

На правах рукописи

**МОХАММАД РАЗАЗИ БОРУДЖЕНИ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
СПЛАВОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ  
АЛЮМИНИЙ – ЛАНТАНОИДЫ (Ln-La, Ce, Pr и Nd)**

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, overlapping loops. Below the signature, the initials "м.р." are written in a smaller, simpler hand.

Душанбе -2012

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и на кафедре «Общая и неорганическая химия» Таджикского технического университета имени академика М. С. Осими.

**Научный руководитель:** Кандидат химических наук,  
ведущий научный сотрудник  
**Эшов Бахтиёр Бадалович**

**Официальные оппоненты:** доктор технических наук,  
чл-корр.АН РТ, профессор  
**Одинаев Хайдар Одинаевич**

Кандидат химических наук,  
**Газизова Эльвира Рашидовна**

**Ведущая организация:** Государственное учреждение «Научно-исследовательский институт металлургии»  
ГУП «ТАЛКО»

Защита состоится 14 ноября в 12<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул.Айни, 299/2.

E-mail: [gulchera@list.ru](mailto:gulchera@list.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан 28 сентября 2012 г.

**Ученый секретарь**  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



**Касимова Г.Ф.**

### Общая характеристика работ

Обеспечение потребности научно – технического прогресса в новых материалах с полезными свойствами, порой уникальными, становится возможным при наличии фундаментальных знаний о характеристиках каждого отдельного компонента и их коллигативных воздействий в изучаемой системе.

**Актуальность работы.** Наличие достоверных сведений о физико – химических, термических и термодинамических свойствах металлических систем, основанных на электронном строении и индивидуальных особенностях компонентов, способствуют поиску и созданию материалов с заранее заданными свойствами. В теоретическом аспекте эти сведения важны для определения равновесия граничных состояний, фазового состава и структуры отдельных компонентов металлических систем.

Исследование металлических систем на основе алюминия с участием лантаноидов приобретает особую актуальность, связанное с широким их применением в современных отраслях техники и технологии. Алюминий является родоначальником элементов IIIA и IIIB подгрупп Периодической системы химических элементов.

С другой стороны, большой интерес исследователей и практиков к химии лантанидов (Ln) обусловлен многими факторами, в частности, их большим сырьевым запасом, возможностью разделения и получения с высокой степенью чистоты и особыми, порой уникальными свойствами соединений и сплавов.

Отсутствие и взаимно не согласованные отрывочные сведения о свойствах сплавов и интерметаллидов (ИМ) систем Al - Ln, не позволяют провести сравнительный анализ свойств сходных соединений. Такой анализ имеет особое значение для установления закономерности в изменениях практически полезных свойств веществ и получения материалов с предсказуемыми характеристиками.

Данная работа является составной частью совместных исследований, выполняемых в Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, в Таджикском техническом университете им. акад. М.С. Осими и в Открытом университете Маджлиси, г. Исфакон (Иран) на основе договора о сотрудничестве.

**Цель работы** - исследование структуры, физико – химических, термодинамических и теплофизических свойств сплавов и интерметаллидов систем алюминий – лантаноиды ( Ln –La, Ce, Pr и Nd). Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

- получены сплавы и ИМ систем алюминий – лантаноиды ( Ln – La, Ce, Pr и Nd), изучены их состав, структура и твердость;
- изучены кинетика и механизм процесса окисления твердых сплавов;
- определены температурная зависимость теплоемкости и другие термодинамические функции сплавов;

- определены энтальпии растворения, образования сплавов и интерметаллидов, закономерности их изменения в зависимости от содержания и природы лантаноидов;
- проведен анализ термических свойств интерметаллидов, образующихся в системах алюминий – лантаноиды. Определены и уточнены температуры плавления ИМ, установлены закономерности изменения этой характеристики ИМ в зависимости от содержания и природы лантаноидов;
- по термохимическому циклу определены величины энтальпии образования ИМ систем  $Al - Ln$ , ( $Ln - Ce, Pr$  и  $Nd$ ). Установлены закономерности их изменения в зависимости от состава ИМ и природы лантаноида.

**Научная новизна.** На основе экспериментальных исследований определены состав, структура и твердость сплавов систем  $Al - Ln$  ( $Ln - La, Ce, Pr$  и  $Nd$ ). Установлен механизм и кинетические параметры процесса окисления твердых сплавов систем  $Al - Ln$ . Определены температурная зависимость теплоемкости и другие термодинамические функции сплавов. Установлены закономерности изменения энтальпии растворения и образования сплавов и ИМ от содержания и природы лантаноидов. Определены и установлены закономерности изменения значения температуры плавления ИМ от состава и природы лантаноида всего ряда лантанидов с проявлением «тетрад – эффект»-а.

Установлено, что среди изученных ИМ систем  $Al-Ln$  ( $Ln - La, Ce, Pr$  и  $Nd$ ) интерметаллид состава  $Al_2Ln$  имеет максимальную термическую, термодинамическую и химическую устойчивость.

#### **Практическая значимость работы:**

- сведения о структуре, устойчивости сплавов систем  $Al-Ln$  к окислению, их термической и термодинамической стабильности, способствуют научно – обоснованному поиску и синтезу сплавов с заранее заданными свойствами, также более широкому применению их в современных областях техники и технологии ;
- обобщенные сведения о термических и термодинамических характеристиках интерметаллических соединений систем  $Al - Ln$  являются наиболее полным справочным материалом и пополнят банк термодинамических величин химических веществ новыми данными ;
- результаты настоящей работы используются и могут быть применены в Институте химии АН Республики Таджикистан, в научно-производственных учреждениях и в учебном процессе Таджикского технического университета (ТТУ), Открытом университете г. Маджлиси (Исфахон) Исламской Республики Иран, Таджикском национальном университете (ТНУ), Таджикском аграрном университете (ТАУ) и других вузах.

#### **Основные положения, выносимые на защиту :**

- состав, структура и твердость сплавов системы алюминий – лантаноиды.
- зависимость кинетических и энергетических характеристик процесса

- окисления твердых сплавов от концентрации и температуры;
- температурная зависимость теплофизических свойств и термодинамических функции алюминиевых сплавов с церием, празеодимом и неодимом;
- энтальпии процесса растворения и образования сплавов и интерметаллидов изученных систем, и их зависимость от состава ИМ и природы лантаноида;
- определенные и уточненные величины температуры плавления соединений систем Al–Ln и закономерности их изменения в пределах всей группы.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на конференциях, совещаниях и семинарах:

а) –международных конференциях:

- int. conf. «Material Heat Treatment», Islamic Azad. University, Majlesi branch, Isfahan, Iran, May, 2010, 2011; - 4<sup>ая</sup> конф. «Перспективы развития науки и образования», Душанбе, ТТУ, май, 2010; -18<sup>th</sup>International Conference on chemical thermodynamics in Russia-2011; -«Гетерогенные процессы в обогащение и металлургии», «Абишевские чтения - 2011» Респ. Казахстан, Караганда, июнь; -5<sup>ая</sup> конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ», ТТУ, Душанбе, май 2011; -конф. «Эффективное использование биоклиматических факторов при выращивании сельскохозяйственных культур на пахотных землях», Душанбе, ТАУ, март, 2012;

б) – республиканских:

- научных семинарах факультета химической технологии и металлургии и научно-отчетных конференциях профессорско-преподавательского состава ТТУ и ТАУ, Душанбе, (2010 – 2012 гг.); - конф. «Профессионализм и техническое знание – основа подготовки кадров», Душанбе, ТАУ, май,2012; - конф. « Пути совершенствования технологической подготовки будущих учителей технологии» , ТГПУ им С.Айни, 2010; - конф. « Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», Душанбе, ТТУ, 2011; - конф., посвящ. 50 летию мех.-тех. факультета ТТУ, ноябрь 2011; - конф. « Проблемы современной координационной химии», Душанбе, ТНУ, 2011.

**Публикации .** По результатам исследований опубликовано 15 работ, в том числе – 1 монография, 7 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации и международных научных изданиях: «Доклады Академии наук Республики Таджикистан», «Известия АН РТ», «J. Science record, (USA)» (США), «J. Innova ciencia» (США), «J. Material Science Res.» (Индия), «Вестник ТТУ им. М. Осими» и 7 материалов международных и республиканских конференции.

**Вклад автора** в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоял в определении путей и методов решения поставленных задач, получении и обработке большинства экспериментальных данных,

анализе и обобщении результатов экспериментов и их публикации, формулировке основных выводов и положений диссертации.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, трёх глав, обсуждения результатов, общих выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 161 странице компьютерного набора, иллюстрирована 53 рисунками и содержит 46 таблиц. Список литературы включает 185 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели и задачи, научная и практическая значимость.

**В первой главе** приведены сведения об особенностях электронного строения атомов элементов III группы Периодической системы химических элементов, в том числе лантаноидов и о роли алюминия в проявлениях всех видов аналогий внутри группы. Изложены сведения о диаграмме состояния систем Al-Ln, о термических, термодинамических свойствах и коррозионной устойчивости сплавов и ИМ, образующихся в системах.

Обзор литературы свидетельствует об отсутствии и взаимно не согласованных отрывочных сведениях о теплофизических термических и термодинамических свойствах сплавов и ИМ систем Al - Ln. Эти сведения, имеющие как фундаментальный, так и прикладной характер, позволяют провести анализ свойств соединений по установлению закономерности в их изменениях. Такой анализ способствует получению материалов и веществ с заранее заданными характеристиками.

**Вторая глава** посвящена краткому описанию примененных экспериментальных методов исследования – микроструктурный, ИК – спектральный, гравиметрический и охлаждения для изучения температурной зависимости удельной теплоемкости, а также полученным результатам и их теоретической интерпретации.

Для синтеза сплавов использованы исходные металлы следующей квалификации: Al – А 99, La- Ла-Э 0 ОСТ 48-295-85, Ce – Це ЭО ТУ 48 – 295 -85, Pr – Пр М – 1 ТУ 48 – 4 – 215 – 72, Nd – Н М–2 ТУ 48 – 40 – 205 – 72. Сплавы весом 50 г получены в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16ИЗ в среде инертного газа под избыточным давлением 0,15 МПа в корундовых тиглях. В случае отклонения веса шихты от веса полученного сплава более чем на 1%, плавку повторяли. Предварительно были получены лигатуры с содержанием 10мас.% лантаноида. Элементный состав и структура сплавов (табл.1 и рис.1) исследованы в технологическом центре Открытого университета г. Маджлиси на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Корея) и микроскопе Canon (Япония).

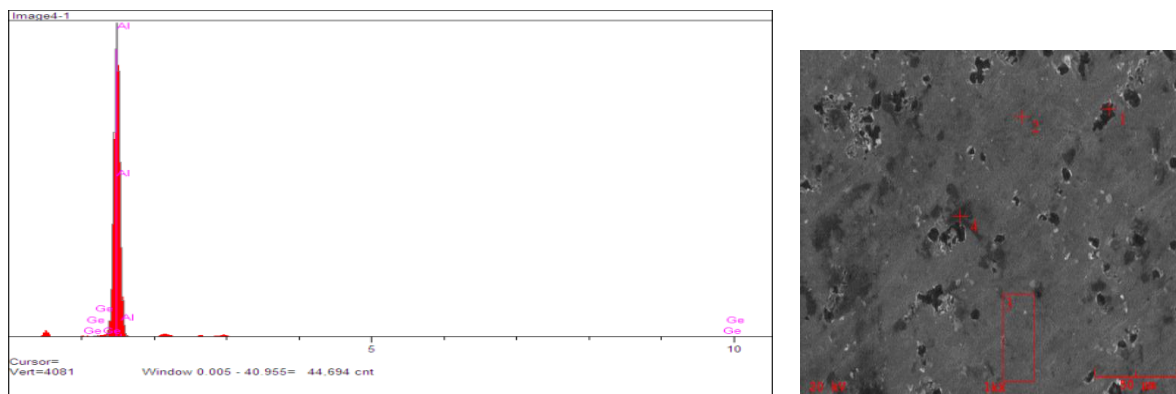


Рис.1. Интенсивность дифракционных линий компонентов алюминиевого сплава, содержащего 0,5 мас.% церия.

Таблица 1.

### Химический состав сплавов

|       | Units | Conc   | Error-2sig | Intensity( c/s) | Line | Elt |
|-------|-------|--------|------------|-----------------|------|-----|
|       | wt%.  | 99,504 | 42.198     | 4,541.03        | Ka   | Al  |
|       | wt%.  | 0,496  | 0,991      | 1,27            | Ka   | Ce  |
| Total | wt%.  | 100.0  |            |                 |      |     |

Структура сплавов имеет определенную направленность, мелкодисперсная и однородная, что свидетельствует о повышенных механических свойствах. В пределах исследованных составов структура сплавов состоит из твердого раствора  $\alpha$ -Al+эвт.( $\alpha$ -Al+Al<sub>11</sub>Ln<sub>3</sub>). С ростом концентрации лантаноида доля включения указанной эвтектики в твердом растворе алюминия увеличивается.

Как видно из табл.1, незначительное расхождение заданных и полученных составов, что свидетельствует об их достоверности. Микроструктура сплавов показывает на однородность и монолитность сплавов.

Измерение твердости проведено по стандартной методике на установке COUPAL (Иран). Твердость сплавов (рис.2), рассчитанная по результатам более 3-х измерений, симбатно возрастает с повышением концентрации Ln в них.

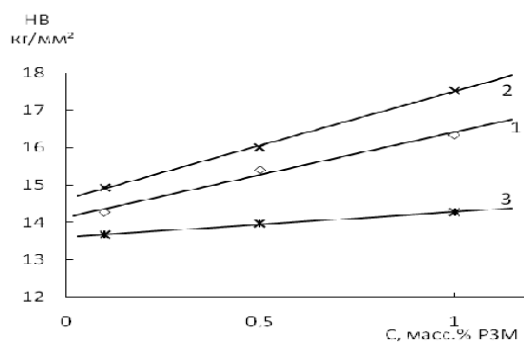


Рис.2. Кривые изменение твердости сплавов алюминия с церием, празеодимом и неодимом по Бринеллю, (1-Ce, 2-Pr, 3-Nd)

## Измерения теплоемкости алюминиевых сплавов с церием, празеодимом и неодимом

Измерение температурной зависимости теплоемкости металлов и сплавов произведено методом охлаждения на установке, представленной на рис. 2. В интервале температур 293-873К.

Электропечь (4) смонтирована на подставке, по которой она может перемещаться вправо и влево. Образец (5) (тоже может перемещаться) представляет собой цилиндр высотой 30 мм и диаметром 16 мм с высверленным каналом с одного конца, в который вставлена термопара (6). Термопары подведены к измерителю Digital Multimeter UT71B (7), который позволяет прямой фиксации результатов измерений на компьютере 8 в виде таблицы. Точность измерения температуры  $0,1^{\circ}\text{C}$ .

Печь включается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (2), при напряжении 30 В (DIGITALMULTIMETER DI 9208 L (1). По показаниям термометры, отмечается значение начальной температуры. Вдвигается образец в печь, и нагревается до определённой температуры, контролируя температуру по показаниям Digital Multimeter UT71B (7). Затем образец быстро выдвигается из печи. Фиксируя на компьютере (8) температуру и одновременно начиная отсчет времени через каждые 10 сек. при охлаждении образца ( $< 30^{\circ}\text{C}$ ).

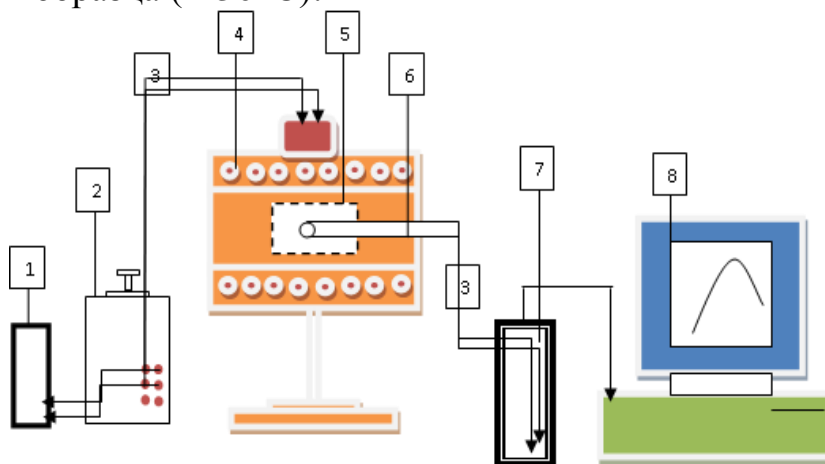


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для измерения теплоемкости металлов и сплавов методом охлаждения

Вся обработка результатов измерений производилась с помощью программы MS Excel. Графики строились с помощью программы Sigma Plot. Коэффициент регрессии составлял 0,998.

Температурная зависимость теплофизических свойств и термодинамических функции (табл.2) металлов и сплавов систем Al - Ln (Ln – Ce, Pr и Nd), исследованная методом охлаждения позволила составить уравнения температурной зависимости, которые в общем виде выражаются:

$$T = A * \exp. (-B\tau) + C \exp. (-D\tau) \text{ -кривые охлаждения;} \quad (1)$$



$$\alpha(T) = -A + BT + CT^2 - DT^3 - \text{коэффициент теплоотдачи} \quad (2)$$

$$c_p = A + BT + CT^2 + DT^3 - \text{удельная теплоемкость} \quad (3)$$

$$H_T = H_0 + AT + BT^2 + CT^3 + DT^4 - \text{температурная зависимость энтальпии} \quad (4)$$

$$S_T = A \ln T + BT + CT^2 + DT^3 - \text{температурная зависимость энтропии} \quad (5)$$

$$G_T = -A (\ln T - 1) - BT^2 - CT^3 - DT^4 - \text{температурная зависимость энергии Гиббса} \quad (6)$$

$$H = -A + BT + CT^2 + DT^3 - \text{энтальпия сплава} \quad (7)$$

$$S = A + BT - CT^2 + DT^3 - \text{энтропия сплава} \quad (8)$$

$$G_T = A - BT - CT^2 + DT^3 - \text{энергия Гиббса сплава} \quad (9)$$

В качестве примера в таблице 2 приведено значение коэффициентов для алюминия и алюминиево-цериевого сплава, содержащего 0,05 мас.% церия.

Таблица 2.

Уравнения температурной зависимости теплофизических и термодинамических свойств сплавов ( $T \leq 900 \text{ K}$ )

| Сис-<br>тема | Сос-<br>тав | Урав-<br>ние | Значения коэффициентов |          |                         |                         |
|--------------|-------------|--------------|------------------------|----------|-------------------------|-------------------------|
|              |             |              | A                      | B        | C                       | D                       |
| 1            | 2           | 3            | 4                      | 5        | 6                       | 7                       |
| Al           |             | 1            | 555,4775               | -0,0028  | 340,1132                | $-9,9815 \cdot 10^{-5}$ |
|              |             | 2            | 822,4000               | 0,5000   | 0,0002                  | 2,4310                  |
|              |             | 3            | -11,5583               | 0,0396   | $1,2468 \cdot 10^{-5}$  | $-1,6252 \cdot 10^{-8}$ |
|              |             | 4            | 22,1883                | 0,0067   | $1,7987 \cdot 10^{-6}$  | $1,3640 \cdot 10^{-9}$  |
|              |             | 5            | 22,1883                | 0,0135   | $2,698 \cdot 10^{-6}$   | $2,1863 \cdot 10^{-9}$  |
|              |             | 6            | 22,1883                | 0,0067   | $8,993 \cdot 10^{-7}$   | $5,4659 \cdot 10^{-10}$ |
| Al-Ce        | 0,05        | 1            | 556,6776               | -0,0031  | 345,5207                | $-1,0545 \cdot 10^{-4}$ |
|              |             | 2            | 822,0445               | 0,4999   | $1,9973 \cdot 10^{-4}$  | $2,4306 \cdot 10^{-7}$  |
|              |             | 3            | -8,4270                | 0,0202   | $5,2914 \cdot 10^{-5}$  | $-3,8848 \cdot 10^{-8}$ |
|              |             | 4            | 22,22644               | 0,006758 | $1,8 \cdot 10^{-6}$     | $1,64 \cdot 10^{-9}$    |
|              |             | 5            | 22,22644               | 0,013516 | $2,7 \cdot 10^{-6}$     | $2,19 \cdot 10^{-9}$    |
|              |             | 6            | -22,22644              | 0,006758 | $-9 \cdot 10^{-7}$      | $-5,48 \cdot 10^{-10}$  |
|              |             | 7            | -0,1142                | 0,0232   | $3,8778 \cdot 10^{-6}$  | $5,4370 \cdot 10^{-9}$  |
|              |             | 8            | 96,2163                | 0,1504   | -0,00013                | $5,7009 \cdot 10^{-8}$  |
|              |             | 9            | 3,6239                 | -0,1050  | $-4,9357 \cdot 10^{-5}$ | $1,1404 \cdot 10^{-8}$  |

Определены аналогичные значения коэффициентов уравнений (1 – 9) для систем Al - Ln (Ln – Ce, Pr и Nd при концентрации 0,05; 0,1 и 0,5 мас.%).

Теплоемкость сплавов характеризуется повышением значений с ростом температуры. Добавки церия, празеодима и неодима в пределах исследованных концентрации (0,5 мас.%) приводит к незначительному снижению значений удельной теплоемкости, энтальпии и энтропии сплавов.

**Исследование кинетики и продуктов процесса окисления твердых металлов и сплавов** были проведены методом термогравиметрии, основанном на непрерывном взвешивании образцов.

Метод ИКС, получивший в последнее время широкое распространение, позволяет с высокой точностью проводить исследование структуры оксидной пленки. ИК-спектры снимались на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR-20 в области  $400-4000 \text{ см}^{-1}$ .

Оксидную пленку тщательно истирали в вибраторе. Навеску  $0.02 \cdot 10^{-4} \text{ кг}$  перемешивали с бромистым калием марки <ЧДА>. Таблетку прессовали в специальной вакуумной пресс-форме при непрерывном откачивании под давлением. Готовую таблетку вместе с обечайкой помещали в спектрофотометр. Полученные спектры сопоставляли со спектрами стандартных образцов и, таким образом, определяли фазовый состав оксидной плёнки.

Окисление проведено в атмосфере воздуха при температурах 573, 673 и 773К. В работе использован алюминий марки А99, который является достаточно чистым, а примеси не влияют на результаты исследований.

В качестве примера на рис.3 приведены кривые окисления алюминия и его сплавов с лантаноидами. Окисление алюминия протекает по линейно-параболическому механизму. Это можно объяснить, по-видимому, образованием плотной пленки на начальных стадиях процесса окисления и небольшим приращением удельного веса образца. Окисление сплавов протекает по более сложному механизму. Здесь играют роль такие факторы как, растворимость легирующего компонента в исходном сплаве, природа компонентов составляющих сплав, их сродством к кислороду, свойства оксидной плёнки, нарушение в кристаллической структуре, температура, концентрация и др.

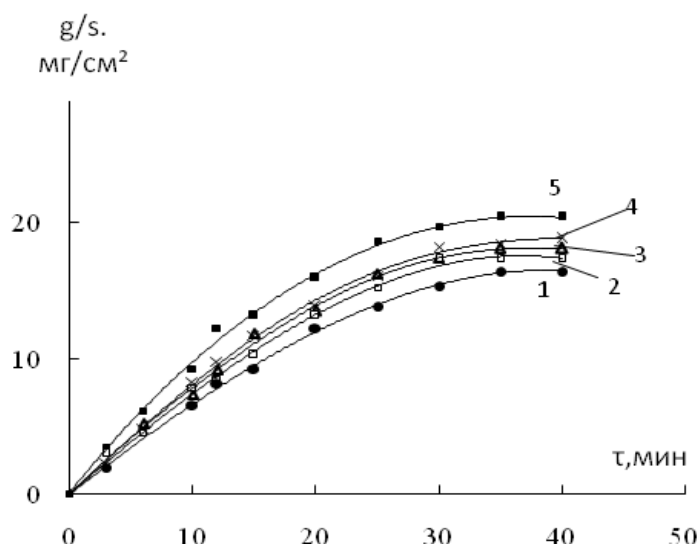


Рис.3. Кривые окисления алюминиевого сплава, содержащего 0,05 мас. %: 1-Nd; 2-Pr; 3-Ce; 4- 0 и 5-0.5 мас. La при температуре 573К. (Величина достоверности аппроксимации 0,997)

Таблица 3.

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов алюминия с лантаном.

| Содержание лантана в сплаве, мас. % | Температура окисления, К | Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-6}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ | Кажущаяся энергия активации, кДж/моль |
|-------------------------------------|--------------------------|---|---------------------------------------|
| -                                   | 573                      | 2,11  | 97±8                                  |
|                                     | 673                      | 3,39  |                                       |
|                                     | 773                      | 4,35  |                                       |
| 0.05                                | 573                      | -   | 84±6                                  |
|                                     | 673                      | 4,15  |                                       |
|                                     | 773                      | 5,19  |                                       |
| 0.1                                 | 573                      | 3,64  | 67±5                                  |
|                                     | 673                      | 4,27  |                                       |
|                                     | 773                      | 5,86  |                                       |
| 0.5                                 | 573                      | 4,23  | 43±5                                  |
|                                     | 673                      | 4,84  |                                       |
|                                     | 773                      | 6,43  |                                       |
| 1,0                                 | 573                      | 5,21  | 29±5                                  |
|                                     | 673                      | 5,89  |                                       |
|                                     | 773                      | 7,15  |                                       |

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что процесс окисления протекает в диффузионном режиме. С ростом температуры независимо от состава наблюдается увеличение скорости окисления. Влияния состава характеризуется тем, что при содержании лантаноида (Ce, Pr, Nd) до 0,05 мас. % прослеживается незначительное понижение скорости окисления. Дальнейшее увеличение концентрации лантаноидов приводит к росту скорости окисления. Среди лантаноидов, использованных в работе, наиболее подверженными к окислению являются сплавы с участием лантана, церия и празеодима.

Согласно результатам ИК- спектроскопии продуктом окисления исследованных сплавов являются:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с полосами поглощения при 455, 491, 598, 630,  $1090\text{см}^{-1}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  – 640, 1380, 1480  $\text{см}^{-1}$ ,  $\text{CeO}_2$  – 1460, 2850  $\text{см}^{-1}$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  – 667, 1160  $\text{см}^{-1}$ . Также обнаружено несколько полос поглощения при 660, 680, 1080, 1100, 1390, 2348  $\text{см}^{-1}$  которые, по-видимому, относятся к моноалюминатам исследованных лантаноидов. Некоторые полосы из-за малой интенсивности идентифицировать не удалось.

#### Определение и сравнительный анализ температуры плавления соединений систем алюминий – лантаноиды

Известно, что в системе Al – Ln образуются интерметаллические соединения следующих составов:  $\text{-AlLn}_3$ ,  $\text{AlLn}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{Ln}_3$ ,  $\text{AlLn}$ ,  $\text{Al}_2\text{Ln}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ln}$ ,

$\alpha$ -  $Al_{11}Ln_3$  и  $\beta$  -  $Al_{11}Ln_3$ . В литературе сведения о температуре плавления ( $T_{пл}$ ) этих соединений отличаются или вовсе отсутствуют. Поэтому трудно провести сравнительный анализ этой важной прикладной характеристики ИМ и установить закономерность их изменения в пределах всего ряда сходных соединений.

В работе использован полуэмпирический метод, который учитывает вклад 4f - электронов ( $N_f$ ), спинового (S) - и орбитального (L) угловых моментов количества движений  $Ln^{3+}$  в рассматриваемое свойство (A) соединения. Расчет произведен по корреляционному уравнению

$$A_{in} = A_{ia} + N_f + \beta S + {}^1L_{1-6} ({}^II L_{8-13}) \quad (10)$$

Значения коэффициентов уравнения приведены в табл.4.

Таблица 4

Значения коэффициента корреляционного уравнения (10)

| Коэффици-<br>циент | интерметаллиды           |                         |          |          |        |            |          |          |
|--------------------|--------------------------|-------------------------|----------|----------|--------|------------|----------|----------|
|                    | $\alpha$ - $Al_{11}Ln_3$ | $\beta$ - $Al_{11}Ln_3$ | $Al_3Ln$ | $Al_2Ln$ | $AlLn$ | $Al_2Ln_3$ | $AlLn_2$ | $AlLn_3$ |
| $\alpha$           | -6,43                    | -7,14                   | -6,43    | 8,93     | 28,71  | 26,86      | 34,14    | 22,85    |
| $\beta$            | 0                        | 1,43                    | 0        | 16,41    | 0,31   | 0          | 0        | 11,41    |
| $\gamma''$         | 12,01                    | 3,48                    | -8,31    | 5,47     | -9,72  | -11,38     | -12,22   | -5,16    |
| $\gamma''$         | 12,01                    | 3,48                    | -2,99    | -7,79    | -12,41 | -11,38     | -13,26   | -5,16    |

Полные сведения о температуры плавления ИМ систем Al–Ln, приведенные в табл.5, позволили установить закономерности в их изменениях в зависимости от состава (рис.4) и от природы лантаноидов (рис.5) в пределах всей группы лантаноидов.

Кривые зависимости  $T_{пл}$  ИМ от их состава имеют идентичный характер. С увеличением концентрации Ln в системе  $T_{пл}$  ИМ повышается (за исключением  $\beta$  -  $Al_{11}Ln_3$ ) и принимает максимальное значение для ИМ состава –  $Al_2Ln$ . В области более высоких концентраций лантаноида в исследуемых системах наблюдается понижение  $T_{пл}$  ИМ. При этом происходит четкое разделение ИМ на две подгруппы. Первая - состоящая из лантаноидов цериевой подгруппы, имеет более низкую температуру плавления, чем вторая - состоящая из лантаноидов иттриевой подгруппы.

Кривые зависимости изменения  $T_{пл}$  ИМ от природы лантаноидов имеют различные закономерности. Максимальную величину  $T_{пл}$  имеют ИМ состава  $Al_2Ln$  и они делят ИМ на две области. В области ИМ с богатым содержанием лантаноидов (составов  $AlLn$ ,  $Al_2Ln_3$ ,  $AlLn_2$  и  $AlLn_3$ ) наблюдается повышение  $T_{пл}$  ИМ с увеличением концентрации лантаноида в них. В области ИМ с

низким содержанием лантаноида (составов  $Al_3Ln$ ,  $\alpha - Al_{11}Ln_3$  и  $\beta - Al_{11}Ln_3$ ) наблюдается понижение величины  $T_{пл}$ .

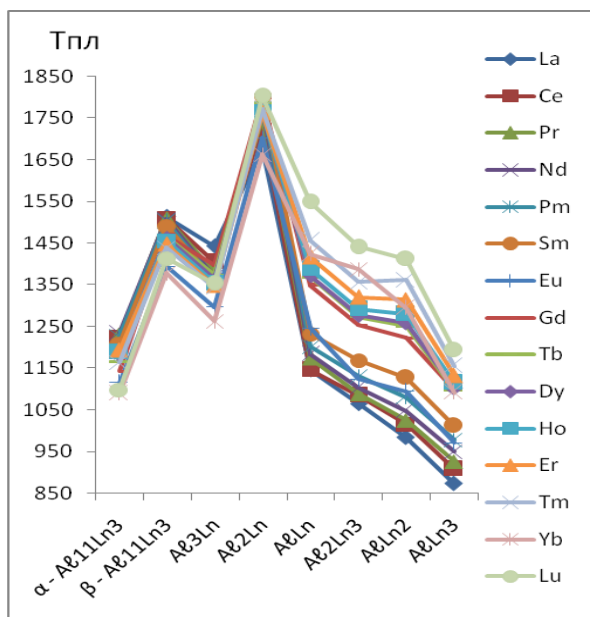


Рис. 4. Кривые зависимости температуры плавления от состава ИМ

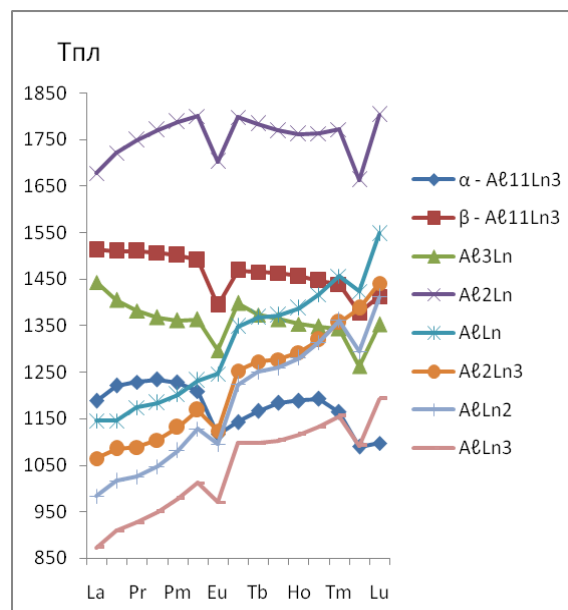


Рис. 5. Кривые зависимости температуры плавления ИМ от природы лантаноидов

Таблица 5

Температура плавления (К) ИМ систем Al – Ln

| Ln | Состав соединений      |                       |          |       |          |       |        |       |            |          |          |
|----|------------------------|-----------------------|----------|-------|----------|-------|--------|-------|------------|----------|----------|
|    | $\alpha - Al_{11}Ln_3$ | $\beta - Al_{11}Ln_3$ | $Al_3Ln$ |       | $Al_2Ln$ |       | $AlLn$ |       | $Al_2Ln_3$ | $AlLn_2$ | $AlLn_3$ |
|    | Расч.                  | Расч.                 | Лит.     | Расч. | Лит.     | Расч. | Лит.   | Расч. | Расч.      | Расч.    | Расч.    |
| La | 1188                   | 1513                  | 1443     | 1443  | 1678     | 1678  | 1146   | 1146  | 1065       | 984      | 873      |
| Ce | 1221                   | 1510                  | 1408     | 1405  | 1753     | 1721  | 1118   | 1146  | 1085       | 1016     | 909      |
| Pr | 1229                   | 1510                  | 1348     | 1382  | 1753     | 1749  | 1178   | 1174  | 1089       | 1025     | 927      |
| Nd | 1234                   | 1507                  | 1478     | 1368  | 1733     | 1771  | 1213   | 1184  | 1104       | 1047     | 950      |
| Pm | 1228                   | 1501                  | -        | 1361  | -        | 1788  | -      | 1202  | 1131       | 1081     | 978      |
| Sm | 1209                   | 1491                  | 1393     | 1363  | 1773     | 1800  | -      | 1232  | 1169       | 1128     | 1012     |
| Eu | 1116                   | 1394                  | -        | 1297  | -        | 1703  | -      | 1246  | 1124       | 1095     | 971      |
| Gd | 1143                   | 1468                  | 1398     | 1398  | 1798     | 1798  | 1348   | 1348  | 1253       | 1223     | 1098     |
| Tb | 1166                   | 1465                  | -        | 1373  | -        | 1784  | -      | 1368  | 1273       | 1251     | 1098     |
| Dy | 1184                   | 1463                  | 1363     | 1364  | 1773     | 1769  | -      | 1372  | 1277       | 1259     | 1103     |
| Ho | 1189                   | 1456                  | 1360     | 1354  | 1803     | 1762  | 1388   | 1388  | 1292       | 1280     | 1116     |
| Er | 1193                   | 1447                  | 1343     | 1348  | 1718     | 1763  | 1338   | 1417  | 1320       | 1314     | 1133     |
| Tm | 1164                   | 1439                  | -        | 1344  | -        | 1772  | -      | 1457  | 1357       | 1361     | 1156     |
| Yb | 1090                   | 1378                  | 1253     | 1263  | 1633     | 1663  | -      | 1424  | 1387       | 1295     | 1092     |
| Lu | 1098                   | 1413                  | 1353     | 1353  | -        | 1803  | -      | 1548  | 1441       | 1412     | 1193     |

### Энтальпии растворения и образования сплавов и интерметаллидов.

Калориметрическое исследование процессов растворения сплавов и ИМ систем Al-Ln проведено на модифицированной нами калориметрической установке с изотермической оболочкой. Объектами исследований выбраны сплавы и интерметаллиды систем Al-Ln, где лантаноиды – La, Ce, Pr и Nd.

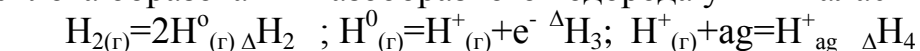
Наиболее оптимальным растворителем оказался 0,5М раствор соляной кислоты. Навески исследуемых веществ были очень малы  $(1 - 6) \cdot 10^{-3}$  моль по сравнению с количеством растворителя (150 см<sup>3</sup>). Можно считать, что процесс проходит при большом разбавлении порядка 1:1100. Теплота разбавления растворов кислоты учитывалась согласно справочным данным. Экспериментальные величины получены при усредненных значениях из серии трех (при хорошем совпадении) и пяти опытов.

В качестве побочной реакции проведено измерение теплоты растворения металлического алюминия, равное  $4601,0 \pm 70$ . Значение энтальпии образования гидратированных ионов  $Al_{ag}^{3+}$ , равное  $529,6$  кДж, определено по термохимическому циклу



и хорошо совпадает со справочным.

Теплота образования газообразного водорода учитывалась по схеме:



и равна  $3 ( 12 \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 ) = - 1317,75$  к Дж.

### Энтальпия растворения сплавов систем Al-Ln.

Результаты и условия процесса растворения сплавов систем алюминий – лантаноиды приведены в табл. 6.

Таблица 6

Теплота растворения сплавов системы алюминий – лантаноиды

| Al-Ln     | - $\Delta H_{\text{растворения}}$ , Дж*моль <sup>-1</sup> |          |          |          |            |            |            |
|-----------|---|----------|----------|----------|------------|------------|------------|
|           | Содержание Ln, % мас.                                     |          |          |          |            |            |            |
|           | 0,05  | 0,1      | 0,5      | 1,0      | 2,0        | 4,0        | 6,0        |
| <b>La</b> | 9561±600  | 8598±300 | 8539±300 | 8800±300 | 7978.5±600 | 7314±300   | 7320±300   |
| <b>Ce</b> | 1396±100  | 1668±100 | 1792±90  | 1804±70  | -          | -          | -          |
| <b>Pr</b> | 1567±140  | 1966±200 | 1401±50  | 1319±30  | 7058±500   | 6679.0±100 | 7457.7±600 |
| <b>Nd</b> | 1658±90   | 2003±40  | 1280±20  | 1602±70  | -          | -          | -          |

При малых добавках лантана (от 0.05масс.%) к алюминию наблюдается резкое увеличение значения энтальпии растворения по сравнению с чистым алюминием и остается на одном уровне в пределах ошибки эксперимента, а в других системах наоборот, наблюдается двукратное уменьшение этой величины. При содержании лантаноидов более 2%мас. энтальпия растворения сплавов остается почти на одном уровне.

### Энтальпия растворения интерметаллидов систем алюминий – лантаноиды.

Величины энтальпии растворения интерметаллидов систем Al - Ln (Ln – Ce, Pr, Nd,) определены по аналогичной методике и условиям, использованным для исследования свойств сплавов. Результаты и условия процесса растворения ИМ системы Al-Ln приведены в табл.7.

Из данных табл.7 и рис.6 можно обнаружить, что наименьшее значение энтальпии растворения имеет ИМ состава  $Al_2Ln$  с увеличением концентрации церия в ИМ свыше эквимольного состава AlCe наблюдается резкое повышение величины их энтальпии растворения.

Таблица 7

Теплота растворения интерметаллидов системы алюминий – лантаноиды

| Система<br>Al - Ln | - $\Delta H_{\text{растворения}}$ , Дж*моль <sup>-1</sup> |           |           |           |           |
|--------------------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                    | Состав интерметаллидов                                    |           |           |           |           |
|                    | $Al_3Ln$  | $Al_2Ln$  | $AlLn$    | $AlLn_2$  | $AlLn_3$  |
| Al - Ce            | 1504,4±50   | 1050,2±30 | 1439,8±10 | 3227,31±5 | 6527,7±10 |
| Al - Pr            | 1463,2±40   | 1142,1±30 | 1338,1±10 | 2854,1±60 | -         |
| Al - Nd            | -   | 1184,4±40 | 1354,3±30 | 2879,2±12 | 4359,4±8  |

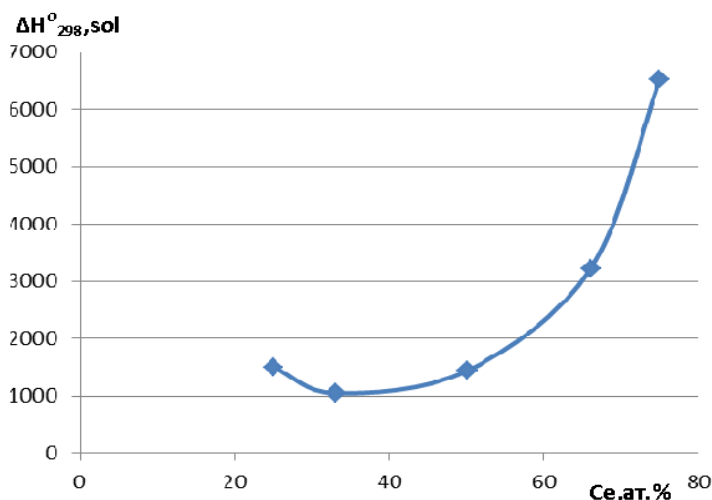
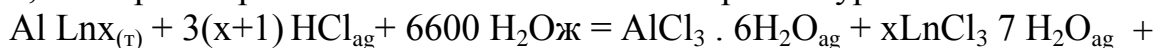


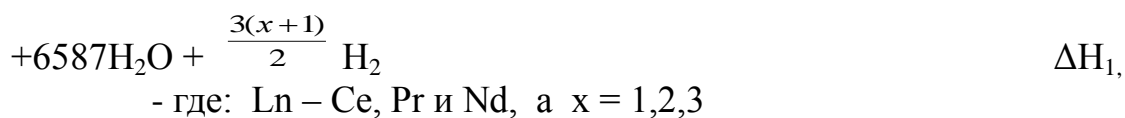
Рис.6. Зависимость энтальпии растворения ИМ от состава

### Энтальпия образования интерметаллидов систем Al–Ln (Ln–Ce, Pr, Nd )

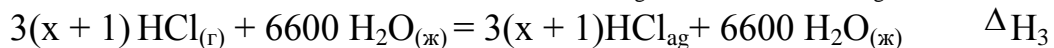
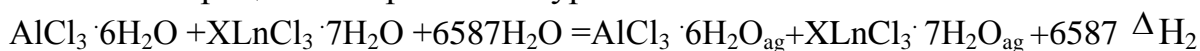
Полученные сведения об энтальпии растворения исследованных ИМ систем Al–Ln дали возможность рассчитать величины энтальпии образования искоемых соединений по составленным нами термодимическим циклам. Погрешность рассчитываемой величины энтальпии образования ИМ оценена с учетом возможных ошибок.

Процесс растворения исследуемых интерметаллидов систем Al - Ln в 0,5 м в растворе соляной кислоты можно выразить уравнением:

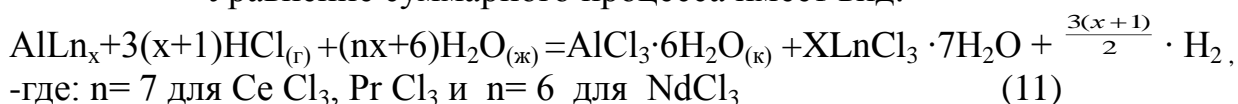




Побочные процессы выражаются уравнениями:



Уравнение суммарного процесса имеет вид:



Значения теплоты растворения смеси кристаллогидратов хлоридов алюминия и лантаноидов, определенные в условиях наших экспериментов, приведены в табл. 8.

Значения энтальпии процесса разбавления соляной кислоты определены графически и по справочным данным.

Значения энтальпии процессов превращения водорода равны:

$$3(1+x)(1/2 \Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_5 + \Delta\text{H}_6) = -1317,75(1+x) \text{ кДж}$$

и не зависят от природы лантаноида.

Таблица 8.

Теплота растворения смеси кристаллогидратов хлоридов

| -ΔH <sup>0</sup> <sub>298,so</sub><br>кДж<br>/моль | Смеси хлоридов |                    |                    |        |        |                    |                    |
|--|----------------|--------------------|--------------------|--------|--------|--------------------|--------------------|
|  | Al-Ce          | Al-Ce <sub>2</sub> | Al-Ce <sub>3</sub> | Al-Pr  | Al-Nd  | Al-Nd <sub>2</sub> | Al-Nd <sub>3</sub> |
|  | 38,0±2         | 56,3±1             | 75,0±2             | 31,2±2 | 28,3±2 | 55,6±2             | 75,3±2             |

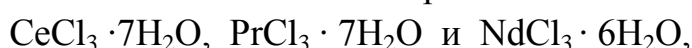
Используя значения вышеприведенных величин, рассчитаны энтальпии образования изученных интерметаллидов лантаноидов.

Расчет произведен по термохимическому циклу:

$$\Delta_f \text{H}_{298}^0 \text{AlLn}_x = \Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2 - \Delta\text{H}_3 + \Delta_f \text{H}_{\text{AlCl}_3}^0 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + x \Delta_f \text{H}_{\text{LnCl}_3}^0 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3(x+1) \left( \frac{1}{2} \Delta\text{H}_4 + \Delta\text{H}_5 + \Delta\text{H}_6 \right) - 3(x+1) \Delta_f \text{H}_{\text{HCl}_{(\text{r})}}^0 + 6 \Delta_f \text{H}_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^0 \quad (12)$$

Значения опорных величин стандартной энтальпии образования HCl<sub>(r)</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>(ж)</sub> и AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O взяты из справочника.

Значения опорных величин энтальпий образования



равные – 3173,4; - 3174,7 и – 2860,1 кДж·моль<sup>-1</sup>, соответственно, взяты из справочника.

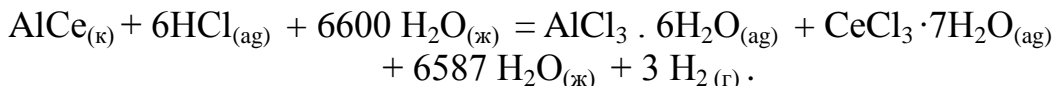
В качестве примера приведен расчет энтальпии образования ИМ состава AlCe, по термохимическому циклу (12) и уравнением суммарного процесса (11):



Таблица 9

Значение стандартной энтальпии образования ИМ систем Al- Ln

| Состав<br>ИМ                      | $-\Delta_f H^0_{298, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}$ |             | $-\Delta_f H^0_{298, \frac{\text{кДж}}{\text{моль-атоме}}}$ |             |
|-----------------------------------|---|-------------|---|-------------|
|                                   | Литература  | Эксперимент | литература  | Эксперимент |
| Система Al-Ce                     |   |             |   |             |
| Al <sub>4</sub> Ce                | 145,72  | -           | 29,15   | -           |
| Al <sub>11</sub> Ce <sub>3</sub>  | 186,11  |             | 39,60   |             |
|                                   | 163,22  | -           | 34,65   | -           |
|                                   | 189,94  |             | 40,43   |             |
| Al <sub>3</sub> Ce <sub>(α)</sub> | 163,74  | -           | 40,92   | -           |
| Al <sub>3</sub> Ce <sub>(β)</sub> | 153,82  | 140,72±10   | 38,45   | 35,18±3     |
| Al <sub>2</sub> Ce                | 147,93  |             | 49,31   |             |
|                                   | 159,63  | 154,35±12   | 53,24   | 51,45±1     |
|                                   | 163,24  |             | 54,46   |             |
| AlCe                              | 65,01   |             | 32,51   |             |
|                                   | 94,42   | 72,09±12    | 47,23   | 36,05±6     |
| AlCe <sub>2</sub>                 | 63,65   | 64,10±15    | 21,29   | 21,37±4     |
|                                   | 66,45   |             | 16,62   |             |
| AlCe <sub>3(α)</sub>              | 63,14   |             | 15,78   |             |
|                                   | 112,41  | -           | 28,17   | -           |
|                                   | 92,05   |             | 23,04   |             |
| AlCe <sub>3(β)</sub>              | 60,05   | 58,05±11    | 15,01   | 14,51±3     |
| Система Al- Pr                    |   |             |   |             |
| Al <sub>4</sub> Pr                | 218,02<br>220,07                                      | -           | 43,65<br>44,07  | 31,40       |
| Al <sub>11</sub> Pr <sub>3</sub>  | 145,63  | -           | 31,08   | 34,14       |
| Al <sub>3</sub> Pr                | -   | 136,8±11    | -   | 41,20       |
| Al <sub>2</sub> Pr                | 188,31  | 170,4±10    | -   | 56,88       |
| AlPr                              | -   | 76,0±10     | -   | 37,97       |
| AlPr <sub>2</sub>                 | -   | 73,05±10    | -   | 24,53       |
| AlPr <sub>3</sub>                 | -   | -           | -   | 16,97       |
| Система Al- Nd                    |   |             |   |             |
| Al <sub>4</sub> Nd                | 157,32  | -           | 31,46   | -           |
| Al <sub>11</sub> Nd <sub>3</sub>  | 169,60<br>182,41                                      |             | 36,08<br>38,81  |             |
| β- Al <sub>3</sub> Nd             | 152,21  | -           | 38,05   |             |
|                                   | 182,24  |             | 45,56   |             |
| α- Al <sub>3</sub> Nd             | 154,84  | -           | 38,71   | -           |
|                                   | 161,10  |             | 53,70   |             |
| AlNd                              | 79,19<br>103,62                                       | 79,70±6     | 39,60<br>51,81  | 39,85±3     |
| AlNd <sub>2</sub>                 | 79,98<br>111,33                                       | 81,06±13    | 26,66<br>37,11  | 27,07±4     |
| AlNd <sub>3</sub>                 | 107,72<br>108,40                                      | 93,07±10    | 26,93<br>27,16  | 23,27±3     |



Стандартная теплота растворения данного общего процесса (11) равна

$$\Delta H_4^0 = - 1439,8 \pm 10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Используя значения опорных величин по стандартной энтальпии образования компонентов системы и экспериментально определенное значение энтальпии растворения ИМ AlCe, нами рассчитано значение энтальпии его образования по следующей схеме:

$$\Delta_f H_{298}^0, \text{AlCe}_{(к)} = - \Delta H_1^0 + H_2^0 + 6\Delta H_3^0 - 6\Delta_f H_{\text{HCl}(г)}^0 - 13 \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(ж)}^0 + \Delta_f H_{\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^0 + \Delta_f H_{\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}^0 + 6\left(\frac{1}{2}\Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6\right)$$

Значение стандартной энтальпии образования ИМ состава AlCe равно

$$\Delta_f H_{\text{AlCe}(к)}^0 = - 72,09 \pm 12 \text{ кДж/моль}$$

Обобщенные результаты экспериментов и литературных сведений по энтальпии образования ИМ систем Al – Ln приведены в табл.9

### Обсуждение результатов

Сплавы, полученные в области с низким содержанием лантаноида (менее 1,0% мас.), образованы из твердого раствора  $\alpha$ -Al+эвтек ( $\alpha$ -Al+Ln<sub>3</sub>Al<sub>11</sub>). С ростом концентрации лантаноида доля включения указанной эвтектики в твердом растворе алюминия увеличивается. Наблюдается симбатное повышение твердости алюминиевых сплавов с увеличением концентрации лантаноида в них.

Влияние концентрации лантаноидов и температуры на процесс окисления твердых сплавов характеризуется тем, что с ростом температуры не зависимо от состава наблюдается повышение скорости окисления твердых сплавов. Добавки лантаноидов в пределах исследованных составов до 0,05% мас. незначительно снижают, а в дальнейшем увеличивают окисляемость алюминия. Наиболее подвержены окислению сплавы алюминия с лантаном и церием. Здесь имеют место влияние таких факторов как, растворимость легирующего компонента в исходном сплаве, природа компонентов составляющих сплав, их сродством к кислороду, свойства оксидной плёнки, нарушение в кристаллической структуре, температура, концентрация и др.

Наличие полных и достоверных сведений о термических характеристиках сплавов и интерметаллидов позволяет провести их сравнительный анализ и установить существующие закономерности среди этих сходных соединений. Выявление закономерности способствует поиску и синтезу материалов с заранее заданными свойствами.

Для проведения системного анализа термических характеристик интерметаллидов систем Al- Ln использован полуэмпирический метод, который учитывает особенности электронного строения лантаноидов и их влияние на исследуемые свойства сходных соединений.

Таким образом, определены и уточнены величины температуры плавления 120 ИМ, образующихся в системах Al-Ln. Полученные наиболее полные сведения по температуре плавления ИМ этих систем, позволило установить следующие закономерности в изменениях этой прикладной характеристики ИМ :

а) - кривые зависимости температуры плавления всех интерметаллидов от их состава являются идентичными. Кривые делятся на две области с пиком термостабильности для состава  $Al_2Ln$  (рис. 4) . В область ИМ, с низким содержанием лантаноида, по мере увеличения концентрации лантаноида в системе температура плавления ИМ повышается (за исключением  $\beta$  -  $Al_{11}Ln_3$ ) и принимает максимальное значение для ИМ состава –  $Al_2Ln$ . В области более высоких концентраций лантаноида в исследуемых системах наблюдается понижение температуры плавления ИМ. Данная область ИМ четко разделяется на две зоны. Первая зона ИМ лантаноидов цериевой подгруппы имеет более низкую температуру плавления, чем вторая - ИМ, состоящая из лантаноидов иттриевой подгруппы.

б) - кривые зависимости изменения температуры плавления изученных ИМ от природы лантаноидов имеют различный характер. (рис.5) Максимальную величину температуры плавления имеют ИМ-ы состава  $Al_2Ln$  и они делят ИМ-ов на две области. В области ИМ с богатым содержанием лантаноидов ( составов  $AlLn$ ,  $Al_2 Ln_3$ ,  $Al Ln_2$  и  $AlLn_3$ ) наблюдается повышение температуры плавления ИМ по мере увеличения концентрации лантаноида в них. В области ИМ–ов с низким содержанием лантаноида (составов  $Al_3 Ln$ ,  $\alpha$  -  $Al_{11}Ln_3$  и  $\beta$  -  $Al_{11}Ln_3$ ) наблюдается понижение величины температуры плавления. На всех кривых наблюдается проявление «тетрад-эффект»-а.

Методом калориметрии определены величины энтальпии растворения сплавов и интерметаллидов систем Al - Ln, где Ln - La , Ce, Pr и Nd. Исследование процесса растворения проведено для сплавов систем Al- Ln с малыми добавками лантаноидов (до 6% мас.). Обобщенные результаты экспериментов по определению энтальпии процесса растворения сплавов приведены в табл. 10.

Из данных табл.10, видно, что в системе Al- La при малых добавках лантана (от 0.05мас.%) к алюминию наблюдается двукратное увеличение значений энтальпии растворения сплава по сравнению с чистым алюминием. Это, возможно, связано с растворимостью лантана в алюминии.

Таблица 10

Обобщенные данные процесса растворения сплавов

| $-\Delta H_{298, \text{sol}}^0$ ,<br>кДж /моль | Al  | Al- La     | Al- Ce     | Al- Pr                                   | Al- Nd     |
|--|-----|------------|------------|--|------------|
|  | 4,6 | 7,0-9,5    | 1,4-1,8    | 1,3-1,6*<br>7,0**                        | 1,6-2,0    |
| Конц. Ln,<br>% мас.                            | 0   | $\leq 6,0$ | $\leq 1,0$ | $^* \leq 1,0$<br>$^{**} \geq 2 - \leq 6$ | $\leq 1,0$ |

Из данных табл. 10 можно утверждать, что величины энтальпии растворения изученных ИМ систем Al - Ln, где Ln - Ce, Pr и Nd имеют близкие значения. По мере увеличения содержания лантаноида в составе ИМ наблюдается повышение энтальпии растворения интерметаллидов. Наименьшее значение энтальпии растворения соответствует ИМ состава  $Al_2Ln$ .

На основании экспериментальных и литературных значений энтальпий растворения ИМ и образования других компонентов по термодинамическому циклу определены энтальпии образования ИМ систем Al-Ln, где Ln- Ce, Pr, Nd. Обобщенные и наиболее полные сведения об энтальпии образования этих интерметаллидов приведены в табл.9. Эти сведения позволили провести системный анализ и установить закономерности в изменениях этой термодинамической характеристики от состава и природы лантаноидов для всех ИМ-ов.

Обобщая литературные и экспериментальные значения энтальпии образования ИМ систем Al-Ln проведен анализ концентрационной зависимости этой величины в пределах системы. Для иллюстрации на рис.7 – 11 приведена зависимость изменения энтальпии образования ИМ систем Al-Ln. Из этих рисунков видно, что площадь концентрационной зависимости энтальпии образования ИМ делится на две зоны. Точка разделения, с максимальным значением энтальпии образования ИМ всех систем Al-Ln, соответствует составу  $Al_2Ln$  при концентрации Ln, равной 33,3 % ат.

Обработка литературных и экспериментальных данных по энтальпии образования ИМ систем Al-Ln, для каждой зоны в отдельности, проведена на компьютере по программе Microsoft Excel позволила составить тип и уравнений концентрационной зависимости этой величины, которые приведены в табл.11.

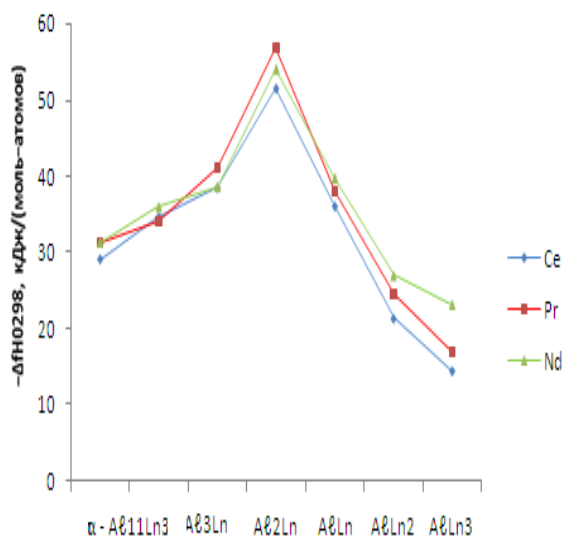


Рис.7. Зависимость энтальпии образования ИМ от их состава.

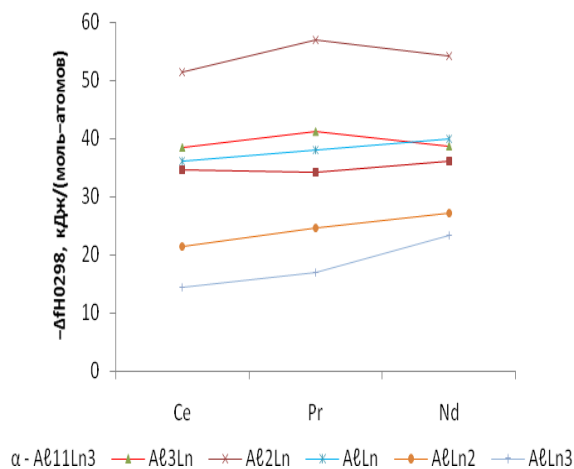


Рис.8. Зависимость энтальпии образования ИМ от природы лантаноидов.

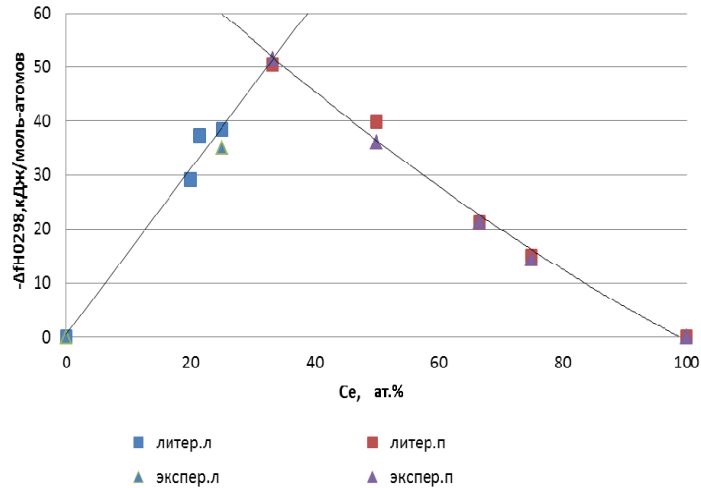


Рис.9. Концентрационная зависимость энтальпии образования ИМ Al- Ce от содержания Ce

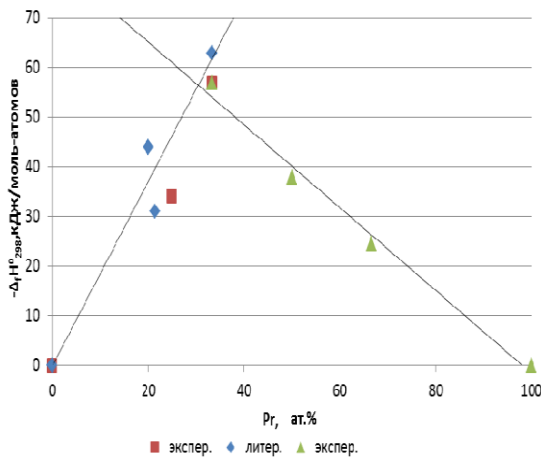


Рис.10. Концентрационная зависимость энтальпии образования ИМ Al-Pr от содержания Pr

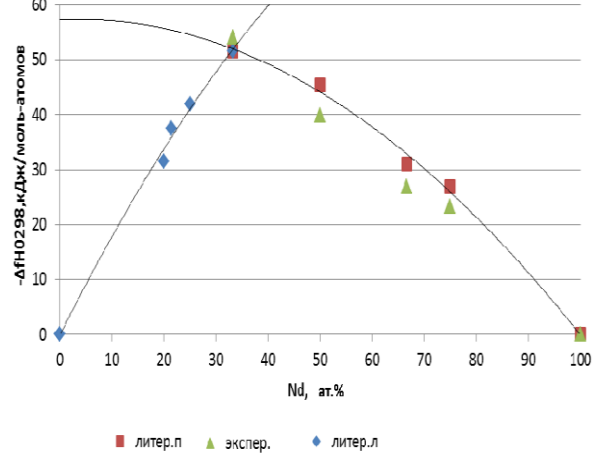


Рис.11. Концентрационная зависимость энтальпии образования ИМ Al- Nd от содержания Nd

Таблица 11

Уравнения концентрационной зависимости энтальпии образования (У) ИМ

| Система Al-Ln | Зона | Уравнение (x - концентрация Ln, ат.%) |                                     |
|---------------|------|---------------------------------------|-------------------------------------|
|               |      | Тип                                   | Выражение                           |
| Ce            | 1    | Линейная                              | $y = 1,5318x + 0,5468$              |
|               | 2    | Полинома                              | $y = 0,0027x^2 - 1,1429x + 86,931$  |
| Pr            | 1    | Линейная                              | $y = 1,8575x - 0,2065$              |
|               | 2    | Линейная                              | $y = -0,8348x + 81,978$             |
| Nd            | 1    | Полинома                              | $Y = -0,0098x^2 + 1,8899x - 0,1013$ |
|               | 2    | Полинома                              | $y = -0,0062x^2 + 0,0498x + 57,24$  |

По характеру и расположению кривых зависимости энтальпии образования от состава (рис.7) и от природы лантаноидов ИМ (рис.8) можно обнаружить следующие закономерности:

1) ИМ состава  $Al_2Ln$  имеет максимальное значение энтальпии образования и разделяет интерметаллиды на две подгруппы ;

2) Первая подгруппа состоит из ИМ, содержащие в составе лантаноидов меньше, чем интерметаллид состава  $Al_2 Ln$ . В этой подгруппе происходит симбатное увеличение энтальпии образования ИМ по мере нарастания концентрации лантаноидов в них. Среди сходных по составу ИМ наблюдается незначительное повышение энтальпии образования для соединения празеодима;

3) Вторая подгруппе состоит из ИМ с низким содержанием лантаноида по сравнению с составом  $Al_2 Ln$ . Наблюдается асимбатная зависимость между концентрацией лантаноида и энтальпией образования ИМ. По мере повышения концентрации лантаноида в ИМ наблюдается заметное понижение их энтальпии образования. Среди сходных по составу ИМ наблюдается почти линейное повышение энтальпии образования.

## ВЫВОДЫ

1. Методом калориметрии определены величины энтальпии растворения сплавов и интерметаллидов систем  $Al - Ln$ , где  $Ln - La, Ce, Pr$  и  $Nd$ .

В системе  $Al - La$  с малыми добавками лантана (0.05 масс.%) в сплаве наблюдается двукратное увеличение значений энтальпии растворения сплава по сравнению с чистым алюминием. При более высоких концентрациях лантана в сплавах значения энтальпии растворения остается на одном уровне в пределах ошибки эксперимента. В других системах при концентрациях лантаноида  $\leq 1,0\%$  масс. наблюдается, двукратное уменьшение величины энтальпии растворения сплавов по сравнению с чистым алюминием.

Величины энтальпии растворения изученных ИМ систем  $Al - Ln$ , где  $Ln - Ce, Pr$  и  $Nd$  имеют близкие значения. По мере увеличения содержания лантаноида в составе ИМ наблюдается повышение энтальпии растворения интерметаллидов. Наименьшее значение энтальпии растворения соответствует ИМ состава  $Al_2 Ln$ .

2. По термохимическому циклу определены величины энтальпии образования ИМ систем  $Al - Ln$ . Установлены следующие закономерности в изменениях энтальпии образования ИМ от состава и природы лантаноидов:

- площадь концентрационной зависимости энтальпии образования ИМ делится на две подгруппы. Точка разделение, с максимальным значением энтальпии образования ИМ всех систем  $Al - Ln$ , соответствует составу  $Al_2 Ln$ . Составлены уравнения концентрационной зависимости энтальпии образования ИМ каждой подгруппы;

- первая подгруппа состоит из ИМ, содержащей в составе лантаноидов меньше, чем интерметаллид состава  $Al_2 Ln$ . В этой подгруппе происходит симбатное увеличение энтальпии образования ИМ по мере нарастания концентрации лантаноидов в них. Среди сходных по составу ИМ

наблюдается незначительное повышение энтальпии образования для соединения празеодима;

- вторая подгруппе состоит из ИМ с низким содержанием лантаноида по сравнению с составом  $Al_2Ln$ . Наблюдается асимбатная зависимость между концентрацией лантаноида и энтальпией образования ИМ. По мере повышения концентрации лантаноида в ИМ наблюдается заметное понижение их энтальпии образования. Среди сходных по составу ИМ наблюдается почти линейное повышение энтальпии образования.

3. Полученные наиболее полные сведения по температуре плавления 120 ИМ, образующихся в системах Al- Ln, позволили установить следующие закономерности в изменениях этой характеристики ИМ :

а) - кривые зависимости температуры плавления интерметаллидов от состава для всех систем Al- Ln идентичны и делятся на две области с пиком термостабильности для состава  $Al_2Ln$ . В области ИМ, с низким содержанием лантаноида температура плавления ИМ повышается и принимает максимальное значение для ИМ состава  $Al_2Ln$ . В области ИМ с более высоким содержанием лантаноида наблюдается понижение температуры плавления. Данная область ИМ четко разделяется на две зоны: первая зона ИМ лантаноидов цериевой подгруппы имеет более низкую температуру плавления, чем вторая - ИМ, состоящая из лантаноидов иттриевой подгруппы.

б) - кривые зависимости изменения температуры плавления ИМ от природы лантаноидов имеют различный характер. На всех кривых наблюдается проявление «тетрад-эффект»-а.

4. По результатам изучения термических, химических, физических и термодинамических свойств наиболее устойчивым ИМ является состав  $Al_2Ln$ . Установленные закономерности в изменениях этих сплавов и ИМ позволяют вести направленный синтез сплавов и интерметаллических материалов определенного состава, исходя из условий эксплуатации и требований технологического процесса.
5. Структура сплавов, в пределах исследованных составов состоит из твердого раствора  $\alpha-Al+эвт.(\alpha-Al+R_3Al_{11})$ . С ростом концентрации лантаноидов доля эвтектики увеличивается. С ростом температуры скорость окисления независимо от состава увеличивается. Увеличение концентрации лантаноида до 0,05мас.% способствует понижению, а выше этого значения повышению скорости окисления алюминия, что связано с образованием продуктов окисления и их свойств. Основным продуктом окисления сплавов является  $\gamma-Al_2O_3$ . Обнаружено также моноалюминаты с участием лантаноидов.
6. Добавки лантаноидов приводят к повышению твердости сплавов, что связано с созданием препятствий для движения дислокаций и уменьшением скорости диффузионных перемещений атомов,

обусловленное разницей в размерах атомов взаимодействующих компонентов и образованием интерметаллической фазы.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

*Монография*

1. Амини Р.Н., Металлографический анализ. /**Разази М.Б.**, Ганде А. Душанбе, Изд-во «Пайванд», 2012. 213с.  
*Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации и международных научных изданиях*
2. Эшов Б.Б., Термодинамические характеристики интерметаллидов системы алюминий-неодим./**Разази М.Б.**, Сафаров А.М., Бадалов А.Б., Савриев С.О.//Вестник ТТУ, 1(9), 2010. – С.25-28.
3. Бадалов А., Закономерности изменения термических свойств интерметаллидов систем Cu-Ln./Нуриддинов Б.Ш., **Разази М.Б.**, Эшонкулов Х.И., Савриев С.О.// Вестник ТТУ, №2. (10), 2010. С.56-61
4. Эшов Б.Б., Энтальпии растворения сплавов и образования интерметаллидов систем алюминий – лантан и алюминий – церий. / **Разази М.Б.**, Бадалов А.Б. // Известия АН РТ. 2012.- №1(146).-С.92-99.
5. **Разази М.Б.**, Структура и термодинамические свойства алюминиевых сплавов с лантаном./Эшов Б.Б., Бадалов А.Б. // Доклады АН РТ, №4. 2012. С. 89-96.
6. **Razazi M.B.**, Physical - chemical and thermodynamic properties of aluminum alloys-neodymium. / Ishov B., Badalov A. //J. Materials science research. (India) №1. V.9. 2012. P.158-163.
7. **Razazi M.B.**, Preparation of physical and chemical and thermodynamic properties of aluminum alloys – cerium. /Ishov B., Badalov A. //J. Innova ciencia. V.4. iss.7. (USA), 2012. P.48-54.
8. **Razazi M.B.**, Physical - chemical and thermodynamic properties of aluminum alloys-neodymium. /Ishov B., Badalov A. //J. Science record, (USA), №7,V.4, jul. 2012. P.110-115.

*Материалы конференций*

9. Эшов Б.Б., Калориметрическое определение энтальпии образования интерметаллидов системы алюминий – церий./ **Разази М.Б.**, Мирзоев Ш.И., Сафаров А.М., Бадалов А.Б. //Матер. 1V междунар. научно- прак. конфр. «Перспективы развития науки и образования», Душанбе, ТТУ, 2010.- С.142-144.
10. Badalov A.B., Physical - chemical and thermodynamic properties of aluminum alloys-neodymium. /**Razazi M.B.**, Amini R., Ishov B.B. // Abst. book 1<sup>th</sup> International conf. on «Materials Heat Ireatment», 2010. Majlesi Bransh, Islamic Azad University, Isfahan, Iran. P.51



11. **Разази М.Б.**, Синтез и окисление интерметаллидов цериевой подгруппы./ Эшов Б.Б., Бадалов А.Б. //Матер. респ. научно - прак. конф. «Проблемы современной координационной химии», Душанбе, ТНУ. 2011.- с.43,44.
12. **Разази М.Б.**, Энтальпия образования интерметаллидов систем алюминий – церий./ Амини Р.Н., Эшов Б.Б., Бердиев А.Э., Бадалов А.Б.//Тез. докл.XV111 междунар. конф. «Химическая термодинамика в России», Самара, 2011. ч.11. – С.75.
13. Badalov A.B., Thermochemical properties of intermetallic compounds of aluminium-lanthanides and lanthanides-antimonide./ **Razazi M.B.**, Amini R., Ishov B.B.//Abst. book 2<sup>th</sup> International conf. on «Materials Heat Ireatment», 2011. Majlesi Bransh, Islamic Azad University, Isfahan, Iran. P.79
14. **Разази М.Б.**, Получение, температура плавления и энтальпия образования интерметаллидов систем алюминий- неодим. /Эшов Б., Бердиев А., Мирзоев Ш.//–Материалы междунар. научно- прак. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии», «Абишевские чтения-2011», Караганда, 2011. ХМИ им. Ж. Абишева, С.86
15. **Разази М.Б.**, Структура алюминиевых сплавов с некоторыми редкоземельными металлами. / Эшов Б.Б., Пулатов П.Р.// Матер.респуб.научно- технич.конф,повящ. 50-летию механико-технол. фак-та ТТУ., Душанбе. 2011. С.79-80

Разрешено к печати 26.09.2012. Сдано в набор 26.09.2012

Подписано в печать 27.09.2012.

Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16

Гарнитура литературная. Печать офсетная.

Усл.печ.л.1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 81

---

Отпечатано в типографии Издательства «Истеъдод»

734025, г.Душанбе, пр.Рудаки 36

(992 37) 22-19-543