ni_3Yb	$PuNi_3$
D 1	п	<u> </u>	TT	12500 165	$N_{1_2}Yb$	$MgCu_2$
Pa	Да	Эвтектическая	Нет	1350°-16.5	$PdYb_3$	Fe_5C
		смесь и			$Pa_2 Y D D$	Mn_5C_2
		соединения				
					$Pa_4 Y D 3$	Pu_3Pd_4
					Pd_3Yb	AuCu ₃
Pt	Да	Эвтектическая	He	Не	Pt ₃ Yb	AuCu ₃
		смесь и	изучено	изучено	Pt_2Yb	$MgCu_2$
		соединения			Pt_4Yb_3	Sm_5Ge_4
					PtYb	FeB
					Pt_4Yb_5	Ge_4Sm_5
					Pt_3Yb_5	Mn_5Si_3
					$PtYb_2$	Co_2Si
	т	Элементы	<u>I В подгру</u>	/ППЫ		
Cu	Дa	Эвтектическая	He	Не	Cu_5Yb	$CaCu_5$
		смесь и	изучено	изучено	Cu_2Yb	$CeCu_2$
A =	Па	соединения	II.	(959 1 02		ГеВ
Ag	да	эвтектическая	не	085-1.92	$Ag_9 ID$	
		смесь и	изучено		$Ag_7 I D_2$	Ag_7Ca_2
		соединения			$Ag_2 ID$	CeCu_2
					$Ag_2 I D_3$	$\mathbf{S1}_2\mathbf{U}_3$ P $\mathbf{C}_{\mathbf{T}}$
1	1	1	1	1	A231D5	D_3U_{15}

1	2	3	4	5	6	7
Au	Дa	Эвтектическая	Не	Не	Au ₃ Yb ₇	Th ₇ Fe ₃
		смесь и	изучено	изучено	$AuYb_2$	SiCo ₂
		соединения			Au ₃ Yb ₅	BCr ₅
					Au_4Yb_5	Ge ₄ Sm ₅
					Au_2Yb	MoSi ₂
					Au_3Yb_3	Cu ₃ Ti
					Au_4Yb	Ni ₄ Mo
		Элементы	II В подгру	уппы		
Zn	Дa	Эвтектическая	He	He	YbZn	CsCl
		смесь и	изучено	изучено	YbZn ₂	KHg ₂
		соединения			Yb_3Zn_{11}	La_3Al_{11}
					$Yb_{13}Zn_{58}$	$Cd_{13}Zn_{58}$
					Yb_3Zn_{17}	Ru_3Be_{17}
					Yb_2Zn_{17}	Th_2Ni_{17}
					YbZn ₁₁	BaCd11
					YbZn ₁₃	NaZn13
Cd	Дa	Эвтектическая	696°-1.7	Не	YbCd	CsCl
		смесь и		изучено	YbCd ₂	MgZn ₂
		соединения			Yb ₃ Cd ₈	Eu ₃ Cd ₈
					YbCd _{3.6}	CdAg _{3.6}
					YbCd ₆	YbCd ₆
Hg	Дa	Эвтектическая	He	He	$Yb_{14}Hg_{51}$	$Ag_{51}Gd_{14}$
		смесь и	изучено	изучено	YbHg ₃	Mg ₃ Gd
		соединения			YbHg ₂	AlB_2
					YbHg	CsCl
		Элементы	III В подгр	уппы		
В	Дa	Эвтектическая	Не	Не	YbB ₂	AlB ₂
		смесь и	изучено	изучено	YbB ₄	ThB ₄
		соединения			YbB ₆	CaB ₆
					YbB_{12}	UB ₁₂
					YbB ₆₆	YB ₆₆
Al	Дa	Эвтектическая	He	He	Al ₃ Yb	AuCu ₃
		смесь и	изучено	изучено	Al_2Yb	Cu ₂ Mg
		соединения				
Ga	Дa	Эвтектическая	He	Не	Ga ₆ Yb	Ga ₆ Pu
		смесь и	изучено	изучено	Ga ₄ Yb	Ga ₄ Ca
		соединения			Ga_8Yb_3	Ga ₈ Eu ₃
					Ga ₂ Yb	GaIn ₂
					GaYb	AuCu
					GaYb ₂	PbCl ₂

1	2	3	4	5	6	7		
In	Дa	Эвтектическая	750°-3.0	Не	Yb ₅ In ₂	-		
		смесь и		изучено	Yb ₂ In	Co ₂ Si		
		соединения		-	YbIn	CsCl		
					YbIn ₂	CaIn ₂		
					YbIn ₃	AuCu ₃		
T1	Дa	Эвтектическая	607°-6.0	He	Tl_3Yb	Cu ₃ Au		
		смесь и		изучено	TlYb	CsCl		
		соединения			$TlYb_2$	PbCl ₂		
		Элементы	IV В подгр	уппы				
C	Нет	Соединения	Не	He	Yb ₃ C	Fe ₄ N		
			изучено	изучено	YbC _{0.95}	-		
					$Yb_{15}C_{19}$	$Sc_{15}C_{19}$		
					YbC_2	CaC_2		
					αYbC_{1-x}	анти- $CdCl_2$		
					βYbC ₂	LuC_2		
					Yb_2C_3	Pu_2C_3		
Si	Нет	Соединения	Не	He	Yb ₅ Si ₃	Mn ₅ Si ₃		
			изучено	изучено	YbSi	CrB		
					YbSi ₂	AlB ₂		
Ge	Дa	Ограниченная	Не	He	Yb ₃ Ge ₅	Th ₃ Pd ₅		
		растворимость в	изучено	изучено	$Yb_{11}Ge_{10}$	$Ho_{11}Ge_{10}$		
		твёрдом и жид-			Yb_5Ge_3	Mn_5Si_3		
		ком состояниях,						
		эвтектическая						
		смесь, перитек-						
		тика,соединения						
Sn	Дa	Эвтектическая	Не	He	Yb ₂ Sn	Ni ₂ In		
		смесь и	изучено	изучено	Yb ₅ Sn ₃	Cr_5B_3		
		соединения			Yb_5Sn_4	Sm_5Ge_4		
					YbSn	AuCu		
					YbSn ₃	AuCu ₃		
Pb	Дa	Эвтектическая	Не	Не	Pb ₃ Yb	AuCu ₃		
		смесь и	изучено	изучено	αPbYb	AuCu		
		соединения			Pb_3Yb_5	Mn ₅ Si ₃		
					PbYb ₂	Co ₂ Si		
	Элементы V В подгруппы							
N	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	YbN	NaCl		
P	Нет	Соединение	Не	Не	YbP	NaCl		
			изучено	изучено	YbP ₅	-		
					Yb_3P_2	-		

1	2	3	4	5	6	7
As	Дa	Эвтектическая смесь и соединения	Не изучено	Не изучено	$\begin{array}{c} As_3Yb_5\\ \alpha As_3Yb_4\\ BAs_3Yb_4\\ AsYb \end{array}$	Mn ₅ Si ₃ - -
Bi	Да	Эвтектическая смесь, перитектика и соединения	Не изучено	Не изучено	Yb ₅ Bi ₂ Yb ₅ Bi ₃ Yb ₄ Bi ₃ βYb ₅ Bi ₄ YbBi ₂	$- Mn_5Si_3 Th_3P_4 - ZrSi_2$
Sb	Да	Эвтектическая смесь и соединения	Не изучено	Не изучено	$\begin{array}{c} Yb_5Sb_2\\Yb_5Sb_3\\Yb_4Sb_3\\\alpha Yb_5Sb_4\\\beta Yb_5Sb_4\\YbSb\\YbSb\\YbSb_2\\YbSb_2\\Yb_{11}Sb_{10}\end{array}$	$\begin{array}{c} Yb_5Sb_2\\Mn_2Si_3\\Th_3P_4\\-\\NaCl\\ZrSi_2\\Ho_{11}Ge_{10}\end{array}$
		Элементы VI	и VII В под	цгруппы	112 - 10	
0	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	$\begin{array}{c} YbO\\ Yb_2O_3\\ Yb_3O_4 \end{array}$	$\begin{array}{c} NaCl\\ Mn_2O_3\\ CeFe_2O_4 \end{array}$
S	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	YbS Yb ₃ S ₄ Yb ₂ S ₃	NaCl - αAl ₂ O ₃
Se	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	$\beta YbSe \alpha YbSe \beta Yb_3Se_4 \alpha Yb_3Se_4 Yb_2Se_3 Yb_2Se_3 YbSe_2 $	$\begin{array}{c} \underline{\tilde{s}}\\ NaCl\\ ZnS\\ CaHo_2Se_4\\ \underline{s}\\ Sc_2Se_3\\ Th_3P_4\\ SbCu_2\\ \end{array}$
Te	Дa	Эвтектическая смесь, перитек-	Не изучено	Не изучено	TeYb	NaCl
		тика,соединение				
Po		Дан	ные отсутс	твуют		
Н	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	$\frac{YbH_2}{YbH_3}$	SrH ₂ BiF ₃

Полученные результаты показали, что системы иттербия с металлами IA (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) группы ПТ пока ещё не изучены, и их диаграммы состояния

не построены. Лишь в системе с калием установлено образование нескольких химических соединений.

Сведения о взаимодействии иттербия с элементами IIA группы ПТ (Ве, Мg, Ca, Sr, Ba и Ra) аналогичны данным о европии, т.е. системы Yb с Ca и Ba характеризуются образованием неограниченных твёрдых растворов как в жидком, так и в твёрдом состояниях. В системе с бериллием установлено существование соединения YbBe₁₃, имеющего гранецентрированную кубическую решётку типа NaZn₁₃. Иттербий с магнием образует весьма ограниченную растворимость в твёрдом состоянии, эвтектическую смесь и химическое соединение. О взаимодействии иттербия с радием данных найти не удалось. Диаграммы состояния построены только для систем иттербия с Mg, Ca и Ba.

Информация о взаимодействии иттербия с элементами IIIА группы ПТ (РЗМ и радиоактивные металлы) в литературе почти отсутствует. Построенные диаграммы состояния иттербия с неодимом, гадолинием И лютецием характерезуются монотектическим равновесием с ограниченной растворимостью компонентов в жидком и твёрдом состояниях. В системе иттербия с европием установлено образование неограниченной области жидкого и твердого растворов. Для систем иттербия с лантаном, церием, гольмием, ураном и плутонием предполагается ограниченная растворимость компонентов в жидком и твёрдом состояниях. Из 31 системы иттербия с элементами ША группы ПТ диаграммы состояния построены только для систем Yb-Nd, Yb-Eu, Yb-Gd и Yb-Lu. Образование химических соединений в этих системах не установлено.

Металлы IVA (титан, цирконий, гафний, курчатовий), VA (ванадий, ниобий, тантал, нильсборий), VIA (хром, молибден, вольфрам) и VIIA (марганец, технеций, рений) групп ПТ с иттербием предположительно образуют монотектический тип взаимодействия или полное его отсутствие. В системах иттербия с цирконием, гафнием, ниобием, ванадием, танталом, вольфрамом и марганцем обнаружена весьма ограниченная растворимость компонентов друг в друге. Каких-либо данных о взаимодействии иттербия с титаном, курчатовием и найти Образование технешием удалось. химических соединений не

экспериментально установлено в системах с марганцем и рением, но они противоречивы, а с молибденом и вовсе их образование лишь прогнозируется с помощью ЭВМ. Диаграммы состояния построены для систем Yb-Zr, Yb-Hf, Yb-V, Yb-Cr и Yb-Mn.

При анализе литературных данных по системам иттербия с элементами VIIIA группы ПТ (Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) установлено, что все они между собой образуют по одному или несколько химических соединений. Системы Yb-Fe, Yb-Co и Yb-Rh характеризуются монотектическим равновесием с ограниченной растворимостью элементов в жидком состоянии. Взаимная растворимость компонентов в твёрдом состоянии не изучена. Диаграммы состояния построены для систем Yb-Fe, Yb-Co, Yb-Rh, Yb-Ni, Yb-Pd и Yb-Pt.

Иттербий с элементами IB (медь, серебро, золото), IIB (цинк, кадмий, ртуть) и IIIB (бор, алюминий, галий, таллий) групп ПТ образует эвтектическую механическую смесь и химические соединения, и для них диаграммы состояния построены. Растворимость компонентов друг в друге в твёрдом состоянии не изучена.

Среди элементов IVB (C, Si, Ge, Sn, Pb) группы ПТ диаграммы состояния построены только для систем иттербия с германием, оловом и свинцом, в которых указано на образование эвтектических смесей и химических соединений. Кроме того, в системе Yb-Ge образуется широкая монотектическая область с ограниченной растворимостью в жидком состоянии. Две промежуточные фазы этой системы – результат перитектических реакций. Для других систем иттербия с углеродом и кремнием диаграммы состояния не построены, но в них обнаружено образование химических соединений. Растворимость компонентов друг в друге в твёрдом состоянии не изучена.

Во всех системах иттербия с элементами VB (азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут) и VIB (кислород, сера, селен, теллур, полоний) групп ПТ наблюдается образование химических соединений, кроме системы с полонием, для которой никаких данных в периодической литературе нет. Диаграммы плавкости построены для систем Yb-As, Yb-Sb, Yb-Bi и Yb-Te, где указано также

на наличие эвтектических и перитектических (Yb-Bi, Yb-Te) превращений. О взаимной растворимости компонентов в этих системах сведений не имеются.

С элементом VIIВ группы ПТ водородом иттербий образует два химических соединения. Взаимная растворимость водорода с иттербием не изучена, их диаграмма состояния не построена.

Систематизация диаграмм фазового равновесия двойных систем иттербия с другими элементами показало недостаточный объем изучения их взаимодействия. В литературе опубликовано сравнительно мало полностью построенных диаграмм состояния систем с его участием, что составило около 39% от общего количества систем европия с 93 элементами ПТ. В большинстве случаях построенные диаграммы плавкости подлежат уточнению с использованием более чистых исходных металлов и новейших методов физико-химического анализа и термодинамических расчетов с использованием ЭВМ.

Таким образом, на основе проведённого анализа следует отметить:

1) иттербий в обычных условиях образует с кальцием, барием и европием диаграммы плавкости с взаимной непрерывной растворимостью в жидком и в твёрдом состояниях;

2) иттербий с 40 элементами образует химические соединения (каллий, бериллий, магний, молибден, марганец, рений, железо, осмий, кобальт, родий, иридий, никель, паладий, платина, медь, серебро, золото, цинк, кадмий, ртуть, бор, алюминий, галлий, индий, таллий, углерод, кремний, германий, олово, свинец, азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут, кислород, сера, селен, теллур, водород);

3) к почти полностью изученным системам с построенными диаграммами состояния относятся 36 систем иттербия с элементами IIA (магний, кальций и барий), IIIA (неодим, европий, гадолиний и лютеций), IV-VIA (цирконий, гафний, ванадий, хром и марганец), VIIIA (железо, кобальт, родий, никель, паладий и платина), IB (медь, серебро, золото), IIB (цинк, кадмий, ртуть), IIIB (бор, алюминий, галий, индий, таллий), IVB (германий, олово, свинец), VB (мышьяк, сурьма, висмут), VIB (теллур) групп ПТ, которые характеризуются ограниченной

и неограниченной растворимостью в твёрдом и жидком состояниях, образованием эвтектических равновесий, химических соединений и отсутствием взаимодействия;

4) образование ограниченных твердых растворов иттербия с другими элементами изучено недостаточно;

5) к малоизученным или неизученным сплавам относятся системы иттербия с 57 элементами, в частности, с элементами IA (ЩМ), IIA (берилий, стронций, радий), IIIA (РЗМ и радиоактивные металлы), IVA (титан, курчатовий), VA (ниобий, тантал, нильсборий), VIA (молибден, вольфрам), VIIA (технеций, рений), VIIIA (рутений, осмий, иридий), IVB (углерод, кремний), VB (азот, фосфор), VIB (кислород, сера, селен, полоний) групп ПТ.

1.3. Прогноз взаимной растворимости европия и иттербия с элементами ПТ в жидком и твёрдом состояниях

Теоретические основы физико-химического анализа металлических сплавов, заложенные в начале прошлого века академиком Н.С. Курнаковым [15], и в настоящее время являются основным фундаментом для разработки новых промышленных сплавов. Из учёных других научных школ в разработку этих положений внесли Юм-Розери [16], Мотт [17, 18], Полинг [19], Миедема [20], Кубашевский [21], Гшнейдер [22], Даркен-Гурри, В.М. Воздвиженский, В.П.Гладышев и др. [23-42]. Применение такого научного подхода проводилось и кафедры сотрудниками «Металлургия цветных металлов» Таджикского технического университета им. акад. М. Осими У.А.Муминовым (для систем бария), И.Ш.Муслимовым (для систем лития) А.М.Сафаровым и М.И.Халимовой (для систем бериллия), Рахимовым Ф.К. (для систем европия и иттербия) [38-43, 48, 54-59]. Установлено, что эти критерии позволяют предугадивать с некоторым 80 до 98%) характер приближением (от взаимодействия элементов В двухкомпонентных системах.

На основании теории металлических сплавов, на тип диаграммы плавкости оказывают влияние металлохимические факторы, зависящие от положения

элементов в ПТ: электронная конфигурация металлов, их степень окисления, атомный диаметр, электроотрицательность, ионизационный потенциал, теплота атомизации, энтропия фазового перехода, температуры плавления и кипения, коэффициент всестороннего сжатия, тип кристаллической решетки, объём элементарной ячейки и др. факторы. Эти характеристики не являются достаточными в отдельности для определения свойств и оценки взаимодействия компонентов [15-42]. Все они взаимно связаны.

В работе рассматриваются металлохимические факторы, оценивающие следующие виды взаимодействия в системах:

- 1) взаимная смешиваемость или несмешиваемость в жидком состоянии;
- 2) растворимость металлов друг в друге в твёрдом состоянии;
- 3) образование промежуточных фаз;
- 4) образование безвариантных превращений, точек и возможность предсказания типа диаграмм фазового равновесия.

Для оценки (1) применили критерий В.М. Воздвиженского; для (2) – В.П. Гладышева, графические методы Даркена-Гурри и В.М. Воздвиженского; для (3) и (4) - графические методы В.М. Воздвиженского, где во всех случаях выборочно учитывались теплоты сублимации, структурный, размерный, объёмный, температурный и электрохимический факторы с учётом ионизационных потенциалов и поверхностного натяжения взаимодействующих компонентов.

Необходимой предпосылкой изучения взаимодействия компонентов в твёрдом состоянии, прежде всего, является образование жидких растворов или несмешиваемость в жидком состоянии. В данном случае применяется критерий В.М. Воздвиженского [31].

Для оценки взаимодействия В.М. Воздвиженский предлагает принимать во внимание значение поверхностной энергии (σ_i). Тенденция компонентов к возникновению несмешиваемости в жидком состоянии возрастает с увеличением различия поверхностной энергии компонентов. При оценке взаимодействия в жидком состоянии в сплавах электроотрицательных и электроположительных элементов предварительно выделяются системы с устойчивыми

36

интерметаллидами, в которых несмешиваемость, как правило, исключается. Другие системы сплавов подвергаются анализу с помощью статистического графика. В качестве одной из осей системы координат используется соотношение:

$$\mathbf{n}_{\sigma,u} = (\sigma_1 - \sigma_2) : [\mathbf{U}_1(\ln) : \mathbf{U}_2(\ln)], \tag{1}$$

где σ_i – поверхностное натяжение элементов; U₁ (ln) = ln U_{отн}⁺², здесь U – относительный ионизационный потенциал, который является мерой прочности связи валентных электронов с ядром и определяется по формуле:

$$\mathbf{U}_{\text{OTH}} = \left(\sum_{i=1}^{i=n} \mathbf{U}_i: \mathbf{n}_{r_n}\right) \mathbf{U}_n: \mathbf{r}_n, \qquad (2)$$

где U_i – ионизационный потенциал элемента; n – характеристичная валентность; r_n – ионный радиус; n, U_n, r_n – величины, соответствующие для элемента водорода. Показано, что при соблюдении выражения

$$n_{\rm T} + n_{\sigma,\rm U} < 1.8,$$
 (3)

возникают непрерывные жидкие растворы, а в ином случае, образуется несмешиваемость, где n_т – температурный фактор, характеризующий различие прочности межатомной связи элементов:

$$n_{\rm T} = 1 - T_1 : T_2$$
 (4)

при (T₁< T₂), T_i – температуры фазового перехода элементов.

Установлено, что непрерывные жидкие растворы в системах электроотрицательных и электроположительных компонентов с переходными металлами образуются в том случае, когда:

$$\sigma_{\rm i} \cdot U_{\rm oth} \ge 2500. \tag{5}$$

В целях применения данного положения нами были проведены расчёты и построены графики зависимости температурного фактора (n_т) от объединённого фактора (n_{σ,u} – поверхностного натяжения и ионизационного потенциала) для определения вероятности смешиваемости в жидком состоянии для систем европия и иттербия с элементами ПТ (см. рис.1 и 2).

Можно видеть, что смешиваемость в жидком состоянии для сплавов на основе европия должна наблюдаться в системах с металлами IIA (Mg, Ca, Sr, Ba), IIIA (La, Pr, Nd, Sm), IB (Ag), IIIB (B, Al), IVB (Si, Ge), VB (Sb) групп ПТ, точки
которых находятся внутри дуги эллипса (ближе к центру), описываемой уравнением $n_{T}^2 = 0.37 n_{\sigma,u}^2$. К расслаивающимся системам, согласно графика, относяться системы европия с элементами IA (натрий, калий, рубидий), IIIA (скандий, иттрий, торий), IVA (титан, цирконий, гафний), VA (ванадий, ниобий), VIA (хром, молибден), VIIA (марганец, рений), VIIIA (железо, рутений, осмий, кобальт, родий, никель, паладий, платина), IB (медь), IIIB (галлий, индий), VIB (селен) групп IIT. Частичная смешиваемость и расслаивание в жидком расплаве, согласно расчётам, могут наблюдаться в системах европия с другими элементами IIA (берилий), IIIA (церий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, ербий, тулий, лютеций), IB (золото), IIB (цинк, кадмий), IIIB (таллий), IVB (сурьма, олово), VB (висмут) и VIB (теллур) групп IIT, расположившимися ближе к границе с внутренней и внешней сторон дуги эллипса (см.рис. 1).

Прогнозы взаимодействия по системам иттербия с элементами ПТ показали (рис. 2), что растворимость в жидком состоянии для сплавов с его участием должна наблюдаться с металлами IIA (магний, кальций, стронций, барий), IIIA (лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий), IB (серебро), IIIВ (алюминий), IVB (германий), VB (мышьяк, сурьма) групп ПТ, точки которых находятся внутри дуги эллипса (ближе к центру), описываемой уравнением n_{T}^{2} = 0.37 n²_{о.и.} К несмешивающимся системам в жидком состоянии, согласно графика, должны относится системы иттербия с металлами IA (натрий, калий, рубидий, цезий), ША (скандий, иттрий, лютеций, торий), IVA (титан, цирконий, гафний), VA (ванадий, ниобий), VIA (вольфрам), VIIA (марганец, рений), VIIIA (родий, иридий, паладий, платина), IB (медь), IIB (ртуть) и IIIB (галлий, индий) групп ПТ. Частичная смешиваемость и расслаивание в жидком расплаве, согласно расчётам, могут наблюдаться в системах иттербия с другими металлами IA (литий), IIA (берилий), ША (гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий), IB (золото), IIB (цинк, кадмий), IIIB (таллий), IVB (кремний, свинец, олово), VB (висмут) и VIB (теллур) групп ПТ, расположившимися ближе к границе с внутренней и внешней сторон дуги эллипса (см.рис. 2).



Рисунок 1. График зависимости температурного (n_{τ}) и объединённого $(n_{\sigma,u})$ факторов для европия с элементами ПТ.



Рисунок 2. График зависимости температурного (n_т) и объединённого (n_{σ,u}) факторов для иттербия с элементами ПТ.

<u>Взаимная растворимость европия и иттербия с другими элементами в</u> <u>твёрдом состоянии.</u> Образование твёрдых растворов определяется структурным, размерным и электрохимическим факторами [5]. Структурный фактор показывает близость или отличие кристаллических решёток взаимодействующих компонентов, размерный — отличие величины атомов. Размерный фактор определяется по выражению [16]:

$$\mathbf{n}_{\rm d} = \left[\left(\mathbf{d}_1 - \mathbf{d}_2 \right) / \mathbf{d}_1 \right] \cdot 100\%,\tag{6}$$

где d₁ и d₂- атомные диаметры компонентов.

Электрохимический фактор может быть оценён по разнице величин электроотрицательностей компонентов. Электроотрицательность показывает свойства компонентов, которые зависят от поведения валентных электронов в атомах. Значения электроотрицательности является мерой энергии, затраченной для удаления одного валентного электрона и образования одной связи с атомами других компонентов. Величина электроотрицательности (эв/связь) компонента по Горди определяется уравнением [5]:

$$E = 0.31 [(n + 1) / r] + 0.50,$$
(7)

где n – количество внешных электронов, r – атомный радиус. Взаимосвязь Е с работой выхода электрона (φ) выражается линейным уравнением:

$$E = 0.44\phi - 0.15.$$
 (8)

Условием образования твёрдых растворов внедрения является малая величина атомного диаметра растворяющегося компонента.

Для образования неограниченных твёрдых растворов замещения требуется однотипность кристаллических решеток, близость атомных диаметров ($n_d \le 8\%$) и небольшое отличие электроотрицательности компонентов ($\Delta E \le 0.2$). Вероятность сушествования областей ограниченных твёрдых растворов ($n_d > 5\%$) повышается при снижении величины размерного фактора. При $n_r > 15\%$ возможно образование весьма ограниченной растворимости. Дополнительным условием для этого является влияние различия (ΔE). При несоответствии размерного фактора ($n_d > 15\%$) большое различие ($\Delta E \le 0.4$) приводит также к весьма ограниченной растворимости [31].

Каждый из этих необходимых факторов в отдельности не является достаточным для прогноза растворимости элементов в твёрдом состоянии [15-42]. Даркен и Гурри [36] предложили графический метод для определения

вероятности образования неограниченных и ограниченных растворов в твёрдом состоянии компонентов в данном элементе. График строится в зависимости электрохимического фактора (Е) от размерного (d_i), где каждый элемент ПТ представляется точкой.

На графике строятся два эллипса, оси которых соответствуют, условиям образования неограниченных областей твёрдых растворов с большими осями размерами (с разницами атомных диаметрах) $\pm 15\%$ и $\pm 0,4$ единиц электроотрицательности и малыми - $\pm 8\%$ и $\pm 0,2$ единиц электро-отрицательности, соответственно. Однотипные компоненты, находящиеся внутри малого эллипса, должны образовать непрерывную растворимость с рассматриваемым элементом.

Ширина областей однородных твёрдых растворов с компонентами, расположенными внутри большого эллипса, должна превышать 5%. Растворимость других компонентов весьма ограниченна. Нами такие графики построены для европия и иттербия (см. рис. 3 и 4)

Можно видеть (рис. 3 и 4), что в благоприятной зоне образования с непрерывной и широкими областями твёрдых растворов для европия и иттербия оказались следующие элементы:

- 1) иттербий, кальций и актиний для систем с участием европия;
- европий, кальций, актиний, самарий, лантан, церий и празеодим для сплавов с участием иттербия.

Учитывая, электроотрицательностей что повышением разности С наблюдается уменьшение области твёрдых растворов И возрастание возможностей образования интерметаллидов в этих системах, большая часть компонентов расположилась в зоне образования незначительных областей твёрдых растворов и интерметаллидов (см. рис. 3, 4).

Для образования неограниченных растворов в твердом состоянии В.М.Воздвиженский также предлагает для прогноза использовать одновременно температурный и объемный факторы [31]. Применяя эту рекомендацию, мы построили графики в координатах температурный фактор (n_r) – объемный фактор (n_v) для определения вероятности образования неограниченных и ограниченных

растворов в твёрдом состоянии систем европия и иттербия с другими элементами ПТ (см. рис. 5 и 6).



Рисунок 3. График зависимости электрохимического фактора (E) от размерного (d_i) для европия с другими элементами ПТ.

Результаты проведённых расчётов показали (см. рис. 5), что системы европия с элементами IIA (Ca, Sr, Ba) и IIIA (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Pm, Yb) групп ПТ характеризуются образованием непрерывных и широких областей твёрдых растворов. С элементами же IIA (Ra) и IIIA (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Th, Am) групп ПТ европий предположительно образует ограниченные и весьма ограниченные твёрдые растворы. В твёрдом состоянии взаимная растворимость не должна наблюдаться в системах европия с элементами IA (литий, натрий, калий, рубидий, цезий), IIA (магний), IIIA (скандий, лантан, актиний, протактиний, уран, нептуний, плутоний), IVA (титан, цирконий, гафний), VA (ванадий, ниобий, тантал), VIA (молибден, вольфрам), VIIA (технеций, рений), VIIIA (железо, рутений, осмий, иридий, палладий, платина), IB (серебро, золото),



IIB (цинк, кадмий), IIIB (бор, алюминий, галий, таллий), IVB (германий, олово, свинец), VB (сурьма, висмут), VIB (селен, теллур, полоний) групп ПТ.

Рисунок 4. График зависимости электрохимического фактора (Е) от размерного (d_i) для иттербия с другими элементами ПТ.

Из графика, изображённого на рисунке 6, следует, что иттербий, аналогично европию, предположительно может образовать неограниченные и широкие области твёрдых растворов с элементами IIA (Ca, Sr, Ba) и IIIA (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Pm, Eu) групп ПТ. Ограниченно в твёрдом состоянии, согласно прогнозу, взаимно растворяются с иттербием элементы IIA (радий), IIIA (скандий, иттрий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, лютеций, торий, америций), VIA (хром), IIB (цинк) и IIIB (таллий) групп ПТ.

Вероятнее всего не будут иметь области растворения в твёрдом состоянии металлами IA (литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций), IIA (магний), IIIA (лантан, протактиний, уран, нептуний, плутоний), IVA (титан, цирконий, гафний), VA (ванадий, ниобий), VIA (молибден, вольфрам), VIIA (марганец, технеций, рений), VIIIA (рутений, осмий, родий, иридий, палладий, платина), IB (медь, серебро, золото), IIB (кадмий, ртуть), IIIB (алюминий, галий, индий), IVB

(кремний, германий, олово, свинец), VB (мышьяк, сурьма, висмут), VIB (теллур, полоний) групп ПТ.



Рисунок 5. График зависимости температурного фактора (n_т) от объемного (n_v) для европия с элементами ПТ.



Рисунок 6. График зависимости температурного фактора (n_т) от объемного (n_v) для иттербия с элементами ПТ.

В качестве дополнения полученным результатам К для прогноза растворимости в твёрдом состоянии европия и иттербия с элементами ПТ мы провели оценку характера их взаимодействия с учётом отношения размерного фактора, теплот сублимации И структурного типа взаимодействующих компонентов (см. табл. 3, 4). Это решение было связано с тем, что исходя из физико-химических представлений процесса растворения, как указывает В.П.Гладышев (ссылка 170 в [43]), металлы, имеющие меньшие значения теплот сублимации, хорошо растворимы; металлы, обладающие высокими значениями теплот сублимации, практически нерастворимы образуют или весьма область твердых ограниченную растворов, а компоненты с областями ограниченной растворимости (5%) занимают промежуточное положение. О роли размерного и структурно-го факторов в данном конкретном случае мы уже говорили ранее (стр.40-41).

Таким образом, данные, полученные в ходе этой оценки, показали (табл.4), что европий с элементами IA (литий, цезий), IIA (бериллий, магний), IIIA (скандий, иттрий), IIB (цинк, кадмий, ртуть), IIIB (галлий, индий, таллий), IVB (германий, олово, свинец), VB (мышьяк, сурьма, висмут) и VIB (селен, теллур, полоний) групп ПТ весьма ограниченно растворяется (ВОР) в твёрдом состоянии. Неограниченная растворимость (НР) в твёрдом состоя-нии характерна для систем европия с металлами IA (натрий), IIA (кальций, стронций, барий), IIIA (лантан, церий, празеодим, неодим, протактиний, самарий, иттербий) групп ПТ. Ограниченно растворяются (OP) с европием элементы IA (калий, рубидий), IIA (радий), IIIA (гадолиний, тербий, диспро-зий, гольмий, эрбий, тулий, лютеций, актиний, торий), IIIB (алюминий) групп ПТ. Отсутствие растворимости (H) в твёрдом состоянии, согласно прогноза, можно наблюдать в системах европия с элементами IA (франций), IIIA (протактиний, уран), IVA (титан, цирконий, гафний), VA (ванадий, ниобий, тантал), VIA (хром, молибден, вольфрам), VIIA (марганец, технеций, рений), VIIIA (железо, рутений, осмий, кобальт, родий, иридий, никель, палладий, платина), IB (медь, серебро, золото) и IVB (кремний) групп ПТ.

44

N⁰	Элементы	Размерный	Отношение	Струк-	Ожидаемый
		фактор в %	теплоты	турный тип	тип взаимо-
		ПО	сублимации	элемента	действия
		отношению	элемента к		европия с
		кЕи	теплоте		элементом
			Би		
1	2	3	4	5	6
1.	Литий	24.0	0.88	куб.	BOP
2.	Натрий	7.25	0.60	куб.	HP
3.	Калий	13.4	0.50	куб.	OP
4.	Рубидий	19.0	0.43	куб.	OP
5.	Цезий	37.75	1.06	куб.	BOP
6.	Франций	27.27	0.40	-	Н
7.	Бериллий	44.5	1.81	гекс.*	BOP
8.	Магний	20.25	0.83	гекс.	BOP
9.	Кальций	0.50	0.98	куб.	HP
10.	Стронций	6.97	0.90	куб.	HP
11.	Барий	7.80	0.97	куб.	HP
12.	Радий	14.8	0.97	-	OP
13.	Скандий	18.75	1.87	гекс.*	BOP
14.	Иттрий	11.0	2.27	гекс.*	BOP
15.	Лантан	6.50	2.37		HP
16.	Церий	8.75	2.27	куб.	HP
17.	Празеодим	9.0	1.97	куб.	HP
18.	Неодим	9.25	1.76	гекс.*	HP
19.	Прометий	9.0	1.48	-	HP
20.	Самарий	7.75	1.86	ромбоэдр.*	HP
21.	Европий	-	-	куб.	HP
22.	Гадолиний	10.75	1.90	гекс.*	OP
23.	Тербий	11.75	2.09	гекс.	OP
24.	Диспрозий	12.25	1.55	гекс.	OP
25.	Гольмий	12.75	1.62	гекс.	OP
26.	Эрбий	13.25	1.62	гекс.	OP

Прогноз взаимодействия компонентов с европием

1	2	3	4	5	6
27.	Тулий	13.75	1.34	гекс.	OP
28.	Иттербий	3.0	0.93	куб.	HP
29.	Лютеций	14.25	2.30	гекс.	OP
30.	Актиний	11.25	2.41	куб.	OP
31.	Титан	12.5	2.67	гекс.*	Н
32.	Цирконий	22.0	3.39	гекс.*	Н
33.	Гафний	21.5	3.37	гекс.*	Н
34.	Торий	11.25	3.18	куб.	OP
35.	Ниобий	28.75	4.06	куб.	Н
36.	Тантал	28.5	4.32	куб.	Н
37.	Протактиний	19.0	3.06	тетр	Н
38.	Ванадий	34.25	2.86	куб.	Н
39.	Хром	37.75	2.20	куб.	Н
40.	Молибден	32.25	3.67	куб.	Н
41.	Вольфрам	31.5	4.67	куб.	Н
42.	Уран	24.5	2.90	ромб.*	Н
43.	Марганец	35.0	1.56	куб	Н
44.	Технеций	11.25	3.53	гекс.	Н
45.	Рений	31.5	4.30	гекс.	Н
46.	Железо	35.5	2.32	куб.	Н
47.	Рутений	33.75	3.58	гекс.	Н
48.	Осмий	33.25	4.34	гекс.	Н
49.	Кобальт	37.25	2.37	гекс.*	Н
50.	Родий	32.75	3.09	куб.	Н
51.	Иридий	14.25	3.69	куб.	Н
52.	Никель	37.75	2.39	куб.	Н
53.	Палладий	31.0	2.09	куб.	Н
54.	Платина	30.75	3.13	куб.	Н
55.	Медь	36.25	1.88	куб.	Н
56.	Серебро	27.75	1.58	куб.	Н
57.	Золото	28.0	2.04	куб.	Н
58.	Цинк	36.25	0.72	гекс.	BOP
59.	Кадмий	25.5	0.60	гекс.	BOP
60.	Ртуть	24.75	0.34	ромбоэдр.	BOP

1	2	3	4	5	6
61.	Галлий	39.0	1.50	тетр.	BOP
62.	Индий	19.0	1.30	тетр.	BOP
63.	Таллий	15.0	1.0	гекс.*	BOP
64.	Алюминий	28.5	1.80	куб.	OP
65.	Кремний	41.25	2.52	куб.	Н
66.	Германий	38.75	1.61	куб.	BOP
67.	Олово	24.5	1.67	куб.	BOP
68.	Свинец	12.5	1.09	куб.	BOP
69.	Мышьяк	37.25	0.67	ромбоэдр.	BOP
70.	Сурьма	27.5	1.46	ромбоэдр.	BOP
71.	Висмут	22.25	1.16	ромбоэдр.	BOP
72.	Селен	42.0	1.14	гекс.	BOP
73.	Теллур	28.5	1.06	гекс.	BOP
74.	Полоний	27.53	0.79	куб.	BOP
При	мечание: НР -	- неограничени	ная растворим	ость; ОР –	ограниченная
раст	воримость; ВОР	– весьма огр	аниченная раст	творимость; Н	– отсутствие
раст	воримости; звёздо	очкой (*) обозна	ачены кристалли	ческие решетки	и компонентов,
име	ющих кубическую	о структуру.			

Учитывая, что иттербий является кристаллохимическим аналогом европия, в его системах с элементами ПТ намечается такая же тенденция взаимодействия (см.табл. 5), как и в системах европия. Так к примеру, весьма ограниченная растворимость может наблюдаться между иттербием с элементами IA (литий, цезий), IIA (бериллий, магний), IIIA (скандий), IIB (цинк, кадмий, ртуть), IIIB (галлий, индий, таллий), IVB (германий, олово, свинец), VB (мышьяк, сурьма, висмут) и VIB (селен, теллур, полоний) групп ПТ. Элементы IA (натрий), IIA (кальций, стронций, барий, радий), IIIA (иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий) групп ПТ с иттербием образуют неограниченные области твёрдых растворов. Ограниченной растворимостью характеризуются системы иттербия с элементами IA (калий, рубидий), IIIA (гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, лютеций, актиний, торий), IIIB (алюминий) групп ПТ, а отсутствием растворимости - IA (франций), IIIA (протактиний, уран), IVA (титан, цирконий, гафний), VA (ванадий, ниобий, тантал), VIA (хром, молибден, вольфрам), VIIA (марганец, технеций, рений), VIIIA (железо, рутений, осмий, кобальт, родий, иридий, никель, палладий, платина), IB (медь, серебро, золото) и IVB (кремний) групп ПТ.

Таблица 5

-		1			
N⁰	Элементы	Размерный	Отношение	Струк-	Ожидаемый
		фактор в %	теплоты	турный тип	тип взаимо-
		по	сублимации	элемента	действия
		отношению	элемента к		иттербия с
		к Үb	теплоте		элементом
			сублимации		
			Yb		
1	2	3	4	5	6
1.	Литий	21.64	0.96	куб.	BOP
2.	Натрий	4.38	0.64	куб.	HP
3.	Калий	16.01	0.53	куб.	OP
4.	Рубидий	21.45	0.49	куб.	OP
5.	Цезий	26.09	0.45	куб.	BOP
6.	Франций	30.71	0.45	-	Н
7.	Бериллий	42.78	1.94	гекс.*	BOP
8.	Магний	17.78	0.64	гекс.	BOP
9.	Кальций	2.51	0.53	куб.	HP
10.	Стронций	9.76	0.97	куб.	HP
11.	Барий	10.59	1.05	куб.	HP
12.	Радий	17.44	1.05	-	HP
13.	Скандий	16.23	2.01	гекс.*	BOP
14.	Иттрий	8.24	2.45	гекс.*	HP
15.	Лантан	3.60	2.55		HP
16.	Церий	5.92	2.45	куб.	HP
17.	Празеодим	6.18	2.12	куб.	HP
18.	Неодим	6.44	1.9	гекс.*	HP
19.	Прометий	6.18	1.6	-	HP
20.	Самарий	4.89	1.25	ромбоэдр.*	HP
21.	Европий	3.0	1.07	куб.	HP
22.	Гадолиний	7.98	2.05	гекс.*	OP

Прогноз взаимодействия компонентов с иттербием

1	2	3	4	5	6
23.	Тербий	9.02	2.25	гекс.	OP
24.	Диспрозий	9.53	1.67	гекс.	OP
25.	Гольмий	10.05	1.75	гекс.	OP
26.	Эрбий	10.56	1.75	гекс.	OP
27.	Тулий	11.08	1.45	гекс.	OP
28.	Иттербий	-	-	куб.	HP
29.	Лютеций	11.59	2.47	гекс.	OP
30.	Актиний	4.43	2.6	куб.	OP
31.	Титан	26.28	2.81	гекс.*	Н
32.	Цирконий	19.58	3.65	гекс.*	Н
33.	Гафний	19.07	3.62	гекс.*	Н
34.	Торий	8.50	3.42	куб.	OP
35.	Ниобий	26.54	4.37	куб.	Н
36.	Тантал	26.54	4.65	куб.	Н
37.	Протактиний	16.49	3.3	тетр	Н
38.	Ванадий	32.2	3.07	куб.	Н
39.	Хром	35.82	2.37	куб.	Н
40.	Молибден	29.89	3.95	куб.	Н
41.	Вольфрам	29.38	5.05	куб.	Н
42.	Уран	22.16	3.07	ромб.*	Н
43.	Марганец	32.98	1.68	куб	Н
44.	Технеций	8.50	3.8	гекс.	Н
45.	Рений	29.38	4.62	гекс.	Н
46.	Железо	33.50	2.5	куб.	Н
47.	Рутений	31.70	3.85	гекс.	Н
48.	Осмий	31.18	4.67	гекс.	Н
49.	Кобальт	35.30	2.55	гекс.*	Н
50.	Родий	30.67	3.32	куб.	Н
51.	Иридий	30.15	3.97	куб.	Н
52.	Никель	35.82	2.57	куб.	Н
53.	Палладий	28.86	2.25	куб.	Н
54.	Платина	28.60	3.37	куб.	Н
55.	Медь	34.27	2.02	куб.	Н
56.	Серебро	25.51	1.7	куб.	Н

1	2	3	4	5	6		
57.	Золото	25.77	2.2	куб.	Н		
58.	Цинк	31.44	0.77	гекс.	BOP		
59.	Кадмий	23.19	0.65	гекс.	BOP		
60.	Ртуть	22.42	0.37	ромбоэдр.	BOP		
61.	Галлий	37.11	1.62	тетр.	BOP		
62.	Индий	16.49	1.4	тетр.	BOP		
63.	Таллий	12.37	1.07	гекс.*	BOP		
64.	Алюминий	26.28	1.93	куб.	OP		
65.	Кремний	39.43	2.71	куб.	Н		
66.	Германий	36.85	1.73	куб.	BOP		
67.	Олово	22.16	1.8	куб.	BOP		
68.	Свинец	9.79	1.17	куб.	BOP		
69.	Мышьяк	35.30	0.72	ромбоэдр.	BOP		
70.	Сурьма	25.25	1.32	ромбоэдр.	BOP		
71.	Висмут	19.84	1.25	ромбоэдр.	BOP		
72.	Селен	40.20	1.23	гекс.	BOP		
73.	Теллур	26.28	1.15	гекс.	BOP		
74.	Полоний	29.71	0.85	куб.	BOP		
При	мечание: НР -	- неограниче	нная растворим	иость; ОР –	ограниченная		
раст	воримость; ВОР	– весьма ог	раниченная рас	творимость; Н	– отсутствие		
раст	воримости; звёзд	очкой (*) обозн	начены кристалл	ические решетк	и компонентов,		
име	имеющих кубическую структуру.						

Таким образом, вычисленные зависимости физико-химических свойств элементов позволяют объяснить характер их взаимодействия с европием и иттербием в твёрдом и жидком состояниях, что служит основой прогнозирования диаграмм состояния. 1.4. Прогноз образования промежуточных фаз, безвариантных превращений и точек в системах европия и иттербия с другими элементами (ПТ)

На образование промежуточных фаз и строение их кристаллической решетки влияют те же факторы, которые определяют образование твёрдых растворов, а именно: отношение атомных диаметров элементов (размерный фактор), разность электроотрицательностей компонентов (электрохими-ческий фактор) и соотношения между их степенями окисления или номерами подгрупп (ряд аналогов) в ПТ. Эти металлохимические факторы влияют на количество образующихся интерметаллидов в определенной системе [26, 37].

Обусловленные размерным фактором эффекты, в случае образования некоторых фаз, очень велики, например, условия образования структурных типов фаз Лавеса. К числу фаз Лавеса принадлежат тесно связанные между собой структуры, однотипные с интерметаллидами MgCu₂, MgZn₂, MgNi₂ и похожий с ними CaCu₅ [26]. Отношения атомных радиусов элементов, образующих фазы Лавеса, могут изменяться в пределах от 1.5 до 1.68. Причём, интерметаллиды типа MgCu₅ могут образовываться в пределах от 1.05 до 1.68, тогда как интерметаллид типа MgZn₂ существует только в интервале 1.05-1.40.

Кубашевским [21] была предложена формула для расчёта теплоты образования ожидаемых интерметаллидов и промежуточнх фаз:

$$\Delta H_{o\delta p} = \frac{x_A H_s^A \left[(A)_{crm} - C(A)_{Me} \right]}{C(A)_{Me}} \frac{x_B H_s^B \left[(B)_{crm} - C(B)_{Me} \right]}{C(B)_{Me}}, \qquad (9)$$

где x_i – мольная доля элементов, H_s – теплоты сублимации, С – среднее координационное число.

На основании предложенного уравнения, Кубашевский рассчитал $\Delta H_{oбp}$ для ряда интерметаллидов и построил кривые в графике зависимости отношения атомных диаметров (d_i) от отношении теплот сублимации (ΔH_i) элементов для определения вероятности образования фаз Лавеса. По этим кривым, при которых $\Delta H_{oбp} = 0$, зная теплоты сублимации и атомные диаметры взаимодействующих элементов, можно оценить вероятность образования соединений типа фаз Лавеса.

Нами по значениям атомных диаметров и теплот сублимации элементов с учетом кривых, для которых $\Delta H_{obp} = 0$, построены графики (см. рис.7 и 8), показывающие на образование и устойчивость интерметаллидных фаз Лавеса в системах европия и иттербия с другими элементами ПТ.

Приведённый график на рисунке 7 для систем с участием европия и некоторых других элементов ПТ позволяет предположить, что фазы Лавеса образуются с металлами IA (литий), IIA (магний), IIIA (скандий, лютеций, протактиний, уран), IVA (титан, цирконий, гафний), VA (ванадий, ниобий, тантал), VIA (вольфрам), VIIA (технеций, рений), VIIIA (железо, рутений, осмий, родий, иридий, никель, палладий, платина), IB (серебро, золото), IIB (кадмий), IIIB (алюминий, индий), IVB (олово), VB (сурьма, висмут) и VIB (теллур) групп ПТ.



Рисунок 7. График зависимости отношения атомных диаметров (d_i) от отношения теплот сублимации (ΔH_i) элементов для определения вероятности образования фаз Лавеса со структурой MgCu₂, MgZn₂ и CaCu₅ в системах европия: I – область, где образуются интерметаллиды; II – область, где не образуются интерметаллиды.

К системам с участием иттербия, в которых прогнозируется образование фаз Лавеса, относятся его системы с металлами IA (литий), IIA (магний), IIIA (скандий, лютеций, актиний, торий), IVA (титан, цирконий), VA (ванадий, ниобий, тантал), VIA (хром, молибден, вольфрам), VIIA (марганец, технеций, рений), VIIIA (рутений, осмий, родий, иридий, палладий), IB (медь, серебро), IIB (кадмий), IIIB (алюминий, индий), IVB (германий, олово), VB (мышьяк, сурьма) и VIB (теллур) групп ПТ (рис. 8).

Как [31], образование промежуточных известно фаз типа AB_n дополнительно определяется влиянием температурного фактора (\mathbf{n}_{T}) И относительного ионизационного потенциала ($\Delta U_{\text{отн}}$). Роль ЭТИХ факторов учитывалась нами в образовании промежуточных фаз с различными типами структур в системах европия (иттербия), результатом чего стали графики, представленные на рисунках 9 и 10.



Рисунок 8. График зависимости отношения атомных диаметров (d_i) от отношения теплот сублимации (ΔH_i) элементов для определения вероятности образования фа Лавеса со структурой MgCu₂, MgZn₂ и CaCu₅ в системах иттербия: I – область, где образуются интерметаллиды; II – область, где не образуются интерметаллиды.



Рисунок 9. График зависимости температурного фактора ($n_{\rm T}$) от $\Delta U_{\rm отн}$ для систем европия с элементами ПТ.



Рисунок 10. График зависимости температурного фактора (n_{T}) от ΔU_{OTH} для систем иттербия с элементами ПТ.

54

Область существования систем с интерметаллидами выведена с помощью статистического анализа [31]. Увеличение температурного фактора приводит к образованию систем без интерметаллидов, а повышение ΔU_{oth} элементов должно приводить к образованию интерметаллидов, что хорошо согласуется с результатами опыта для изученных бинарных сплавов европия и иттербия [6]. Можно видеть (см. рис. 9 и 10), что граница, разделяющая области существования систем с и без интерметаллидов, близка к прямолинейной.

Результаты анализа по влиянию температурного фактора и относительного ионизационного потенциала на возможность образования интерметаллидов в изучаемых системах показали, что таковыми могут быть системы европия с элементами IIA (магний, кальций, стронций, барий), IIIA (скандий, иттрий, лантан, празеодим, неодим, самарий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций), VA (тантал), VIIIA (никель, палладий, платина), IB (медь, серебро), IIB (цинк), IIIB (таллий) и VB (висмут) групп ПТ, а также системы иттербия с элементами IIA (магний, кальций, самарий, кальций, самарий, гадолиний, европий, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, иттрий, лантан, церий, неодим, прометий, самарий, гадолиний, европий, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, лютеций, актиний, торий, уран), VA (тантал), VIIIA (палладий, платина), IB (медь, серебро, золото), IIB (кадмий), IIIB (индий), IVB (олово) и VB (сурьма, висмут) групп ПТ.

Существование фаз Лавеса установлено опытом [6] для сплавов европия с магнием, рением, палладием, алюминием и для систем иттербия с магнием, молибденом, марганцем, рением, железом, рутением, осмием, кобальтом, родием, иридием, никелем, платиной, медью, кадмием и алюминием. Для остальных систем европия и иттербия с металлами ПТ подобные интерметаллиды не обнаружены.

Таким образом, использовние критериев и факторов n_{T} , ΔU_{0TH} , d_{i} и ΔH_{i} дало возможность спрогнозировать вероятность образования интерметаллидов на основе европия и иттербия с некоторыми элементами ПТ.

<u>Образование безвариантных превращений и точек в системах европия и</u> <u>иттербия с другими элементами ПТ</u>. Безвариантные превращения и точки в

55

системах можно прогнозировать по величинам температурного и объемного факторов взаимодействующих элементов. Большой атомный диаметр и высокая температура плавления европия и иттербия являются благоприятным условием для существования безвариантного эвтектического превращения или понижения температуры устойчивости твёрдых растворов компонентов при легировании элементом. Поэтому В работе [31] предлагается другим использовать графическую зависимость температурного (n_r) и объёмного (n_v) факторов для определения существования видов безвариантных превращений. Нами был по изучаемым системам, для которых величина п_т построен такой график рассчитывалась из выражения (4), а n_v – из следующей формулы:

$$n_v = (d_1 : d_2)^3 + (V_1 : V_2) - 2$$
, при $d_1 > d_2$ и $V_1 > V_2$, (10)

где d_i и V_i – атомные диаметры и объёмы взаимодействующих элементов, соответственно.

Результаты расчётов по формулам (4) и (10) приведены на рисунок 11 и 12. На графиках (см. рис. 11, 12) показаны области появления разных типов безвариантного превращения. Кривая I строится выражением $n_{\rm T} = 0.55 \, {\rm n_v}^2$ и разделяет границу области, соответствующей безвариантному перитектическому превращению в простых системах. Кривая II строится выражением $n_{\rm T} = 0.20 \, {\rm n_v}^2$ и ограничивает области, соответствующие системам с элементами, имеющими высокие температуры плавления, левее находятся системы с плавящимися с разложением соединениями и перитектическими равновесиями. Правее от кривой II располагаются элементы, образующие системы с конгруэнтно плавящимися и эвтектическими превращениями.

В ходе проведения данного анализа для систем европия и иттербия с другими элементами ПТ, нами было установлено, что европий при взаимодействии с натрием, калием, барием, иттрием, самарием, гадолинием, диспрозием, торием, а иттербий – с хромом, цинком, таллием, свинцом, иттрием, лантаном, празеодимом, неодимом, прометием, самарием, гадолинием, тербием, диспрзием, гольмием, эрбием, тулием, лютецием, торием, предположительно могут образовать диаграммы состояния с перитектическими реакциями без химических соединений.







Рисунок 12. График зависимости температурного фактора (n_т) от объёмного (n_v) для иттербия с элементами ПТ.

Системы инконгруэнтно плавящимися интерметаллидами С И перитектическими превращениями образуют элементы: рубидий, цезий, радий, цирконий, индий, таллий, свинец, висмут, лантан, неодим, прометий, тербий, гольмий, эрбий, тулий, лютеций с европием, а с иттербием – натрий, калий, кальций. барий, радий, ртуть, индий, олово, висмут, теллур, скандий. протактиний. Конгрузнтно плавящиеся соединения и эвтектические смеси европий образует с элементами: литий, бериллий, магний, кальций, стронций, скандий, церий, празеодим, иттербий, протактиний, уран, нептуний, плутоний, америций, титан, гафний, ниобий, тантал, технеций, железо, серебро, золото, цинк, кадмий, алюминий, индий, олово, сурьма, теллур, полоний, а иттербий – с элементами: литий, рубидий, цезий, франций, магний, стронций, церий, европий, уран, нептуний, плутоний, америций, титан, цирконий, гафний, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, технеций, рений, палладий, платина, медь, серебро, золото, кадмий, алюминий, германий, мышьяк, сурьма.

На основании результатов прогноза видов взаимодействия в двойных системах европия и иттербия с элементами ПТ, полученных в данной работе и проведённых с использованием разнообразных статистических критериев, можно заключить следующее:

1. Европий и иттербий с щелочными металлами IA (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) группы ПТ, предположительно, образуют системы с отсутствием взаимодействия или с частичной растворимостью компонентов друг в друге в жидком и твёрдом состояниях. В системах Eu(Yb)-Li, Yb-Rb, Yb-Cs и Yb-Fr возможно образование интерметаллидов.

2. Образование европием и иттербием с элементамикристаллохимическими аналогами кальцием и барием диаграмм фазового равновесия с неограниченной растворимостью как в жидком, так и в твёрдом состояниях, установленное ранее экспериментально, однозначно подтверждается рядом критериев. Такой же тип взаимодействия характерен между двумя этими металлами европием и иттербием. Ещё две системы, для которых прогнозируется

58

второй тип диаграммы состояния – тип сигары, это системы европия и иттербия со стронцием.

3. Статистический прогноз по системам европия и иттербия с Ве и Мg подтверждает наличие ограниченной растворимости в них, образование химических соединений и нонвариантных превращений, а с Ra даёт возможность предположить образование диаграммы состояния монотектического типа.

Европий и иттербий с элементами IIIА (скандий, иттрий, лантан, 4. церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций, актиний, торий, протактиний, уран, нептуний, плутоний, америций, кюрий, берклий, калифорний, эйнштейний, фермий, менделеевий, нобелий, лоуренций) группы ПТ по характеру прогноза могут образовать диаграммы состояния с ограниченной растворимостью в жидком и твёрдом состояниях (монотектический тип взаимодействия). Однако, согласно ряда критериев, в системах европия и иттербия со скандием, иттрием, церием, лантаном, празеодимом, неодимом, самарием, прометием, гадолинием, тербием, диспрозием, гольмием, эрбием, тулием, лютецием, актинием, протактинием, ураном, торием, нептунием, плутонием, америцием прогнозируется образование устойчивых и неустойчивых промежуточных фаз, по-видимому, кристаллизирующихся в твёрдом состоянии при более низких температурах.

5. В системах европия и иттербия с элементами IVA (титан, цирконий, гафний), VA (ванадий, необий, тантал), VIA (хром, молибден, вольфрам), VIIA (марганец, технеций, рений), VIIIA (железо, рутений, осмий, кобальт, родий, иридий, никель, палладий, платина) и IB (медь, серебро, золото) групп ПТ прогнозируется отсутствие растворимости в жидком и твёрдом состояниях, однако некоторые критерии указывают на образование промежуточных фаз (в т.ч. фаз Лавеса) и эвтектической смеси в этих системах.

6. С элементами IIB (цинк, кадмий, ртуть), IIIB (бор, алюминий, галлий, индий, таллий), IVB (кремний, германий, олово, свинец), VB (мышьяк, сурьма, висмут) и VIB (селен, теллур, полоний) групп ПТ европий и иттербий должны

иметь весьма ограниченные растворимости или отсутствие взаимодействия в твёрдом и жидком состояниях. Европий с Zn, Cd, Al, In, Sn, Sb, Po, Te может образовать химические соединения (в т.ч. фазы Лавеса) и эвтектическую смесь. Перитектическое равновесие и неустойчивые химические соединения могут образоваться в системах европия с In, Tl, Pb, Bi и иттербия с Zn, Hg, Sn, Bi, Te, a устойчивые химические соединения и эвтектическую смесь с иттербием образуют Cd, Ge, Sn, Ge, As, Sb.

Таким образом, взаимодействие европия и иттербия с элементами ПТ прогнозируется и описывается достаточно хорошо с помощью существующих металлохимических факторов и критериев.

На рисунке 13 приведены типовые диаграммы фазовых равновесий в сплавах систем европия и иттербия с элементами ПТ.



Рисунок 13. Типовые диаграммы фазовых равновесий в двухкомпонентных системах европия и иттербия с другими элементами ПТ:

a) система с неограниченной растворимостью в жидком и твёрдом состояниях;

б) простая эвтектическая система;

в) простая эвтектическая система с ограниченными твёрдыми растворами;

г) квазибинарная эвтектическая система с ограниченными твёрдыми растворами;

д) система эвтектического типа с образованием конгруэнтного соединения;

е) система эвтектического типа с образованием инконгруэнтного соединения;

ж) система монотектического типа с образованием незначительных твёрдых растворов;

з) система монотектического типа с появлением промежуточных фаз при затвердевании;

и) система с полным отсутствием взаимодействия между элементами в твёрдом и жидком состояниях.

ГЛАВА II. ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ЕВРОПИЯ И ИТТЕРБИЯ С НЕКОТОРЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

2.1. Расчёт параметров взаимодействия европия и иттербия с элементами ПТ

Учитывая, что статистические прогнозы не дают представления о полной картине взаимодействия в неизученных системах, нами был применён термодинамический метод расчёта параметров взаимодействия европия и иттербия с элементами периодической таблицы с целью построения их диаграмм фазового равновесия. Для расчёта энергии взаимообмена (Q₁₂) европия с элементами ПТ используем следующее выражение:

$$Q_{12} = ZN_0 \left[H_{12} - 0.5(H_{11} + H_{22}) \right],$$
(11)

где H₁₂, H₁₁ и H₂₂ - энтальпии связи разноимённых и одноимённых частиц; Z – координационное число (кч) системы; N₀ – число Авогадро.

Соотношение (11) показывает, что при известных значениях Q_{12} , H_{11} и H_{22} можно вычислить величину H_{12} , которая указывает на возможность появления растворов. Если Q_{12} отрицательна, то $H_{12} < 0.5$ ($H_{11} + H_{22}$), и, следовательно, взаимодействие разноимённых атомов 1-2 сильнее, чем одноимённых 1-1, 2-2, и атомы 1-2 проявляют тенденцию к образованию раствора. Когда Q_{12} положительна, то при определенной температуре наблюдается критический распад гомогенного раствора.

Для оценки Q₁₂ был использован способ [17, 27] в приближении Гильдебранда-Мотта:

$$Q_{12} = V(\delta_1 - \delta_2)^2 - 23.06 \cdot z / 2(E_1 - E_2)^2, \, \kappa \text{Дж/г-атом.}$$
(12)

где Е – электроотрицательность, V - мольный объём и δ - параметр растворимости.

Значения энтальпии атомизации (ΔH^{ат}) и мольного объема (V) дают возможность вычислить параметр (δ) уравнения (12):

$$\delta = \left[\Delta H^{aT} - RT/V \right]^{/2}, \qquad (13)$$

где R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Для расчётов использовались справочные данные по [44-46].

Результаты расчётов параметров взаимодействия европия и иттербия с компонентами различных подгрупп ПТ приведены на рис. 14 и 15 и представлены в виде зависимости Q_{12} европия (иттербия) с элементами ПТ от их порядкого номера (N). Анализ зависимости Q_{12} от N показал, что все системы европия (иттербия) с другими компонентами делятся на два вида:

1) с энергией взаимообмена Q₁₂ < 0 и [H₁₂<0.5 (H₁₁+H₂₂)];

2) с энергией взаимообмена $Q_{12} > 0 [H_{12} > 0.5 (H_{11} + H_{22})].$

Согласно с теорией, при $Q_{12} < 0$ сплав между элементами 1-2 (европий (иттербий)-компонент) может образовываться. Тип диаграммы плавкости в этом случае характеризуется существованием жидких, твёрдых растворов и интерметаллидов.

В случае $Q_{12} > 0$ при взаимодействии в системе из компонентов 1-2 (европий (иттербий)-элемент) наблюдается несмешиваемость в жидком состоянии и образование незначительных участков твёрдых растворов. Результаты прогноза согласуются с имеющимися расчётными и опытными значениями [6, 56-59].

Оценка взаимодействия европия и иттербия с другими компонентами по применяемым факторам (см.Гл.I) и параметрам взаимодействия Q_{12} , H_{12} , H_{11} и H_{22} (см. табл. 6-13 и рис. 14, 15) показала, что они не достаточны для четкого разделения диаграмм состояния с несмешиваемостью, монотектикой и на системы, где элементы практически не растворяются друг в друге в твёрдом состоянии. Для этого в работе [47] автором было показано, что вышеуказанные параметры являются недостаточными и носят качественный характер. Им был предложен новый критерий – степень ближнего порядка для определения систем с элементами, кристаллизующимися согласно их температурам плавления, совпадающим с ликвидусом и солидусом, соответственно, на данных диаграммах состояния. Этот критерий был применен для анализа систем алюминия и щелочноземельных металлов с другими компонентами [47-49], который удовлетворительно согласуется с опытными данными.

Значение параметров взаимодействия европия с s- и p-элементами

Порядковый	Система	Q ₁₂	H ₂₂	H ₁₂	σ_{12}
номер		K,	Дж/г-ат		
элемента					
3	Eu-Li	16.29	-39.82	-63.85	0.775
4	Eu-Be	503.99	-53.73	1.06	-0.982
5	Eu-B	399.65	-13.62	33.79	-0.994
6	Eu-C	437.61	-334.12	-81.37	-0.999
11	Eu-Na	-15.97	-27.18	-60.19	0.821
12	Eu-Mg	7.07	-24.42	-63.14	0.877
13	Eu-Al	106.96	-52.68	-77.07	0.875
14	Eu-Si	-27.77	-116.18	-133.75	0.987
15	Eu-P	-364.20	-210.37	-171.20	0.969
16	Eu-S	-895.87	-180.56	-268.59	1.000
19	Eu-K	4.25	-22.59	-52.48	0.718
20	Eu-Ca	-4.56	-29.37	-71.41	0.927
31	Eu-Ga	-13.04	-61.33	-86.93	0.924
32	Eu-Ge	-110.83	-190.08	-133.45	0.649
33	Eu-As	-324.36	-96.50	-158.02	0.999
34	Eu-Se	-789.95	-102.99	-234.44	1.000
37	Eu-Rb	24.21	-20.83	-47.08	0.598
38	Eu-Sr	-2.20	-27.35	-68.51	0.913
49	Eu-In	-130.53	-40.26	-109.67	0.996
50	Eu-Sn	-169.94	-100.48	-129.53	0.991
51	Eu-Sb	-267.42	-87.50	-141.24	0.998
52	Eu-Te	-473.48	-64.89	-168.88	0.999
53	Eu-I	-877.43	-35.70	-232.16	1.000
55	Eu-Cs	27.68	-19.93	-45.66	0.568
56	Eu-Ba	-15.12	-48.98	-77.46	0.897
81	Eu- Tl	-225.85	-30.11	-116.55	0.998
82	Eu- Pb	-221.06	-32.79	-118.82	0.999
83	Eu- Bi	-299.44	-69.08	-136.59	0.998
88	Eu- Ra	-71.33	-34.22	-76.90	0.945

периодической таблицы

Примечание: Здесь $\sigma_n \neq -1$

Значение параметров взаимодействия европия с d- и f- элементами периолической таблицы

Порядковый	Система	0 ₁₂	Нар	H ₁₂	σ12
номер эл-та			кЛж/г-ат	12	- 12
21	Eu-Sc	137.52	-56.38	-75.40	0.830
22	Eu-Ti	178.75	-78.64	-93.87	0.911
23	Eu-V	388.03	-127.69	-59.80	-0.843
24	Eu-Cr	246.36	-98.91	-65.10	-0.292
25	Eu-Mn	167.34	-46.33	-57.38	0.519
26	Eu-Fe	229.14	-100.90	-70.14	-0.110
27	Eu-Co	334.04	-70.61	-53.18	-0.193
28	Eu-Ni	308.25	-70.40	-58.09	0.040
29	Eu-Cu	46.63	-56.38	-93.58	0.967
30	Eu-Zn	-90.27	-21.65	-79.29	0.975
39	Eu-Y	107.93	-71.03	-98.90	0.960
40	Eu-Zr	233.82	-10.11	-0.62	-0.848
41	Eu-Nb	531.87	-18.10	56.63	-0.999
42	Eu-Mo	407.37	-158.57	-80.83	-0.751
43	Eu-Tc	-117.11	-108.15	-188.46	0.999
44	Eu-Ru	204.55	-108.08	-124.04	0.978
45	Eu-Rh	55.41	-92.10	-134.70	0.996
46	Eu-Pd	83.37	-63.49	-94.77	0.959
47	Eu-Ag	-153.27	-47.19	-122.53	0.998
48	Eu-Cd	-170.07	-18.65	-91.65	0.993
57	Eu-La	83.92	-67.89	-99.94	0.969
72	Eu-Hf	461.32	-101.18	-64.40	-0.369
73	Eu-Ta	714.79	-195.52	-48.71	-0.997
74	Eu-W	742.72	-209.33	-54.17	-0.997
75	Eu-Re	607.91	-129.44	-68.99	-0.685
76	Eu-Os	287.30	-130.48	-134.37	0.976
77	Eu-Ir	210.89	-111.50	-126.88	0.980
78	Eu-Pt	-41.25	-94.20	-156.54	0.999
79	Eu-Au	-571.46	-61.07	-222.83	1.000
80	Eu-Hg	-303.79	-21.49	-108.90	0.985
89	Eu-Ac	26.79	-64.19	-106.93	0.986
90	Eu-Th	26.79	-95.31	-123.38	0.987
91	Eu-Pa	194.33	-90.71	-105.24	0.945
92	Eu-U	243.78	-87.92	-92.00	0.842
93	Eu-Np	270.49	-76.75	-73.26	0.542
94	Eu-Pu	247.64	-64.19	-62.76	0.386
95	Eu-Am	97.68	-46.05	-70.98	0.841

Примечание: Здесь $\sigma_n \neq -1$

Значение параметров взаимодействия европия с элементами

периодической таблицы ($Q_{12} > O$))
--	---

Порядковый	Система	Q ₁₂	H ₂₂	H ₁₂	σ_{12}
номер эл-та			кДж/г-ат		
3	Eu-Li	16.29	-39.82	-63.85	0.775
4	Eu-Be	503.99	-53.73	1.06	-0.982
5	Eu-B	399.65	-13.69	33.79	-0.994
6	Eu-C	437.61	-334.10	-81.37	-0.999
19	Eu-K	4.25	-22.59	-52.48	0.718
21	Eu-Sc	137.52	-56.38	-75.40	0.830
22	Eu-Ti	178.75	-78.64	-93.87	0.911
23	Eu-V	388.03	-127.69	-59.80	-0.843
24	Eu-Cr	246.36	-98.91	-65.10	-0.292
25	Eu-Mn	167.34	-46.33	-57.38	0.519
26	Eu-Fe	229.14	-100.90	-70.14	-0.110
27	Eu-Co	334.04	-70.61	-53.18	-0.193
28	Eu-Ni	308.25	-70.40	-58.09	0.040
37	Eu-Rb	24.21	-20.83	-47.08	0.598
39	Eu-Y	107.93	-71.03	-98.90	0.960
40	Eu-Zr	235.82	-10.11	-0.62	-0.848
41	Eu-Nb	531.87	-18.10	-56.63	-0.999
42	Eu-Mo	407.37	-158.57	-80.63	-0.751
44	Eu-Ru	204.55	-108.08	-124.04	0.978
55	Eu-Cs	27.68	-19.93	-45.66	0.568
72	Eu-Hf	461.32	-101.18	-64.40	-0.369
73	Eu-Ta	714.79	-195.52	-48.71	-0.997
74	Eu-W	742.72	-209.33	-54.17	-0.997
75	Eu-Re	607.91	-129.44	-68.99	-0.685
76	Eu-Os	287.30	-130.48	-134.37	0.976
77	Eu-Ir	210.89	-111.50	-126.88	0.980
90	Eu-Th	26.79	-95.31	-123.38	0.987
91	Eu-Pa	194.33	-90.71	-105.24	0.945
92	Eu-U	243.78	-87.92	-92.00	0.842
93	Eu-Np	270.49	-76.75	-73.26	0.542
94	Eu-Pu	247.64	-64.19	-62.76	0.386
95	Eu-Am	97.68	-46.05	-70.98	0.841

Порядковый	Система	Q ₁₂	H ₂₂	H ₁₂	σ_{12}
номер эл-та			кДж/г-ат		
21	Eu-Sc	137.52	-56.38	-75.40	0.830
39	Eu-Y	107.93	-71.03	-98.90	0.960
58	Eu-Ce	72.82	-67.28	-101.40	0.973
59	Eu-Pr	66.73	-55.82	-88.89	0.950
60	Eu-Nd	46.80	-53.24	-89.78	0.959
62	Eu-Sm	7.81	-29.73	-69.44	0.911
64	Eu-Gd	10.16	-58.61	-103.55	0.985
65	Eu-Tb	45.80	-60.70	-98.94	0.975
66	Eu-Dy	45.59	-49.68	-85.75	0.950
67	Eu-Ho	55.11	-48.63	-82.59	0.936
68	Eu-Er	46.86	-46.33	-81.48	0.937
69	Eu-Tm	26.06	-40.19	-78.27	0.936
70	Eu-Yb	0.16	-27.78	-68.46	0.911
71	Eu-Lu	65.53	-66.08	-101.44	0.975

Значение параметров взаимодействия европия с РЗМ (Q₁₂>0)

Таблица 10

Значение параметров взаимодействия иттербия с s- и p-элементами

овый	Система	Q ₁₂	H ₂₂	H ₁₂	1		
эл-та		кДж/г-ат					
	2	3	4	5	1		
	Yb-Li	11.39	-39.82	-62.82			
	Yb-Be	423.23	53.73	-13.67			
	Yb-B	286.76	-13.60	13.22			
	Yb-C	251.93	-334.10	-116.49			
	Yh-Na	-14 74	-27.18	-57 93			

периодической таблицы

Порядковый	Система	Q ₁₂	H ₂₂	H ₁₂	σ_{12}
номер эл-та		K,			
1	2	3	4	5	6
3	Yb-Li	11.39	-39.82	-62.82	0.879
4	Yb-Be	423.23	53.73	-13.67	-0.855
5	Yb-B	286.76	-13.60	13.22	-0.921
6	Yb-C	251.93	-334.10	-116.49	-0.995
11	Yb-Na	-14.74	-27.18	-57.93	0.893
12	Yb-Mg	3.81	-24.42	-61.78	0.933
13	Yb-Al	79.37	-52.68	-80.58	0.956
14	Yb-Si	-57.79	-116.18	-137.74	0.996
15	Yb-P	-382.56	-210.37	-172.86	0.987
16	Yb-S	-905.15	-180.56	-268.44	1.000
19	Yb-K	8.01	-22.59	-49.71	0.821
20	Yb-Ca	-4.8	-29.37	-69.45	0.958
31	Yb-Ga	-38.29	-61.33	-88.37	0.968
32	Yb-Ge	-130.06	-190.08	-135.28	0.847
33	Yb-As	-335.99	-96.50	-158.34	0.999
34	Yb-Se	-795.58	-102.99	-233.55	1.000

1	2	3	4	5	6
37	Yb-Rb	29.12	-20.83	-44.09	0.733
38	Yb-Sr	-0.89	-27.38	-66.24	0.949
49	Yb-In	-138.76	-40.26	-109.31	0.998
50	Yb-Sn	-181.33	-100.48	-129.80	0.995
51	Yb-Sb	-275.34	-87.52	-140.81	0.999
52	Yb-Te	-476.26	-64.89	-167.43	0.999
53	Yb-I	-876.20	-35.70	-229.90	1.000
55	Yb-Cs	34.35	-19.93	-42.32	0.703
56	Yb-Ba	-13.49	-48.98	-75.13	0.939
81	Yb- Tl	-228.90	-30.11	-115.15	0.999
82	Yb- Pb	-224.99	-32.79	-117.59	0.999
83	Yb- Bi	-302.28	-69.08	-135.15	0.999
88	Yb- Ra	-69.46	-34.22	-74.21	0.967

Примечание: Здесь $\sigma_n \neq -1$

Таблица 11

Значение параметров взаимодействия европия с d- и f-элементами

Порядковый	Система	Q ₁₂	H ₂₂	H ₁₂	σ_{12}	
номер эл-та			кДж/г-ат			
1	2	3	4	5	6	
21	Yb-Sc	114.64	-56.38	-77.97	0.935	
22	Yb-Ti	142.49	-78.64	-99.11	0.974	
23	Yb-V	319.60	-127.69	-71.60	-0.280	
24	Yb-Cr	193.76	-98.91	-73.62	0.452	
25	Yb-Mn	130.82	-46.33	-62.67	0.837	
26	Yb-Fe	163.73	-100.90	-81.21	0.663	
27	Yb-Co	254.57	-70.61	-67.07	0.689	
28	Yb-Ni	232.07	-70.40	-71.31	0.782	
29	Yb-Cu	-4.59	-56.38	-101.82	0.992	
30	Yb-Zn	-96.77	-21.65	-78.58	0.987	
39	Yb-Y	91.05	-71.03	-100.27	0.983	
40	Yb-Zr	196.65	-10.11	-6.05	-0.542	
41	Yb-Nb	488.88	-18.10	42.04	-0.995	
42	Yb-Mo	323.30	-158.57	-95.44	0.108	
43	Yb-Tc	-146.32	-108.15	-192.29	0.999	
44	Yb-Ru	101.19	-108.08	-142.71	0.998	
45	Yb-Rh	-29.87	-92.10	-149.75	0.999	
46	Yb-Pd	38.08	-63.49	-101.82	0.990	
47	Yb-Ag	-177.10	-47.19	-125.29	0.999	
48	Yb-Cd	-171.55	-18.65	-89.94	0.996	

периодической таблицы

1	2	3	4	5	6
57	Yb-La	70.73	-67.89	-100.57	0.986
72	Yb-Hf	400.89	-101.18	-74.48	0.441
73	Yb-Ta	615.82	-195.52	-66.49	-0.972
74	Yb-W	627.02	-203.33	-75.31	-0.966
75	Yb-Re	490.57	-129.44	-90.45	0.509
76	Yb-Os	174.22	-130.48	-154.98	0.998
77	Yb-Ir	107.39	-111.50	-145.57	0.998
78	Yb-Pt	-113.66	-94.20	-169.01	0.999
79	Yb-Au	-606.48	-61.07	-227.82	1.000
80	Yb-Hg	-302.66	-21.49	-106.67	0.999
89	Yb-Ac	15.26	-64.19	-107.22	0.993
90	Yb-Th	111.77	-95.31	-125.27	0.995
91	Yb-Pa	166.57	-90.71	108.78	0.981
92	Yb-U	204.71	-87.92	-97.80	0.955

Примечание: Здесь $\sigma_n {\not=} {\,\text{-}} 1$

Таблица 12

Значение параметров взаимодействия иттербия с элементами

Порядковый	Система	Q ₁₂	H ₂₂	H ₁₂	σ_{12}
номер эл-та					
1	2	3	4	5	6
3	Yb-Li	11.39	-39.82	-62.82	0.879
4	Yb-Be	423.23	53.73	-13.67	-0.855
5	Yb-B	286.76	-13.60	13.22	-0.921
6	Yb-C	251.93	-334.10	-116.49	-0.995
19	Yb-K	8.01	-22.59	-49.71	0.821
21	Yb-Sc	114.64	-56.38	-77.97	0.935
22	Yb-Ti	142.49	-78.64	-99.11	0.974
23	Yb-V	319.60	-127.69	-71.60	-0.280
24	Yb-Cr	193.76	-98.91	-73.62	0.452
25	Yb-Mn	130.82	-46.33	-62.67	0.837
26	Yb-Fe	163.73	-100.90	-81.21	0.663
27	Yb-Co	254.57	-70.61	-67.07	0.689
28	Yb-Ni	232.07	-70.40	-71.31	0.782
37	Yb-Rb	29.12	-20.83	-44.09	0.733
39	Yb-Y	91.05	-71.03	-100.27	0.983
40	Yb-Zr	196.65	-10.11	-6.05	-0.542
41	Yb-Nb	488.88	-18.10	42.04	-0.995
42	Yb-Mo	323.30	-158.57	-95.44	0.108
44	Yb-Ru	101.19	-108.08	-142.71	0.998

периодической таблицы ($Q_{12} > O$)

1	2	3	4	5	6
46	Yb-Pd	38.08	-63.49	-101.82	0.990
55	Yb-Cs	34.34	-19.93	-42.32	0.703
72	Yb-Hf	400.89	-101.18	-74.48	0.441
73	Yb-Ta	615.82	-195.52	-66.49	-0.972
74	Yb-W	627.02	-203.33	-75.31	-0.966
75	Yb-Re	490.57	-129.44	-90.45	0.509
76	Yb-Os	174.22	-130.48	-154.98	0.998
77	Yb-Ir	107.39	-111.50	-145.57	0.998
90	Yb-Th	111.77	-95.31	-125.27	0.995
91	Yb-Pa	166.57	-90.71	108.78	0.981
92	Yb-U	204.71	-87.92	-97.80	0.955

Таблица 13

Значение параметров взаимодействия иттербия с РЗМ (Q₁₂ > O)

Порядковый	Система	Q ₁₂	H ₂₂	H ₁₂	σ_{12}
номер эл-та					
21	Yb-Sc	114.64	-56.38	-77.97	0.935
39	Yb-Y	91.05	-71.03	-100.27	0.983
58	Yb-Ce	60.67	-67.26	-101.83	0.988
59	Yb-Pr	55.56	-55.82	-89.11	0.977
60	Yb-Nd	37.57	-53.24	-89.61	0.980
62	Yb-Sm	4.38	-29.79	-68.12	0.952
63	Yb-Eu	0.162	-44.06	-68.46	0.911
64	Yb-Gd	6.31	-58.61	-102.31	0.992
65	Yb-Tb	36.66	-60.70	-98.76	0.988
66	Yb-Dy	36.47	-49.68	-85.56	0.976
67	Yb-Ho	44.72	-48.63	-82.66	0.970
68	Yb-Er	37.56	-46.33	-81.33	0.970
69	Yb-Tm	19.67	-40.19	-77.53	0.967
71	Yb-Lu	53.75	-66.08	-101.79	0.988

В расчётах нами также применён критерий – степень ближнего порядка – для разграничения несмешивающихся систем европия и иттербия с другими элементами ПТ. Степень ближнего порядка определяли из выражения [47]:

$$(1 - \sigma) / (1 + \sigma) = \exp(-\Delta H / kT), \qquad (14)$$

где k – постоянная Больцмана, а $\Delta H = [0.5(H_{11} + H_{22})].$

Как говорилось выше, в случае, если ΔH положительна, то σ_{12} аналогично примет положительные значения, что указывает на ближний порядок. Если ΔH

отрицательна, σ₁₂ также будет отрицательной, то есть происходит взаимодействие одноименных частиц 1-1 (европий-европий), (иттербий-иттербий) и 2-2 (элементэлемент), и взаимодействие пар 1-2 (европий-элемент и иттербий-элемент) не возможно.

Энтальпии образования связей можно рассчитать для компонентов, принимая в расчет теплоты испарения [47]. Если представить, что имеется 1грамм-моль атомов 1-1 и 2-2, то

$$-\Delta H_1^{\text{at.}} = 0.5 z N_0 H_{11} \quad \text{i} \qquad -\Delta H_2^{\text{at.}} = 0.5 z N_0 H_{22} \tag{15}$$

Отсюда, с учетом уравнения (11), получим:

$$H_{12}ZN_0 = Q_{12} - \Delta H_1^{ar.} - \Delta H_2^{ar.}$$
(16)

Полученные рассчётом значения Q_{12} и σ_{12} (табл. 6-13 и рис. 14 и 15) по уравнениям (11-16) анализируются для систем европия и иттербия с другими элементами, имеющим $Q_{12} > 0$.

Можно видеть (рис. 14 и табл. 6-13), что к системам европия, имеющим $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} \approx 1$, относятся системы с элементами (литий, калий, скандий, титан, марганец, никель, рубидий, иттрий, рутений, цезий, осмий, иридий, церий, празеодим, неодим, самарий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций, торий, протактиний, уран, нептуний, плутоний, америций), а к системам иттербия с такими же параметрами – системы с элементами (литий, калий, скандий, титан, хром, марганец, железо, кобальт, никель, рубидий, иттрий, молибден, рутений, палладий, цезий, гафоний, рений, осмий, иридий, церий, празеодим, неодим, самарий, гадолиний, тербий, илтербий, иттрий, молибден, рутений, палладий, цезий, гафоний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, лютеций, торий, протактиний, уран). Они характеризуются несмешиваемостью элементов в жидком и образованием ограниченных растворов в твёрдом состоянии, то есть в них наблюдается монотектическое превращение (см. рис. 16 (а)).



Рисунок 14. Зависимость энергии взаимообмена (Q, кДж/г-ат.) европия с элементами ПТ от их порядкового номера.


Рисунок 15. Зависимость энергии взаимообмена (Q, кДж/г-ат.) иттербия с элементами ПТ от их порядкового номера.

К системам европия (иттербия) с другими элементами, имеющим $Q_{12} > 0$ и $\sigma \approx -1$ относятся системы европия с Ве, В, С, V, Сг, Мп, Fe, Co, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Re, а к системам иттербия – Be, B, C, V, Zr, Nb, Ta, W. Как было указано выше, согласно работе [47], в перечисленных расплавах систем наблюдается в начале кристаллизация легкоплавкого, затем тугоплавкого элементов (см. рис. 16 (г)), представляющие собой ликвидус и солидус, соответственно, на этих диаграммах.

На основании сделанных выводов на рисунке 16 предлагаются предельные и промежуточные виды диаграмм фазового равновесия европия и иттербия с вышеуказанными элементами.



Рисунок 16. Предельные (*a* и *г*) и промежуточне (*б* и *в*) виды диаграмм фазовых равновесий с несмешиваемостью для европия (иттербия): А – европий (иттербий); Ме – примесь.

Можно подчеркнуть, что когда величина σ_{12} близка к нулю, то наблюдается проявление промежуточных типов несмешиваемости (см.рис. 16 (б) и (в)). Многие из них подтверждены экспериментально [6-11].

2.2. Расчёт максимальной взаимной растворимости элементов в жидком и твёрдом состояниях в сплавах европия и иттербия с другими редкоземельными металлами и построение их диаграмм состояния

Опытные данные величины растворимости европия и иттербия с другими редкоземельными металлами в литературе отсутствуют, что побудило нас восполнить этот пробел использованием расчётных методов. В связи с этим были применены расчётно-теоретические методы, приводимые в работах [50-52].

Предполагаемые эвтектические превращения и незначительная растворимость РЗМ в европии (иттербии) и европия (иттербия) в РЗМ в твёрдом состоянии объясняется большими различиями металлохимических и кристаллохимических критериев.

В двойных сплавах, по предложению А.К. Бескровного [50], границы растворимости определяли уравнениями:

$$a_{1} = \frac{\P_{1} - P_{2} \stackrel{\mathfrak{D}}{\longrightarrow} R_{1}R_{2}^{3}}{k \cdot R_{2}^{3}} \quad \mathfrak{M} \quad X_{1} = \frac{100}{a_{1} + 1}, \tag{17}$$

$$a_{2} = \frac{\P_{1} - P_{2} \stackrel{2}{\longrightarrow} R_{2}R_{1}^{3}}{k \cdot R_{2}^{3}} \quad \mu \quad x_{2} = \frac{100}{a_{2} + 1}, \quad (18)$$

где P_i – внутренний потенциал компонентов, R_i – атомные радиусы, k – константа.

Величина внутренних потенциалов (Р) и констант (k) определяли из уравнений [50-53]:

$$P = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8p}\right)^{\frac{2}{3}}$$
 и (19)

$$k = \frac{6.2 \left(C_{\pi p}^{\frac{2}{3}} - C_{0}^{\frac{2}{3}} \right)}{R_{i}^{2} \cdot C_{0}^{\frac{4}{3}}},$$
(20)

где h – постоянная Планка; n – удельная плотность электронов; m – масса электрона; R_i – атомные радиусы. Электронная концентрация компонентов (C₀) и предельная электронная концентрация (C_{пр}) определялись из выражений:

$$C_{np} = \frac{p \left(\frac{p}{4} + k^2 + l^2 \right)^{\frac{3}{4}}}{3n}, \qquad (22)$$

где h, k, l – индексы Мюллера и Z – координационное число.

Температуры безвариантных превращений со стороны европия (иттербия) определялись выражением (23) Шредера-Ван-Лаара с учётом образования твёрдых и жидких растворов [49, 53]:

$$T_{\mathfrak{B}} = \left[\frac{T_{1}^{\Pi \Pi}}{1 - \left(RT_{1}^{\Pi \Pi} \ln \frac{X_{TB}}{X_{\mathfrak{K}}} / \Delta H\right)}\right], \tag{23}$$

где T_1 – температура фазового перехода элемента; $x_{_{TB}}$ и $x_{_{\#}}$ – величины концентрации растворимости примесей; ΔH – теплота плавления и R – газовая постоянная.

Температуры безвариантных превращений со стороны блока редкоземельных металлов определялись из выражения [49]:

$$T_{y}/T_{nn} = 0.65.$$
 (24)

Координаты критического распада (температуру и состав) вычисляли из выражений [52, 53]:

$$T_{kp} = \frac{2Q_1 - Q_2}{R} x_2^{kp} \left(-x_2^{kp} \right) \frac{6Q_2}{R} \left(x_2^{kp} \right) \left(-x_2^{kp} \right)$$
(25)

$$X_{2}^{\kappa p} = -\frac{Q_{1} - 4Q_{2}}{9Q_{2}} \pm \sqrt{\left(\frac{Q_{1} - 4Q_{2}}{9Q_{2}}\right)^{2} + \frac{Q_{1} - Q_{2}}{9Q_{2}}}.$$
 (26)

Величины максимальной растворимости и температур безвариантных превращений элементов, рассчитанные по формулам (17-26) для сплавов Eu(Yb)-P3M, приводятся в таблицах 14-17.

Таким образом, впервые построены диаграммы состояния европия и иттербия с другими РЗМ (см. рис. 17-22). Со стороны блоков европия (иттербия) с другими РЗМ, т.е. со стороны ординаты легкоплавкого компонента (в данном случае европия и иттербия) наблюдаются эвтектические превращения, а со стороны блоков тугоплавкого компонента (другие РЗМ) – монотектические равновесия. Исключение составляют лишь системы европия и иттербия с церием, где со стороны церия можно наблюдать эвтектические реакции [54, 56].

Исходные данные и результаты расчетов величины максимальной растворимости компонентов (% ат.) и температур безвариантных равновесий для

				РЗМ в Еи			Еи в РЗМ		
Система	Внутренний потенциал РЗМ, эв	Атомный радиус, Å	Размерный фактор, %	Предельная растворимость	Эвтектика* или монотектика ^{**}	Температура Э* или М** со стороны Eu, °C	Максимальная растворимость	Эвтектика* или монотектика**	Температура Э* или М** со стороны РЗМ, °С
Eu-Sc	4.286	1.64	18.8	0.02	0.04^{*}	683 [*]	2.50	4.10**	1498**
Eu-Y	3.545	1.80	11.0	0.25	1.10^{*}	680 [*]	1.50	17.0**	1155**
Eu-La	3.268	1.88	6.50	1.17	1.27*	718*	17.0	28.6**	750**
Eu-Ce	3.425	1.83	8.75	0.16	1.86**	615**	4.50	7.50^{*}	640*
Eu-Pr	3.443	1.83	9.00	0.12	0.21*	653 [*]	3.00	9.80**	770***
Eu-Nd	3.472	1.82	9.25	0.12	0.20^{*}	640*	4.50	11.9**	876 ^{**}
Eu-Sm	3.556	1.80	7.75	0.09	0.21*	652 [*]	2.70	6.70**	988**
Eu-Gd	3.550	1.30	10.8	0.14	0.19*	644*	3.00	9.00**	1240**
Eu-Tb	3.630	1.78	11.8	0.15	0.18*	652 [*]	2.40	7.00**	1296**
Eu-Dy	3.664	1.77	12.3	0.08	0.21*	667*	1.40	5.20**	1362**
Eu-Ho	3.693	1.77	12.8	0.13	0.20*	540*	2.20	7.00**	1407**
Eu-Er	3.734	1.75	13.3	0.12	0.18*	667*	1.50	5.20**	1437**
Eu-Tm	3.780	1.75	13.8	0.13	0.27^{*}	668*	1.20	4.60**	1509**
Eu-Lu	3.841	1.72	14.2	0.12	0.15*	675*	1.30	4.50**	1618**

сплавов Еи-РЗМ

Примечание: Э*- эвтектика; М**- монотектика

Исходные данные и результаты расчетов величины максимальной растворимости компонентов (% ат.) и температур безвариантных равновесий для

сплавов Үb-РЗМ

				РЗМ в Үb			Үb в РЗМ		
Система	Внутренний потенциал РЗМ, эв	Атомный радиус, Á	Размерный фактор, %	Предельная растворимость	Эвтектика* или монотектика**	Температура Э* или М** со стороны Yb, °C	Максимальная растворимость	Эвтектика* или монотектика**	Температура Э* или М** со стороны РЗМ, °C
Yb-Sc	4.286	1.64	16.2	0.02	0.04*	656 [*]	4.40	2.00**	1503**
Yb-Y	3.545	1.80	8.24	0.26	1.25*	669*	1.80	15.7**	1170**
Yb-La	3.268	1.88	3.60	0.03	0.14*	569 [*]	8.00	20.8**	615**
Yb-Ce	3.425	1.83	5.92	0.12	1.86**	600**	2.70	5.50^{*}	615*
Yb-Pr	3.443	1.83	6.18	0.06	0.10*	637*	2.40	8.50**	755**
Yb-Nd	3.472	1.82	6.44	0.07	0.09*	606*	3.60	11.7**	860**
Yb-Sm	3.556	1.80	4.89	0.08	0.11*	621*	1.90	5.00**	983**
Yb-Gd	3.550	1.30	7.98	0.10	0.17*	613*	2.90	8.00**	1242**
Yb-Tb	3.630	1.78	9.02	0.09	0.10*	620*	2.20	6.30**	1300**
Yb-Dy	3.664	1.77	9.50	0.03	0.17*	630*	1.00	5.00**	1360**
Yb-Ho	3.693	1.77	10.1	0.09	0.15*	495 [*]	1.70	6.90**	1409**
Yb-Er	3.734	1.75	10.6	0.09	0.11*	635 [*]	1.00	4.90**	1428**
Yb-Tm	3.780	1.75	11.1	0.10	0.19*	638*	0.90	4.20**	1510**
Yb-Lu	3.841	1.72	11.6	0.10	0.13*	658 [*]	1.20	4.00**	1620**

Примечание: Э*- эвтектика; М**- монотектика

Результаты расчетов констант межчастичного взаимодействия (Q_1 и Q_2 , Дж/г-атом), концентраций начала несмешиваемости (x_1 и x_2 , ат.%) и координат критического распада (x_{kp} , ат.% и t_{kp}) в двойных системах

Система	X ₁	x ₂	Q ₁	Q ₂	Х _{кр}	t _{кр} , °C
Eu-Sc	1.13	95.9	67355	-17850	40.0	3410
Eu-Y	17.8	83.0	28117	487	50.6	1533
Eu-La	1.70	71.4	33074	-29624	27.3	1563
Eu-Ce	0.30	87.5	43370	-30377	29.6	2072
Eu-Pr	0.32	90.2	49350	-30916	30.9	2378
Eu-Nd	0.30	88.1	54705	-37145	30.0	2678
Eu-Sm	0.25	93.3	62562	-34685	32.2	3075
Eu-Gd	0.24	91.0	75194	-47137	30.8	3766
Eu-Tb	0.28	93.0	76383	-42229	32.2	3814
Eu-Dy	0.32	94.8	78145	-36745	33.8	3904
Eu-Ho	0.32	93.0	80009	-43156	32.5	4006
Eu-Er	0.28	94.8	83549	-40445	33.5	4192
Eu-Tm	0.32	95.4	85171	-40049	34.4	4286
Eu-Lu	0.26	95.5	93589	-44149	34.0	4731

европий-РЗМ

Результаты расчетов констант межчастичного взаимодействия (Q₁ и Q₂, Дж/г-атом), концентраций начала несмешиваемости (x₁ и x₂, ат.%) и координат критического распада (x_{кp}, ат.% и t_{кp}) в двойных системах

Система	X ₁	X ₂	Q ₁	Q ₂	Хкр	t _{кp} , °C
Yb-Sc	1.05	98.0	68618	-8986	44.9	3625
Yb-Y	19.1	84.3	27679	1845	52.7	1555
Yb-La	0.20	79.2	43401	-43039	26.3	2174
Yb-Ce	0.22	94.5	45063	-23710	32.7	2136
Yb-Pr	0.19	91.5	53062	-33633	30.1	2579
Yb-Nd	0.16	88.3	59554	-43931	29.1	2960
Yb-Sm	0.16	95.0	67016	-35968	32.6	3311
Yb-Gd	0.20	92.0	77663	-47744	31.0	3895
Yb-Tb	0.19	93.7	81558	-46230	31.9	4093
Yb-Dy	0.24	95.0	81800	-40855	33.4	4100
Yb-Ho	0.24	93.1	83949	-47663	31.9	4221
Yb-Er	0.19	95.1	88415	-45769	33.0	4454
Yb-Tm	0.30	95.8	86246	-38307	34.7	4343
Yb-Lu	0.20	96.0	97677	-48568	33.4	4949

иттербий-РЗМ



Рисунок 17. Диаграммы плавкости бинарных систем европия со Sc, Y, La, Ce, Pr и Nd.



Рисунок 18. Диаграммы плавкости бинарных систем европия с Sm, Gd, Tb, Dy, Ho и Er.



Рисунок 19. Диаграммы плавкости бинарных систем европия с Tm и Lu.



Рисунок 20. Диаграммы плавкости бинарных систем иттербия со Sc, Y, La и Ce.



Рисунок 21. Диаграммы плавкости бинарных систем иттербия с Pr, Nd, Sm, Gd, Tb и Dy.



Рисунок 22. Диаграммы плавкости бинарных систем иттербия с Ho, Er, Tm и Lu.



Как было выше отмечено, что при оценке взаимодействия европия и иттербия с другими элементами по существующим статистическим и термодинамическим критериям не возможно разделение предельных (см. рис. 16, *а* и *г*) и промежуточных (см. рис. 16, *б* и *в*) видов диаграмм фазовых равновесий с несмешиваемостью. В связи с этим мы использовали новый критерий Джураева-Вахобова – степень ближнего порядка (σ_{12}).

Используя ту же методику (см. §§ 2.1 и 2.2), был произведён расчёт значений энергии взаимообмена и степени ближнего порядка для систем европия и иттербия с элементами IV-VIIA. Анализ этих значений (табл. 6-13) показал, что среди систем европия и иттербия с элементами этих подгрупп, имеющих $Q_{12} > 0$, выделяется ряд элементов с отрицательными значениями σ_{12} (системы европия с Co, Zr, Nb, Mo, Ta и Re и системы иттербия с Nb, Ta и W) [57-59]. Это указывает на взаимодействие одноимённых частиц 1-1 и 2-2, нежели чем разноимённых частиц 1-2. Фазовые равновесия европия с Co, Zr, Nb, Mo, Ta и Re и иттербия с Co, Zr, Nb, Mo, Ta и Re и иттербия с Co, Zr, Nb, Mo, Ta и Re и иттербия с Co, Zr, Nb, Mo, Ta и Re и иттербия с Co, Zr, Nb, Mo, Ta и Re и иттербия с Co, Zr, Nb, Mo, Ta и Re и иттербия с Co, Zr, Nb, Mo, Ta и Re и иттербия с Co, Zr, Nb, Mo, Ta и Re и иттербия с Nb, Ta и W, соответственно, имеют вид (рис. 23, 24) и они построены впервые, так как о них сведений в литературе нет, кроме системы европия с цирконием. По данным справочника [6] в системах Eu(Yb)-Nb, Eu(Yb)-Ta и Eu-W обнаружена весьма ограниченная растворимость компонентов в жидком или твёрдом состояниях, а в системе Eu-Re – образование одного химического соединения.

Из построенных нами на основании термодинамических расчётов диаграмм состояния видно (рис. 23, 24), что европий с кобальтом, цирконием, ниобием, молибденом, танталом и рением, а иттербий с ниобием, танталом и вольфрамом образуют системы с полной несмешиваемостью компонентов в жидком и отсутствием растворимости в твёрдом состояниях. Взаимное легирование в системах европия и иттербия вторыми компонентами практически не изменяет температуры плавления соответствующих компонентов.



Рисунок 23. Диаграммы фазовых равновесий двухкомпонентных систем европия с кобальтом, цирконием, ниобием, молибденом, танталом и рением.



Рисунок 24. Диаграммы фазовых равновесий двухкомпонентных систем иттербия с ниобием, танталом и вольфрамом.

Температура ликвидуса в данных системах совпадает с температурой тугоплавкого компонента, а температура солидуса совпадает с температурой легкоплавкого компонента. Температуры безвариантных равновесий на представленных системах (рис. 23, 24) соответствуют температурам плавления чистых Eu (822°C), Yb (819°C), Co (1495°C), Zr (1855°C), Nb (2469°C), Mo (2623°C), Ta (3020°C), W (3422°C) и Re (3186°C), а температура 795°C соответствует аллотропному превращению иттербия. На диаграммах фазового

равновесия Eu-Co и Eu-Zr при температурах 422 и 863°C (аллотропное превращение кобальта и циркония) наблюдается равновесие твердого (в систем Eu-Co) и жидкого (в системе Eu-Zr) европия с твёрдыми β -Co и β -Zr, соответсвенно.

2.4. Прогноз и расчёт диаграмм состояния с неограниченной растворимостью европия и иттербия с кальцием, стронцием и барием

Установлено, что к семейству, образующему с европием и иттербием непрерывные жидкие и твёрдые растворы, относятся щелочноземельные металлы, которые являются их аналогами (кальций, стронций и барий), имеющие одинаковую кристаллическую решетку и близкие химические свойства. В целях установления данного положения учитывалось совместное влияние электрохимического (ΔE), размерного (n_r), температурного (n_T), объёмного (n_v) и энтропийного (n_s) критериев.

Прогноз взаимодействия европия и иттербия с кальцием, стронцием и барием по различным критериям отвечает условиям образования диаграмм состояния с непрерывными жидкими и твёрдыми растворами (см. табл. 18) [6, 42, 48, 60-62].

Таблица 18

Прогноз взаимодействия европия и иттербия с кальцием, стронцием и барием по

				Тип ди	аграммы ф	азового		
Система	К	n _s	$4n_{r}^{2} + n_{v}^{2}$	равновесия				
				Неогранич	енная раст	воримость		
				в твёрдом	и жидком	состоянии		
				К _в	n _s	$4n_{r}^{2} + n_{v}^{2}$		
Eu-Ca	5.74	1.01	0.021	>1.0	<1.10	<1.0		
Eu-Sr	1.51	1.00	0.020	>1.0	<1.10	<1.0		
Eu-Ba	1.82	1.07	0.200	>1.0	<1.10	<1.0		
Eu-Yb	2.75	1.03	0.820	>1.0	<1.10	<1.0		
Yb-Ca	2.60	1.01	0.810	>1.0	<1.10	<1.0		
Yb-Sr	8.85	1.01	0.120	>1.0	<1.10	<1.0		
Yb-Ba	4.85	1.07	0.840	>1.0	<1.10	<1.0		

различным критериям

Из рассматриваемого семейства систем (табл.18) известны в литературе диаграммы плавкости, подтверждающие наши прогнозы. Например, в бинарных системах Eu-Ca, Eu-Ba, Eu-Yb, Yb-Ca и Yb-Ba опытами различных авторов [6] показано полное их расслаивание не только в твёрдом, но и жидком состояниях. Для систем Eu-Sr и Yb-Sr диаграммы состояния не построены. В связи с этим, применяя расчётные методы, мы попытались построить диаграммы состояния этих двух неизученных систем.

Используя условия термодинамического равновесия между чистой твёрдой (т) и соответствующей жидкой (ж) фазами первого и второго компонентов, можно записать следующую зависимость:

$$\mu_{1}^{0}_{(m)} + RT \ln x_{1(m)} = \mu_{1}^{0}_{(T)}; \qquad (27)$$

$$\mu_{2(x)}^{0} + RT \ln x_{2(x)} = \mu_{2(T)}^{0}, \qquad (28)$$

где µ – химический потенциал; х – молярная доля; R – газовая постоянная и T – температура.

Формулы (27) и (28) для двух равновесных фаз в двухкомпонентной системе можно представить в виде:

$$\mu_{1 (m)}^{0} + RT \ln x_{1(m)} = \mu_{1 (T)}^{0} + RT \ln x_{1(T)};$$
(29)

$$\mu_{2(m)}^{0} + RT \ln x_{2(m)} = \mu_{2(m)}^{0} + RT \ln x_{2(m)}.$$
(30)

Применяя метод подстановки эти соотношения можно записать в виде:

$$\frac{x_{1(\pi)}}{x_{1(T)}} = e^{\lambda 1}; \frac{x_{2(\pi)}}{x_{2(T)}} = e^{\lambda 2}, \qquad (31)$$

где $\lambda_i = \alpha (1 - T_i / T)$, а $\alpha = \Delta H_i / RT$, где ΔH_i – теплота фазового перехода.

Учитывая, что

$$x_{1(m)} + x_{2(m)} = 1; x_{1(T)} + x_{2(T)} = 1,$$
(32)

имеем из (31):

$$x_{1 (m)} e^{-\lambda 1} + x_{2 (m)} e^{-\lambda 1} = 1$$
 или $x_{2 (m)} = 1 - e^{-\lambda 1} / e^{-\lambda 2} - e^{-\lambda 1}$, (33)

$$x_{1 (TB)} e^{\lambda 1} + x_{2 (TB)} e^{\lambda 2} = 1$$
 или $x_{2 (TB)} = e^{\lambda 1} - 1 / e^{\lambda 1} - e^{\lambda 2}$. (34)

Формулы (33) и (34) являются соотношениями для расчёта кривых равновесия фазовых диаграмм состояния с непрерывной растворимостью компонентов как в жидком, так и в твёрдом состояниях.

Таким образом, нами рассчитаны и построены диаграммы состояния европия и иттербия со стронцием (табл. 19, рис. 25). Данный способ сокращает опытные определения по времени и расход на покупку материалов, требующихся при построении фазовых диаграмм состояния подобного типа.

Таблица 19

Сис-		Лике	видус	Сол	идус	Сис-		Лике	видус	Сол	идус
тема	T,°C	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	тема	T,°C	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂
Sr-Eu	770	100	0.00	100	0.00	Sr-Yb	770	100	0.00	100	0.00
	780	82.6	17.4	81.6	18.4		780	82.0	18.0	80.8	19.2
	790	64.0	36.0	63.4	36.6		790	63.8	36.2	62.2	37.8
	880	47.4	52.6	43.7	56.3		800	51.0	49.0	49.0	51.0
	810	29.4	70.6	28.0	72.0		810	26.5	73.5	25.0	75.0
	826	0.00	100	0.00	100		824	0.00	100	0.00	100

Результаты расчета линий ликвидуса и солидуса [% (ат.)] в зависимости от температуры в бинарных сплавах европия и иттербия со стронцием



Рисунок 25. Расчётные диаграммы состояния систем Sr-Eu (Yb).

2.5. Расчёт двойных диаграмм состояния эвтектического типа с

устойчивыми химическими соединениями

Как известно, если формализовать диаграммы состояния, например, двойных систем, по основным параметрам, то можно выделить в них отдельные блоки (участки), включающие области существования твердых растворов, нонвариантных превращений, образования соединений и т. п. Имеющиеся в настоящее время эмпирические критерии и теоретические предпосылки позволяют рассчитать отдельные блоки диаграммы состояния двойной системы (см. Гл. I диссертации), т.е. построить гипотетические диаграммы состояния в системе.

Рекомендованные в литературе положения [16, 31, 37, 48, 50, 63] были использованы нами для расчета линий ликвидуса и солидуса в системах Al-Ca и Al-Ba. Результаты расчётов сопоставлены с известными диаграммами состояния [6], после чего был сделан прогноз диаграмм состояния систем Al-Sr и Al-Yb, который подтверждён экспериментально [48].

Линия ликвидуса в блоке «чистый элемент-эвтектика» описывается выражениями:

$$\ln \left(-x \right) = \frac{\Delta H_A}{R} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right) \qquad H \qquad \ln x = \frac{\Delta H_B}{R} \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T} \right), \quad (35)$$

где $\Delta H_A = Rq_A T_A$ и $\Delta H_B = Rq_B T_B$ есть теплоты фазовых переходов элементов.

Линия ликвидуса в блоке «эвтектика первая-соединение-вторая эвтектика» рассчитана выражением:

$$T_{\rm MKB} = T_{\rm III} + B (x - x_0)^2, \qquad (36)$$

где x_0 – концентрация легирующего компонента (атомная доля) в соединении; T_{nn} – температура плавления и в – константа. При $x = x_0$ имеем $T_{nukb} = T_{nn}$.

Границы растворимости в твёрдом состоянии (линия солидуса) рассчитивались по выражениям (17) и (18), а внутренний потенциал (Р) по уравнению (19).

Температуры нонвариантных превращений определялись по величинам предельной растворимости в твёрдом и жидком состояниях с использованием

уравнения Шредера-Ван-Лаара, а температуры плавления соединений (дистектические точки) определялись по рекомендациям В.М. Воздвиженского [31], используя корреляцию указанных температур с $U_{\text{отн}}$. Очевидно, что пересечение линии ликвидуса с солидусом показывает на состав эвтектик для рассматриваемых двойных систем. Кроме того, состав эвтектики рассчитивался с использованием выражений (17), (18) и (19). Линии фазовых переходов диаграммы состоянии определяли по вышеупомянутым выражениям. Результаты расчётов представлены в таблице 20 и на рисунке 26. Можно видеть, что расчётные диаграммы состояния мало отличаются от экспериментальных.

Таблица 20

Знач	ения предельной раствор	оимости ко	омпонентов в	системах	алюминия с
Э	лементами (кальцием, ст	ронцием,	барием, евро	пием и итт	ербием)

	Pa	створи	мость а	алюмин	ния в	Растворимость элемента					
Ma		ЭЈ	пемент	e, %		алюминии, %					
сте	расчёт		экспермент		Темпе-	расчёт		экспермент		Темпе-	
Си	атом-	ПО	атом-	по	ратура,	атом-	ПО	атом-	по	ратура,	
	ных	массе	ных	массе	⁰ C	ных	массе	ных	массе	⁰ C	
Al-Ca	6.25	4.31	4.50	3.18	545	2.00	3.20	1.90	3.00	616	
Al-Sr	5 4 5	1 75	_	_	540	1 30	4 12	_	_	640	
	5.15	1.75			540	1.50	7.12			010	
Al-Ba	4.95	1.05	5.40	1.72	528	1.00	5.12	-	-	651	
Al-Eu	4.70	0.86	-	-	520	0.80	4.34	-	-	655	
Al-Yb	4.40	0.71	2.50	0.40	517	0.60	3.72	-	-	658	

Экспериментально [6] в системе Al-Ca обнаружено два соединения Al₄Ca и Al₂Ca. Соединение Al₂Ca плавится конгруэнтно при температуре 1079°C. Соединение Al₄Ca образуется по перитектической реакции \mathcal{K} + Al₂Ca \leftrightarrow Al₄Ca при 700 °C. Координаты эвтектики со стороны алюминия отвечают температуре 616°C и содержанию 5.3% (ат.) кальция, а со стороны кальция, соответственно, 545°C и 65.0% (ат.). Максимальная растворимость кальция в Al при температуре 616°C составляет ~ 0.4% (ат.) а при комнатной - 0.2% (ат.).

По данным работы [6] в системе Al-Sr образуются соединения Al₄Sr, Al₇Sr₈, Al₂Sr. Соединение Al₄Sr плавится конгруэнтно при температуре 1040°C, а соединения Al₂Sr и Al₇Sr₈ образуются инконгруентно при 936 и 666°C, соответственно. В сплавах системы наблюдаются два эвтектических равновесия: $\mathcal{K} \leftrightarrow (Al) + Al_4Ca$ при температуре 654°C и содержании ~ 1.0 % (ат.) Sr и $\mathcal{K} \leftrightarrow$ (β Sr) + Al₇Sr₈ при температуре 590°C и содержании 81.75 % (ат.) Sr. Растворимость Sr в (Al) очень незначительная и составляет ~ 7.7×10⁻³ % (ат.) при температуре 600°C.

В системе Al-Ba установлено [6] существование трёх интерметаллидов: BaAl₄, который плавится конгруэнтно при 1104°C, а Ba₇Al₁₃ и Ba₄Al₅ инконгруентно – при 914 и 730°C, соответственно. В сплавах системы наблюдаются две эвтектики: одна вырожденная на основе Al, другая при температуре 538°C содержит 71.5 % (ат.) Ва. Растворимость Al в (Ва) составляет 5.4 % (ат.) при эвтектической температуре 528°C.

В системе Al-Yb установлено [6] существование соединений Al₂Yb и Al₃Yb. Соединение Al₂Yb плавится конгруэнтно при 1360°C, а соединение Al₃Yb образуется по перитектической реакции при температуре 980°C. При температуре 712°C протекает кататектическая реакция (β Yb) \leftrightarrow (α Yb) + \mathcal{K} . Соединения Al₃Yb и Al₂Yb участвуют в эвтектических превращениях: $\mathcal{K} \leftrightarrow$ (Al) + Al₃Yb при температуре 625°C и содержании 4.0 % (ат.) Yb; $\mathcal{K} \leftrightarrow$ (α Yb) + Al₂Yb при 657°C и содержании 77.5 % (ат.) Yb. Растворимость Yb в (Al), так же как Al в (Yb), незначительна.

Поскольку в литературе отсутствуют сведения, касающиеся физикохимического взаимодействия в системе алюминий-европий, лишь установлено [6] образование трёх соединений EuAl₄, EuAl₂, EuAl и эвтектического равновесия при температуре 628° С и содержании в эвтектике 2.25 % (ат.) Eu, нами была произведена попытка расчёта диаграммы состояния этой системы, результаты которой можно видеть на рисунке 26.

Согласно расчётам, выполненным по вышеуказанным уравнениям (17), (18) и (19), установлено [64], что соединение Al₄Eu плавится конгруэнтно при

температуре 1135°С, а соединения Al₂Eu и AlEu – плавятся инконгруентно при 908 и 753°С, соответственно. Растворимость Eu в алюминии при 655°С составляет 0.8% (ат.), а Al в (Eu) при 520°С – 4.7% (ат.). Соединения Al₄Eu и AlEu участвуют в эвтектических превращениях: $\mathcal{K} \leftrightarrow (Al) + Al_4Eu$ при температуре 655°С и содержании 1.2 % (ат.) Eu; $\mathcal{K} \leftrightarrow (\alpha Eu) + AlEu$ при температуре 520°С и содержании 73.5 % (ат.) Eu. Следует отметить, что при расчётах и построении диаграммы состояния системы Al-Eu нами была использована аналогия большинства характеристик кальция, стронция и бария с европием, выражающаяся в одинаковом характере физико-химического взаимодействия и сходстве диаграмм состояния систем Al-Ca, Al-Sr и Al-Ba.

Таким образом, подводя итоги по двум первым главам работы, следует отметить, что используя результаты анализа, прогноза и расчёта нами получены значения параметров взаимодействия и построены впервые 40 двойных диаграмм состояния европия и иттербия, которые до настоящего времени не были известны в литературе. Например, к таким системам относятся системы европия и иттербия с другими редкоземельными металлами (скандий, иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, лютеций), которые, согласно статистическим и квазихимическим прогнозам, характеризуются монотектическим равновесием с ограниченной растворимостью в жидком и твёрдом состояниях.

Другая группа элементов (Zr, Nb, Ta, Mo, W, Re, Co), согласно нашим выводам, образует с европием и иттербием системы с полным расслаиванием компонентов как в жидком, так и в твёрдом состояниях. Построенные нами диаграммы состояния европия и иттербия со стронцием приняли вид «сигары» с характерной непрерывной растворимостью, как в жидком, так и в твёрдом состояниях. Существование ограниченной растворимости в твёрдом состоянии наряду с устойчивыми химическими соединениями и эвтектическими механическими смесями прогнозируется в системе алюминия с европием.



Рисунок 26. Экспериментальные (слева) и расчётные (справа) диаграммы состояния систем Al-Ca, Al-Sr, Al-Ba, Al-Eu и Al-Yb.

Вышесказанное, являясь одной из первых попыток прогноза и установления взаимодействия в рассмотренных нами системах европия и иттербия, не исключает того, что построенные и представленные здесь диаграммы состояния требуют дальнейшего уточнения и экспериментального подтверждения.

ГЛАВА III. РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВОВ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ ЕВРОПИЯ И ИТТЕРБИЯ

3.1. Расчёт теплоёмкости, энтропии и энтальпии плавления металлических сплавов европия и иттербия

Теплоёмкость, энтропия, энтальпии плавления и образования являются важнейшими термохимическими характеристиками интерметаллидов. Однако их изучение из-за известных опытных трудностей, связанных с химической активностью по отношению к кислороду и высоким давлением насыщенных паров европия и иттербия, затруднено. Поэтому термохимические характеристики многих интерметаллидов на их основе не изучены [44-46].

Корреляционными методами [65-69] нами оценены теплоёмкость, энтропия и энтальпия плавления двухкомпонентных 24 химических соединений европия и 35 - иттербия. Для оценки теплоёмкости применено корреляционное приближение Неймана-Коппа, например, для реакции образования интерметаллида:

$$mA(TB)+nB(TB) = A_mB_n(TB).$$
(37)

В правилу Неймана-Коппа, этом случае, согласно теплоёмкость промежуточной фазы при постоянном давлении (ΔC_n) равна сумме теплоемкостей атомов элементов, образующих эту фазу:

$$(\Delta C_p)_{AmBn} = m(C_p)_A + n(C_p)_{B.}$$
(38)

Проверка и достоверность уравнения (38) приведены при сравнении рассчетных значений с истинными величинами теплоёмкостей для интерметаллидов, и показано [67], что эти значения отличаются не более чем на 4%. В таблицах 21-25 представлены расчётные значения теплоемкости (ΔC_p , Дж/г-ат. град) для интерметаллидов европия и иттербия.

Теплоту фазового перехода определяли способом Кубашевского. Так, реакцию фазового перехода из твердого состояния в жидкое

$$A_m B_n(TB) = mA(x) + nB(x), \qquad (39)$$

можно описать двумя гипотетическими стадиями.

1-я стадия

$$A_{m}B_{n}(TB) = A_{m}B_{n}(\mathbf{x}), \qquad (40)$$

где интерметаллид при фазовом переходе сохраняет ближний порядок.

Отсюда, с учётом аддитивности энтропии плавления

$$\Delta S_{AmBn}^{n\pi} = m \Delta S_A^{n\pi} + n \Delta S_B^{n\pi}$$
(41)

для реакции (39), запишем 2-ю стадию:

$$A_{m}B_{n}(\mathbf{x}) = \mathbf{m}A(\mathbf{x}) + \mathbf{n}B(\mathbf{x}), \qquad (42)$$

которая выражает разупорядочение интерметаллида в жидкой фазе с образованием идеального раствора. Изменение энтропии интерметаллида в этом случае соответствует конфигурационной энтропии:

$$\Delta S_{AmBr(\kappa)}^{nn} = -R(m+n)(x_a \ln x_a + nx_b), \qquad (43)$$

где R – газовая постоянная, x_i – атомные доли элементов.

Следует отметить, что для использования уравнений (38)-(43) нужно знать влияние степени упорядоченности в распределении молекул на энтропию смешения. Характеристика σ_{12} в квазихимическом приближении [47] указывала, что для образующихся интерметаллидов щелочноземельных металлов (ЩЗМ), т.е. кристаллохимических аналогов европия и иттербия, величина σ₁₂ положительна и близка к единице. Это показывает, что в жидкой фазе существует ближний порядок, и применимость выражений (38)-(43) к соединениям европия и иттербия уместно. Для расчёта по выражению (41) использовались данные из справочников [44-46]. Результаты расчётов энтропии плавления (ΔS_{AmBn}^{nn} Дж/г-ат. град) представлены в таблицах 21-25. Там же перехода (ДН^{пл}Атвл, кДж/г-ат.), теплоты фазового приведены величины рассчитанные по формуле [70]:

$$\Delta H_{AmBn}^{n\pi} = \Delta S_{AmBn}^{n\pi} \cdot T_{n\pi}.$$
(44)

Рассчитанные значения энтропии и энтальпии фазовых переходов и

теплоёмкости металлидов европия и иттербия с элементами IB группы ПТ

Соединение	Т _{пл} , К	$\Delta S^{III.}$	$\Delta H^{\Pi \pi}$	ΔC_p
EuCu ₅	1120	11.3	12.6	61.1
EuAg ₄	1018	10.1	11.1	60.3
EuAg	946	11.5	10.9	28.8
EuAg ₂	1065	10.7	11.4	39.3
EuAu	1293	8.9	11.5	25.3
EuAu ₂	1358	8.7	11.8	32.2
EuAu ₅	1248	9.7	12.0	53.1
Yb ₂ Cu ₉	1210	10.2	12.36	113.6
YbAg ₂	934	11.3	10.6	39.3
YbAg	997	10.4	10.3	28.8
Yb ₂ Ag ₇	1022	10.4	10.3	28.8
YbAu ₂	1513	7.5	11.4	32.2
YbAu ₃	1423	8.2	11.6	39.2
YbAu	1565	6.9	10.8	25.3

Таблица 22

Рассчитанные значения энтропии и энтальпии фазовых переходов и

теплоёмкости металлидов европия и иттербия с элементами IIB группы ПТ

Соединение	Τ _{пл} , К	$\Delta S^{III.}$	$\Delta H^{III.}$	ΔC_p
EuCd ₂	993	7.6	7.5	32.9
Eu ₆ Cd ₃	1033	8.7	9	131.7
Eu ₁₃ Cd ₅₈	968	7.0	6.8	661.3
YbZn	923	9.0	8.3	25.2
YbZn ₂	1024	7.8	8.0	32.2
Yb ₃ Zn ₁₁	1025	7.6	7.8	131.2
Yb_2Zn_{11}	1023	7.5	7.7	112.9
YbZn ₁₁	1028	7.3	7.6	94.6
YbCd ₂	976	7.2	7.0	32.9
YbCd	1069	7.1	7.6	25.6
YbCd _{3,6}	928	7.2	6.7	44.6
YbCd _{5.7}	909	7.1	6.5	59.9

Таблица 23

 $\Delta H^{\text{пл.}}$ $\Delta S^{III.}$ Соединение Т_{пл}, К ΔC_p 1303 31.4 EuGa₂ 5.6 7.2 30.9 EuGa 1168 6.3 7.4 EuIn 1193 5.8 6.9 22.8 27.3 5.7 EuIn₂ 1253 4.5 6.2 10.2 41.5 YbAl₂ 1633 YbGa₂ 1373 5.0 6.8 31.8 YbIn 1340 4.7 6.3 22.8 5.3 27.3 YbIn₂ 1163 4.6 YbTl 1140 4.9 6.8 26.7

Рассчитанные значения энтропии и энтальпии фазовых переходов и теплоёмкости металлидов европия и иттербия с элементами IIIВ группы ПТ

Таблица 24

Рассчитанные значения энтропии и энтальпии фазовых переходов и теплоёмкости металлидов европия и иттербия с элементами IVB группы ПТ

Соединение	Τ _{пл} , К	$\Delta S^{III.}$	$\Delta H^{\Pi \Pi.}$	ΔC_p
EuGe	1493	14.2	21.2	24
Eu ₃ Ge	1488	10.6	15.8	60.6
EuGe ₂	1303	19.0	24.7	29.7
Eu ₂ Pb	1523	5.6	8.6	38.8
EuPb	1353	5.7	7.7	20.5
EuPb ₃	1061	5.9	6.2	25.0
Yb ₃ Ge ₅	1353	17.2	23.3	83.4
YbSn ₃	1078	7.1	7.7	58.2
Yb ₂ Sn	1658	5.1	8.5	49.9
Yb ₂ Pb	1519	5.0	7.7	38.8
YbPb	1389	5.0	7.0	20.5

Рассчитанные значения энтропии и энтальпии фазовых переходов и

Соединение	Т _{пл} , К	$\Delta S^{III.}$	$\Delta \mathrm{H}^{^{\Pi \Pi .}}$	ΔC_p
EuSe	2423	3.3	8.0	35.7
Eu_2Se_3	2223	3.3	7.4	-
EuTe	1798	7.8	14	34.1
Eu ₃ Te ₄	1783	8.1	14.5	-
YbAs	2770	6.7	18.5	28.5
YbAs ₃	2145	8.0	17.1	103.65
YbSb ₂	1118	14.7	16.4	31.5
Yb ₅ Sb ₃	1813	7.4	13.5	111.3
YbBi ₂	973	10.6	10.3	42.9
Yb ₇ Bi ₃	1773	5.6	9.9	110.1
YbSe	2233	3.3	7.3	36.1
Yb ₂ Se ₃	1938	3.6	6.9	-
YbTe	2003	6.7	13.4	34.5

теплоёмкости металлидов европия и иттербия с элементами VB и VIB групп ПТ

данных таблиц 21-25 показал, что изменение теплоёмкости, Анализ энтропии и энтальпии плавления металлидов европия и иттербия происходит в определенной последовательности, что показывает на химическую аналогию между европием и иттербием. Можно видеть (см. табл. 21-25), что значения теплоёмкости, энтропии и энтальпии плавления интерметаллидов находятся в пределах допустимого, согласно правилам Дюлонга-Пти, Ричардса и Трутона $(\Delta C_{p} \approx 27.2; \Delta S_{nn.} \approx 8.4$ и $\Delta H_{nn.} \approx 8.73$) для одного грамм атома твёрдой фазы, соответственно. Энтропия и теплота плавления интерметаллидов европия и иттербия пропорционально с второго изменяются атомным номером компонента, т.е. с ростом порядкого номера значения уменьшаются. Кроме того, соединения с различными стехиометрическими составами в пределах одной системы имеют энтропии и теплоты фазового перехода по значениям очень близкие между собой, т.е. в системе соблюдается постоянство энтропии и плавления. Максимальное энтальпии значение энтальпии плавления соответствует металлидам, образующимся по конгруентной реакции.

3.2. Энтальпия образования двойных металлических сплавов европия и

иттербия

Из литературы установить, данный удалось что на момент экспериментально определены значения энтальпии образования интерметаллидов рассматриваемых металлов лишь для систем Yb-Al и Yb-Ga, которые приведены ниже для составов YbAl₂, YbAl₃, YbAl₄, YbAl, YbGa₂, YbGa₃, YbGa4 и YbGa [71, 72]:

N⁰	Соединение	- ΔΗ ^{обр.} ,	№ Соединение		- ΔH ^{oбp.} ,
		кДж/г-ат.			кДж/г-ат.
1.	YbAl	38 ± 0.7	5.	YbGa	62.4 ± 2.1
2.	YbAl ₂	41.4 ± 0.3	6.	YbGa ₂	71.8 ± 1.4
3.	YbAl ₃	39.8 ± 0.2	7.	YbGa ₃	48.6 ± 2.0
4.	YbAl ₄	28.9 ± 0.9	8.	YbGa ₄	40.6 ± 2.0

В связи с возрастающим практическим применением интерметаллических соединений европия и иттербия представляет большой интерес оценка их энтальпии образования с помощью корреляционных методов расчёта.

Теплоту образования интерметаллида $A_m B_n$ можно оценить ионной моделью Полинга [19]:

$$\Delta H^{o \delta p}(\kappa \kappa a \pi / \Gamma - a \tau) = -23.07 \cdot Z^{0} (E_{A} - E_{B})^{2} \pm 1, \qquad (45)$$

где E_A и E_B - значения электроотрицательностей и Z⁰ – координационное число (КЧ).

Установлено [67], что имеется хорошее согласие между рассчитанным $\Delta H^{oбp.}$ по формуле (45) и экспериментальными данными [19, 67].

Кубашевский [73], предлагая, что стабильность образующихся промежуточных фаз обусловлена увеличением КЧ и среднего числа связей на каждый атом, предложил для расчёта энтальпии образования фаз следующее соотношение:

$$-\Delta H^{o \delta p} = x_{A} \Delta H^{a \tau} [Z^{0}_{A}(coe \mu) - Z^{0}_{A}(me \tau)] / Z^{0}_{A}(me \tau) + x_{B} \Delta H^{a \tau} [Z^{0}_{B}(coe \mu) - Z^{0}_{B}(me \tau)] / Z^{0}_{B}(me \tau) \pm 1$$
(46)

где x_A и x_B – атомные доли; $\Delta H_A^{ar.}$ и $\Delta H_B^{ar.}$ – энтальпии испарения; Z^0 – КЧ в интерметаллиде и в металле.

Следует отметить, что уравнение (46) применимо для расчёта промежуточных фаз с преобладающим типом металлической связи.

Эффективные КЧ фаз в (46) рассчитаны по выражениям:

$$Z_{i}^{0}(\text{соед}) = \sum_{\alpha A} 2r_{A} \cdot Z_{A}^{0}(\text{мет.}) / \alpha_{A} + \sum_{\alpha A B} (r_{A} + r_{B}) \cdot Z_{A}^{0}(\text{мет.}) / d_{AB}, \quad (47)$$

если $\alpha_{A} < 2r_{A}$ и $\alpha_{AB} < (r_{A} + r_{B}),$

и по равенству

$$Z_{i}^{0}(\text{coed}) = \sum_{\alpha A} \frac{\sqrt{2}(r_{A}) - \alpha_{A}}{(\sqrt{2} - 1) \cdot 2r_{A}} \cdot Z_{A}^{0}(\text{Met.}) + \sum_{\alpha AB} \frac{\sqrt{2}(r_{A} + r_{B}) - \alpha_{AB}}{(\sqrt{2} - 1)(r_{A} + r_{B})} \cdot Z^{0}(\text{Met.}), \quad (48)$$

если $2r_A < \alpha_A < \sqrt{2} (2r_A)$ и $\alpha_{AB} < (r_A + r_B)$ и $(r_A + r_B) < \alpha_{AB} < \sqrt{2} (r_A + r_B)$.

В (47) и (48) r_i – атомные радиусы при КЧ = 12; α_i и α_{ij} – кратчайшие межатомные расстояния.

В работе (ссылка 7 в [74]) и др. [46, 52, 65, 69, 75-79] показано, что для двухвалентных РЗМ (Еu, Yb и др.) имеется взаимосвязь между экспериментальными значениями ΔH^{o6p} состава AB₃ и отношениями ионных радиусов компонентов, и что для них применимо выражение:

$$\Delta \mathbf{H}^{\text{obp}}(\mathbf{K} \mathbf{K} \mathbf{a} \mathbf{J} / \mathbf{\Gamma} - \mathbf{a} \mathbf{T}) = 11.1 \, \ln_{\mathbf{A}^2} + / \mathbf{r}_{\mathbf{B}^n} + 4.44 \pm 0.40.$$
(49)

Миедема в работе [20] предложил полуэмпирическое выражение для расчёта ΔH^{o6p} интерметаллидов:

$$\Delta \mathbf{H}^{\mathrm{obp}} = \mathbf{A}[-(\Delta \psi)^2 + \mathbf{B}(\Delta \phi^{1/3})^2] \pm \mathbf{1}, \tag{50}$$

где А и В – постоянные; $(\Delta \psi)^2$ - величина, в качестве меры которой принимаются значения, близкие к работе выхода электрона и $\Delta \varphi^{1/3}$ - значение, равное разности энергии электронных ячеек на границах чистых металлов. Исходные данные для расчёта по выражению (50) взяты из работ [40-46]. При расчётах по формулам (45) и (46) использовали значения $E_i, Z_i^0, r_i \Delta H^{ar}, d_i$ структуры и параметры ячеек и \mathbf{r}_{in+} [44-46]. Полученные нами по уравнениям (45), (46) и (50) расчётные данные по энтальпиям образования соединений европия и иттербия систематизированы в табл. 26-29. Анализ данных табл. 26-29 показал, что в основном металлиды образуются с большим выделением тепла (например, металлиды европия и иттербия с элементами IVB группы периодической таблицы). Наибольшее значение энтальпии образования соединений наблюдается в тех системах, где второй компонент дальше находится от европия и иттербия в периодической таблице, например, для фаз европия и иттербия с металлами IB группы (медью, серебром и золотом). Подобная закономерность характерна при взаимодействии европия и иттербия с неметаллами [1], которая протекает с высоким тепловыделением.

Таблица 26

Энтальпии образования соединений европия и иттербия с элементами VIIIA и

Соотнистио	- <u></u> ΔН ^{обр.} , ккал/г-ат. (кДж/г-ат)				
Соединение	(45)	(46)	(50)		
EuIr ₂	40.1 (168)	54.8 (230)	52.0 (217)		
EuPt ₂	40.1 (168)	49.6 (208)	57.0 (239)		
EuCu	24.1 (101)	24.6 (103)	20.2 (84.6)		
EuCu ₅	24.1 (101)	52.8 (221)	19.7 (82.5)		
EuAg ₂	24.1 (101)	11.6 (48.5)	21.0 (88.0)		
EuAu ₂	53.3 (223)	56.4 (236)	35.3 (147)		
YbIr ₂	41.2 (176)	55.1 (231)	51.7 (217)		
YbPt ₂	41.2 (173)	50.2 (210)	58.8 (246)		
YbCu	24.9 (104)	26.2 (110)	20.8 (87.2)		
YbCu ₅	24.9 (104)	56.6 (237)	20.8 (87.2)		
YbAg ₂	24.9 (104)	12.5 (52.4)	22.2 (92.9)		
YbAu ₂	54.6 (229)	59.6 (250)	36.7 (154)		

IB групп периодической таблицы

Проведенный нами анализ изоядерных рядов соединений европия и иттербия показал, что они с элементами IVB групп образуют довольно прочные соединения. Можно предположить, что в энтальпию образования соединений европия и иттербия с элементами IVB групп вносит вклад энергия ионной связи.

Энтальпии образования соединений европия и иттербия с элементами IIB группы периодической таблицы

Соотнистио	$-\Delta H^{oop}$,	-ДН ^{обр.} , ккал/г-ат. (кДж/г-ат)			
Соединение	(45)	(46)	(50)		
EuZn ₂	11.9 (49.8)	6.17 (25.8)	16.2 (67.9)		
EuZn ₁₃	11.9 (49.8)	10.4 (43.7)	6.19 (25.9)		
EuCd	15.5 (64.7)	28.7 (120)	10.4 (43.5)		
EuCd ₂	15.5 (64.7)	18.6 (77.8)	11.6 (48.6)		
EuCd ₆	15.5 (64.7)	14.6 (61.0)	3.77 (15.8)		
YbZn ₂	12.4 (52.0)	6.38 (26.7)	17.2 (72.0)		
YbZn ₁₃	12.4 (52.0)	10.6 (44.4)	6.78 (28.4)		
YbCd	16.2 (67.8)	29.1 (122)	10.8 (45.2)		
YbCd ₂	16.2 (67.8)	19.7 (82.6)	12.6 (52.6)		
YbCd ₆	16.2 (67.8)	14.8 (62.0)	4.00 (16.8)		

Таблица 28

Энтальпии образования соединений европия и иттербия с элементами IIIВ группы периодической таблицы

Соотности	-ДН ^{обр.} , ккал/г-ат. (кДж/г-ат)				
Соединение	(45)	(46)	(50)		
EuAl ₂	8.78 (36.8)	9.43 (39.5)	21.6 (90.5)		
EuGa ₂	11.8 (49.2)	15.2 (63.0)	16.2 (68.0)		
EuGa ₄	11.8 (49.2)	11.4 (47.8)	12.6 (53.0)		
EuIn	15.5 (64.9)	12.8 (53.4)	7.67 (32.0)		
EuIn ₂	15.5 (64.9)	12.2 (51.0)	8.10 (33.5)		
EuT1	19.5 (81.6)	19.7 (82.5)	5.27 (21.8)		
EuTl ₂	19.5 (81.6)	12.1 (50.6)	5.36 (22.4)		
YbAl ₂	9.30 (38.8)	8.60 (36.0)	22.8 (95.4)		
YbGa ₂	12.3 (51.5)	15.4 (64.5)	17.3 (72.3)		
YbGa ₄	12.3 (51.5)	12.2 (51.0)	13.6 (57.0)		
YbIn	16.2 (67.9)	12.8 (53.5)	8.30 (34.8)		
YbIn ₂	16.2 (67.9)	13.0 (54.3)	8.80 (36.9)		
YbTl	20.2 (84.6)	20.2 (84.5)	5.80 (24.3)		
YbTl ₂	20.2 (84.6)	12.8 (53.5)	5.97 (25.0)		

Энтальпии образования соединений европия и иттербия с элементами IVB

Соотнионно	-ДН ^{обр.} , ккал/г-ат. (кДж/г-ат)			
Соединение	(45)	(46)	(50)	
EuSi	19.5 (81.6)	19.1 (80.0)	23.9 (100)	
EuSi ₂	19.5 (81.6)	31.3 (131)	28.7 (120)	
EuSn	19.4 (81.5)	49.3 (206)	11.1 (46.6)	
Eu_2Sn	19.4 (81.5)	23.8 (99.7)	7.70 (32.3)	
Eu_2Pb	19.4 (81.3)	16.8 (70.4)	4.38 (18.3)	
YbSi	20.2 (84.6)	19.9 (83.3)	24.7 (103)	
YbSi ₂	20.2 (84.6)	34.8 (146)	29.8 (125)	
YbSn	20.2 (84.6)	51.5 (216)	11.9 (50.0)	
Yb ₂ Sn	20.2 (84.6)	26.8 (112)	8.13 (34.0)	
Yb ₂ Pb	20.2 (84.5)	18.8 (78.6)	4.83 (20.2)	

группы периодической таблицы

Наименьшие величины энтальпии образования наблюдаются, если два элемента расположены близко по подгруппе, например, для соединений европия и иттербия с цинком: для EuZn₂ и YbZn₂ значения △H^{обр} равны, соответственно, -6.17 и -6.38 ккал/г-ат.

По уравнениям (45), (46) и (49) были также проведены расчеты $\Delta H^{o \delta p}$ для интерметаллидов европия и иттербия со ртутью состава AB₃. Величины $\Delta H^{o \delta p}$, рассчитанные разными способами, приведены в таблице 30. Можно видеть их удовлетворительное совпадение.

Таблица 30

Соеди-	- Д Н ^{обр.}	- Д Н ^{обр.}	- Д Н ^{обр.}	Отклонение величины $\Delta H^{odp.}$		
нение	по (45)	по (46)	по (49)	между		
				(45) и (46)	(45) и (49)	(46) и (49)
EuHg ₃	24.04	18.12	18.74	5.92	5.3	-0.62
YbHg ₃	24.88	18.41	19.59	6.47	5.29	-1.18

Значения $\Delta H^{oбр.}$ (ккал/г-ат.), расчитанные по формулам (45), (46) и (49) для интерметаллидов европия и иттербия со ртутью

Очевидно, что энергия ионной и металлической связи одинаково влияют на энтальпию связи металлидов AB₃ в сплавах системы европий-ртуть и иттербий-ртуть. В системах европий-ртуть и иттербий-ртуть кроме металлидов
состава AB₃ образуются фазы типа A₃B. Эти пары металлидов являются аналогами по валентному признаку. Можно видеть, что результаты расчётов <u>\(\Delta\)H^{oбp}</u> и их сравнение указывают на удовлетворительное совпадение (см. табл. 30).

Таким образом, в таблицы 31 приведены результаты расчётов $\Delta H^{o \delta p}$ по вышеприведённым соотношениям для интерметаллидов состава AB_3 , образующихся в системах европия и иттербия с элементами IIIB, IVB и VB $\Delta H^{o \delta p}$ периодической таблицы. При вычислении значений групп по соотношению (46) расчёт проводился с учётом разных координационных чисел, и были выбраны величини $\Delta H^{o \delta p}$ наиболее близкие к значениям, рассчитанным по формулам (45) и (49). В интерметаллидах АВ₃ с увеличением номера группы в ПТ второго элемента, электрохимический фактор между А и В увеличивается, отсюда, можно заключить, что в значениях величины ΔH^{obp} наблюдается возрастающее влияние энергии ионной связи.

Таблица 31

Соеди-	- Д Н ^{обр.}	- Д Н ^{обр.}	- $\Delta H^{oбр.}$	Отклоне	ение величи	ны $\Delta \mathrm{H}^{\mathrm{ofp.}}$
нение	по (45)	по (46)	по (49)		между	
				(45) и (46)	(45) и (49)	(46) и (49)
EuTl ₃	19.48	19.45	20.64	0.03	-1.16	-1.19
EuSn ₃	19.48	15.28	19.50	-4.20	-0.02	-4.22
EuPb ₃	19.48	22.66	17.07	-3.18	2.41	5.59
EuAs ₃	28.88	36.80	38.40	-8.00	-9.52	-1.6
YbTl ₃	21.18	20.50	21.58	0.68	-0.40	-1.08
YbSn ₃	21.18	15.46	20.37	5.72	0.81	-4.91
YhPh ₂	21.18	24.45	18.21	-3.27	2.97	6.24

Значения ∆Н^{обр.} (ккал/г-ат.), рассчитанные по формулам (45), (46) и (49) для интерметаллидов состава АВ₃ с европием и иттербием

Величина энтальпии образования соединений на основе европия и иттербия увеличивается с ростом порядкового номера и номера группы второго элемента, а также разности электроотрицательностей между компонентами. Подобную закономерность можно рассмотреть и в ряду кристаллохимических аналогов элементов щелочноземельных и редкоземельных металлов по мере увеличения порядкового номера от кальция к иттербию (кальций, стронций, барий, европий, иттербий) [48, 62]. Отсюда можно заключить, что по такой же закономерности увеличивается стабильность интерметаллидов, т.е. происходит упорчнение связи в них.

Известно, что ΔH^{obp} интерметаллидов характеризует более и менее химическую связь в образующихся фазах. Химическая связь в интерметаллидах обычно бывает смешанной. Связь изменяется преимущественно от металлической до ионно-ковалентной, причем, вклад ионной связи возрастает, по мере роста устойчивости интерметаллидов.

Сравнение ранее полученных результатов экспериментальных данных других авторов [71, 72] и результатов наших расчётов по энтальпии образования интерметаллических соединений иттербия с алюминием, галлием и таллием, полученных по модели Полинга и Кубашевского, показало наиболее близкие совпадения. Отсюда можно заключить об ионно-ковалентном характере химической связи в металлидах иттербия с элементами подгруппы алюминия с преобладающей долей ковалентности, что применимо и к системам европия с алюминием, галлием, индием и таллием.

3.3. Расчёт термодинамической активности элементов из двойных диаграмм фазового равновесия расслаивающихся систем европия и иттербия

Экспериментальные данные по активности компонентов систем европий (иттербий)-РЗМ отсутствуют. В связи с этим перед нами была поставлена задача – определить значения активности компонентов в сплавах вышеупомятуных систем. Из-за экспериментальных трудностей мы вибрали для этого расчётный метод в приближении регулярных растворов. Для выполнения таких расчётов используются построенные диаграмма состояния.

Диаграммы фазового равновесия систем европия и иттербия с другими редкоземельными металлами (скандий, иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, лютеций) характеризуются монотектическим типом с ограниченной растворимостью в жидком и твёрдом состояниях (см. Гл. II).

Для определения активности компонентов в вышеуказанных сплавах воспользуемся взаимосвязью этой характеристики от химических потенциалов (µ_i и µ_i) компонентов участвующих в системе [52, 78, 83].

Значения химических потенциалов компонентов в несмешивающихся системах, (к которым относятся системы Eu (Yb)-P3M), находятся из соотношений:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 + x_2^2 (Q_1 - Q_2) + 2x_2^3 Q_2, \qquad (51)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2 + x_1^2 (Q_1 + 2Q_2) - 2x_1^3 Q_2, \qquad (52)$$

где x_i – мольные доли компонентов; R – газовая постоянная; T – температура; Q₁ и Q₂ – константы межчастичного взаимодействия.

Подставляя формулы (51), (52) в равенства $\mu_1' = \mu_2''$ и $\mu_2' = \mu_2''$ получим:

$$\operatorname{RTln} x_1' / x_1'' + \left[(x_2')^2 - (x_2'')^2 \right] (Q_1 - Q_2) + 2Q_2 \left[(x_2')^3 - (x_2'')^3 \right] = 0, \quad (53)$$

Температуру распада и критический состав можно определить по уравнениям (25) и (26).

В уравнения (25), (26), (53) и (54) входят параметры, которые можно определить, используя данные о диаграммах состояния систем Eu(Yb)-P3M. Величины констант энергий взаимообмена рассчитали из условий (51)-(54) и равенства химических потенциалов элементов в раслаивающихся фазах при температуре монотектического равновесия (табл. 32 и 33).

Ниже в качестве примера подробно приводятся расчёты по сплавам системы Eu-Sc. Из табл. 32 можно видеть, что $x_2' = 0.01$; $x_2'' = 0.96$ и T = 1498°C, откуда при решении выражений (53) и (54) получим $Q_1 = 69001$ и $Q_2 = -19623$ Дж/г-ат.

Для коэффициентов активности элементов в системе Eu-Sc при монотектической температуре 1498°C из выражений (51) и (52) имеем:

$$\ln f_{Eu} = 2.60 (1 - x_{Eu})^2 - 1.15 (1 - x_{Eu})^2,$$
(55)

$$\ln f_{Sc} = 0.87 (1 - x_{Sc})^2 + 1.15 (1 - x_{Sc})^2.$$
(56)

Таблица 32

Исходные данные и результаты расчета координат кривых распада в

Система	Темпе-	Атомна	ая доля	Константы		Координаты	
	ратура,	компо	нентов	межчаст	гичного	кривых	
	°C			взаимод	ействия	расп	ада
					Q ₂		
		x2'	x ₂ "	Дж/	г-ат.	Х _{кр}	Т _{кр} ,°С
Eu-Sc	1498	0.010	0.96	69001	-19623	0.3928	3485
Eu-Y	1155	0.180	0.83	28117	487	0.5064	1433
Eu-La	750	0.020	0.71	33163	-29275	0.2732	1563
Eu-Ce	640	0.003	0.88	43370	-30377	0.2966	2072
Eu-Pr	770	0.003	0.90	49373	-30659	0.3094	2378
Eu-Nd	876	0.003	0.88	54675	-37417	0.2990	2678
Eu-Sm	988	0.003	0.93	62526	-35257	0.3200	3074
Eu-Gd	1240	0.002	0.91	75194	-47137	0.3084	3766
Eu-Tb	1296	0.003	0.93	76383	-42229	0.3222	3814
Eu-Dy	1362	0.003	0.95	78145	-36745	0.3402	3906
Eu-Ho	1407	0.003	0.93	80009	-43156	0.3249	4006
Eu-Er	1437	0.003	0.95	83549	-40445	0.3369	4194
Eu-Tm	1509	0.003	0.95	85171	-40049	0.3402	4281
Eu-Lu	1618	0.003	0.96	93589	-44149	0.3398	4731

сплавах систем европия с другими РЗМ

Расчитанные по выражениям (55) и (56) значения активности европия и скандия с учётом $a = f \cdot x$ при монотектической температуре показаны на рисунке 27.

Исходные данные и результаты расчета координат кривых распада в

Система	Темпе-	Атомна	ая доля	Константы		Координаты	
	ратура,	компо	нентов	межчаст	гичного	кри	вых
	°C			взаимод	ействия	раст	ада
				Q_1	Q_2		
		x2'	x ₂ "	Дж/	г-ат.	Х _{кр}	Т _{кр} ,°С
Yb-Sc	1503	0.010	0.98	69289	-9677	0.4457	3651
Yb-Y	1170	0.190	0.84	27679	1845	0.5240	1451
Yb-La	615	0.002	0.79	43401	-43039	0.2623	2174
Yb-Ce	615	0.002	0.95	42862	-21245	0.3343	2018
Yb-Pr	755	0.002	0.92	48807	-28523	0.3161	2342
Yb-Nd	860	0.001	0.88	53913	-36896	0.2990	2637
Yb-Sm	983	0.001	0.95	62505	-30968	0.3343	3068
Yb-Gd	1242	0.002	0.92	75460	-45128	0.3135	3773
Yb-Tb	1300	0.002	0.94	76680	-40663	0.3268	3827
Yb-Dy	1360	0.002	0.95	78050	-36700	0.3402	3901
Yb-Ho	1409	0.002	0.93	80104	-43207	0.3249	4011
Yb-Er	1428	0.002	0.95	83109	-40233	0.3369	4170
Yb-Tm	1510	0.003	0.96	85328	-37309	0.3482	4295
Yb-Lu	1620	0.002	0.96	93762	-42213	0.3450	4744

сплавах систем иттербия с другими РЗМ



Рисунок 27. Зависимость активности европия (1) и скандия (2) в системе Eu-Sc от концентрации.

Отсюда видно (рис. 27), что в системе проявляются положительные отклонения от закона идеальных растворов. Значения активностей элементов, где $a_i > 1$, показывают на ограниченную растворимость компонентов в жидкой фазе и возможности распада ее на две новые фазы. На кривых активностей наблюдается точка пересечения, которая определяет координаты критического распада однородного раствора.

3.4. Расчёт избыточной свободной энергии Гиббса сплавов систем европия и иттербия с другими редкоземельными металлами

Зависимость избыточной свободной энергии Гиббса от концентрации в приближении регулярного раствора [52, 78, 83] для сплавов системы Eu-Sc определяется уравнением:

$$\Delta G^{\mu_{36}} = \Delta H^{c_M} = 69001 \ x_{E_u} \cdot x_{S_c} - 19623 \ x_{E_u} \cdot x^2_{S_c} \,. \tag{57}$$

Полученная концентрационная зависимость избыточной свободной энергии Гиббса (ΔG, Дж/г-ат.) в системе Eu-Sc по выражению (57) приведена на рисунке 28.



Рисунок 28. Концентрационная зависимость избыточной свободной энергии Гиббса (ΔG, Дж/г-ат.) в системе Eu-Sc.

Можно видеть (рис. 28), что сплавление европия и скандия происходит эндотермически и хорошо согласуется со строением диграммы состояния системы Eu-Sc. Расчёты координат кривых распада по уравнениям (53)-(56) для фазового равновесия системы Eu-Sc соответствуют $T_{kp} = 3485^{\circ}$ C и $x_{kp} = 0.3928$.

Аналогичные расчёты произвели для остальных систем европия и иттербия с другими редкоземельными металлами которые, приведены в таблицах 32-35.

Таблица 34

Концентрационная зависимость активности и избыточной свободной энергии

Снотомо	Атомн	ые доли	Активность к	ΔG,	
Система	X ₁	X2	a ₁	a_2	Дж/г-ат.
1	2	3	4	5	6
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0.0000
	0.90	0.10	0.9533	3.5873	6033
	0.80	0.20	0.9963	2.8537	10412
Eu-Sc	0.50	0.50	1.6135	1.1563	14797
	0.20	0.80	2.4061	0.8860	8528
	0.10	0.90	1.8771	0.9208	4621
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0.0000
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0.0000
	0.90	0.10	0.9213	0.6855	2535
	0.80	0.20	0.8786	0.9201	4514
Eu-Y	0.50	0.50	0.9039	0.9132	7090
	0.20	0.80	0.9250	0.8818	4561
	0.10	0.90	0.6993	0.9222	2570
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0.0000
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0.0000
	0.90	0.10	0.9619	1.3472	2721
Eu-La	0.80	0.20	1.0155	1.0048	4369
	0.50	0.50	1.3253	0.5605	4631
	0.20	0.80	0.6468	0.7502	1559
	0.10	0.90	0.2529	0.8796	613
	0.00	1.00	1.0000	0.0000	0.0000

Гиббса (ΔG) компонентов в системах с участием европия

1	2	3	4	5	6
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0.000
	0.90	0.10	0.9839	5.3500	3630
En Ca	0.80	0.20	1.1068	2.7809	5967
Eu-Ce	0.50	0.50	2.0860	0.7670	7045
	0.20	0.80	1.6662	0.7782	3051
	0.10	0.90	0.7651	0.8867	1443
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0.000
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0.000
	0.90	0.10	0.9801	5.6779	4168
	0.80	0.20	1.0936	3.0939	6919
Eu-Pr	0.50	0.50	2.0757	0.8576	8511
	0.20	0.80	1.9677	0.8012	3975
	0.10	0.90	1.0184	0.8940	1960
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0.000
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0.000
	0.90	0.10	0.9833	5.4676	4584
	0.80	0.20	1.1049	2.8600	7551
Eu-Nd	0.50	0.50	2.0911	0.7854	8991
	0.20	0.80	1.7323	0.7828	3959
	0.10	0.90	0.8148	0.8881	1890
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0.000
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0.000
	0.90	0.10	0.9814	7.2677	5310
	0.80	0.20	1.1009	3.8443	8876
Eu-Sm	0.50	0.50	2.2208	0.9580	11224
	0.20	0.80	2.4996	0.8189	5491
	0.10	0.90	1.4177	0.8992	2772
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0.000
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0.000
	0.90	0.10	0.9845	6.9054	6343
	0.80	0.20	1.1117	3.5149	10523
Eu-Gd	0.50	0.50	2.2284	0.8733	12906
	0.20	0.80	2.1757	0.7994	5998
	0.10	0.90	1.1176	0.8931	2949
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0.000
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0.000
	0.90	0.10	0.9793	6.7934	6494
	0.80	0.20	1.0928	3.7038	10870
Eu-Tb	0.50	0.50	2.1614	0.9622	13817
	0.20	0.80	2.4473	0.8219	6816
	0.10	0.90	1.4087	0.9003	3454
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0.000

1	2	3	4	5	6
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0.000
	0.90	0.10	0.9741	6.7937	6702
Eu-Dy	0.80	0.20	1.0743	3.9660	11327
	0.50	0.50	2.1044	1.0706	14943
	0.20	0.80	2.8060	0.8469	7800
	0.10	0.90	1.8262	0.9080	4057
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0.000
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0.000
	0.90	0.10	0.9769	6.2759	6812
	0.80	0.20	1.0834	3.5454	11420
Eu-Ho	0.50	0.50	2.0936	0.9670	14608
	0.20	0.80	2.3873	0.8255	7277
	0.10	0.90	1.3981	0.9015	3705
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0.000
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0.000
	0.90	0.10	0.9764	7.3647	7155
	0.80	0.20	1.0835	4.1511	12074
Eu-Er	0.50	0.50	2.1728	1.0670	15832
	0.20	0.80	2.8842	0.8435	8191
	0.10	0.90	1.8480	0.9068	4243
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0.000
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0.000
	0.90	0.10	0.9741	6.7937	7305
	0.80	0.20	1.0743	3.9660	12346
Eu-Tm	0.50	0.50	2.1044	1.0706	16287
	0.20	0.80	2.8060	0.8469	8501
	0.10	0.90	1.8262	0.9080	4421
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0.000
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0.000
	0.90	0.10	0.9769	7.8797	8026
	0.80	0.20	1.0859	4.3995	13561
Eu-Lu	0.50	0.50	2.2146	1.0975	17879
	0.20	0.80	3.0712	0.8481	9323
	0.10	0.90	2.0128	0.9081	4847
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0.000

Creamanna	Атомн	ые доли	Активность к	омпонентов	ΔG,
Система	X ₁	X2	a ₁	a_1 a_2	
1	2	3	4	5	6
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0
	0.90	0.10	0.9482	4.0238	6149
	0.80	0.20	0.9805	3.4077	10777
Yb-Sc	0.50	0.50	1.6161	1.3718	16113
	0.20	0.80	3.1335	0.9255	9848
	0.10	0.90	2.9262	0.9322	5452
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0
	0.90	0.10	0.9199	0.6644	2508
	0.80	0.20	0.8741	0.9107	4488
Yb-Y	0.50	0.50	0.8902	0.9250	7150
	0.20	0.80	0.9288	0.8860	4665
	0.10	0.90	0.7159	0.9236	2641
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0
	0.90	0.10	1.0001	4.5482	3519
	0.80	0.20	1.1641	1.9358	5567
Yb-La	0.50	0.50	2.1739	0.5062	5470
	0.20	0.80	0.9179	0.6969	1435
	0.10	0.90	0.2676	0.8594	420
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0
	0.90	0.10	0.9760	6.9158	3666
	0.80	0.20	1.0813	3.9334	6178
Yb-Ce	0.50	0.50	2.1346	1.0396	8060
	0.20	0.80	2.7215	0.8394	4139
	0.10	0.90	1.7080	0.9057	2137
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0
	0.90	0.10	0.9787	5.9439	4136
	0.80	0.20	1.0891	3.2904	6896
Yb-Pr	0.50	0.50	2.0845	0.9050	8636
	0.20	0.80	2.1465	0.8120	4158
	0.10	0.90	1.1740	0.8973	2082
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0

Концентрационная зависимость активности и избыточной свободной энергии Гиббса (ΔG) компонентов в системах с участием иттербия

1	2	3	4	5	6
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0
	0.90	0.10	0.9833	5.4676	4520
	0.80	0.20	1.1049	2.8600	7445
Yb-Nd	0.50	0.50	2.0911	0.7854	8866
	0.20	0.80	1.7323	0.7828	3903
	0.10	0.90	0.8148	0.8881	1864
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0
	0.90	0.10	0.9785	7.8885	5347
	0.80	0.20	1.0914	4.3155	9010
Yb-Sm	0.50	0.50	2.2328	1.0638	11755
	0.20	0.80	2.9524	0.8407	6037
	0.10	0.90	1.8666	0.9058	3117
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0
	0.90	0.10	0.9834	7.1679	6385
Yb-Gd	0.80	0.20	1.1079	3.6970	10629
	0.50	0.50	2.2357	0.9129	13224
	0.20	0.80	2.3371	0.8083	6297
	0.10	0.90	1.2565	0.8959	3136
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0
	0.90	0.10	0.9784	6.9796	6535
	0.80	0.20	1.0898	3.8462	10968
Yh-Th	0.50	0.50	2.1656	0.9954	14087
10 10	0.20	0.80	2.5834	0.8289	7064
	0.10	0.90	1.5401	0.9024	3607
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0
	0.90	0.10	0.9741	6.7937	6694
	0.80	0.20	1.0743	3.9660	11314
Yb-Dy	0.50	0.50	2.1044	1.0706	14925
	0.20	0.80	2.8060	0.8469	7790
	0.10	0.90	1.8262	0.9080	4052
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0
	0.90	0.10	0.9769	6.2759	6820
Yb-Ho	0.80	0.20	1.0834	3.5454	11434
	0.50	0.50	2.0936	0.9670	14625
	0.20	0.80	2.3873	0.8255	7286
	0.10	0.90	1.3981	0.9015	3710
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0

1	2	3	4	5	6
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0
	0.90	0.10	0.9764	7.3647	7118
	0.80	0.20	1.0835	4.1511	12010
Yb-Er	0.50	0.50	2.1728	1.0670	15748
	0.20	0.80	2.8842	0.8435	8148
	0.10	0.90	1.8480	0.9068	4221
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0
	0.90	0.10	0.9727	7.0439	7344
	0.80	0.20	1.0698	4.1795	12459
Yb-Tm	0.50	0.50	2.1083	1.1238	16668
	0.20	0.80	3.0284	0.8573	8877
	0.10	0.90	2.0730	0.9111	4658
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0
	1.00	0.00	1.0000	0.0000	0
	0.90	0.10	0.9760	8.0728	8059
	0.80	0.20	1.0828	4.5574	13651
Yb-Lu	0.50	0.50	2.2172	1.1339	18164
	0.20	0.80	3.2331	0.8551	9599
	0.10	0.90	2.1923	0.9102	5019
	0.00	1.00	0.0000	1.0000	0

Проведя анализ полученных значений избыточной свободной энергии Гиббса (Δ G) в зависимости от концентрации компонентов с эквиатомным составом в системах Eu(Yb)-P3M (см. табл. 34, 35) нами была установлена следующая закономерность. С возрастанием порядкого номера второго компонента в ряду лантаноидов (от лантана до лютеция) значения Δ G возрастают (см. рис. 29, 30). Характер возрастания значений энергии Гиббса как большой положительной величины связан с уменьшением растворимости компонентов друг в друге в твёрдом и жидком состояниях, который указывает на больший расход тепла при сплавоообразовании в исследуемых системах, что соответствует монотектическому типу взаимодействия (см. рис. 17-22).







Рисунок 30. Зависимость избыточной энергии Гиббса (ΔG , Дж/г-ат.) от порядкого номера второго компонента в системах Yb-P3M с эквиатомным составом.

Полученные расчётные данные (табл. 21-35) по термодинамическим свойствам систем европия и иттербия с другими редкоземельными металлами требуют экспериментального подтверждения, но, учитывая сравнительно незначительную погрешность расчётных данных от эксперимента в пределах 10-15%, эти данные имеют весомый вклад для предварительных расчётов химических и металлургических процессов.

ГЛАВА IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ Yb-Sr, SrAl₄-YbAl₂, Al-YbAl₂-SrAl₄ И Al-Yb-Sr И ПОСТРОЕНИЕ ИХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

4.1. Исходные материалы, синтез и методика исследования сплавов

Для исследования сплавов с участием РЗМ и ЩЗМ предстояло, прежде всего, преодолеть технологические затруднения, связанные со способом введения активного во всех отношениях металла в расплав других элементов, и разработать аппаратуру, позволяющую изучить полезные характеристики этих сплавов. В работах были преодолены упомянутые выше затруднения для исследования свойств и построения диаграмм состояния с участием РЗМ (Yb) и ЩЗМ (Sr). По этому же пути развивались исследования, связанные с изучением вопросов взаимодействия иттербия с алюминием и стронцием.

Использованные материалы. Для были синтеза сплавов нами использованы: алюминий чистотой 99.995%; иттербий металлический марки ИтбМ-I; стронций металлический марки СтМ-I; лигатуры на основе алюминия, содержащие по 6.0 % (по массе) иттербия и 10 % (по массе) стронция. Все исходные материалы и сплавы для взвешивания помещались в бокс из оргстекла марки 7БП-ОСІ. Приготовление шихты и отбор материалов проводился в атмосфере инертного газа, чтобы избежать окисления стронция. Исследуемые сплавы системы Yb-Sr-Al были приготовлены сплавлением шихты в трубчатой электрической печи сопротивления с максимальной рабочей температурой 1200°С. Шихтовка сплавов были произведены с учётом угара металлов. Химический состав полученных сплавов контролировался на современном спектральном квантометре SpectroLab M, а также взвешиванием.

В целях изучения механических свойств сплавы заливались в графитовый стакан с длиной 40 мм и круглым сечением диаметром 10 мм. Образцы механически обрабатывались резанием и доводились согласно ГОСТ 1497-84. В

процессе работы образцы подвергались микроскопическому, дифференциальнотермическому (ДТА) и рентгенофазовому анализам (РФА).

Микроскопический анализ при изучении диаграмм плавкости металлических сплавов дает возможность контролировать микроструктуру в зависимости от химического состава. Это позволяет наблюдать и запечатлеть на фотобумаге наличие новых фаз, однородных и разнородных областей сплавов.

Исследование микроструктуры сплавов систем Yb-Sr, SrAl₄-YbAl₂, Al-YbAl₂-SrAl₄ и Al-Yb-Sr проводились на микроскопе «МИМ-8» при 200-400 кратком Для проведения увеличении. микроструктурного анализа предварительно готовились микрошлифы. Образцы сплавов для удобства помещались в специальные изложницы и фиксировались полистиролом. Затем, образцы подвергались шлифовке и полировке наждачной бумагой (с разными И на фетре, соответственно. Затем образцы подвергались номерами) химическому травлению для выявления структуры различными растворителями в зависимости от состава сплавов [84, 85]. Сплавы богатие алюминием травились смесью: HF (5 мл), HCl (2 мл), HNO₃ (4 мл) и H₂O (100 мл).

Для определения температур плавления сплавов и фазовых превращений проводили ДТА образцов. С этой целью была собрана комплексная экспериментальная установка, с помощью которой стало возможным определить температуру фазовых переходов [86].

Внешний вид комплексной экспериментальной установки с автоматической регистрацией результатов анализа представлен на рисунке 31. Можно видеть, что блок-схема установки (см. рис. 32) состоит из электронного мультиметра (блока), включающего в себя модули управления мощностью нагрева, усилители простого и дифференциального сигналов термопар, измеритель температуры холодного спая термопар, процессорный модуль управления и обмена данными с персональным компьютером (ПК).



Рисунок 31. Общий вид комплексной экспериментальной установки.



Рисунок 32. Блок-схема установки дифференциального термического анализа: 1 – простая термопара (с исследуемым образцом); 2 – дифференциальная термопара (с эталоном); 3, 4 – усилители; 5 – АЦП (аналогово-цифровой преобразователь); 6 – микроконтроллер; 7 – оптически изолированный интерфейс с ПК; 8 – порт USB; 9 – термоблок с электронагревателем; 10 – регулятор напряжения; 11 – универсальный блок питания КФ-8.

Электронный блок размещён в пластиковом корпусе. На корпусе расположены разъемы для подключения сетевого питания через щит из комплекта оборудования КФ-8, интерфейсный разъем связи с ПК и светодиодные индикаторы режимов работ. В качестве нагревательного прибора используется собранная нами трубчатая электрическая печь сопротивления, которая состоит из металлического корпуса длиной и шириной в 200 мм, высотой 185 мм; магнезитовой трубки диаметром 140 мм, высотой 950 мм и

толщиной стенок 100 мм; электронагревательного элемента, состоящего из молибденовой проволоки диаметром 1.5 мм; кварцевой трубки диаметром 75 мм и высотой 150 мм; медной трубки для подачи инертного газа аргона. Внутренняя часть печи покрыта слоем футеровки из смеси глинозёма и жидкого стекла. Присоединение нагревателя к сети производится через автотрансформатор.

Для измерения температуры нами использована хромель-алюмелевая термопара, которая обладает очень большой термоэлектродвижущей силой (ТЭДС) и довольно устойчива в отношении окисления. Её ТЭДС находится почти в прямолинейной зависимости от температуры, что является очень важным для получения более точных результатов простой записи кривых нагрева и охлаждения металлов и их сплавов.

Навеску в 5 г помещали в стакан из фольги ниобия, который располагали в контейнер из нержавеющей стали с завинчивающейся крышкой, которая для герметичности заваривалась в атмосфере аргона в местах соединения с корпусом по всему периметру. Контейнеры с образцом и эталоном помещались в блок из нержавеющей стали. Для измерения температуры один спай термопары прикреплялся к выточке таким образом, чтобы зазор между стаканом и термопарой был наименьшим, т.е., чтобы термопара непосредственно не касалась стакана. Другой спай термопары точно таким же образом прикреплялся к следующему стакану с эталоном. В качестве эталона применялась окись алюминия. Холодный спай термопары имел постоянную температуру +30° С. Скорость нагрева и охлаждения при термическом анализе составила 18-15 град/мин., соответственно.

Кривые нагревания и охлаждения снимались на образцах с повторным переплавом. Температура для построения диаграмм состояния изучаемых систем определялась по кривым охлаждения.

Для регистрации данных использовали универсальный цифровой прибор «UNI-T/UT71» с программным обеспечением. Результаты анализов обрабатываются на ЭВМ с помощью программы «Sigma Plot».

В процессе экспериментов нами были учтены методические особенности проведения термического анализа, описанные в работах [43, 87].

<u>Рентгенофазовый анализ</u>. Для рентгенофазового анализа использовалась установка ДРОН-3.0 с применением характеристичного хромового и медного излучения. Образцы в виде порошка готовились в агатовой ступке под слоем вакуумного масла ВМ-1 и в виде смеси наносились на тонкую стеклянную нить диаметром 0.2 мм для экспозиции в камере РКД-57 или на кювету из оргстекла для снятия дифрактограмм.

<u>Исследование механических свойств</u>. Измерение микротвёрдости структурных составляющих фаз сплавов проводилось на микроскопе «ПМТ-3» с вдавливанием алмазной пирамиды. Длительность времени нагружения, выдержки под нагрузкой и снятия нагрузки были одинаковы и составили 10 с. Точность измерения составила ±2 кг/мм².

4.2. Изучение фазовых равновесий сплавов системы алюминий-иттербий-стронций и построение диаграммы состояния системы Yb-Sr

Тенденция практического технического развития И применения разработанных композиционных материалов закономерно приводит К изменению и повышению требований к их качеству. Такими требованиями, предъявляемыми к металлическим материалам, могут быть: стойкость к электродиффузионному разрушению и против коррозии; низкое электрическое сопротивление и его независимость от величины и направления тока; стойкость к термическим операциям и отсутствие фазовых и структурных переходов при температуре термообработки; способность подвергаться химическому травлению и фотолитографии; постоянство состава получаемых пленок и состава напыляемого материала и возможность управления этим составом; хорошая адгезия к материалу диэлектрика; достаточная механическая прочность и др. Алюминий – один из немногих металлов, который в сочетании с другими объединить себе Классическими элементами ЭТИ может В качества.

улучшающими добавками алюминия и его сплавов являются кремний, марганец, медь и другие металлы, к которым также относятся щелочноземельные и редкоземельные металлы.

Тройные сплавы алюминия с щелочноземельными (ЩЗМ) и редкоземельными металлами (РЗМ) относятся к сравнительно малоизученным системам. В настоящее время из всех возможных систем Al-ЩЗМ-РЗМ изученными являются тройные системы Al-Sm-Ba, Al-Nd-Sr (Ba), Al-Y-Sr, Al-La-Ba, Al-Y-Be, Al-La-Be, Al-Ce-Be, Al-Pr-Be, Al-Nd-Be, Al-Sm-Be [72-75].

Ранее в работах [88-90] было показано, что иттербий (один из представителей ряда редкоземельных металлов) в сплавах алюминия проявляет модифицирующую способность, подобно своему кристаллохимическому аналогу стронцию (щелочноземельному металлу). Однако влияние этих модификаторов изучалось в разных системах и соответственно приводило к изменению разных свойств. Например, при модифицирующей способности стронция повышаются механические свойства алюминиево-кремниевых сплавов, а при модифицировании сплавов системы алюминий-магний иттербием – акустодемпфирующие.

Такое обстоятельство привлекло к себе наше внимание и подтолкнуло к изучению тройной системы Al-Yb-Sr богатой алюминием, на основании которой возможна разработка различных составов комплексных лигатур для легирования и модифицирования с участием этих металлов. Кроме того, оказалось, что в литературе и других более доступных источниках никаких данных по данной системе найти не удалось. В связи с этим, перед нами открылась задача по изучению фазовых равновесий в системе Al-Yb-Sr, богатой алюминием, и построению диаграмм состояния сплавов этой системы.

Как известно [32], для изображения фазовых равновесий в тройных сплавах, например системы Al-Yb-Sr, при разных температурах строится пространственная диаграмма состояния в координатах состав-температура, представляющая собой прямоугольную трёхгранную призму, основанием которой служит концентрационный треугольник Al-Yb-Sr, а гранями –

диаграммы состояния двойных систем Al-Yb, Sr-Yb и Al-Sr. Характер этих двойных диаграмм состояния (граней) зачастую определяет строение диаграммы состояния тройной системы, что заметно облегчает её изучение.

В связи с этим, одним из шагов по пути к достижению цели на данном этапе явился анализ двойных диаграмм состояний Al-Yb, Sr-Yb и Al-Sr, который подробно рассмотрен во второй главе нашей диссертации. Вкратце следует отметить, что системы Al-Yb и Al-Sr, диаграммы состояния которых изучены и построены разными авторами [6-11], характеризуются весьма ограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии и образованием устойчивых и неустойчивых интерметаллидов. Диаграмма состояния системы Sr-Yb ранее была не построена. Применяя статистические и термодинамические методы анализа, нами рассчитана данная диаграмма (о чём мы говорили выше в 2.4), которая параграфе приняла вид «сигары» с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твёрдом состояниях.

Для подтверждения своих же расчётов мы с относительно малым количеством экспериментов построили диаграмму состояния системы Sr-Yb. С этой целью исследовались сплавы, приготовленные из иттербия чистотой 99.85% и стронция - 99.8%. Полученные сплавы подвергались гомогенизирующему отжигу при 400°C в течении 100 часов. Литые и отожженные сплавы исследовались рентгенофазовым, металлографическим и дифференциально-термическим методами анализа с последующим измерением микротвёрдости структурных составляющих. Результаты представлены на рисунках 33-35 и в таблице 36.



Рисунок 33. Изменение периодов решётки (*a*, Å) твердого раствора в системе стронций-иттербий.



Рисунок 34. Изменение микротвёрдости (*Н*µ, МПа) в зависимости от содержания иттербия.



Рисунок 35. Диаграмма состояния и характерные микроструктуры (1×270) сплавов системы стронций-иттербий: a - Sr-75% ат. + 25% ат. Yb; $\delta - \text{Sr-25\%}$ ат. + 75% ат. Yb.

Таблица 36

Свойства сплавов системы Sr-Yb

Состан % мс	в сплава, ольные	Температура, °С		Параметры решётки, Å	Микротвёр- лость МПа
Sr	Yb	ликвидуса	солидуса	<i>a</i> , ±0.002	доогд, тапа
100	-	770	-	4.85	360
75	25	780	776	4.75	390
50	50	800	795	4.66	405
25	75	810	807	4.54	385
-	100	824	-	4.44	343

Из анализа полученных и приведённых данных следует, что иттербий и стронций образуют между собой непрерывный ряд твёрдых растворов. Интервал кристаллизации невелик и в максимуме не превышает 10°С. Образование твёрдых растворов подтверждают микроструктурный, рентгенофазовый анализы и измерения микротвёрдости структурных составляющих при нагрузке 50 г. Максимум микротвёрдости наблюдается в сплавах эквиатомного состава. Параметры решётки а монотонно снижаются по мере увеличения содержания иттербия. Это связано с замещением относительно больших по размеру атомов стронция более меньшими атомами иттербия. Кривые изменения параметров кристаллической решётки характеризуются весьма небольшими положительными отклонениями от правила Вегарда, что связано со слабым взаимодействием разноимённых атомов стронция и иттербия. Исходя из этого очевидно, что стронций и высокотемпературная модификация β-иттербия, имеющие близкие кристаллохимические свойства, образуют диаграмму фазового равновесия с неограниченной растворимостью компонентов как в жидком, так и В твёрдом состояниях. Добавки стронция не влияют на температуру превращения $\alpha \leftrightarrow \beta$ иттербия.

Таким образом, на основании анализа двойных диаграмм фазового равновесия систем Al-Yb, Sr-Yb и Al-Sr можно сделать следующие предположения об образовании различных фазовых равновесий в тройной системе Al-Yb-Sr богатой алюминием:

- диаграмма состояния тройной системы Al-Yb-Sr является относительно простой, ввиду того, что в ней, вероятней всего, исключается образование тройного интерметаллида. Данное предположение обосновывается наличием широких областей твёрдых растворов между кристаллохимическими аналогами иттербием и стронцием, обеспечивающих гладкую поверхность тройной системы;
- наличие устойчивых интерметаллидов в двойных системах Al-Yb и Al-Sr позволяет произвести триангуляцию, т.е. деление тройной диаграммы состояния на более простую квазитройную Al-YbAl₂-SrAl₄ с

помощью квазибинарного разреза YbAl₂-SrAl₄ со стороны сплавов, богатых алюминием, которая подлежит дальнейшему исследованию;

3) проведение дополнительных политермических разрезов YbAl₂-Sr и SrAl₄-Yb разделяет основную часть плоскости системы Al-Yb-Sr на трёхфазные области твёрдых растворов Yb_{1-x}Sr_xAl₂ и Sr_{1-y}Yb_yAl₄, где не предполагается появления других фазовых равновесий, в связи с чем посчитали нецелесообразным затрачивать время на проведение большого числа экспериментов, а лишь ограничиться их малым количеством с использованием метода математического моделирования с целью построения проекции поверхности ликвидуса тройных сплавов системы Al-Yb-Sr богатой алюминием.

Учитывая вышеизложенное, несложно придти к выводу, что очередной задачей при дальнейшем изучении тройной системы Al-Yb-Sr богатой алюминием будет являться исследование фазовых равновесий квазибинарного разреза YbAl₂-SrAl₄ и простой квазитройной системы Al-YbAl₂-SrAl₄.

4.3. Исследование квазибинарного разреза YbAl₂-SrAl₄ и построение поверхности ликвидуса квазитройной системы Al-YbAl₂-SrAl₄

Исследование квазибинарного разреза YbAl₂-SrAl₄. Политермический разрез YbAl₂-SrAl₄ проходит примерно параллельно двойной системе Yb-Sr, характерной особенностью которого, в отличие от других политермических разрезов, является то, что его можно рассматривать как диаграмму состояния двойной системы эвтектического типа. Тройные сплавы этого разреза кристаллизуются как двойные. С целью изучения фазовых равновесий в квазибинарной системе YbAl₂-SrAl₄ по вышеупомянутой методике было 8 получено трёхкомпонентных сплавов, которые подвергались микроструктурному, термическому и рентгенофазовому анализам в литом и отожжённом состояниях. В последнем случае отжиг сплавов проводился при температуре 400°С в течении 100 часов. Результаты исследования представлены в таблицах 37, 38 и на рисунках 36, 37 и 38.

Таблица 37

і Микротвёр	1 Температура, Параметры °C решётки Å Ми		Температура, °С		ава	ав спла	Соста	0/ 25
– лость. МПа	pomorkii, rr				70 aT.		0Л.	70 M
, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	$a, \pm 0.002$	соли- дуса	ликви- дуса	Al	Yb	Sr	SrAl ₄	YbAl ₂
520	7.881	-	1360	66.7	33.3	-	-	100
555	7.368	1240	1310	68.7	28.3	3.0	15	85
575	7.026	1150	1265	70.0	25.0	5.0	25	75
576	7.028	1025	1155	73.3	16.7	10.0	50	50
577	6.025	1025	1065	76.7	8.30	15.0	75	25

Свойства сплавов квазибинарного разреза YbAl₂-SrAl₄ со стороны YbAl₂

Таблица 38

<u>.</u>	Свойства с	сплавов квазибинарного	разреза YbAl ₂ -SrAl ₄ со ст	гороны SrAl ₄
----------	------------	------------------------	--	--------------------------

	Соста	ав спла	ава		Температура,		Парам	Микро-		
% мол.		% ат.			°C		решёт	твёр-		
SrAl ₄	YbAl ₂	Sr	Yb	Al	ликви- дуса	соли- дуса	<i>a</i> , ±0.002	<i>c</i> , ±0.005	дость, МПа	
100	-	20	-	80	1040	-	4.461	11.202	250	
95	5*	19.0	1.7	79.3	1035	1030	4.632	11.237	264	
92	8*	18.4	2.7	78.9	1032	1028	4.734	11.257	282	
75	25	15.0	8.3	76.7	1080	1025	4.731	11.255	281	
50	50	10.0	16.7	73.3	1160	1025	4.735	11.259	283	
0	100	-	33.3	66.7	1360	-	7.881	-	520	

Исследованием микроструктуры, а также кривых зависимости "микротвёрдость-состав" и "параметр решётки-состав" были определены границы областей твёрдых растворов со стороны SrA1₄ и YbAl₂.



Рисунок 36. Изменение параметра решётки (a, Å) YbAl₂ и микротвёрдости $(H_u, M\Pi a)$ в зависимости от содержания SrAl₄.

Установлено, что квазибинарный разрез YbAl₂-SrAl₄ представляет собой диаграмму состояния эвтектического типа с широкими областями ограниченной растворимости компонентов в твёрдом состоянии. Эвтектика образуется при концентрации 87.0% мол. SrAl₄ и плавится при температуре 1025°C. Растворимость SrA1₄ в YbAl₂ составляет 15% мол. при температуре 400°C, а растворимость YbAl₂ в SrA1₄ при такой же температуре – 4% мол. Экстраполяцией найдено, что максимальная растворимость SrA1₄ в YbAl₂ при температуре эвтектики составляет 40% мол., а YbAl₂ в SrA1₄ – 9.3% мол. С понижением температуры взаимная растворимость уменьшается. Растворение SrA1₄ в YbAl₂ в SrA1₄ на урастворимость уменьшается.

экспериментально найденные значения параметра кристаллической решётки YbAl₂.



Рисунок 37. Изменение параметров решётки SrA1₄ (*a* и *c*, Å) и микротвёрдости (H_µ, MПа) в зависимости от содержания YbAl₂.



Рисунок 38. Диаграмма состояния квазибинарной системы YbAl₂-SrAl₄ и характерные микроструктуры (1×270) сплавов: *a* - Sr₃Yb₂₇Al₇₀; *б* - Sr₁₀Yb₁₇Al₇₃; *в* - Sr_{17.4}Yb_{4.3}Al_{78.3}.

Построение поверхности ликвидуса квазитройной системы Al-YbAl₂-SrAl₄ методом симплексных решёток. Известно, что построение многокомпонентных постановкой диаграмм состояния связано c очень большего числа экспериментов. Как отмечено выше, при работе с редкоземельными металлами в силу их специфических физико-химических свойств, требуется применение специальной аппаратуры и выполнения большого объема подготовительных процедур, отнимает значительную часть времени. Поэтому что при исследовании подобных систем целесообразнее использовать математические

методы с привлечением вычислительной техники и небольшого количества экспериментов.

Возможность применения методов планирования эксперимента для решения задач по определению свойств сплавов, зависящих только от концентрации компонентов, показано Шеффе [92]. Метод Шеффе, получивший решёток [92-95], симплексных учитывает название метода принципы соответствия и непрерывности [96, 97]. Принцип соответствия говорит о том, что "каждому комплексу фаз, находящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ" [97]. Согласно принципу непрерывности – функции, отражающие зависимость свойств системы от состава, являются непрерывными. Отсюда вытекает, что изучаемое свойство может быть с достаточной точностью представлено полиномом некоторой степени от значений переменных $x_1, x_2, \ldots x_n$, где x_i – концентрация *i*-го компонента в смеси. Таким образом, такая задача заключается в наилучшем выборе экспериментальных точек и определении коэффициентов полинома по значению функции в этих точках.

При построении диаграммы состав-свойство факторное пространство представляет собой правильный симплекс:

$$\sum_{i=1}^{n} x_i = 1; \ x_i \ge 0; \ i = 1, 2, \dots ... q,$$
(58)

где x_i – концентрация *i*-го компонента смеси; q – количество вершин симплекса в (q - 1)-мерном пространстве.

В любом случае полином степени *n* от *q* переменных имеет C_{q+n}^n коэффициентов [98]:

$$\beta_0 + \sum_{1 \le i \le q} \beta_i x_i + \sum_{1 \le i \ge j \le q} \beta_{ij} x_i x_j + \dots + \sum_{i_1, i_2, i_3, \dots, i_q} \beta_i i_1, i_2, i_3, \dots, i_q x_1^{i_1} \dots x_q^{i_q},$$
(59)

где $\sum_{i} ij = n$.

Для определения коэффициентов полинома экспериментальные точки располагают в строго закономерном порядке по так называемым симплексным решёткам [93-95, 98]. Решётка {*q*, *n*} представляет собой набор точек вида

$$(x_1, x_2, \dots, x_q); x_i = 0, \frac{1}{n}, \frac{2}{n}, \dots, 1$$
 и причем $\sum_{i=1}^q x_i = 1$. (60)

Построение диаграмм состав-свойство (в нашем случае составтемпература ликвидуса) методом симплексных решёток включает следующие этапы: 1) выбор модели; 2) составление и реализацию опытов соответствующего плана эксперимента (матрицы планирования); 3) вычисление коэффициентов регрессии и построение модели и 4) проверку её адекватности (т.е. соответствия изучаемому объекту).

Согласно стратегии симплексного метода планирования эксперимента вначале строятся модели более низших порядков и, при их неадекватности эксперименту, переходят к построению моделей высших порядков. Мы воспользовались моделью четвёртого порядка типа {3,4}. С этой целью части двойных диаграмм состояния, составляющих квазитройную систему Al-YbAl₂-SrAl₄, использовали для построения развёртки. Эксперименты по тройным сплавам проводили согласно развернутой диаграмме состояния (см. рис. 39) и в соответствии с составленной матрицей планирования, приведённой в таблице 39. Она содержит контрольные точки, которые в принципе можно выбирать произвольно. Последнее необходимо для проверки адекватности уравнения регрессии (см. табл. 40). Коэффициенты уравнения регрессии вычислялись по формулам (58)-(60). По результатам определения температуры ликвидуса сплавов рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии из следующих соотношений:

$$\begin{split} \beta_1 &= y_1 = 1040; \\ \beta_2 &= y_2 = 1360; \\ \beta_3 &= y_3 = 660; \\ \beta_{12} &= 4y_{12} - 2y_1 - 2y_2 = -120; \\ \beta_{13} &= 4y_{13} - 2y_1 - 2y_3 = 280; \\ \beta_{23} &= 4y_{23} - 2y_2 - 2y_3 = 440; \\ \gamma_{12} &= 8/3 \ (-y_1 + 2y_{11\ 12} - 2y_{12\ 22} + y_2) = -53.33; \\ \gamma_{13} &= 8/3 \ (-y_1 + 2y_{11\ 13} - 2y_{1333} + y_3) = 53.33; \end{split}$$





Рисунок 39. Развёртка квазитройной системы Al-YbAl₂-SrAl₄.

	Состав сплавов								
Кол	в коло	Температура							
под	в кодовом масштаос,			DII	агуралы	n en interpuis pu			
сплава	дс	ли един	иц	выр	ажении,	ликвидуса,			
	X ₁	X2	X3	Sr	Yb	Al	°C		
1. y ₁	1.0	0.0	0.0	20	-	80	1040		
2. y ₂	0.0	1.0	0.0	-	33.3	66.7	1360		
3. y ₃	0.0	0.0	1.0	-	-	100	660		
4. y ₁₂	0.5	0.5	0.0	10	16.7	70.3	1170		
5. y ₁₃	0.5	0.0	0.5	10	-	90.0	920		
6. y ₂₃	0.0	0.5	0.5	-	16.7	83.3	1120		
7. y ₁₁₁₂	0.75	0.25	0.00	15	8.30	76.7	1085		
8. y ₁₂₂₂	0.25	0.75	0.00	5.0	15.0	80.0	1255		
9. y ₁₁₁₃	0.75	0.00	0.25	15	-	85.0	1030		
10. y ₁₃₃₃	0.25	0.00	0.75	5.0	-	95.0	850		
11. y ₂₂₂₃	0.00	0.75	0.25	-	25.0	75.0	1280		
12. y ₂₃₃₃	0.00	0.25	0.75	-	8.30	91.7	830		
13. y ₁₁₂₃	0.50	0.25	0.25	10	8.30	81.7	1085		
14. y ₁₂₂₃	0.25	0.50	0.25	5.0	16.7	78.3	1090		
15. y ₁₂₃₃	0.25	0.25	0.50	5.0	8.30	86.4	1050		

Матрица планирования и результаты эксперимента системы Al-YbAl₂-SrAl₄

Уравнение поверхности ликвидуса системы Al-YbAl₂-SrAl₄ по результатам опытов выглядит следующим образом:

$$T_{o} = 1040x_{1} + 1360x_{2} + 660x_{3} - 120x_{1}x_{2} + 280x_{1}x_{3} + 440x_{2}x_{3} - 53.33x_{1}x_{2}(x_{1} - x_{2}) - 53.33x_{1}x_{3}(x_{1} - x_{3}) + 533.33x_{2}x_{3}(x_{2} - x_{3}) - 160x_{1}x_{2}(x_{1} - x_{2})^{2} + 800x_{1}x_{3}(x_{1} - x_{3})^{2} + 53.33x_{2}x_{3} (x_{2} - x_{3})^{2} + 2026.66x_{1}^{2}x_{2}x_{3} - 10026.66x_{1}x_{2}^{2}x_{3} + 7360x_{1}x_{2}x_{3}^{2},$$
(61)

где x_1 – содержание SrAl₄ в мольных долях; x_2 – содержание YbAl₂ в мольных долях и x_3 – содержание Al в атомных долях.

Для выражения концентраций индивидуальных компонентов можно воспользоваться следующими выражениями:

% at. Sr =20 x_1 ; % at. Yb = 33.3 x_2 ; % at. Al = $80x_1 + 66.7x_2 + 100x_3$.

Адекватность модели (61) проверяли с помощью t-критерия по данным опытов в каждом из шести контрольных точек 1-5 (см.табл.40) с повторением (n = 2). Число степеней свободы составило f = 6 + n = 6 + 2 = 8, принимаем f = 8.

142

Дисперсия опытов определялась по формуле

$$\sigma_{\bar{y}} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}},$$
(62)

где у – измеренная величина (температура ликвидуса), \bar{y} – её среднее значение, n – число измерений. Для нашего случая с учётом ошибок эксперимента $\sigma_{\bar{y}} = 6.85$.

Экспериментальное значение критерия Стьюдента рассчитали по формуле

$$t_{\alpha/l;f} = \frac{\Delta y \sqrt{n}}{\sigma_{\bar{y}} \sqrt{n + \xi}},$$
(63)

где $\Delta y = y_{3\kappa cn.} - y_{pacy.}; \xi$ – величина, зависящая от положения сплава на концентрационном треугольнике; α – уровень значимости, l – число контрольных точек.

Значения ξ взяты с контурной карты для модели четвёртой степени [93-95]. Для всех точек рассчитанные значения t-критерия при уровне значимости α = 0.05 оказались меньше табличного (t_{0.008;6} = 3.354), т.е. гипотеза об адекватности не отвергается (табл.40).

Для установления ошибки предсказанного по данному уравнению значения температуры ликвидуса строили доверительные интервалы, которые вычислялись по нижеследующей формуле [93, 99]:

$$\Delta = \pm \frac{t_{\alpha/k;f} \cdot \sigma_{\bar{y}}}{\sqrt{n}} \cdot \xi^{1/2}, \qquad (64)$$

где Δ – ошибка предсказанного значения у, °C; $t_{\alpha/k; f}$ – критерий Стьюдента (α – уровень значимости, f – число степеней свободы при определении дисперсии опыта, k – число коэффициентов уравнения регрессии).

В нашем случае $\alpha = 0.05$, f = 8, k = 15, t _{0.008;6} = 3.354, n = 2, $\sigma_{\bar{y}} = 6.85$, следовательно, $\Delta \approx 16.5\xi^{1/2}$.

		(Состав	спла	ва	Температура,°С					
N⁰	№ В кодиров			В натуральном					Λv	ع	Эксп
опыта	а масштабе		бе	выражении, %		% ат.	Урасч	Уэксп	Δy	ر ر	• •
	X ₁	X ₂	X ₃	Sr	Yb	Al	- 1				L0.004;8
1	0.80	0.10	0.10	16.0	3.30	80.7	1081	1071	10	1.40	1.10
2	0.60	0.20	0.20	12.0	6.70	81.3	1088	1068	20	1.10	2.30
3	0.50	0.25	0.25	10.0	8.30	81.7	1085	1067	8.0	0.75	0.60
4	0.40	0.30	0.30	8.00	10.0	82.0	1080	1063	17	1.00	2.02
5	0.33	0.33	0.33	6.70	11.10	82.2	1067	1044	24	0.50	3.13
n = 2; α = 0.050; $t_{0.004}^{\text{TaGAL}}$ = 3.354; $\sigma_{\bar{y}}$ = 6.85; k = 5; f = 8; Δ = 16.5 $\xi^{1/2}$											

Проверка адекватности модели четвёртой степени по данным экспериментов в контрольных точках

Как следует из данных, приведённых в таблице 40, выбранная модель эксперименту, поскольку все $t_{
m экпс.}$ < $t_{
m табл}$. оказалась адекватной Для геометрического представления полученной поверхности ликвидуса вначале вычислялись политермические разрезы через 10% ат., после чего строились изотермы ликвидуса через каждые 50°С. На рисунке 40 приводятся проекция поверхности ликвидуса и изотермическое сечение квазитройной диаграммы Al-YbAl₂-SrAl₄ при 400° в области сплавов, богатых алюминием. Можно видеть медленное снижение температуры начала кристаллизации сплавов, богатых YbAl₂ μ SrAl₄. Temnepatypa ликвидуса сплавов, содержащих менее 50% мол. YbAl₂ и SrAl₄, резко уменьшается с повышением концентрации алюминия. Эвтектические кривые e₁E, e₂E и e₃E отвечают температуре кристаллизации тройной эвтектики, состоящей из кристаллов твёрдых растворов на основе Al, YbAl₂ и SrAl₄.

В исследованной области концентраций установлено наличие двух нонвариантных равновесий: эвтектического (Е) и перитектического (Р). Четырёхфазное эвтектическое равновесие протекает при температуре 620°С. Эвтектектическая точка Е соответствует концентрации (ат.): 95% Al, 3.2% Yb и 1.8% Sr. Перитектическое четырёхфазное равновесие Р (\mathcal{K} + YbAl₂ \leftrightarrow YbAl₃ + SrAl₄) имеет место при температуре 800°С. Положение перитектической точки Р определяется концентрациями (ат.): 84% Al, 4.3% Yb и 11.7% Sr.

Таким образом, квазитройная система Al-YbAl₂-SrAl₄ (см. рис.40) состоит из 4-х поверхностей первичной кристаллизации, т.е. четырёх твёрдых растворов на основе Al (e₁Ee₂Al), YbAl₂ (YbAl₂pPe₃), YbAl₃ (pe₁EP) и SrAl₄ (SrAl₄e₃Ee₂). Линия e₃E ограничивает область первичной кристал-лизации интерметаллида SrAl₄, а pPe₃ – область первичной кристаллизации интерметаллида YbAl₂. Большую часть поверхности занимает область первичной кристаллизации интерметаллида YbAl₂. Образование тройных интерметаллидов в этой системе не обнаружено. Установлено, что кристаллизация тройной эвтектики ($\mathcal{K} \leftrightarrow Al + \alpha$ YbAl₂ + β SrAl₄) происходит в интервале температур 635-620°C. Это не противоречит правилу фаз, поскольку в данном случае эвтектическая реакция является моновариантной.



Рисунок 40. Проекция поверхности ликвидуса квазитройной системы Al-YbAl₂-SrAl₄.
4.4. Исследование влияния иттербия на механические и звукопоглощающие свойства алюминиево-магниевых сплавов

Интенсификация технологических процессов, увеличение рабочих скоростей производственного оборудования и снижение их металлоёмкости приводит к постоянному повышению уровней шума и вибраций, что неблагоприятно сказывается на здоровье людей, производительности их труда и сроках службы оборудования.

Среди борьбы основных методов с производственным шумом механического происхождения наиболее эффективным является снижение его в источнике возникновения путём применения средств вибропоглощения. К весьма перспективным из подобных материалов относятся многослойные, представляющие собой зачастую два упругих наружных один И вибропоглощающий внутренний слоя. Подобная текстура способствует вследствии деформации внутреннего слоя, состоящего из мягкого, жёсткого или армированного вибропоглащающего покрытия, обеспечить большую потерю энергии колебания в конструкции. Они достаточно удобны к применению для демпфирования шума во многих отраслях промышленности (самолётостроении, кораблестроении, строительстве, машиностроении и др.).

К сожалению, не всегда к этому перечню можно отнести металлургическое производство, когда приходится работать в более суровых условиях (высокая температура, агрессивная среда, ударные нагрузки и повышенная скорость обработки металла). Для решения данной проблемы по уменьшению звука и вибрации в оборудовании металлургического производства были разработаны и применены конструкционные материалы – сплавы с высоким демпфированием.

Известность среди промышленного производства получили такие сплавы с высоким модулем поглащения звука, как марганцевомедные и никельтитановые, а также сплавы на основе магния и алюминия [100].

Деформируемые алюминиево-магниевые сплавы, широко используемые в качестве конструкционных материалов, имеют свойства сверхпластичности. Их

145

использование позволяет значительно уменьшить вес металлоконструкции с изготовление. Более интересным минимумом затрат на представляется использование подобных алюминиевых сплавов в качестве звукопоглощающего слоя в вышеуказанных материалах [90, 100, 102-105]. Иными словами, комплекс свойств, характерных для серии сплавов марок АД, позволяет широко применять их как конструкционные демпфируемые материалы в целях понижения уровня шума, вибрационных потоков механизмов, машин И производственных помещений [106].

С целью повышения звукопоглощающих и механических свойств данных сплавов используются различные методы обработки, в том числе, легирование металлическими добавками. К числу таких легирующих добавок следует отнести щелочноземельные металлы (Ca, Sr, Ba), переходные металлы (Ti, Cr, Ni, Nb, Hf, V, Sb, Cu) и P3M (скандий, итрий, неодим, церий, гадолиний, иттербий). Кроме того, существуют более современные методы, основанные на обработке заведомой шихты с помощью технологий генной инженерии (ТГИ) в сплавах [107-110].

В представленной работе приведены результаты разработки ТГИ по повышению звукопоглощающих и механических свойств алюминиевомагниевых сплавов, легированных цинком. Суть технологии состоит в получении однородных мелкокристаллических лигатур, предназначенных для легирования и модифицирования указанных сплавов. Для этого нами [110] была собрана установка с вакуумом, на которой производились плавка и многоструйная заливка расплава исследуемых систем.

Исследования показали [108-113], что сплавы системы Al-Mg-Zn, легированные лигатурой (Al + 6% Yb), полученной нетрадиционным путём с применением ТГИ, характеризуются лучшими акустодемпфирующими и механическими свойствами.

Содержание редкоземельного металла (Yb) в трёхкомпонентных сплавах алюминий-магний-цинк варьировало от 0.05 до 1.0% (по массе) с учётом измения соотношения магния и цинка. Изучение структур при

микроскопическом анализе показало (см. рис. 41) уменьшение зерен твёрдого раствора под влиянием добавок иттербия в виде лигатур оптимального состава, что привело к повышению акустодемпфирующих и механических свойств (рис. 42) четырёхкомпонентных сплавов алюминий-магний-цинк-P3M (Yb). Звукопоглощающие свойства сплавов исследовались на установке TTУ-1, которая является прототипом установки МИСиС-2 [100].

Из рис. 42 видно, что с увеличением содержания иттербия от 0.05 до 1.0 % (по массе) Ув механические свойства (предел прочности при растяжении, твёрдость и относительное удлинение) сплавов, подвергшихся исследованию, повышаются до 0.75% (по массе) Yb. Наиболее высокий показатель звукопоглощающих свойств (уровень звукового давления, скорость затухания звука и коэффициент внутреннего трения) остановился при концентрациии иттербия 0.5% (по массе). Уровни звукового давления и самого звука в сплавах с повышением содержания элемента-добавки понижаются. Наиболее низким излучением звука характеризуются образцы с содержанием Mg и Zn (1:3), соответственно, и добавками редкоземельного металла от 0.25 до 0.75% (по массе). Подобно этому воздействие на демпфирующие и механические свойства оказывает модифицирующий компонент в исследуемых сплавах. Изменение содержания Zn и Mg от 1.0 до 3.0% (по массе) привело к увеличению скорости затухания звука от 3.14 до 3.94 дБ/мс. В целях достижения в сплавах системы алюминий-магний-цинк-иттербий наиболее звукопоглощающих высоких свойств концентрация легирующих добавок Zn и Mg в сплаве должна находиться суммарно в пределах от 4.0 до 5.0% (по массе).

Таким образом, на основании ряда выполненных экспериментов нам удалось сделать выбор составов четырёхкомпонентных сплавов алюминиймагний-цинк-иттербий с наиболее оптимальными акустодемпфирующими и механическими свойствами. Таковыми оказались алюминиевые композиции с содержанием магния и цинка при соотношении 1:3, соответственно, от 0.25 до 2.0 % (по массе) и иттербия от 0.25 до 0.5 % (по массе). Дальнейшее увеличение концентрации иттербия приводит к снижению звукопоглощающих свойств

147

образцов. Данный факт мы объясняем уменьшением наличия избыточных вторичных фаз, отвечающих за повышение акустодемпфирующих свойств, и доминированием структуры твёрдого раствора в этих сплавах.

Таким образом, на основании ряда выполненных экспериментов нам удалось сделать выбор составов четырёхкомпонентных сплавов алюминиймагний-цинк-иттербий с наиболее оптимальными акустодемпфирующими и механическими свойствами. Таковыми оказались алюминиевые композиции с содержанием магния и цинка при соотношении 1:3, соответственно, от 0.25 до 2.0 % (по массе) и иттербия от 0.25 до 0.5 % (по массе). Дальнейшее увеличение концентрации иттербия приводит к снижению звукопоглощающих свойств образцов. Данный факт мы объясняем уменьшением наличия избыточных вторичных фаз, отвечающих за повышение акустодемпфирующих свойств, и доминированием структуры твёрдого раствора в этих сплавах.



а



б

Рисунок 41. Микрофотографии (1×270) структуры лигатур алюминиевого сплава с содержанием 6.0% (по массе) иттербия: а – после заливки традиционным путём; б – после заливки с применением ТГИ.



Рисунок 42. График зависимости влияния иттербия на механические [σ_в (МПа), НВ и δ (%)] (а) и акустодемпфирующие [L_A, дБА; d₃ (дБ/мс) и K_{Q-1}] (б) свойства сплавов системы алюминий-магний-цинк.

Хотелось бы подчеркнуть, что изменение температуры жидкого расплава в большую сторону особо не меняет общей картины по изменению физикомеханических свойств отмеченных составов. Это наблюдение дало возможность утвердительно отметить оптимальную температуру его выдержки перед заливкой в форму в интервале 720-800°С.

выводы

- Проведен анализ взаимодействия европия и иттербия с 93-мя химическими элементами ПТ. Показано, что всего изучено и построено 25 двухкомпонентных диаграмм фазового равновесия на основе европия и 36 - иттербия, что составляет всего 27 и 39 %, соответственно, от их общего количества.
- Произведен расчет термодинамических величин взаимодействия (Q₁₂, H₁₂ и σ₁₂) европия и иттербия с другими элементами ПТ.
- 3. Впервые построено 40 двойных расчётных диаграмм состояния систем Eu (Yb)-P3M (скандий, иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, лютеций), Eu-Al (стронций, кобальт, цирконий, ниобий, молибден, тантал, рений), Yb-Sr (ниобий, тантал, вольфрам) с применением уравнений двухзонной модели и теории регулярных растворов.
- Расчётным путём получены значения теплоёмкости, энтропии, энтальпий плавления и образования двухкомпонентных 52 химических соединений европия и 62 - иттербия.
- 5. На основании построенных диаграмм состояния несмешивающихся систем европия и иттербия с другими редкоземельными металлами выведены значения Q₁ и Q₂, а-компонентов и ΔG^{изб}.
- Экспериментально построены диаграммы состояния двойной Yb-Sr и квазибинарной YbAl₂-SrAl₄ систем и поверхности ликвидуса квазитройной системы Al-YbAl₂-SrAl₄ методом симплексного планирования.
- Разработана технология получения мелкокристаллических лигатур с участием иттербия с целью получения оптимальных составов алюминиево-магниевого сплава, содержащего цинк, с высокими физикомеханическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- Рипан, Р. Неорганическая химия / Р. Рипан, И.Четяну. М.: Мир, 1971.– т.1 – 2.– 1431с.
- Савицкий, Е.М. Редкоземельные металлы и сплавы / Е.М. Савицкий, Ю.В. Левингталь, В.Б. Грибуля. – М.: Наука, 1971.–75 с.
- Некрасов, Б.В. Основы общей химии / Б.В. Некрасов. М.: Госхимиздат, 1967. – т.2. – 689 с.
- Физика и химия редкоземельных элементов / Под ред. К. Гшнайдера и Л. Айринга. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1982. – 336 с.
- Корнилов, И.И. Металлохимические свойства элементов Периодической системы / И.И. Корнилов, Н.М. Матвеев, Л.И. Пряхина, Р.С. Полякова. М.: Наука, 1966. 351 с.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. акад.
 РАН Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. т.1 3. 2986 с.
- Хансен, А. Структуры двойных сплавов/ А. Хансен, К. Андерко. М.: Металлургия, 1962. – 1488 с.
- Эллиот, Р.П. Структуры двойных сплавов / Р.П.Эллиот. М.: Металлургия, 1970. – т.1 – 2.
- Шанк, Ф.А. Структура двойных сплавов / Ф.А. Шанк. М.: Металлургия, 1979. – 639 с.
- Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол, И.К. Каган. – М.: Наука, 1979. – т.1 – 9.
- Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов /Л.Ф. Мондольфо. – М.: Металлургия, 1979. – 639 с.
- 12. Рахимов, Ф.К. Особенности взаимодействия европия с элементами периодической системы Д.И. Менделеева / Ф.К. Рахимов, Э.Р. Газизова, Т.Д. Джураев. // Материалы республиканской научно-практической конференции «Горные, геологические, экологические аспекты и развитие горнорудной промышленности в XXI веке», посвящённой 100-летию академика АН РТ

С.М. Юсуповой. Душанбе, 2010. – С. 116 – 126.

- Рахимов, Ф.К. Особенности взаимодействия иттербия с элементами периодической системы Д.И. Менделеева / Ф.К. Рахимов, Э.Р. Газизова, Т.Д. Джураев //Доклады АН РТ. – 2011. – т. 54. – № 2. – С.141 – 144.
- 14. Рахимов, Ф.К. Систематизация видов взаимодействия европия с s, p, d и f элементами периодической системы Д.И. Менделеева / Ф.К. Рахимов, Э.Р. Газизова, Т.Д. Джураев // Известия АН Республики Таджикистан.– 2010. № 4. (141). С. 85 88.
- Курнаков, Н.С. Избранные труды / Под ред. О.Е. Звягинцевой. М.: Изд. АН СССР, т. І, ІІ и ІІІ. – 1960. 1961 и 1963. – 595. 611 и 567 с.
- Юм-Розери У. Факторы, влияющие на стабильность металлических фаз. В кн.: Устойчивость фаз в металлах и сплавах / У. Юм-Розери.– М.: Мир, 1970. – 408с.
- Mott, B. The theory of the properties of Metalls and Alloys / B. Mott, H. Jones.
 Lnd.: 1936. 362 p.
- Mott, B.W. Licuid immiscibility in metals systems / B.W. Mott. Philos, Magasin, 1975. – v.8. – № 2. – P. 259 – 283.
- 19. Полинг, Л.К. Природа химической связи / Л.К. Полинг. М. Л.: Госхимиздат, 1947. – 160 с.
- 20. Miedema, A.R. The electronegativity parameter for transition Metals heat of formation and charge transfer in alloys / A.R. Miedema, J. less Common metals, 1973. v.32. № 1. P. 117 138.
- Kubaschevesky, O. The physical chamistry of metallic solutions and intarmetallic compounds / O. Kubaschevesky. L.: Asad. Press, 1959. 306 p.
- 22. Гшнейдер, В.А. Сплавы редкоземельных металлов / В.А. Гшнейдер. М.: Мир. 227с.
- Watson, R.E. Volum effect in transition-metal alloying / R.E. Watson, L.H.
 Bennett. Acta Metall., 1982. v.30.- № 10.- P. 1941–1955.
- 24. Кауфман, Л. Расчёт диаграмм состояния с помощью ЭВМ / Л. Кауфман, Х.Бернстейн. – М.: Мир, 1972. – 326 с.

- Диаграммы фаз в сплавах / Кн. под ред. Л. Беннета, Т. Массалский и Б. Гиссена.– М.: Мир, 1986. 273 с.
- Теслюк, М.Ю. Металлические соединения со структурами фаз Лавеса / М.Ю. Теслюк. – М.: Наука, 1969. – 136 с.
- 27. Hildebrand, I.H. The solibility of nonelectrlystes / I.H Hildebrand, R.I. Scott N.Y.: Reinhold publ, 1950. 3 rd ed., 488 p.
- Machlin, E.S. Correction terms to pair potencial model values of the energy of formation for transition elements polyvalent element phases / E.S. Machlin. CalPHad, 1982. v.5. №1. p. 1–17.
- Hillert, M. Empirical-method of predicting and representing termodinamic properties of ternary solution phases / M. Hillert CalPHad, 1980. v.4. № 1.
 P. 1 12.
- Делингер, У. Теоретическое металловедение / У. Делингер. М.: Металлургия, 1960. – 286 с.
- 31. Воздвиженский, В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния / В.М. Воздвиженский. М.: Металлургия, 1975. 224 с.
- Захаров, А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем / А.М.
 Захаров. М.: Металлургия, 1978. 292 с.
- 33. Пинес, Б.Я. К расчёту простейших диаграмм равновесия бинарных сплавов / Б.Я. Пинес. ЖЭТФ, 1943. № 11. С. 411 417.
- 34. Данилов, В.И. О влиянии межмолекулярного взаимодействия на рав новесие фаз в бинарных системах / В.И. Данилов, Д.С. Каменецкая // Журн. физ. химии, 1948. – № 1.– С. 81 – 89.
- Аптекарь, И.Л. Анализ возможных типов диаграмм состояния двухком– понентных систем / И.Л. Аптекарь, Л.Г. Исаева // Журн. физ. химии, 1977.
 – № 9. – С. 2353 – 2355.
- Даркен, Л.С. Физическая химия металлов / Л.С. Даркен, Р.В. Гурри. М.: Металлургиздат, 1960. – 256 с.
- Савицкий, Е.М. Прогнозирование неорганических соединений с помощью
 ЭВМ / Е.М. Савийкий, В.Б. Грибуля. М.: Наука, 1977. 194 с.
- 38. Вахобов, А.В. К расчёту гипотетических диаграмм состояния двойных

систем. В кн.: Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем / А.В. Вахобов, В.Н. Вигдорович, Т.Д. Джураев. – М.: Наука, 1973. – С. 98 – 100.

- 39. Вахобов, А.В. Исследование взаимодействия стронция и бария с алюми -нием и редкоземельными металлами. В кн: Фазовые равновесия в металлических расплавах / А.В. Вахобов, Т.Д. Джураев, Б.П. Бурылёв. и др. – М.: Наука, 1981. – С. 97 – 100.
- 40. Хайридинов, С.Х. Диаграммы состояния щелочноземельных металлов с железом и кобальтом / С.Х. Хайридинов, Т.Д. Джураев // ВИНИТИ АН СССР, № 2056-83. Деп. от 19.04.1983.
- 41. Джураев, Т.Д. Статистический прогноз взаимодействия европия с некоторыми переходными металлами по критериям Воздвиженского / Т.Д. Джураев, Ф.К. Рахимов, О.М. Акрамов // Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». Душанбе, 2009.– С. 160-162.
- 42. Джураев, Т.Д. Систематизация видов взаимодействия в бинарных сист -емах на основе европия и иттербия / Джураев Т.Д., Рахимов Ф.К., Газизова Э.Р., Махмудов А.Ш. // Материалы IV-ой международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». Душанбе: ТТУ им. акад. М.С. Осими, 2010.– С.140-142.
- Джураев, Т.Д. Расчётные и экспериментальные исследования физикохимического взаимодействия щелочноземельных металлов с элементами периодической системы. Диссертация кандидата химических наук / Т.Д. Джураев. – Душанбе: Институт химии АН Таджикской ССР, 1972.– 228 с.
- Физико-химические свойства элементов / Под ред. Г.В.Самсонова.–Киев: Наукова думка, 1965. – 807 с.
- Славинский, М.П. Физико-химические свойства элементов / М.П. Славин ский. – М.: Металлургиздат, 1952. – 764 с.
- 46. Куликов, И.С. Термическая диссоциация соединений / И.С. Куликов. М.: Металлургия, 1969. – 369 с.
- 47. Джураев, Т.Д. Степень ближнего порядка критерий для определения

разновидностей расслаивающихся систем / Т.Д. Джураев, А.В. Вахобов // Докл. АН Тадж.ССР, 1986. – т. 29. – № 1. – С. 32 – 35.

- Джураев, Т.Д. Физико-химические основы разработки композиций и сплавов кальция, стронция и бария: дис. д-ра хим. наук: 02.00.01 / Джураев Тухтасун Джураевич. – М., 1991. – 374 с.
- 49. Джураев, Т.Д. Оценка взаимодействия алюминия с РЗМ / Т.Д. Джураев, Р.А. Алтынбаев, А.В. Вахобов // Докл. АН ТаджССР, 1987. т. 30. № 1. С. 41 43.
- Бескровный, А.К. Определение границ растворимости в сплавах / А.К.
 Бескровный. Ростов-на-Дону: Ростовский университет, 1964. 37 с.
- 51. Бескровный, А.К. К расчёту температур плавления металлов. В кн.: Применение новых материалов в сельскохозяйственном машиностроении / А.К. Бескровны. – Ростов-на-Дону: Ростовский университет, 1966. – С. 32–33.
- 52. Бурылёв, Б.П. Термодинамика металлических растворов внедрения. / Б.П. Бурылёв. Ростов-на-Дону: Ростовский университет, 1984. 160 с.
- 53. Бурылёв, Б.П. О применении теории регулярных растворов к жидким сплавам кремния с элементами II и V периодов / Б.П. Бурылёв. Изв. вузов, чёрная металлургия, 1963. № 8. С. 35 40.
- 54. Джураев, Т.Д. К расчёту взаимной растворимости европия и иттербия с другими редкоземельными металлами в твёрдом состоянии / Т.Д. Джураев, Ф.К. Рахимов, Э.Р. Газизова // Материалы Республиканской научнопрактической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», посвящённой 20-летию независимости РТ, 15летию факультета «ХТ и М» и 75 – летию бывшего ректора ТТУ, д.т.н., профессора Вахобова А.В. Душанбе: ТТУ им.М.С. Осими, 2011. – С.165 – 166.
- 55. Джураев, Т.Д. Расчёт взаимной растворимости компонентов в жидком и твёрдом состояниях в системах европия с редкоземельными металлами (P3M) и построение их диаграмм состояния / Т.Д. Джураев, Ф.К. Рахимов, Э.Р. Газизова // Материалы IV Всероссийской с между-народным участием научной Бергмановской конференции «Физико-химический анализ:

состояние, проблемы, перспективы развития». Махачкала: Даггоспедуниверситет НИИ ОНХ, 2012. – С.118 – 123.

- 56. Джураев, Т.Д. Прогноз и расчёт диаграммы состояния системы Eu-Be / Т.Д. Джураев, Ф.К. Рахимов, А.М. Лаба // Материалы VI Нумановских чтений. Душанбе, 2009. – С. 173 – 175.
- 57. Джураев, Т.Д. Прогноз и расчёт диаграмм состояния расслаивающихся систем на основе европия с некоторыми переходными металлами / Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, Ф.К. Рахимов // Доклады АН РТ, 2009. т. 52. № 11. С. 877 881.
- 58. Джураев, Т.Д. Термодинамическая оценка и расчёт диаграмм состояния европия с переходными металлами / Т.Д. Джураев, Ф.К. Рахимов, Д.С. Назаров // Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». Душанбе, 2009. С. 146-148.
- 59. Джураев, Т.Д. Прогноз и расчёт диаграмм состояния расслаивающихся систем на основе иттербия с некоторыми переходными металлами / Т.Д. Джураев, Ф.К. Рахимов, Э.Р. Газизова // Материалы Республиканской научнопрактической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», посвящённой 20–летию независимости РТ, 15– летию факультета «ХТ и М» и 75–летию бывшего ректора ТТУ, д.т.н., профессора Вахобова А.В. Душанбе: ТТУ им.М.С. Осими, 2011. – С.139 – 140.
- Вахобов, А.В. Двойные системы кальция с редкоземельными элементами и термодинамические свойства их сплавов / А.В. Вахобов, Т.Д. Джураев // Журн. физ. химии, 1974. т.48. № 6. С. 1608.
- 61. Вахобов, А.В. О растворимости элементов периодической системы в барии и стронции в твёрдом состоянии А.В. Вахобов, Т.Д. Джураев В.Н. Вигдорович // Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ. мат. и геол. хим. наук, 1971. т.42. № 64. С. 43–50.
- 62. Муминов, У.А. Диаграммы состояния и термодинамические свойства сплавов на основе бария: дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Муминов Усмонджон Абдунабиевич. – Душанбе, 2010. – 141 с.

- Сейфер, Г.Л. Статистический прогноз состава эвтектик / Г.Л. Сейфер, З.М. Остроухова // Журн. неорг. химии, 1962.– №1.– С. 203-205.
- 64. Джураев, Т.Д. Расчёт двойных диаграмм состояния эвтектического типа с устойчивыми химическими соединениями / Т.Д. Джураев, Ф.К. Рахимов, Э.Р. Газизова // Материалы VI-ой международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования», посвящённой 20летию XVI сессии верховного совета Республики Таджикистан. Душанбе: ТТУ им.М.С. Осими, 2012.
- Джураев, Т.Д. Оценка энтальпии образования интерметаллидов состава AB₃ с участием ЩЗМ / Т.Д. Джураев, Н.А. Вербицкая, А.В. Вахобов // Журн. физ.химии, 1987. № 61. С. 462.
- 66. Джураев, Т.Д. Оценка теплоёмкости, энтропии и энтальпии плавления химических соединений щелочноземельных металлов / Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, У.М. Муминов, А.В. Батенева // Известия АН РТ, 2006. № 3 4 (125). С. 37 44.
- 67. Свелин, Р.А. Термодинамика твёрдого состояния. Р.А. Свелин М.: Металлургия, 1968. – 315 с.
- Джураев, Т.Д. Оценка теплоёмкости, энтропии и энтальпии плавления химических соединений европия и иттербия с элементами I-VIB групп периодической таблицы / Т.Д. Джураев, Ф.К. Рахимов, Э.Р. Газизова // Доклады АН РТ, 2011. т. 54. № 4. С. 319 323.
- 69. Джураев, Т.Д. Расчёт энтальпии образования химических соединений европия и иттербия с некоторыми элементами периодической таблицы / Т.Д. Джураев, Ф.К. Рахимов, Э.Р. Газизова // Материалы V-ой международной научнопрактической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». Душанбе: ТТУ им.М.С.Осими, 2011. – С. 370 – 372.
- Глазов, В.М. Энтропия плавления металлов и полупроводников / В.М. Глазов,
 А.А. Айвазов. М.: Металлургия, 1980. 172 с.
- 71. Новоженов, В.А. Исследование физико-химических свойств твёрдых сплавов

РЗМ с галлием / В.А. Новоженов // Известия Алтайского государственного университета. Химия. 2003. – № 3(29). – С. 22 – 26.

- 72. Эшов, Б.Б. Системный анализ и определение температуры плавления интерметаллидов систем алюминий лантаниды составов AlLn, Al₂Ln₃, AlLn₂, AlLn₃ / Б.Б. Эшов, Ш.И. Мирзоев, Б.Ш. Нуриддинов, А.Э. Бердиев, А.Б. Бадалов. // Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». Душанбе, 2009. С. 168 169.
- Kubashewsky, O. Termochemical data of Alloys / O. Kubashewsky, J.A. Cottrell. -Lnd.: Pergamon Press, 1956.–452 p.
- 74. Лебедев, В.А. Термодинамика интерметаллических соединений редкозе мельных металлов. В кн.: Термодинамические свойства интерметал -лических фаз / В.А. Лебедев. – Киев: Наукова Думка, 1982. С. 38 – 47.
- 75. Баянов, А.П. Расчёт энтальпии образования соединений редкоземель-ных металлов на основе кристаллохимических характеристик / А.П. Баянов // Изв. АН СССР, Неорг. мат., 1973. № 9. С. 959 963.
- 76. Лукашенко, Г.М. Термодинамические свойства соединений d-переходных металлов с s-элементами. В кн.: Термодинамические свойства интерметаллических фаз / Г.М. Лукашенко. – Киев: Наукова Думка, 1982. – С. 28–47.
- 77. Мелвин-Хьюз, Э.А. Физическая химия. К.2 / Э.А. Мелвин-Хьюз. М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 1148 с.
- Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. Новосибирск: Наука, 1966. – 510 с.
- 79. Пирсон, У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Пер. с англ. С.Н.Горина. Ч. 1 и 2 / У. Пирсон – М.: Мир, 1977. – 424 и 472 с.
- Вахобов, А.В. Исследование давления паров стронция над сплавами сис-темы алюминий-стронций / А.В. Вахобов, В.Н. Вигдорович, Т.Д. Джураев // Журн. физ. химии, 1974. – № 9.– С. 2204.
- 81. Бурылёв, Б.П. Расчёт линии равновесия расплава с химическим соеди-нением

по данным измерений давления насыщенного пара / Б.П. Бурылёв, А.В. Вахобов, Т.Д. Джураев // ДАН Тадж.ССР, 1975. – № 3. – С. 37.

- Бурылёв, Б.П. Термодинамические свойства жидких сплавов систем ЩЗМалюминий / Б.П. Бурылёв, А.В. Вахобов, Т.Д. Джураев // Журн. физ. химии, 1974. – № 6. – С. 1377.
- Джураев, Т.Д. Диаграмма состояния и термодинамические свойства системы барий-лантан / Т.Д. Джураев // Докл. АН ТадССР, 1989. – т. 32. – № 11. – С. 754.
- 84. Беккерт, М. Справочник по металлографическому травлению / М. Беккерт, Х.
 Клем. М.: Металлургия, 1979. 136 с.
- Коваленко, В.С. Металлографические реактивы / В.С. Коваленко. М.: Металлургия, 1973. – 155 с.
- 86. Джураев, Т.Д. Разработка универсальной установки для определения теплофизических свойств веществ / Т.Д. Джураев, М.Б. Акрамов, Ф. Мирзоев, Ф.К. Рахимов // Материалы VI-ой международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования», посвящённой 20летию XVI сессии верховного совета Республики Таджикистан. Душанбе: ТТУ им.М.С. Осими, 2012.
- Кочержинский, Ю.А. Высокотемпературный дифференциальный термоанализатор / Ю.А. Кочержинский, Н.Н. Безштонько // Известия СО АН СССР, 1974. – № 9. – С. 32.
- 88. Джураев, Т.Д. Механизм передачи наследственных признаков в сплавах системы Al-Si-Sr (Ba, Sb) и Al-Zn-Mg-P3M / Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, М.М. Хакдодов, В.И. Никитин, А.В. Вахобов // Материалы респуб-ликанской научно-практической конференции «Из недр земли до горных вершин». Чкаловск, 2007. С.61.
- 89. Ганиев, И.Н. Модифицирование алюминий-кремниевых сплавов строн-цием / И.Н. Ганиев, А.В. Вахобов, Т.Д. Джураев, В.Г. Каляева. Литейное производство, 1975. №1. С.33.
- 90. Джураев, Т.Д. Физико-химические основы наследственности в неоргани -

ческой природе / Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, М.М. Хакдодов. – Германия: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co KG, 2011. – 128 с.

- 91. Джураев, Т.Д. Изучение диаграммы состояния трёхкомпонентной системы иттербий-алюминий-стронций / Т.Д. Джураев, Ф.К. Рахимов, Э.Р. Газизова, Ф.С. Шарипов, М.Т. Тошев. // Материалы VI-ой международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования», посвящённой 20-летию XVI сессии верховного совета Республики Таджикистан. Душанбе: ТТУ им.М.С. Осими, 2012.
- 92. Scheffe, H. Experiments With Mixtures / H. Scheffe, J. Roy. Statist. Soc., 1320. N
 № 2. 1958. 344 c.
- Новик, Φ.С. Математические методы планирования экспериментов в ме талловедении. Раздел IV. Φ.С. Новик. – М., 1970. – 149 с.
- 94. Новик, Ф.С. Применение метода симплексных решёток для построения диаграмм состав-свойство / Ф.С. Новик, Р.С. Минц, Ю.С. Малюков // Журн. Заводская лаборатория, 1967. 33. №7. С. 840 847.
- Джураев, Т.Д. Изучение диаграммы состояния системы Sr-Ba-Al методом симплексных решёток / Т.Д. Джураев, А.В. Вахобов, К.К. Эшонов // Журн. Заводская лаборатория, 1975. – 41. – №3. – С.335 – 337.
- Курнаков, Н.С. Непрерывность химических превращений. В кн.: Введение в физико-химический анализ / Н.С. Курнаков // Изд. АН СССР, 1940. – С. 37– 45.
- 97. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, И.И. Озеров, Ю.А. Фиалков. М.: Наука, 1976.
- 98. Микешина, Н.Г. Планирование эксперимента на симплексе. В кн.: Новые идеи в планировании эксперимента / Н.Г. Микешина. – М.: Наука, 1969. – 177 с.
- 99. Ахназарова, С.Л. Статистические методы планирования и обработки экс периментов / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: МИТХТ им. Д.И. Менделеева, 1972. – 152с.
- 100. Хакдодов, М.М. Разработка акустодемпфирующих композиционных мате риалов / М.М. Хакдодов. – Душанбе: НПИЦентр, 2001. – 156 с.

- 101. Хакдодов, М.М. Состояние и переспективы применения акустодемп фирующих материалов // В сб. семинара « Внедрение разработок учёных Таджикистана в промышленности». Душанбе: НПИЦентр, 2001. – С. 109 – 115.
- 102. Алюминий: свойства и физическое металловедение. Справочник. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1989. – 424 с.
- 103. Курдюмов, А.В. Производство отливок из сплавов цветных металлов. А.В. Курдюмов, М.В. Пикунов. М.: Металлургия, 1986. 416 с.
- 104. Кайбышев, О.А. Пластичность и сверхпластичность металлов О.А. Кай бышев. М.: Металлургия, 1975. 279 с.
- 105. Хакдодов, М.М. Разработка слоистых композиционных материалов для снижения шума и звуковой вибрации / М.М. Хакдодов, В.Н. Бринза. – Тез. докл. І-го Актюбинского науч.–техн. семинара «Борьба с шумом и вибрацией». Актюбинск, 1990. – С. 33 – 34.
- 106. Хакдодов, М.М. Состояние и перспективы применения акустодемпфирующих материалов / М.М. Хакдодов. // Труды семинара «Внедрение разработок учёных Таджикистана в промышленности». Душанбе: НПИЦентр, 2001. – С. 109 – 115.
- 107. Никитин, В.И. Наследственность в литых сплавах / В.И. Никитин, К.В. Никитин. – М: Машиностроение–1, 2005. – 476 с.
- 108. Джураев, Т.Д. Разработка технологии получения мелкокристаллических лигатур на основе алюминия / Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, Ф.К. Рахимов, У.С. Жумаев // Труды VII междунар. науч.-техн. симпозиума «Наследственность в литейных процессах». Самара: СамГТУ, 2008. – С. 113.
- 109. Джураев, Т.Д. Вакуумная установка для плавки и многоструйной заливки расплава алюминия и легированного алюминия / Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, Ф.К. Рахимов // Материалы III-ей междунар. науч.– практ. конф. «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». Душанбе: ТТУ, 2008. – С.198 – 201.
- 110. Рахимов, Ф.К. Устройство для многоструйной заливки расплава алюминия и

легированного алюминия / Ф.К. Рахимов, Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, М.М. Хакдодов // Малый патент № ТЈ 75. Приоритет от 07.03.2007г.

- 111. Джураев, Т.Д. Влияние добавок редкоземельных металлов (Gd и Yb) на механические и акустодемпфирующие свойства сплавов системы Al-Mg-Zn / Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, Ф.К. Рахимов, М.Т. Тошев // Материалы Республиканской конференции «Перспективы развития исследований в области химии и технологии гетеросоединений», посвящённой 20-летию кафедры «Макромолекулярные соединения и химическая технология». Душанбе: НИИ ТНУ, 2012.
- 112. Джураев, Т.Д. Инновационные технологии получения и применения акустодемпфирующих алюминиевых сплавов / Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, М.М. Хакдодов, К.В. Никитин, Ф.К. Рахимов, М.Т. Тошев // Материалы 5-го Всероссийского научно-технического совещания «Взаимодействие науки и литейно – металлургического производства». Самара: СамГТУ, 2013.
- 113. Джураев, Т.Д. Сплав на основе алюминия / Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, М.М. Хакдодов, Ф.К. Рахимов // Малый патент № ТЈ 453. Приоритет от 27.04.2011 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ



о внедрении в учебный процесс результатов НИР по диссертационной теме «Диаграммы состояния и термодинамические свойства сплавов европия и иттербия»

Кафедра «Металлургия цветных металлов» сообщает, что результаты диссертации соискателя Рахимова Ф.К. по теме «Диаграммы состояния и термодинамические свойства сплавов европия и иттербия», которая была выполнена в течении последних 7-ми лет, предложены для использования в учебном процессе.

Данные по методике расчёта диаграмм состояния и термодинамических свойств сплавов двойных и тройных систем на основе европия и иттербия используются в лекционных курсах «Физическое металловедение», «Моделирования процессов и объектов в металлургии» и «Металлургия редких металлов».

Внедрение в учебный процесс подтверждается протоколом заседания кафедры №2 от 14 октября 2014г.

ПЕРСПЕКТИВЫ ВНЕДРЕНИЯ:

Форма внедрения заключается В использовании данных по статистическому прогнозу, оценке параметров взаимодействия компонентов, определение термодинамических характеристики, а также экспериментально построены диаграммы состояния двойной Yb-Sr и квазибинарной YbAl2-SrAl₄ систем и поверхности ликвидуса квазитройной системы Al-YbAl₂-SrAl₄ методом симплексного планирования в лекционном курсе «Физическое металловедение», «Химия металлов» и «Металлургия редких металлов» для студентов 3-5 курсов дневного И заочного отделений факультета «Химическая технология и металлургия»

Сформулированные в работе положения могут быть использованы также в общем лабораторном практикуме по «Моделирование процессов и объектов в металлургии» при выполнении работ «Математическое моделирование поверхностей ликвидуса и солидуса методом симплексного планирования».

ЦЕЛЬ ВНЕДРЕНИЯ:

Содержание внедрения позволяет увеличить количество объектов, используемых при изучении физического металловедения, оценить важность изучения термодинамических и химических свойств композиций и расплавов

систем на основе европия и иттербия и др. металлов. Модернизация работ в общем практикуме предусматривает закрепление теоретического материала читаемого курса и получения практических навыков, необходимых для самостоятельного выполнения научно - исследовательских работ УИРС, при выполнении курсовых и дипломных работ.

ГДЕ, КОГДА ПЛАНИРУЕТСЯ ВНЕДРЕНИЕ:

Результаты работы «Смешиваемость или расслаивание компонентов в системах европия и иттербия с другими элементами в жидком и твёрдом состояниях» и «Экспериментальное исследование диаграммы состояния двойной Yb-Sr и квазибинарной YbAl₂-SrAl₄ систем и поверхности ликвидуса квазитройной системы Al-YbAl₂-SrAl₄ методом симплексного планирования» внедрены в лекционные и практические разделы курса «Физическое металловедение» в 2013-2014 учебном году.

Внедрение в практикум курса «Моделирование процессов и объектов в металлургии » по результатам работы «Методика оценки параметров взаимодействия и построения диаграмм состояния двойных и тройных систем на основе европия и иттербия» планируется осуществиться в 2014-2015 учебном году.

ПО КАКОМУ ПЛАНУ ВЫПОЛНЯЕТСЯ ВНЕДРЕНИЕ:

Внедрение проводится согласно плана внедрения научных разработок в учебный процесс.

ОЖИДАЕМЫЙ РЕЗУЛЬТАТ

Выполнение внедрения позволит студентам лучше освоить теоретический материал курсов «Физическое металловедение», «Химия металлов» и «Металлургия редких металлов», так как они будут подкреплены научно-обоснованными примерами. Модернизация лабораторных работ по курсу «Моделирование процессов и объектов в металлургии» позволить приблизить практикум к учебно-исследовательской работе студентов (УИРС).

Декан факультета	
«Химическая технология и металлургия» к.т.н. доцент	Гулахмадов Х.Ш.
Заведующий кафедрой «Металлургия цветных металлов»к.х.н., доцент и	Муслимов И.Ш.

Тошев М.Т.

Секретарь кафедры

ЧУМХУРИИ ТОЧИКИСТОН			ИДОРАИ ДАВЛАТИ ПАТЕНТІ	I M Ā
Г Шахрванд Рахимов	УВОХН Ф.К.	IOM		
муаллифи ихтирон алюминий ва алюмин	Дастгох барои тан ии легиронидашуда	ізими бисёрфа 1	вра рехтани гу	дохтан
Ба ихтироъ нахустпатенти № Т	J 75	дода шу.	мебо дааст.	шад
Дорандаи нахустпатент Чураев Л Рахимов Сарзамин Чумхурт	Г., Газизова Э.Р., Исмс Ф.К., Хаклодов М.М. и Точикистон	рилов Р.А., Амир	ов О.Х.,	
Хаммуаллиф(он) Цўј Амі	раев Т., Газизова Э. иров О.Х., Хаклодс	Р., Исмоилов I рв М.М.	2.A.,	
Аввалияти ихтироъ Таърихи рузи нешни	. 07.03.2007 іходи ариза 07.03	0.2007		
Аризаи № 0700080 Дар Фехристи давлати	6 ин ихтироъхои Чу	мхурин Точик	истон	
28 июни с.200 Нахустпатент эътибор дорад аз _7	7 ба кайд гирис марти	рта шуд с. <u>2007 —</u> то	7 марти <u>20</u>	17
Ин пмтиёзхое, к чо	гувохнома хангом и барои муаллифо орй мукаррар гарл	ии амалй гард ни ихтироот цидаанд, нишо	онидани хукуг бо конунгузорг он дода мешав:	су ГН АД
	ДИРЕКТОР	Shuref	7 Ш. Нажи	лудиног



Республика Таджикистан

(51) МПК (2006.1) A 61 B 17/00

 $(19)\,\underline{TJ}\,(11)\,\underline{75}$

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения к малому патенту

(21) 0700086

(22) 07.03.2007

(46) Бюл.47 (3), 2007

(71) Джураев Т. (ТЈ), Газизова Э.Р. (ТЈ), Исмоилов Р.А. (ТЈ), Амиров О.Х. (ТЈ), Рахимов Ф.К., (ТЈ), Хакдодов М.М. (ТЈ)

(72) Джураев Т. (ТЈ), Газизова Э.Р. (ТЈ), Исмоилов Р.А. (ТЈ), Амиров О.Х. (ТЈ), Рахимов Ф.К., (ТЈ), Хакдодов М.М. (ТЈ)

(73) Джураев Т. (ТЈ), Газизова Э.Р. (ТЈ), Исмоилов Р.А. (ТЈ), Амиров О.Х. (ТЈ), Рахимов Ф.К., (ТЈ), Хакдодов М.М. (ТЈ)

(56) 1. Оно А. «Затвердевание металлов». М.: Металлургия. 1980, с. 90, рис. 89.

2. Авторское свидетельство СССР «Устройство для многоструйной заливки алюминиевого расплава», № 1806038 АЗ.

(54) Устройство для многоструйной заливки расплава алюминия и легированного алюмиция (57) Изобретение относится к области металлургии чистых металлов, а именно, к технике получения особо чистого алюминия и легированного алюминия, в частности, к устройствам многоструйной заливки металла в литейную форму.

2

Устройство для мпогоструйной заливки расплава алюминия и легированного алюминия содержит станину; рабочую герметичную камеру, установленную на станине; индуктор; термопару; разливочный стакан и графитовую форму; расположенный между ними перфорированный рассекатель потока расплава с отверстиями округлой формы; графитовый шток, держатель разливочного стакана с регулятором и сливным отверстием; поворотную площадку с электродвигателем и копическими шестернями. Поворотная площадка выполнена полой. В устройство устанавливают несколько графитовых форм. Изобретение относится к области металлургии чистых металлов, а именно, к технике получения особо чистого алюминия и легированного алюминия, в частности, к устройствам многоструйной заливки металла в литейную форму.

Широкое распространение получило устройство для многоструйной заливки [1] алюминиевого расплава в графитовую форму.

Прототипом является устройство для многоструйной заливки алюмипиевого расплава [2], которое содержит разливочный стакан, графитовую форму и расположенный между ними перфорированный рассекатель потока расплава, выполненный в виде сетки с квадратными отверстиями.

Педостатками данного устройства являются следующие: 1) плавка и заливка мсталла производится в неизолированной воздушной среде, что приводит к насыщению газовыми примесями воздуха расплава алюминия и получению слитка низкого качества; 2) при прохождении расплавленного алюминия через отверстия рассекатсля задерживаются немсталлические включения (окисные пленки) расплава алюминия. Дальнейшее прохождение расплава через эти отверстия прекращается, и возникает необходимость остановки процесса заливки и замены рассекателя на новый после каждой заливки в единичную форму. Это приводит к увеличению продолжительности технологического процесса заливки металла в форму, а также к материальным и энергетическим затратам.

Целью настоящего изобретения является получение высококачественных слитков, сокращение продолжительности технологического процесса, уменьшение материальных и эпергетических затрат на заливку расплава металла или легированного металла в форму.

Заявляемое изобретение изображено на прилагаемом чертеже и состоит из рабочей камеры 1, держателя 2, регулятора 3, индуктора 4, разливочного стакана 5, графитового штока 6, расплава 7, термопары 8, графитовых форм 9, поворотной площадки 10, электродвигателя 11, конических шестерен 12, сливного отверстия 14, перфорированного рассекатсля 15 (где, а - перфорированный рассскатель в плане) с отверстиями округлой формы 13 и станины 16. Рабочая гермстичная камера 1 установлена на станине 16, держатель 2 разливочного стакана 5 прикреплена к рабочей герметичпой камере 1, который используется для подвешивания разливочного стакана 5 с регулятором 3 сливного отверстия 14, перекрываемое графитовым штоком 6, позволяющим одновременно производить ручную и автоматическую дозировку

расплава 7. Разливочный стакан 5 снабжен индуктором 4 для расплавления алюминия или легированного алюминия. Рабочая герметичная камера 1 дает возможность производить расплавление алюминия или легированного алюминия, как в вакууме, так и в инертной атмосфере. Температура процесса контролируется термопарой 8, которая прикреплена ко дну и стенке разливочного стакана 5. Расплавленный алюминий или легированный алюминий заливается в графитовые формы 9, которые размещены на водоохлаждаемой поворотной плошадке 10. Поворотная площадка выполнена полой и исполняет роль холодильника и снабжена электродвигателем 11 и коническими шестернями 12. Конструкция поворотной площадки предусматривает возможность передвижения по кругу и фиксации установленных на ней графитовых форм. Перфорированный рассекатель потока расплава 15 выполнен в виде шибера и расположен между разливочным стаканом и графитовыми формами.

Работа устройства для многоструйной заливки расплава алюминия и легированного алюминия осуществляется следующим образом: при подключении системы к источнику электрического тока происходит расплавление алюминия или легированного алюминия в разливочном стакане 5 с помощью высокочастотного индуктора 4, который одновременно создает условия для бесконтактного принудительного перемешивания расплава за счет образования электромагнитного поля. Используя регулятор 3, приспособленный для ручной и автоматической дозировки, производится выпуск расплава из разливочного стакана через выпускное отверстие 14. Далее расплав, растекаясь по рассекателю 15 с отверстиями 13 округлой формы, распределяется на отдельные струи и заливается в графитовые формы 9, вызывая бурное принудительное волновое перемешивание расплава, приводящее к гомогенизации. Причем, во время истечения расплава через рассекатель происходит его фильтрация от окисной пленки, которая остается на его дне и легко механически очищается при повороте рассекателя, не загрязняя и не препятствуя прохождению расплава во время заливки. При этом не возникает необходимость остановки процесса заливки и замены рассскателя на новый, после каждой заливки в единичную графитовую форму.

Все это способствует получению требуемой однородной гомогеппой структуры алюминия и легированного алюминия с высокой степенью чистоты и качества. 1. Устройство для многоструйной заливки расплава алюминия и легированного алюминия, содержащее, разливочный стакан и графитовую форму, расположенный между ними перфорированный рассекатель потока расплава с отверстиями, отличающееся тем, что дополнительно содержит станину, рабочую герметичную камеру, установленную на станине, графитовый шток, индуктор, термопару, держатель разливочного стакана с регулятором и сливным отверстием, поворотную площадку с электродвигателем и коническими шестернями.

 Устройство для многоструйной заливки расплава алюминия и легированного алюминия по п. 1, отличающееся тем, что перфорированный рассекатель потока расплава имеет отверстия округлой формы. Устройство для многоструйной заливки расплава алюминия и легированного алюминия по п. 1, отличающееся тем, что поворотная площадка выполнена полой.

 Устройство для многоструйной заливки расплава алюминия и легированного алюминия по п. 1, отличающееся тем, что установлены песколько графитовых форм.

Компьютерный набор: Абидова П.А.

Заказ Тираж Подписное Национальный патентно-информационный центр РТ 734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14 а.

	Республи	ика Таджикистан	
	Государственн	ое патентное ведо	ОМСТВО
		6.2	
	удос	товерение	
50			
ражданин Рахимов	Ф.К.		
Является автором изобретен	ия Устройство	для многоструйн	ой заливки расплава
алюминия и легиро	ванного алюмин	ия	
		75	1
на изооретение выдан малы	и патент № ГЈ		
Патентообладатель Дж	ураев Т., Газизо	ова Э.Р., Исмоило	в Р.А., Амиров О.Х.,
Pax	кимов Ф.К., Хак,	додов М.М.	
D	The second		
Страна Республика	Таджикистан		
_{Страна} Республика Пжураев 1	Гаджикистан	Исмоилор Р А	A MUDOR O X
_{Страна} Республика _{Соавторы} Джураев Т Хакдодов	Таджикистан Г., Газизова Э.Р. М.М.	, Исмоилов Р.А.,	Амиров О.Х.,
_{Страна} Республика _{Соавторы} Джураев Т Хакдодов	Таджикистан Г., Газизова Э.Р. М.М.	, Исмоилов Р.А., .	Амиров О.Х.,
_{Страна} Республика _{Соавторы} Джураев Т Хакдодов	Таджикистан Г., Газизова Э.Р. М.М.	, Исмоилов Р.А., .	Амиров О.Х.,
_{Страна} Республика _{Соавторы} Джураев Т Хакдодов Триоритет изобретения	Таджикистан Г., Газизова Э.Р. М.М. 07.03.2007	, Исмоилов Р.А.,	Амиров О.Х.,
Страна Республика Соавторы Джураев Т Хакдодов Триоритет изобретения	Таджикистан Г., Газизова Э.Р. М.М. 07.03.2007	, Исмоилов Р.А.,	Амиров О.Х.,
_{Страна} Республика Соавторы Джураев Т Хакдодов Триоритет изобретения (Дата подачи заявки 07.	Таджикистан Г., Газизова Э.Р. М.М. 07.03.2007 03.2007	, Исмоилов Р.А., .	Амиров О.Х.,
Страна Республика Соавторы Джураев Т Хакдодов Гриоритст изобретения Дата подачи заявки 07.	Таджикистан Г., Газизова Э.Р. М.М. 07.03.2007 03.2007	, Исмоилов Р.А., .	Амиров О.Х.,
_{Страна} Республика Соавторы Джураев Т Хакдодов Гриоритет изобретения (Дата подачи заявки 07. Заявка № 0700086	Таджикистан Г., Газизова Э.Р. М.М. 07.03.2007 03.2007	, Исмоилов Р.А., .	Амиров О.Х.,
Страна Республика Соавторы Джураев Т Хакдодов Приоритет изобретения (Дата подачи заявки 07. Заявка № 0700086	Таджикистан Г., Газизова Э.Р. М.М. 07.03.2007 03.2007	, Исмоилов Р.А.,	Амиров О.Х.,
Страна Республика Соавторы Джураев Т Хакдодов Приоритет изобретения цата подачи заявки 07. Заявка № 0700086 Зарегистрировано в Государ изобретений Республики Та;	Таджикистан Г., Газизова Э.Р. М.М. 07.03.2007 03.2007 ственном реестре джикистан	, Исмоилов Р.А., . 28 июня 2007	Амиров О.Х.,
Страна Республика Соавторы Джураев Т Хакдодов Приоритст изобретения Дага подачи заявки 07. Заявка № 0700086 Варсгистрировано в Государ изобретений Республики Та, Малый действителен с <u>7</u> Патент	Таджикистан Г., Газизова Э.Р. М.М. 07.03.2007 03.2007 ственном реестре джикистан марта 2007	, Исмоилов Р.А., 28 июня 2007 г. по <u>7 март</u>	Амиров О.Х., <u>а 2017 г</u> .
Страна Республика Соавторы Джураев Т Хакдодов Чриоритст изобретения (цага подачи заявки 07. Заявка № 0700086 Зарегистрировано в Государ изобретений Республики Та, Малый действителен с <u>7</u> № Іатент Настоящее удостоверение щ	Таджикистан Г., Газизова Э.Р. М.М. 07.03.2007 03.2007 03.2007 ственном реестре джикистан марта 2007	, Исмоилов Р.А., 28 июня 2007 г. по <u>7 март</u> изации прав и льгот,	Амиров О.Х., <u>а 2017 _г.</u>
Страна Республика Соавторы Джураев Т Хакдодов Триоритет изобретения (Дата подачи заявки 07. Заявка № 0700086 Зарегистрировано в Государ гзобретений Республики Та, Малый действителен с 7 г Латент Настоящее удостоверение пр	Таджикистан Г., Газизова Э.Р. М.М. 07.03.2007 03.2007 03.2007 ственном реестре джикистан марта 2007 редъявляется при реал м законодательством	, Исмоилов Р.А., 28 июня 2007 г. по <u>7 март</u> изации прав и льгот,	Амиров О.Х., <u>а 2017 </u>
Страна Республика Соавторы Джураев Т Хакдодов Цака подачи заявки 07. Заявка № 0700086 Зарегистрировано в Государ гзобретений Республики Та; Малый действителен с <u>7 №</u> Татент Настоящее удостоверение щистановленных действующи	Гаджикистан Г., Газизова Э.Р. М.М. 07.03.2007 03.2007 03.2007 ственном реестре джикистан марта 2007 редъявляется при реал м законодательством	, Исмоилов Р.А., 28 июня 2007 г. по <u>7 март</u> изации прав и льгот,	Амиров О.Х., <u>а 2017 г.</u>
Страна Республика Соавторы Джураев Т Хакдодов Приоритст изобретения (Дага подачи заявки 07. Заявка № 0700086 Зарегистрировано в Государ изобретений Республики Та, Малый действителен с 7 г Патент Настоящее удостоверение пристановленных действующи	Таджикистан Г., Газизова Э.Р. М.М. 07.03.2007 03.2007 ственном реестре джикистан марта 2007 редъявляется при реал м законодательством	, Исмоилов Р.А., 28 июня 2007 г. по <u>7 март</u> изации прав и льгот,	Амиров О.Х., <u>а 2017</u> г.
Страна Республика Соавторы Джураев Т Хакдодов Приоритет изобретения (Дата подачи заявки 07. Заявка № 0700086 Зарегистрировано в Государ гзобретений Республики Та, Малый действителен с 7 г Латент Настоящее удостоверение пр становленных действующи	Таджикистан Г., Газизова Э.Р. М.М. 07.03.2007 03.2007 ственном реестре джикистан марта 2007 редъявляется при реал м законодательством	, Исмоилов Р.А., . 28 июня 2007 г. по <u>7 март</u> изации прав и льгот,	Амиров О.Х., <u>а 2017</u> г.

いたいないない