

**ТАДЖИКСКИЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ШИРИНШОХ ШОТЕМУР**

УДК: 536.8:620.1:621

На правах рукописи



**АБДУХАЛИЛЗОДА Шараф Абдухалил
(АХМЕДОВ Шарафжон Абдухалилович)**

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ И
ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМ АЛЮМИНИЙ –
ЛАНТАНИДЫ (В ОБЛАСТИ БОГАТЫХ ЛАНТАНИДОМ),
МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ИЗМЕНЕНИЯ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата технических наук
по специальности 05.02.01 – Материаловедение
(05.02.01.02 – отрасль машиностроения)

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор, член-корреспондент
НАН Таджикистана
Бадалов А.

Душанбе – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

СОКРАЩЕННЫЕ ФОРМУЛЫ И ОБОЗНАЧЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	7
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. СТРОЕНИЕ АТОМОВ, ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ СИСТЕМ АЛЮМИНИЙ – ЛАНТАНИДЫ, БОГАТЫХ ЛАНТАНИДОМ	16
1.1. Алюминий - электронное строение и место в аналогии элементов III группы Таблицы химических элементов Д.И. Менделеева	17
1.2. Особенности электронного строения атомов лантанидов и закономерности их изменения в группе	18
1.3. Интерметаллиды и эвтектики, образующиеся в системах алюминий – лантаниды	19
1.4. Особенности образования интерметаллидов с участием редкоземельных металлов	26
1.5. Термические характеристики сплавов систем алюминий – лантаниды (в области богатых лантанидом)	31
1.6. Термодинамические характеристики сплавов систем алюминий – лантаниды, богатых лантанидом	36
1.7. Окисление интерметаллидов систем аллюминий – лантаниды, богатых лантанидом	43
Заключение по обзору литературы и постановка задачи работы	47
ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЁТНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	51
2.1. Получение сплавов систем аллюминий – лантаниды (лантаниды – La, Ce и Pr)	51

2.2. Экспериментальные методы определения химического состава, микроструктуры и твердости сплавов систем алюминий – лантаниды	52
2.3. Определение теплоемкости сплавов методом охлаждения.....	54
2.4. Термогравиметрический метод изучения кинетики процесса окисления сплавов	58
2.5. Методы определения состава продуктов окисления сплавов	60
2.6. Метод калориметрии растворения с изотермической оболочкой	61
2.7. Полуэмпирические и расчётные методы определения термических и термодинамических характеристик сплавов систем алюминий – лантаниды, богатых лантанидом	62
Заключение и выводы	66
ГЛАВА 3. СОСТАВ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМ Al - La, Al - Ce и Al - Pr	69
3.1. Определение химического состава, морфологии поверхности и твёрдости сплавов на основе алюминия в системах Al-La, Al-Ce и Al-Pr	69
3.2. Теплоемкость, её температурная зависимость и термодинамические свойства сплавов системы Al – Pr	78
3.3. Определение энталпии образования сплавов систем алюминий – церий и алюминий – празеодим	85
3.4. Процесс окисления сплавов систем Al-Ln (где Ln-Ce и Pr)	93
Заключение и выводы	97

ГЛАВА 4. ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ СИСТЕМ АЛЮМИНИЙ – ЛАНТАНИДЫ (В ОБЛАСТИ БОГАТОЙ ЛАНТАНИДОМ), МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ИЗМЕНЕНИЯ	99
4.1. Системный анализ термохимических свойств - температуры и энталпии плавления сплавов эвтектических состава, образующихся в системах Al – Ln (в области богатой лантанидом)	100
4.2. Расчёт температуры и энталпии плавления интерметаллидов систем Al – Ln, в области богатой лантанидом и их системный анализ	105
4.3. Математическое моделирование установленных закономерности в изменении термических свойств сплавов систем Al – Ln, в области богатой лантанидом	114
4.3.1. Математическое моделирование закономерности изменении термических свойств сплавов систем Al–Ln, в области богатой лантанидом, от природы лантанидов	115
4.3.2. Математическое моделирование закономерности изменении термических свойств сплавов систем Al–Ln, в области богатой лантанидом, от состава сплавов	118
Заключение и выводы	119
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	122
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	125
ЛИТЕРАТУРА	127
ПРИЛОЖЕНИЯ	152

СОКРАЩЕННЫЕ ФОРМУЛЫ И ОБОЗНАЧЕНИЯ:

Al	—	алюминий
Ln	—	лантаниды – металлы, составляющие группу лантанидов
ИМ	—	интерметаллид
ТХЭ	—	таблица химических элементов
$M_{x}B_y$	—	бориды – соединения бора с металлами
$M(BH_4)_x$	—	борогидриды металлов
«тетрад- эффект»	—	сложный характер закономерности изменения свойств соединения, в частности лантанидов, в зависимости от их природы
Ж	—	жидкое состояние
ЭС	—	эвтектический сплав
РЗМ	—	редкоземельные металлы
ЩЗМ	—	щелочноземельные металлы
$T_{пл.}$	—	температура плавления сплавов
РЗЭ	—	редкоземельные элементы
ЭДС	—	электродвижущая сила
ДТА	—	дифференциально – термический анализ
ДСК	—	дифференциально – сканирующая калориметрия
$\Delta_f H_{298}^0$	—	стандартная энталпия образования веществ
S_{298}^0	—	стандартная энтропия
C_p^0	—	удельная теплоемкость вещества при постоянном объёме
РФА	—	рентгенофазовый анализ
ЧДА	—	степень чистоты вещества – чистого для анализа

ВВЕДЕНИЕ

Одними из доминирующих и рациональных направлений, для осуществления четвёртой стратегической задачи - индустриализации Республики Таджикистан, являются горнодобывающая, перерабатывающая и металлургическая отрасли химической промышленности, основанные на комплексной переработке местных природных сырьевых ресурсов, в частности, полиметаллических руд для извлечения металлов и других полезных веществ.

Актуальность темы. Создания новых материалов с общими эксплуатационными характеристиками, которые соответствуют прикладным требованиям научно – технического и технологического развития. Для формирования новых материалов с определёнными свойствами – фундаментальная исследования характеристик компонентов в поликомпонентных системах является основой.

Для приобретения особых свойств поликомпонентных металлических систем, которые являются основными конструкционными материалами, научной основой послужила выявленные закономерности изменения прикладных характеристик материалов в зависимости от воздействия отдельных компонентов, а также внутренних и внешних параметров. С помощью приобретенных сведений можно создать новые материалы с заданными, «запограммированными» характеристиками.

В современных областях техники и технологий такие как атомной энергетики, лазерная, люминофорная, полупроводниковая и военных отраслях производства, в качестве конструкционных и технологических материалов активно используется алюминий и его сплавы. Алюминиевые сплавы, легированные лантанидами широко применяются для получения конструкционных, магнитных и сверхпроводящих материалов, в аграрной промышленности и медицине.

Исследования термических, а также термодинамических свойств алюминиевых сплавов с добавками лантанидов, установление

закономерности интерпретация свойств сплавов в зависимости от природы и содержания лантанидов, определяет актуальность темы диссертационной работы. Выявленные результаты позволяют четко подобрать легирующую добавку, то есть лантанида. А также концентрацию и технологические условия для создания алюминиевых сплавов с заданными характеристиками, соответствующим прикладным требованиям.

Степень разработанности работы. Алюминиевые сплавы с легирующими добавками лантанидов проявляют важные, порой уникальные, прикладные характеристики и широко применяются в современных отраслях техники и технологиях.

Интересы исследователей и практиков многих стран мира привлечены к поиску рациональных методов получения новых алюминиевых сплавов с моно- и поликомпонентными добавками, изучению их характеристик. Такие исследования успешно проводятся отечественным учёными: академиком НАНТ Ганиевым И.Н. со своими учениками; д.х.н., профессором Джураевым Т.Дж. и другими. Наличие достоверных сведений о теплофизических свойствах алюминиевых сплавов, допированных лантанидами, позволяют установить закономерности их изменения под воздействием различных внешних и внутренних факторов. Появляется возможность получения сплавов с заранее заданными, «запрограммированными» свойствами.

Связь работы с научными программами, темами. Диссертационная работа соответствует тематическому плану НИР ТАУ им. Ш.Шотемур по теме «Разработка и усовершенствование конструкции технических средств» (от 25 февраля 2017 г., №10), Национальной стратегии развития Республики Таджикистан на период до 2030 года (от 1 декабря 2016 года, №636) и Программе развития цветной и черной металлургии в Республике Таджикистан на период до 2025 года (от 1 марта 2019 г, №93).

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью настоящей работы является получение сплавов систем алюминий (Al) - лантаниды (Ln) (в области богатых лантанидом),

установление кристаллической структуры, состава и механической твердости сплавов; определение энталпии и температуры плавления интерметаллидов (ИМ), эвтектических сплавов, образующихся в системах; установление закономерности свойств в зависимости сплавов от природы и состава сплава.

Задачи диссертации заключается в решение следующем:

- получение сплавов систем Al-La, Al-Ce и Al-Pr, установление типа структуры, определение состава и механических характеристик;
- определение теплоёмкости сплавов систем Al-Pr, её температурная зависимость и по ним рассчитать термодинамические характеристики;
- механизм процесса окисления сплавов систем Al-Ce и Al-Pr и на их основе определить энергетические и кинетические характеристики;
- измерение теплового эффекта растворения сплавов в кислотах и на их основе рассчитать энталпию образования объектов по термохимическому циклу;
- выявление и/или уточнение величин термодинамических характеристик сплавов эвтектического состава и интерметаллидов систем алюминий -лантаниды (в области богатой лантанидом);
- установление закономерности изменения теплофизических свойств сплавов и их математическое моделирование в зависимости от природы лантанидов.

Объектами исследования являются сплавы систем алюминий – лантаниды, где лантаниды - La, Ce и Pr, интерметаллиды и эвтектические сплавы, образующиеся в системах алюминий – лантаниды, богатых лантанидом, изучение их теплофизических и термодинамических характеристик.

Предмет исследования. Технология получения сплавов систем алюминий – лантаниды, в области богатых лантанидом, изучение теплофизических свойств и процесса окисления сплавов. Определение и установление закономерности изменения термических свойств сплавов от природы и содержания лантанидов, их математическое моделирование.

Методология и методы исследования. При проведении исследований применены расчётно – теоретические и экспериментальные методы изучения характеристик полученных сплавов систем алюминий – лантаниды (лантаниды - La, Ce и Pr), интерметаллидов и эвтектических составов, богатых лантанидом.

Химический состав и структура сплавов были установлены методом сканирующего электронного микроскопа (SEM серии AIS 2100 (Корея) и Canon (Япония)). Твёрдость сплавов определена по стандартной методике на приборе COUPAL (Иран).

Удельная теплоемкость сплавов определена методом охлаждения, совместно с сотрудниками Таджикского национального университета. Обработка результатов экспериментов произведена с помощью программы MS Excel. Графики закономерности изменения температуры охлаждения (T) образца от времени (t): $T=f(t)$ построены по программе Sigma Plot.

Методом термогравиметрии, изучена кинетика процесса окисления сплавов. Методом калориметрии растворения с изотермической оболочкой, определена энталпия растворения сплавов.

Системный анализ теплофизических характеристик сплавов систем алюминий – лантаниды, богатых лантанидом, проведён полуэмпирическими и расчётными методами. Математическое моделирование закономерности изменения теплофизических характеристик сплавов проведено методом регрессионного анализа.

Научная новизна диссертационной работы заключается в:

- установление морфологии поверхности сплавов систем алюминий – лантаниды (La, Ce и Pr), владеющая направленность, мелкодисперсность, указывающие об улучшения механических свойств;
- определение удельной теплоёмкости сплавов систем Al-Pr, её изменения от температуры зависимость и по ним рассчитать термодинамические свойства сплавов;

- определение теплоты растворения сплавов в минеральных кислотах и энталпии образования сплавов по термохимическому циклу;
- механизм процесса окисления сплавов систем Al- Ce и Al-Pr, его кинетические и энергетические характеристики. Окисление сплавов протекает в диффузионной области. Сплавы, с добавками лантаном быстрее подвергаются коррозии, по сравнению с чистым алюминием;
- термодинамические характеристики - температура плавления и энталпия плавления сплавов эвтектического состава (в области богатой лантанидом) и ИМ систем алюминий - лантаниды. Закономерности их изменения этих характеристик от природы лантанидов;
- уравнения закономерности изменения термодинамические характеристики - температура плавления и энталпия плавления сплавов эвтектического состава (в области богатой лантанидом) и ИМ систем алюминий – лантаниды и их математические модели.

Теоретическая значимость работы заключается в определении:

- теплофизических свойств - удельной теплоёмкости, её температурной зависимости и термодинамических характеристик сплавов систем Al-Ln (где Ln – La, Ce и Pr);
- кинетических, энергетических характеристиках и механизма процесса окисления сплавов систем Al-Ln (где Ln – La, Ce и Pr), в зависимости от природы лантанидов;
- теплофизических характеристик – температуры и энталпии плавления эвтектик и ИМ систем Al-Ln, богатых лантанидом, закономерности их изменения, в зависимости от природы лантанидов, составлении математической модели установленных закономерностей.

Практическая значимость работы заключается в том, что полученные результаты по теплофизическими параметрам и коррозии сплавов систем Al-Ln, богатых лантанидом, имеют справочный характер и могут быть использованы при расчётах теплофизических свойств сплавов и тепловых режимов эксплуатации металлических конструкций, и изделий. Сведения о

теплоте и энталпии плавления эвтектик и ИМ систем Al-Ln, богатых лантанидом, пополнят банк термодинамических величин систем сплавов на основе алюминия новыми данными.

Математические модели установленных закономерностей изменения теплофизических характеристик сплавов, в частности, для систем Al-Ln, являются основой для получения материалов с заранее заданными, «запрограммированными» свойствами.

Полученные результаты работы применены в ГУП «Коргохи мошинасози», Научном центре инновационных технологий и механизации сельского хозяйства ТАСХН (имеются акты внедрения).

На защиту выносятся следующие основные положения:

- результаты выявленных параметров - структура, состав и механическая характеристика сплавов систем Al-Ln, где Ln – La, Ce и Pr, их зависимость от природы и содержания легирующей добавки;
- теплоемкость сплавов систем Al- Pr, её зависимость от температуры, рассчитанные на их основе термодинамические характеристики;
- окисления сплавов систем Al-Ce и Al-Pr, определённые кинетические и энергетические характеристики процесса;
- тепловой эффект процесса растворения и величины энталпии образования сплавов систем Al-Ce и Al-Pr;
- наиболее полные сведения по термодинамическим характеристикам – температура плавления и энталпия плавления ИМ и эвтектик систем Al-Ln (в области богатой лантанидом);
- особенности закономерности в изменениях температуры и энталпии плавления ИМ и их сплавов эвтектического состава систем Al-Ln (в области богатой лантанидом) в зависимости от природы легирующей добавки и их математические модели.

Степень достоверности результатов исследований. Обоснованность выбора темы, результаты экспериментов и их достоверность обеспечена достаточным объемом исследованных материалов. Обработка

экспериментальных данных и материалов обеспечена применением независимых, современных прецизионных методов исследования, согласованностью результатов, также полуэмпирическими и расчётными термодинамическими методами. Сделанные выводы и предложения были получены, на основе научного и полного анализа, а также обработки теоретических, следовательно, экспериментальных материалов, с применением передовой вычислительной, техники и цифровизация.

Отрасль исследования. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 05.02.01 - Материаловедение (05.02.01.02 - машиностроительная промышленность). Сплавы на основе алюминия с добавками лантанидов проявляют важные эксплуатационные свойства, которые необходимы для развития современных отраслей промышленности.

Этапы исследования. Диссертационное исследование было выполнено в период 2017-2024 гг. по следующим этапам:

- изучение и анализ литературных сведений по сплавам на основе алюминия с добавками лантанидов;
- разработка способов и оптимальных условий получения сплавов алюминия с добавками лантанидов;
- определение состава и изучение теплофизических свойств полученных сплавов;
- проведение системного анализа и установление закономерности изменения теплофизических и термодинамических свойств интерметаллидов, и сплавов эвтектического состава, богатых лантанидом, в зависимости от природы лантанидов;
- разработка математической модели установленных закономерностей.

Информационная и лабораторная база исследования.

Информационной базой настоящей диссертации являются научные труды – монографии, диссертации, периодические научные журналы, материалы симпозиумов, конференций и интернет портал, посвященных алюминиевым сплавам (глубина поиска более 20 лет).

Диссертационная работа выполнена на базе кафедре электрификация и автоматизация сельского хозяйства, Таджикского аграрного университета имени Ш. Шотемур. А также при проведении экспериментальных опытов было использовано лабораторная база кафедры общей и неорганической химии Таджикского технического университета имени акад. М.С. Осими.

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 05.02.01 - Материаловедение (05.02.01.02 - машиностроительная промышленность) по пунктам: 1 - Закономерности формирования структуры материалов с заданным комплексом эксплуатационных характеристик, в зависимости от их состава, а также при механическом и термическом; 2 - Закономерности изменения механических, физикохимических свойств материалов и взаимосвязь этих изменений с изменением их фазового и химического состава; 3 - Механизмы фазовых и структурных превращений в материалах при их получении термическим воздействиям, модификации поверхностных слоев; 6 - Закономерности и критерии оценки разрушения структуры; современные методы исследования макроструктуры материалов; методы испытания и определения физико-механических и физико-химических характеристик и эксплуатационных свойств материалов; 7 - Математические модели физико-химических, гидродинамических, тепловых превращений при производстве, обработке, переработке и эксплуатации различных материалов. Компьютерный анализ и оптимизация процессов получения и эксплуатации материалов.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии на всех этапах выполнения работы: формулировки темы, в сборе, обработке и анализа литературных сведений по теме диссертации, в проведении опытов по получению и изучению теплофизических свойств сплавов систем Al-Ln, богатых лантанидом. В применении расчётных методов, обработке и анализе экспериментальных и расчётных данных, разработке математической модели закономерности изменения характеристик сплавов, составлении выводов и опубликовании материалов диссертации.

Апробация результатов исследований. Основные материалы диссертационной работы широко обсуждены на различных научных конференциях, и результаты опубликованы в рецензируемых журналах. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях:

международных: III-я научно-практическая конференция «Наука – основа инновационного развития», Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, Душанбе, 26-27.04.2018г.; научно-практическая конференция студентов, магистрантов, аспирантов и учёных «Мухандис 2019», Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, Душанбе, 14-16.03.2019г.; IV-я научно-практическая конференция «Наука – основа инновационного развития», Таджикский национальный университет, Душанбе: 3-4.05.2019г.; научно-практическая конференция «Перспектива развития науки и образования», Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, Душанбе: 27-28.11.2019г.; V-я международная конференция по «Оптическим фотоэлектрическим явлениям в полупроводниковых микро- и наноструктурах», Республика Узбекистан, Фергана, 13-14.11.2020г.; научно-практическая конференция «Адаптация сельскохозяйственной отрасли к изменениям климата: проблемы и пути решения», Таджикский аграрный университет им. Ш. Шотемур, Душанбе: 23-25.10.2021г.; научно-практическая конференция «Новые достижения в области естественных и информационных технологий», Российско-Таджикский Славянский университет, Душанбе, 30.05.2023г.; научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение», Москва, 3-5.05.2024г.; научно-практическая конференция «Роль химии и химической промышленности в ускоренной индустриализации страны», Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, Душанбе, 24.05.2024г..

республиканских: научно-практическая конференция «Инновационное развитие сельского хозяйства в условиях глобального изменения климата:

современное состояние, проблемы и пути их решения», Таджикский аграрный университет им. Ш. Шотемур, Душанбе, 30.04.2020г.; научно-практическая конференция «Роль инженерной науки в сельскохозяйственном производстве: актуальные проблемы и развитие отрасли», Таджикский аграрный университет им. Ш. Шотемур, Душанбе, 29.09.2020г.; научно-практическая конференция «Проблемы и тенденции развития точных, математических и естественных наук», Российско-Таджикский Славянский университет, Душанбе, 28.05.2024г..

Материалы диссертации применяются в учебном процессе для металлургических и машиностроительных специальностей Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими, на факультетах химии и физики Таджикского национального университета и на факультете механизации сельского хозяйства Таджикского аграрного университета имени Шириншох Шотемур.

Результаты работы используются в практической деятельности ГУП «Коргохи мошинасози», Научном центре инновационных технологий и механизации сельского хозяйства ТАСХН, что подтверждается соответствующими актами внедрения.

Опубликованные результаты исследования. На основании проведенного исследования и полученных результатов, по теме диссертационной работы опубликовано всего 25 научных работ, в том числе 9 статей в ведущих рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень ВАК при Президенте Республики Таджикистан, 2 - в журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки Российской Федерации, и в материалах научных конференций различного уровня - 14.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка использованной литературы, включающего 212 наименований. Изложена на 155 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 42 рисунками и 34 таблицами.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. СТРОЕНИЕ АТОМОВ, ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ СИСТЕМ АЛЮМИНИЙ – ЛАНТАНИДЫ, БОГАТЫХ ЛАНТАНИДОМ

Исследование свойств поликомпонентных систем, в частности, металлических, в зависимости от особенностей электронного строения каждого компонента системы, и их влияния на общие свойства системы, имеет фундаментальное значение. В научно-теоретическом аспекте, полученные сведения способствуют познать сущность процессов, протекающих при равновесных граничных состояниях; определить состав и структуру отдельных фаз системы; закономерности изменения общих свойств, получаемых сплавов, в зависимости от природы легирующих добавок. Эти сведения являются научной основой для построения геометрического изображения зависимости различных свойств сплавов от природы компонентов и от состава, в частности, для построения и изучения диаграммы состояния сплавов.

В прикладном аспекте, эти исследования способствуют созданию веществ и материалов с «запрограммированными», улучшенными свойствами, которые превосходят используемых, научно обоснованному подбору отдельных компонентов в сложных системах.

Изучение двух и более компонентных сплавов алюминия с добавками лантанидов приобретает особое значение. Эти сплавы находят широкое применение в современных, наукоемких отраслях промышленности. Также наличие сырьевых запасов, получения алюминия (Al) и лантанидов (Ln), с высокой степенью чистоты придают потенциальную возможность использование технологии получения этих сплавов.

Можно отметить, что сплавы с использованием лантанидов в качестве легирующих добавок придают им особые и необходимые для практических целей свойства.

1.1. Алюминий – электронное строение и место в аналогии элементов III группы Таблицы химических элементов Д.И. Менделеева

Алюминий и лантаниды (Al и Ln) считаются наиболее с ёмкими элементами, они как исследуемые металлы находятся в III-е группе Таблицы химических элементов (ТХЭ) Менделеева Д.И.

«С учётом подгрупп IIIA и IIIB в полудлинном варианте ТХЭ, группа включает 38 химических элементов, охватывая подгруппы лантанидов и актинидов, а также последнего открытого элемента нихония (Nh) под номером 113. В третьей группе вышеназванной таблицы проявляются все известные виды аналогий элементов - типовая, групповая, электронная, слоевая, контракционная аналогия или d и f- сжатие, и разнообразность периодичности - вторичная и внутренняя». [1-5].

Бор и алюминий являются тип-аналоговыми элементами III группы. Однако, бор проявляет неметаллические свойства, возможно, из-за кайно-симметричности 2p-орбитали. В результате поглощения энергии равной $\Delta E=342$ кДж/моль в промотированном состоянии, атом бора имеет электронные конфигурации $1s^22s^12p^2$, а в нормальном состоянии $1s^22s^22p^1$. Известно, что между металлическим бериллием и неметаллом углерода, расположен химический элемент бор, который является переходным элементом. Бор проявляет способность создавать различные металлоподобные соединения бориды - Me_xB_y , бораны ($B_xH_{(x+y)}$) и борогидриды типа $M(BH_4)_x$ (по аналогии с алюминием).

Типичный элемент III группы после Бора, который является наиболее лёгким Зр-металлом и родоначальником элементов IIIA (sp- металлов) и IIIB (sd-металлов) групп Таблицы химических элементов, считается Алюминий. Подтверждением этому является схождение кривых энталпий образования их соединений - оксидов и галогенидов у атома алюминия и близкие значения потенциалов атомов элементов этих групп [5-8]. Для алюминия характерно большое сродство с кислородом, которое выражается в больших

значениях энталпии и энергии Гиббса, образования оксида алюминия. Значения термодинамических характеристик оксида алюминия намного превосходят аналогичных для оксидов подгруппы IIIB, и сопоставимы с оксидами лантанидов. В III группе, алюминий и лантаниды являются типовыми аналогами. Алюминий имеет также горизонтальную аналогию со вторым типичным элементом IVA группы силицием, проявляющейся в образовании алюмосиликатных соединений.

1.2. Особенности электронного строения атомов лантанидов и закономерности их изменения в группе

Минеральные руды, содержащие лантаниды, по своим природным запасам, превосходят такие известные и широко используемые металлы, как: медь, никель, свинец, олово, молибден и вольфрам [9-14].

Получение лантанидов высокой степени чистоты позволили получить достоверные сведения об особенностях электронного строения, физико-химических и других свойств металлов[15-19]. Эти сведения позволяют установить закономерности изменения различных характеристик лантанидов и их соединений для всего ряда, раскрыть роль лантанидов в проявлении особых свойств сплавов с их участием.

Особенности электронного строения атомов лантанидов, к которым относятся:

- экранизация внутренних, валентных электронов внешними, приводящие к проявлению f-контракции (или лантанидное сжатие);
- частичное ($4f^7$) или полное ($4f^{14}$) заполнение 4f-орбиталей электронами, которые приводят к подразделению лантанидов по подгруппам – цериевой и иттриевой;
- наличие одного электрона у 5d-орбиталей и вероятности проскока электронов с 4f-орбитала на 5d-орбиталей у атомов лантана, гадолиния и лютеция. Процесс проявлении линейного характера изменения свойств атомов и их соединений от порядкового номера этих металлов получается за

счет схожести электронного строения с появлением внешних электронов ($6s^25d^1$);

- характер изменения свойств лантанидов, а также их соединений в пределах группы $4f$ –элементов считается сложным, и они содержатся в деление каждой подгруппы лантанидов - цериевой и иттриевой, соответственно на две части. Подобная характерная особенность популярна как «тетрад–эффект» [20 – 24].

«С точки зрения теоретического пояснения, установленные закономерности изменение физико-химических свойств с проявлением «тетрад–эффект»-а в ряду соединений лантанидов, с учётом особенности электронного строения атомов лантанидов, приведены в многочисленных работах и монографиях». [17, 25-29].

Полученные сведения способствуют установлению закономерности изменения свойств однотипных металлических сплавов, с добавками редкоземельных металлов, в том числе лантанидов; определению факторов, приводящих к проявлению отличительных особенностей закономерностей; проведению системного анализа и прогнозированию свойства других, неизвестных членов, ряда сходных металлических соединений.

1.3. Интерметаллиды и эвтектики, образующиеся в системах алюминий – лантаниды

Диаграмма состояния сплавов систем аллюминий – лантаниды изучена многими исследователями, и полученные сведения приведены в справочниках [30-37]. Построение диаграммы состояния металлических систем с участием лантанидов, создаёт дополнительное осложнение, связанное с получением лантанидов высокой степени чистоты, сложности электронного строения и проявлением переменной степени окисления их атомов. При рассмотрении научных литературных сведений, а также графические зависимости состояния систем аллюминий – лантаниды, на основание поставленных задач исследования настоящей диссертационной

работы, было уделено особое внимание сплавам – интерметаллидам и эвтектическим соединениям, которые образуются в области богатых лантанидами. Графическое описание состояния систем алюминий-лантаниды (Al-Ln), приведённое в фундаментальном справочнике [35], по данным работ с использованием исходных металлов высокой степени чистоты – Al ($\geq 99,99\%$ (по массе)) и Ln (99,0%).

Диаграмма состояния системы лантан - алюминий (La - Al) построена по результатам работ [36-38]. Установлено, что в системе образуются интерметаллические соединения следующих составов $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, LaAl_3 , LaAl_x , LaAl_2 , LaAl , La_3Al . При температурах 1240°C [36] и 1405°C [39] происходит конгруэнтное плавление ИМ $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, LaAl_2 . Перитектическое образование ИМ LaAl_3 , LaAl_x , LaAl_2 , LaAl , La_3Al обнаружено при температурах 1170 , 1240 , 873 , 550°C , соответственно.

Авторами работ [36] и [39], в области богатой алюминием, обнаружено образование эвтектического сплава состава $\text{Al} + \text{La}_3\text{Al}_{11}$ при 640°C и смешанный сплав состава $\text{La}_3\text{Al}_{11} + \text{LaAl}_x$ при температуре 1220°C . В области богатой лантаном, установлено кристаллизация эвтектического сплава $\text{La} + \text{La}_3\text{Al}$ при 547°C .

Диаграмма состояния системы церий - алюминий (Ce - Al). Согласно данным работ [40-42] в данной системе образуются ИМ: Ce_3Al , CeAl , CeAl_2 CeAl_3 и $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$. При температурах 655 и 1480°C наблюдается когруэнтное плавление ИМ-ов Ce_3Al и CeAl_2 . При температурах 845 , 1135 и 1235°C перитектоидальное образование ИМ-ов CeAl_3 и $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$, которые плавятся.

В системе в области богатой алюминием образуется эвтектический сплав $\text{Ж} = (\text{Al}) + a\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$, которое содержит – $4,0\%$ (ат.) Ce и имеет температуру плавления 640°C .

В области богатой церием обнаружено кристаллизации сплавы эвтектического состава $\text{Ж} = \beta\text{Ce}_3\text{Al}$, соответствующее содержанию $70,0\%$ (ат.) Ce и $\text{Ж} = (\gamma\text{Ce}) + \beta\text{Ce}_3\text{Al}$, соответствующее содержанию $89,0\%$ (ат.) Ce.

Обнаруженные сплавы плаваются при температурах 645 °C и 580 °C, соответственно.

Диаграмма состояния системы празеодим - алюминий (Pr - Al).

Авторами работ [42, 43] установлено образование ИМ-ов следующих составов: $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$, PrAl_3 , PrAl_2 , PrAl , Pr_2Al Pr_3Al . Показано, что только ИМ PrAl_2 плавится при температуре 1480 °C. Остальные ИМ сформируются перетектоидной реакцией при температурах 1240, 1075, 905, 735 и 630 °C, соответственно.

Образования эвтектический сплав в области богатой Al-м в составе $(\text{Al}) + \alpha \text{ Pr}_3\text{Al}_{11}$ выявлено при температуре 640°. В данный момент содержания празеодима (Pr), составляет, 5 %. А при температуре 650°C, с концентрацией 82% празеодима (Pr) было установлено образование эвтектический сплав состава $\text{Pr}_2\text{Al} + \alpha \text{ Pr}$.

Диаграмма состояния системы химических элементов неодим - алюминий – (Nd - Al). По результатам научных работ [44-46] было построено данная система. Выявлено, что интерметаллид при температуре равной 1460 °C плавится по типу конгруэнтно. А при разных температурах 1235, 1205, 940, 795, 675°C остальные ИМ составов соответственно $\text{Nd}_3\text{Al}_{11}$, NdAl_3 , NdAl , Nd_2Al , Nd_3Al образуются в виде перитектик.

Образования эвтектический сплав (ЭС) с температурой плавления 640°C [44] и с содержанием 2,5% Nd [45] происходит в области богатой Al, а температура плавления ЭС, который образуется в области богатой неодимом, составляет 635°C.

Диаграмма состояния системы химического соединения самарий - алюминий – (Sm - Al). Авторами научных работ [42, 47, 48] детально и широко исследовано и изучено диаграмма состояния системы Sm-Al. Тем самым, приведенные результаты в научных работах [47, 49], относящихся в области богатой алюминием, согласуются взаимно. Авторами исследуемых научных работ установлено, что образования ИМ остальных составов SmAl_4 , SmAl_3 , SmAl_2 происходит в настоящей области системы Sm-Al. В работе [49]

автором показано конгруэнтное плавление интерметаллидов системы SmAl_4 и SmAl_2 и установил, что при температурах 1450 и 1500°C названные ИМ плавятся, соответственно. Что касается ИМ SmAl_3 она будет образовываться в результате перитектической реакцией и при температуре плавления 1105°C [48], или 1134°C [49].

Авторами работ [42] установлено образование ИМ составов AlSm и AlSm_2 . В работе [50] указано, что ИМ состава Al_4Sm соответствует формуле $\text{Al}_{11}\text{Sm}_3$.

Установлено образование эвтектических сплавов в системе Al-Sm . ЭС, который образуется в области богатой алюминием имеет температуру плавления 633°C с содержанием 3 % (ат.) неодима [49]. ЭС, образующийся в области богатой неодимом, плавится при температуре 734°C [50].

Диаграмма состояния системы европий - алюминий (Eu - Al).
Диаграмма состояния системы составлена на основе данных работ [47, 51-56]. В системе образуются интерметаллиды следующих составов: EuAl_4 [47, 52], EuAl_2 [51, 53, 54] и EuAl [55]. Установлено, что в области богатой алюминием наблюдается эвтектическое превращение при температуре 628°C с содержанием алюминия 97,75 % (ат.).

Диаграмма состояния системы гадолиний - алюминий (Gd - Al).
Авторами работ [51, 57-59] установлено, что в системе образуются ИМ следующих составов: GdAl_3 [51, 58], GdAl_2 [58, 59], GdAl [58], Gd_3Al_2 [59]. Показано, что только ИМ состава GdAl_2 проявляет конгруэнтное плавление при температуре 1525°C . Остальные ИМ GdAl_3 , GdAl , Gd_3Al_2 , Gd_2Al образуются по перитектическим реакциям: $\text{Ж} + \text{GdAl}_2 = \text{GdAl}_3$, $\text{Ж} + \text{GdAl}_2 = \text{GdAl}$, $\text{Ж} + \text{GdAl} = \text{Gd}_3\text{Al}_2$ и $\text{Ж} + \text{Gd}_3\text{Al}_2 = \text{Gd}_2\text{Al}$ при температурах 1125, 1075, 980, 950°C , соответственно.

Наблюдение эвтектического превращения химической системы $\text{Ж} = (\text{Al}) + \text{GdAl}_3$ с содержанием 2 % гадолиния в области богатого алюминием происходит при температуре 650°C . Авторами работы [49] установлено, что «температура плавления ЭС с содержанием почти 3.0 гадолиния составляет

633°C . [49]. Таким образом в системе гадолиний – алюминий в области богатой гадолинием, под температуре 875°C замечается химический реакция эвтектического превращения $\text{Ж} = (\text{aGd}) + \text{Gd}_2\text{Al}_3$ с содержанием 77,0 % Gd.

Диаграмма состояния системы тербий - алюминий (Tb – Al).

На основании данных работ [42, 54, 60-67] составлена диаграмма данной системы. Установлено образование интерметаллидов следующих составов: TbAl_4 [60], TbAl_3 [42, 51, 60-62], TbAl_2 [63, 54], TbAl [64], Tb_3Al_2 [42, 64], Tb_2Al [42, 65].

Исследование, проведённые авторами работ [60] и [66], доказывает утверждения того что при температурах 644°C и $638 \pm 2^{\circ}\text{C}$ в системе Tb-Al соответственно, в области богатой алюминием, происходит эвтектическое превращение, которое содержит 10% тербия.

Диаграмма состояния системы диспрозий - алюминий (Dy - Al).

Результаты проведённых исследований с стороны авторами научных работ [49, 68, 69] и других ученых показали, что в данной системе образуются средующие ИМ - αDyAl_3 [51, 59], βDyAl_3 [51, 70], DyAl_2 [58, 63, 64], DyAl [65, 71], Dy_3Al_2 [59, 65, 69], Dy_2Al [72]. ИМ составов DyAl_2 , Dy_2Al плавятся конгруэнтно при температурах 1500°C [68], 1480°C [69] и 1140°C [69], соответственно. ИМ состава DyAl_3 образуется по перитектической реакции, выражающей уравнением $\text{Ж} + \text{Al}_2\text{Dy} = \text{Al}_3\text{Dy}$ при температуре 1090°C . ИМ Al_2Dy_3 [69] и $\beta\text{Al}_3\text{Dy}$ [51, 70] плавятся инконгруэнтно при температурах 1013 и 1107°C , соответственно.

В области богатой алюминием обнаружено эвтектическое нонвариантное превращение $\text{Ж} = (\text{Al}) + \alpha\text{ DyAl}_3$ при температурах 636°C [68], 645°C [69], которое соответствует содержанию алюминия 97,5 % (ат.). В области богатой диспрозием, при температуре 1005°C происходят эвтектические превращения $\text{Ж} = \text{Dy} + \text{Dy}_2\text{Al}$, которое содержит 81 % диспрозий (Dy), а при температуре 1006°C совершаются эвтектические превращения $\text{Ж} = \text{Dy}_2\text{Al} + \text{Dy}_3\text{Al}_2$, которое содержит 61% диспрозий (Dy).

Диаграмма состояния гольмий - алюминий (Ho - Al). Система Ho-Al изучено авторами работ [70, 73-75] до 85% (ат.) гольмия. Установлено образование следующих ИМ HoAl_3 , HoAl_2 , HoAl , Ho_3Al_2 , Ho_2Al . Тем самым, интерметалиды HoAl_2 и Ho_2Al , соответственно, плавятся конгруэнтно под температуры 1530 и 1018°C , а образование остальных ИМ таких как HoAl_3 , HoAl , Ho_3Al_2 , соответственно, при температурах 1087, 1115 и 994°C происходит по перитектической реакции.

«Наблюдался эвтектическое превращение в области богатой алюминием в системе Ho-Al, выражющее уравнением $\text{Ж} = (\text{Al}) + \text{HoAl}_3$, протекающее при температуре 650°C и соответствующее содержанию 1,8 % (ат.) гольмия. В области богатой гольмием протекает эвтектическое превращение $\text{Ho}_3\text{Al}_2 + \text{HoAl}_2$ при температуре 984°C , которое содержит 64% (ат.) гольмия. При температуре 976°C отмечено эвтектическое превращение $\text{Ho}_2\text{Al} + \text{Ho}$, соответствующее содержанию 76% (ат.) гольмия». [91].

Диаграмма состояния системы эрбий - алюминий (Er - Al) изучена авторами работ [68, 76]. Установлено, что по перитектическим реакциям образуются ИМ Al_3Er , ErAl и Er_2Al , которые плавятся при температурах 1070, 1065 и 1030°C . ИМ ErAl_2 и Er_3Al_2 плавятся конгруэнтно при температурах 1455 и 1060°C , соответственно.

В области богатой алюминием, при температуре 655°C , наблюдается эвтектическое превращение $\text{Ж} = (\text{Al}) + \text{ErAl}_3$ при концентрации эрбия около 1,0 % (ат.). В области богатой эрбием происходит эвтектическое превращение $(\text{Er}) + \text{Er}_2\text{Al}$ при температуре 1005°C , которое соответствует содержанию эрбия 78% (ат.). Установлено эвтектическое превращение $\text{Er}_3\text{Al}_2 + \text{ErAl}$ при температуре 1045°C с содержанием эрбия 58% (ат.).

Диаграмма состояния системы тулий - алюминий (Tm - Al). Авторами работ [54, 55, 62, 71, 77] образование интерметаллидов составов: TmAl_3 [62, 77], TmAl_2 [54, 55, 77] и TmAl_1 [71]. В области богатой алюминием с соответствующим содержания туния 10,0 % было установлено

эвтектическое нонвариантное равновесие $\text{Ж} = (\text{Al}) + \text{TmAl}_3$, которое имеет температуру плавления 645°C .

Диаграмма состояния химических элементов системы иттербий - алюминий (Yb - Al). Анализ и подробное изучения источников показывает, что система исследовано недостаточно. Только в научных работах [78, 79] авторами показано, что в системе Al-Yb имеет место образование интерметаллидов. Соответствующие составы ИМ YbAl_3 и YbAl_2 участвуют при температуре 625°C в эвтектических превращениях: $\text{Ж} = (\text{Al}) + \text{YbAl}_3$ с содержанием алюминия 96% (ат.); $\text{Ж} = (\alpha\text{Yb}) + \text{YbAl}_2$, при температуре 657°C с содержанием иттербия 77,5% (ат.). Авторами работ [78, 79] приведены сведения об образования ИМ состава Al_2Yb . Согласно отличающимся данными, приведёнными авторами работ [78] и [79] изучаемые интерметаллиды будут плавиться по конгруэнтному типу при разных температурах: 1450°C [78] и 1360°C [79]. Судя по установленным отличающимся температурам 1065°C [78] и 980°C [79], ИМ состава YbAl_3 будут образовываться по перитектической реакции.

Авторами работ [42, 47, 78] в результате своих исследований в системе Yb-Al в области богатой алюминием выявили и установили характер образования сплав эвтектического состава при концентрации алюминия 97,30%.

Диаграмма состояния системы лютей - алюминий (Lu - Al). Она построена по результатам работ [30, 31, 53, 62, 54]. В системе Lu - Al установлено образование ИМ составов: Al_3Lu [53, 62] и Al_2Lu [54]. Тип и параметры кристаллической решётки ИМ состава Al_3Lu определено авторами работ [31]. В работе [30] указано образование ИМ состава Al_2Lu , при нормальных условиях. Авторами работы [31] показано образование этого интерметаллида при высоких давлениях и температурах.

Полученные сведения по диаграммам, описывающие состояния систем лантаниды-алюминий (Ln-Al), дают возможность определить и установить взаимную связь между фазовым составом и разнообразными свойствами

сплавов на основе алюминия. Создаётся научно-основанный подход по выбору состава сплавов с необходимыми эксплуатационными характеристиками.

1.4. Особенности образования интерметаллидов с участием редкоземельных металлов

Процесс взаимодействия металлов друг с другом и продукты реакции зависят от многих факторов, главным образом, от природы реагирующих металлов - электронной конфигурации, электроотрицательности, размера, радиуса атомов и типа кристаллических структур, условий проведения процесса, температуры и других. В зависимости соотношения и роли этих факторов, продуктами взаимодействия могут быть сплавы, химические соединения переменного состава, интерметаллиды (ИМ), фазы Цинтля [80-91], и природа химической связи в них может быть разной – металлической, ионной, ковалентной или смешанной.

Важнейшие прикладные характеристики металлов и металлических сплавов такие как магнитные, электрические, термоэлектрические, механические, оптические и другие определяются многообразием химической связи, которые приводят к многообразию кристаллических структур металлических систем.

Фазы Цинтля как металлические соединения подчиняются правилам валентности и являются яркими представителями нового класса металлических сплавов, которые состоят из катионов металлов и анионов, или полианионов [80-91]. Исследования, проведённые многочисленными исследователями показывают, что многочисленные двойные металлические фазы, образующиеся между элементами 13A и 14A групп Таблицы химических элементов и переходными элементами относятся к сплавам фаз Цинтля. При различной комбинации атомов этих элементов образуются трёхкомпонентные фазы Цинтля [81-85].

К двухкомпонентным соединениям фазы Цинтля типа $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$ относятся хорошо изученные соединения на основе сурьмы с редкоземельными металлами, которые имеют следующие составы $\text{Eu}_{11}\text{Sb}_{10}$ и $\text{Yb}_{11}\text{Sb}_{10}$ [78-83]. Разными прецизионными методами установлен сложный состав фазы Цинтля. На рисунок 1.1 представлено изображение двухкомпонентной фазы Цинтля. Даные фазы состоят из 44 катионов Ln^{2+} ($\text{Ln} = \text{Eu}$ и Yb), и пару остов анионов сурьмы $[\text{Sb}_4]^{4-}$, каждые которых состоят из восьми $[\text{Sb}_4]^{4-}$, в виде гантелей и 16 Sb^{3-} анионов.

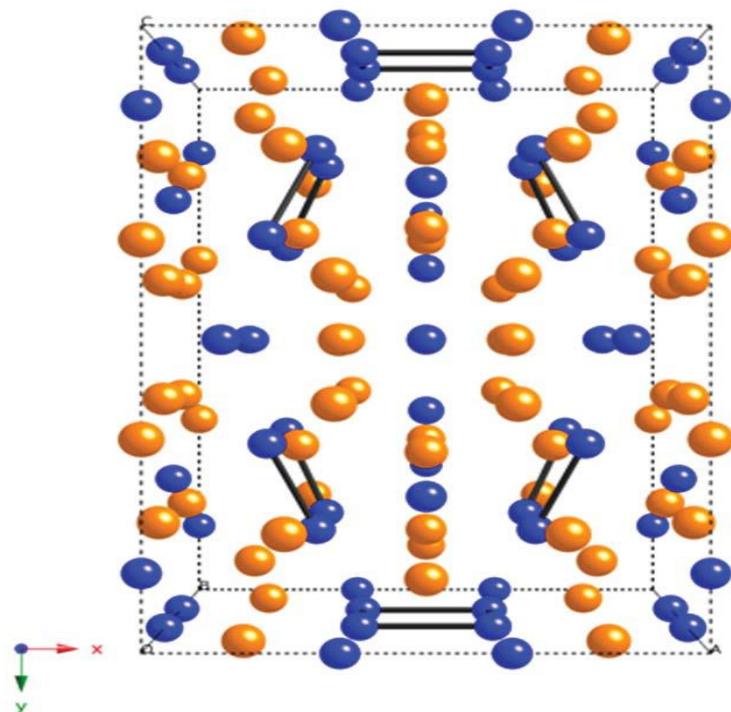


Рисунок 1.1 – Изображение простейшей структуры фазы Цинтля (двуихкомпонентной), которая имеет состав $\text{Al}_{11}\text{Sb}_{10}$ (оранжевые ($\text{Ca}, \text{Eu}, \text{Yb}$)-А и синие цвета - сурьма

Углублено и всесторонне изучено строение и состав соединения типа $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$, которое относится к трёхкомпонентным соединениям фаз Цинтля. Выявлено, что соединение типа $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ имеет кристаллическую структуру, относящейся к тетрагональную сингонию [86]. Кристаллическая решетка соединения $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ образована из 14 катионов Ca^{2+} и разных анионов монокомпонентных Sb^{3-} -анионов и многокомпонентных - тетраэдрических AlSb_4^{9-} и линейных Sb_3^{7-}), которая установлена авторами

работ [84-89]. Состав и строение трёхкомпонентной фазы Цинтля $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ установлено авторами работы [90], которое изображено на рисунке 1.2. Установлено, что химический состав $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ состоит из катионов Yb (II) Mn (II) и выражается следующим уравнением:

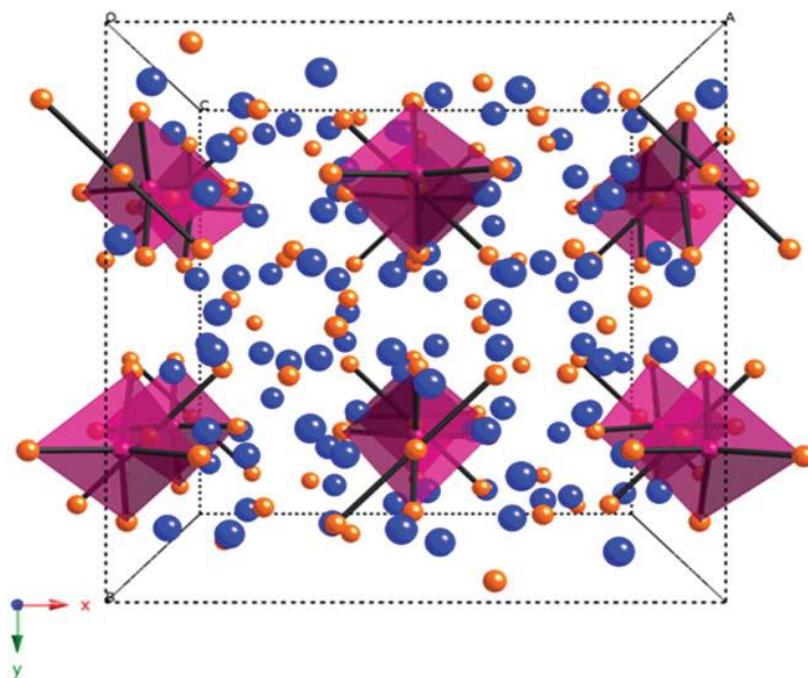


Рисунок 1.2 – Изображение кристаллической структуры фаз Цинтля $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ (где розовые – катионы-иттербий (Yb), красные – катионы-марганца (Mn); синие – анионы-сурьма (Sb)).

Несмотря на достигнутые успехи в получении и применении металлических сплавов с участием редкоземельных металлов (РЗМ), имеются много проблем, требующих всестороннего изучения. Согласно утверждению авторов работ [92-94] из числа возможных двухкомпонентных интерметаллических соединений лишь малая часть экспериментально изучены. Так, из 5387 прогнозированных и полученных интерметаллидов типа AB, A_2B и A_3B , с участием редкоземельных металлов изучено не более 25-30%. Наряду, с этим в интерметаллических соединениях принципиальный вопрос о природе донора и акцептора электронов пока остаётся раскрытым [30, 31, 39, 95-98]. По мнению авторов работ [26, 96, 97] утверждено, что участие элементов d- и f-, по мере заполнения орбиталей d и f электронами на

50 - 100%, электроны внешних орбиталей s- и p- в интерметаллических соединениях вносят доминирующий вклад в изменения свойств через fs-, fp- или ds-, dp-гибридизацию и перехода, «проскока» электронов. Происходит взаимное влияние валентных электронов компонентов в металлических системах. На примере двухкомпонентных металлических систем указано, что проявления окислительных свойств и восстановительной способности лантанидов производится при взаимодействии металлов первой половины 3d-элементов (Sc-Cr) с лантанидами, а восстановительные способности лантанидов приводят к их окислению при участии элементов второй половины: марганец – цинк (Mn-Zn). В интерметаллидах с лантанидами как доноры электронов выступают лёгкие 3d-элементы (Sc-Cr), а как акцепторы электронов выступают тяжёлые - (Mn-Zn) [26].

Результаты экспериментов, проведённых авторами работ [98-104] с использованием прецизионных методов, показывают, что в интерметаллических соединениях с различными металлами ими было установлено степень окисления лантанидов. Отмечается, что в соответствии с эффектом лантанидной контракции для трехвалентных лантанидных ионов изменяются параметры кристаллической решетки интерметаллидов состава LnAl_2 [104]. Выявлено, что существует значительное отклонение данной характеристики интерметаллидов следующих лантанидов - Eu^{2+} и Yb^{2+} от общей закономерности.

«Влияние природы и содержания исходных компонентов, также продуктов их взаимодействия в многокомпонентных системах, в частности, металлических, наглядно изображаются на диаграмме состояния системы». [134. 135-136]. По данным диаграммы состояния систем Al-Ln, в зависимости от природы и содержания легирующего лантанида, можно установить закономерности изменения различных свойств сплавов. На их основе с помощью «запограммированных» характеристик возможно устанавливать оптимальные условия получения нужных материалов.

Известно, что алюминиевые сплавы, легирующие лантанидами по сравнению с используемыми металлическими сплавами других систем, проявляют улучшенные эксплуатационные характеристики[105-114]. К этим характеристикам относятся: высокая удельная прочность, коррозионная стойкость, пластичность, а также лучшая тепло- и электропроводность.

Основные показатели, характеризующие свойства поликомпонентных алюминиевых сплавов показаны авторами работы [112-114]. В работе Чамановой М. представлено, что «дисперсионное упрочнение и сопротивление рекристаллизации алюминиевых сплавов в следующие системы легирования такие как Al-Er, Al-Hf, Al-Er-Hf, а также Al-Er-Hf-Zr возрастают по мере увеличения числа микролегированных лантанидов». [139]. Способность измельчения структуры и повышения механической характеристики сплавов, из-за идентичных параметров кристаллической решетки с алюминием, можно получить путём использования интерметаллида состава Al_3Er (5,33 мас. % Er), образующейся в системе Al-Er. В производстве замена части скандия на лантаниды в алюминиевых сплавов, легированных скандием, даёт возможность получения высокопрочных и экономически выгодных алюминиевых сплавов [113, 114].

Вопрос производства и использования поликомпонентных лигатур в сплавах на основе алюминия является приоритетом и активно проводится комплексные научно-исследовательские работы. Авторы работы [115-120] при праведеной своих углубленной научной исследований установили, что алюминиевые сплавы систем $Al-Mg$, $Al-Zn-Mg$ и $Al-Zn-Mg-Cu$, легированные лантанидами, в частности химическим элементом эрбием, по сравнению с исходными сплавами проявляют динамичный рост твёрдости, прочности и термическую стабильность. Тем самым, высокую устойчивость к коррозии проявляют алюминиево-магниевые сплавы, легированные лантанидами. Показано, что эти сплавы проявляют высокую электрохимическую стабильность и способны к образованию пассивной плёнки сплава к окислению [121]. Нужно отметить, что инерметаллиди состава Al_3Ln

располагаются по их границам. Названая состав послужить для образования измельчённого твёрдого раствора алюминия.

Авторами работ [122-127], по результатам экспериментов, построены двойные диаграммы состояния систем бериллия с участием лантанидов Be-Ln (Ln – La, Pr; Y, Ce). Построено изотермическое сечение системы Al-Be-Ln в области богатой Al. Установлено проявление «солевого эффекта», заключающееся в увеличении растворимости бериллия и лантанида в алюминии, при их совместной добавке к основе.

Авторами работ, на основе построенного изотермического сечения диаграммы состояния системы Al-Be-La, установлена малая растворимость лантанидов и бериллия в алюминии. Образование интерметаллидов составов $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, LaBe_{13} , их распределение при кристаллизации, приводят к упрочнению сплавов в системе Al-Be-La. Можно предполагать, что в этих системах образуется фаза Цинтля составов $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, LaBe_{13} .

Проведённые многочисленные исследования авторами научных работ [128-133] показывают, что в системах Al-P3M-Zn, Al-P3M-Mg, Al-P3M-Cu, Al-P3M-Sr, Al-P3M-Li, Al-ЩЗМ-Mg, Al-Sr(Ba)-Cu, Al-Sr(Ba)-Si(Ge) выявлено и установлено ряд металлохимических закономерностей сплавообразования.

В настоящее время учёными и исследователями отрасли на основе установленных металлохимических закономерностей проводится прогнозирование фазового состава и особенности кристаллизации неизученных систем алюминия с РЗМ. Рассматриваются проблемы характера и числа протекающих нонвариантных равновесий, составов интерметаллических соединений и твёрдых растворов, сингулярной триангуляции многокомпонентных систем.

1.5. Термические характеристики сплавов систем алюминий – лантаниды (в области богатых лантанидом)

Важнейшими прикладными характеристиками сплавов являются термическая устойчивость, температура кипения и плавления, температура

начала интенсивного окисления и другие. Сведения о влиянии легатуры на свойства сплавов, установление закономерности их изменения от природы и содержания модификаторов, относящихся к отдельной группе химических элементов, в частности, лантанидов, позволяют регулировать подбор легатуры, особенно поликомпонентных, для получения модифицированных алюминиевых сплавов с определёнными термическими характеристиками.

Исходя из цели и задачи данной диссертационной работы, нами проведён анализ литературных данных по эвтектическим соединениям и температуре плавления интерметаллидов, образующихся в системах алюминий – лантаниды (в области богатых лантанидом).

«Изучение имеющихся сведений показывает, что сведения по диаграммам состояния систем алюминий – лантаниды (в области богатых лантанидом) остаются недостаточно изученным. Также и диаграмма состояния системы Al-Sm изучена частично и взаимосогласованные результаты получены в области богатой алюминием». [91]. В области богатой самарием, температура и характер образования ИМ составов AlSm и AlSm₂ не установлены. Диаграмма состояния системы Al-Ho изучена в области концентраций до 85% (ат.) Ho. Сведения по диаграмме состояния системы Al-Lu недостаточно.

Авторами работ [134-140] проведено обобщение сведений по температуре плавления интерметаллидов систем алюминий – лантаниды, которые имеются в литературных источниках. Приметивными расчетами и полуэмпирическими методами авторами научных работ по направлению исследуемого темы провезведено сравнительный анализ имеющихся сведений.

На основе уточнённых и/или определённых значений температуры плавления (К) интерметаллидов, образующихся в системах алюминий - лантаниды (Al – Ln), которые приведены в таблице 1.1, авторами работ [134-140] определены закономерности этой характеристики ИМ в зависимости от

природы и состава лантанидов. Особенности графиков этих закономерностей наглядно изображены на рисунках 1.3 и 1.4.

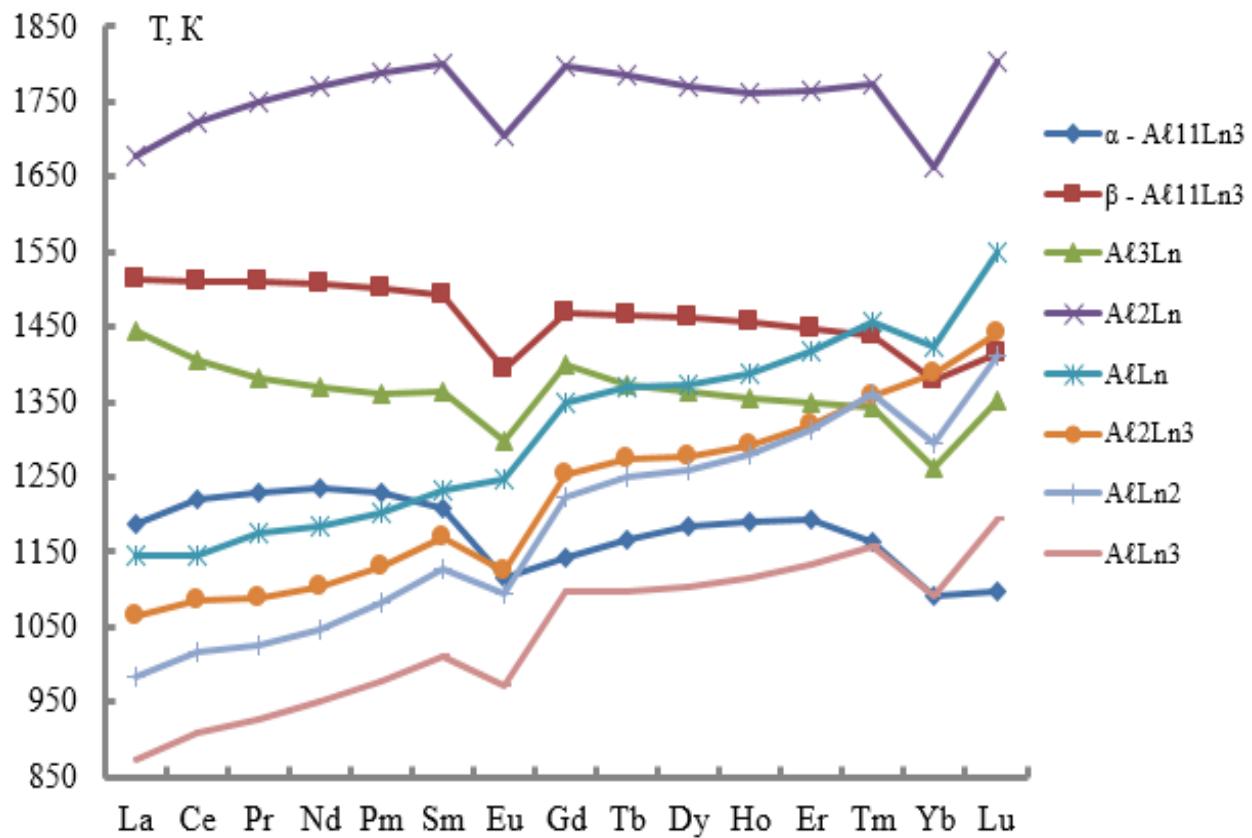


Рисунок 1.3 – Вид кривых зависимостей температуры плавления ИМ систем алюминий – лантаниды от природы лантанидов

На рисунке 1.3 наглядно выражено сложный характер, который по мнению автора работы [139] считается закономерностью изменения температуры плавления интерметаллидов в зависимости от природы лантанидов, с проявлением известного «тетрад-эффекта». Всеобщим закономерностям является понятное разделение графика на последующие подгруппы лантанидов, такие как цериевой Ce и иттриевой Y. Только для интерметаллидов европия Eu и иттербий Yb наблюдается отклонение от общей закономерности, которое обусловлено их электронным строением.

Таблица 1.1 – Температура плавления ИМ системы алюминий – лантаниды

Ln	α - $\text{Al}_{11}\text{Ln}_3$		β - $\text{Al}_{11}\text{Ln}_3$		Al_3Ln		Al_2Ln	
	Литер.	Расчет	Литер.	Расчет	Литер.	Расчет	Литер.	Расчет
La	1188	1189	1513	1512	1443	1442	1678	1678
Ce	1293	1224	1508	1511	1409	1406	1754	1722

Продолжение таблицы 1.1

Pr	1238	1228	1513	1509	1348	1381	1753	1750
Nd	1223	1232	1508	1508	1478	1369	1733	1770
Pm	—	1227	—	1502	—	1362	—	1789
Sm	—	1210	1723	1490	1393	1364	1773	1799
Eu	—	1117	—	1393	—	1296	—	1702
Gd	—	1142	—	1467	1398	1397	1798	1799
Tb	—	1165	—	1464	—	1374	—	1785
Dy	—	1185	—	1465	1363	1365	1773	1770
Ho	—	1188	—	1457	1360	1355	1803	1763
Er	—	1194	—	1446	1343	1347	1718	1762
Tm	—	1165	—	1438	—	1343	—	1771
Yb	—	1091	—	1379	1253	1262	1633	1662
Lu	—	1097	—	1414	1353	1354	—	1802

Продолжение таблицы 1.1

Ln	AlLn		Al ₂ Ln ₃		AlLn ₂		AlLn ₃	
	Литер.	Расчет	Литер.	Расчет	Литер.	Расчет	Литер.	Расчет
La	1146	1147	—	1064	—	985	823	872
Ce	1118	1142	—	1086	—	1015	928	910
Pr	1178	1173	—	1088	—	1026	903	926
Nd	1213	1186	—	1105	1008	1046	948	951
Pm	—	1203	—	1132	1068	1080	—	979
Sm	—	1233	—	1168	—	1129	—	1013
Eu	—	1245	—	1125	—	1096	—	972
Gd	1348	1349	1253	1254	1223	1224	—	1097
Tb	—	1370	—	1275	—	1252	—	1097
Dy	—	1373	1286	1279	1413	1261	—	1104
Ho	1388	1387	1267	1291	1291	1282	—	1115
Er	1338	1416	1333	1322	1303	1313	—	1134
Tm	—	1458	—	1358	—	1362	—	1155
Yb	—	1423	—	1388	—	1294	—	1093
Lu	—	1547	—	1440	—	1413	—	1192

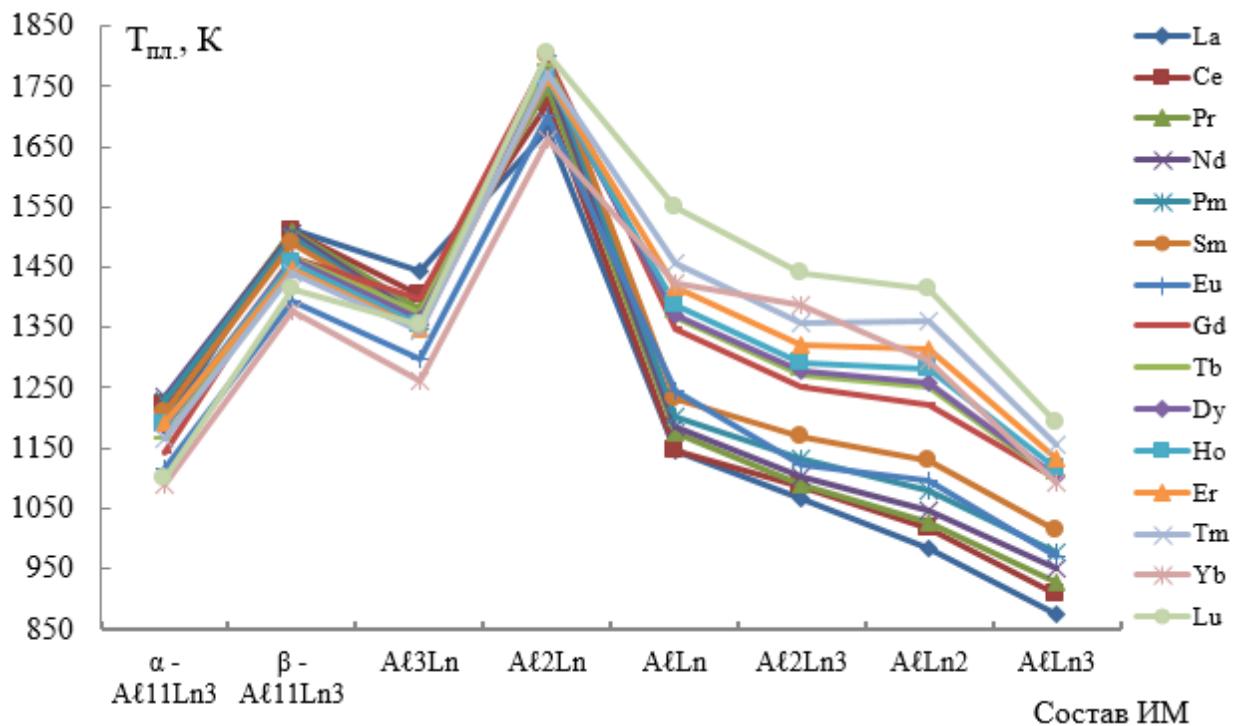


Рисунок 1.4 – Кривые зависимости температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) интерметаллидов систем алюминий – лантаниды Al-Ln от их состава

В научных работах [141-144] проведено результаты математического моделирования закономерности изменения температуры и энталпии плавления интерметаллидов систем Al-Ln, богатых алюминием, в зависимости от природы лантанидов. Термодинамические свойства соединений интерметаллидов редкоземельных металлов рассчитаны по методике, разработанной автором работ [141-144]. Полученные математические уравнения описывают закономерности изменения обозначенных характеристик ИМ систем алюминий - лантаниды Al-Ln богатых алюминием Al, с высокой степенью достоверности, в пределах соответствующих подгрупп лантанидов.

Установлено, что во всех исследованных системах алюминий – лантаниды, в области богатой лантанидами, наряду с ИМ образуются и эвтектические сплавы. Вместе с тем, сведения о температуре плавления эвтектических сплавов недостаточны для проведения системного анализа и установления их зависимость от природы лантанидов.

«Для систем: Al-Pm, Al-Lu и частично для Al-Eu, Al-Tb и Al-Tm, в области богатой лантанидом сведения о температуре плавления эвтектических сплавов, полностью отсутствуют. Только в системах, такие как Al-La, Al-Sm, Al-Ce, Al-Dy и Al-Er обнаружены три эвтектических превращений» [139, 140-144]. Имеющиеся сведения приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Температура плавления эвтектических сплавов подгруппы лантанидов

Подгруппа лантанидов	Система	Температура плавления эвтектики, °C
Первая цериевая	Al-La	547; 647
	Al-Ce	580; 645
	Al-Pr	650
	Al-Nd	635
	Al-Pm	Данные отсутствуют
	Al-Sm	750
	Al-Eu	Данные отсутствуют
Вторая иттриевая	Al-Gd	875
	Al-Tb	Данные отсутствуют
	Al-Dy	1005; 1006
	Al-Ho	976; 984
	Al-Er	1005
	Al-Tm	Данные отсутствуют
	Al-Yb	657
	Al-Lu	Данные отсутствуют

1.6. Термодинамические характеристики сплавов систем алюминий – лантаниды, богатых лантанидом

Исследование термодинамических свойств сплавов систем алюминий – лантаниды имеет фундаментальное значение для поиска и подбора компонентов и состава сплавов, исходя из соответствующих прикладных задач, для более эффективного применения сплавов. Анализ данного аспекта

проблемы указывает, что основные сведения термодинамических характеристик сплавов систем алюминий – лантаниды отмечано в справочниках, монографиях и различных научных работах [147-149].

«Термодинамические свойства расплавленных сплавов редкоземельных элементов (РЗЭ) с другими легкоплавкими элементами р- и d- семейств, на основе результаты многочисленных исследований, обобщены в справочнике». [148]. Таким образом, было установлено экзотермичность процесса сплавообразования в системах лантаниды – металлы.

Используя разных методов измерения электродвижущих сил (ЭДС) в гальванических элементах с жидкосолевым электролитом выявлены термодинамические характеристики и свойства двухкомпонентных ИМ систем лантаниды – р - металлы и лантаниды - d – металлы[150].

Анализ научного материала, отмеченного в работе [151] показывает, что «с одним электроотрицательным элементом можно определить, термодинамических свойств нескольких сплавов. В научной работе представлен метод хронопотенциометрия, позволяющий получить сведения о термодинамических свойствах сплавов и составе фазы. Метод изотермического калориметра смещения, адаптированного к исследуемым системам, определяется значение энталпии растворения ряда редкоземельных металлов в жидкокометаллическом растворителе (легкоплавкие р – и d – металлы)». [151].

В научных источниках [153-154] приведены сведения о результатах процесса термического поведения систем Al-Ce и Al-Nd.

«Изученных методами дифференциально – термического анализа и дифференциально – сканирующей калориметрии (соответственно ДТА и ДСК). Процесс определения термодинамических характеристик и установления состава интерметаллидов, которые образуются данных системах, выполнялся методом CALPHAD». [91].

Теплота растворения сплавов систем цинк – лантаниды и алюминия - цинк – лантаниды, где лантаниды – лантан, церий, празеодим и неодим

определенена методом калориметрии растворения[156]. В этом ракурсе было исполнено расчет энталпии образования сплавов. В работе [157] авторами было установлено оценочные величины энталпии формирования ИМ состава AB_3 с применением щелочноземельных металлов (ЩЗМ).

Теоретический и практический сведений и результатов по определению термодинамических свойств жидких и твердых сплавов показывает, что модель, предложенной Мийедемом [158, 159] имела широкое распространение. Однако во многих работах отмечается, что этот метод носит приближённый характер. Авторами работ [160, 161] и другими исследователями отмечено, что «энталпия образования ИМ с участием РЭ, рассчитанные по данной модели, в основном, имеет заниженное значение, чем экспериментальное». [134]. Выдно, что это бесспорно наблюдается при установлении зависимости энталпии образования ИМ от содержания редкоземельных элементов по этой модели путем приближённых расчётов по формуле $\Delta f H_{\text{им}}^0 = f(x)$, где X – доля мольная в % редкоземельных элементов (РЭ).

Ученный Лебедев В.А. указывает, что «жидкие сплавы с двойными системами редкоземельных элементов, такие как иттрия, скандия, лантанидов, а также некоторых актинидов, обобщены и предложены в виде справочника с сведениями о термических и термодинамических свойствах сплавов». [148].

Сведения о термодинамических свойствах твердых ИМ систем Al-Ln , приведенные в работах [134-141, 147, 154, 155, 160-168], носят отрывочный характер. Тем самым отличие между имеющихся сведений по термодинамике для некоторых систем встречаются.

В своих научных трудах авторами работ [153-155, 160-168] приведены сведения о процессах определения энталпии растворения ИМ путем использования метода калориметрии растворения. В этих работах отражены сведения для ИМ систем алюминий - церий, алюминий - празеодим и

алюминий – неодим. Процесс растворение ИМ выполнено в 0.5 м растворе соляной кислоты.

На основе составленного термохимического цикла определены значения энталпии образования интерметаллидов изученных систем, которые приведены в таблицах 1.3 и 1.4. На основе справочных данных [147-149] и определённых авторами работ [153-166] термодинамические характеристики (таблицы 1.3 и 1.4), в зависимости от состава и от природы лантанидов установлена закономерность изменения энталпии образования ИМ систем Al-Ln. В справочных [147-149] на основе данных разных авторов установлено, что закономерность изменения термодинамических характеристик и свойств ИМ систем алюминий – лантаниды Al-Ln состоит из трёх зон, в зависимости от их состава. Границные зоны в форме прямолинейный с изгибающей вершиной, пересекаются в третьей зоне, который соответствует наиболее стабильному составу ИМ. Установленная форма в виде треугольника состоит из 2-х зон с вершиной (рисунки 1.5). Это форма в основном наблюдается при составе Al_2Ln и она обуславливается закономерностью для интерметаллидов систем алюминий – лантаниды Al-Ln (где Ln – Ce, Pr и Nd).

Таблица 1.3 – Термодинамические свойства (характеристики)

интерметаллидов систем алюминий – лантан и алюминий – церий

Состав ИМ (Al-Ln)	$-\Delta_f H_{298}^0$		Источник	S_{298}^0 Дж моль ⁻¹ *К	Источ- ник	C_p^0 Дж моль ⁻¹ *К	Источник
	кДж моль	кДж моль ⁻¹ *ат.					
Al_4La	175.042	35.02	[51]	-		-	
	176.631	35.32	[26]	-		-	
	169.242	33.85	[151]	-		-	
$\text{Al}_{11}\text{La}_3$	176.64	37.58	[150]	-		-	
Al_3La	-	-		$28,501 \pm 0,451$	[150]	-	
Al_2La	150.611	50.21	[148]	-		-	
	151.042	50.36	[150]	23.59	[150]	17.62	[150]
	100.802	33.61	[151]	-		-	
AlLa	74.102	37.06	[151]	-		-	

Продолжение таблицы 1.3

Al ₄ Ce	145.721	29.16	[158]	-		-	
Al _{3.7} Ce	186.107	39.61	[161]	-		-	
	163.219	34.73	[150]	-		-	
	161.840	34.66	[158]	-		-	
	189.938	40.44	[151]	-		-	
Al ₃ Ce(α)	163.739	40.93		-		-	
Al ₃ Ce(β)	153.820	38.46	[158]	-		-	
	140.718	35.19	[127]	-		-	
Al ₂ Ce	147.927	49.32	[128]	-		-	
	133.819	44.62	[158]	-		-	
	159.630	53.25	[161]	25.71	[150]	17.84	[150]
	163.239	54.47	[148]	-		-	
	154.349	51.41	[127]	-		-	
AlCe	65.010	32.52	[158]	-		-	
	94.419	47.24	[161]	-		-	
	72,089	36.06	[127]	-		-	
AlCe ₂	63.648	21.30	[158]	-		-	
	64,102	21.38	[127]	-		-	
Al ₃ Ce(α)	66.451	16.62	[148]	-		-	
	63.139	15.78	[158]	-		-	
	112.409	28.17	[161]	-		-	
	92.048	23.04	[150]	-		-	
Al ₃ Ce(β)	60.048	15.02	[158]	-		-	
	58.049	14.50	[127]	-		-	

Таблица 1.4 – Термодинамические свойства интерметаллидов систем алюминий – неодим и алюминий – празеодим

Состав ИМ	- Δf H ⁰ ₂₉₈ ,		Источник	Состав ИМ	- Δf H ⁰ ₂₉₈ ,		Источник
	кДж моль	кДж моль·ат.			кДж моль	кДж моль·ат.	
Система Al-Nd				Система Al-Pr			
Al ₄ Nd	157.32	31.46	[158]	Al ₄ Pr	218.02	43.65	[26]
Al _{3,7} Nd	169.60	36.08	[158]		220.07	44.07	[51]
	182.41	38.81	[157]	Al _{3,7} Pr	145.63	31.08	[150]
Al ₃ Nd(β)	152.21	38.05	[158]		160.00	34.14	[127]
	182.24	45.56	[157]	Al ₃ Pr	136.80	41.20	[127]
Al ₃ Nd(α)	154.84	38.71	[158]	Al ₂ Pr	188.31	62.85	[148]

Продолжение таблицы 1.4

Al_2Nd	148.75	49.58	[158]	Al_2Pr	170.40	56.88	[127]
	161.10	53.7	[157]	AlPr	76.00	37.97	[127]
AlNd	79.19	39.60	[158]	AlPr_2	73.05	24.53	[127]
	103.62	51.81	[157]	AlPr_3	67.88	16.97	[127]
	79.70	39.85	[127]	Система Al-Yb			
AlNd_2	79.98	26.66	[158]	Al_2Yb	-	24,4	[4]
	81.1	-	[128]		-	25,4	[5]
AlNd_3	111.33	37.11	[157]	Al_3Yb	-	32.5	[6]
	81.06	27.07	[127]		-	38,0	[7]
	107.72	26.93	[158]	Al_3Yb	-	39,5	[8, 9]
	108.40	27.16	[157]		-	36,4	[6]
	93.07	23.27	[127]		-	32,5	[8, 9]

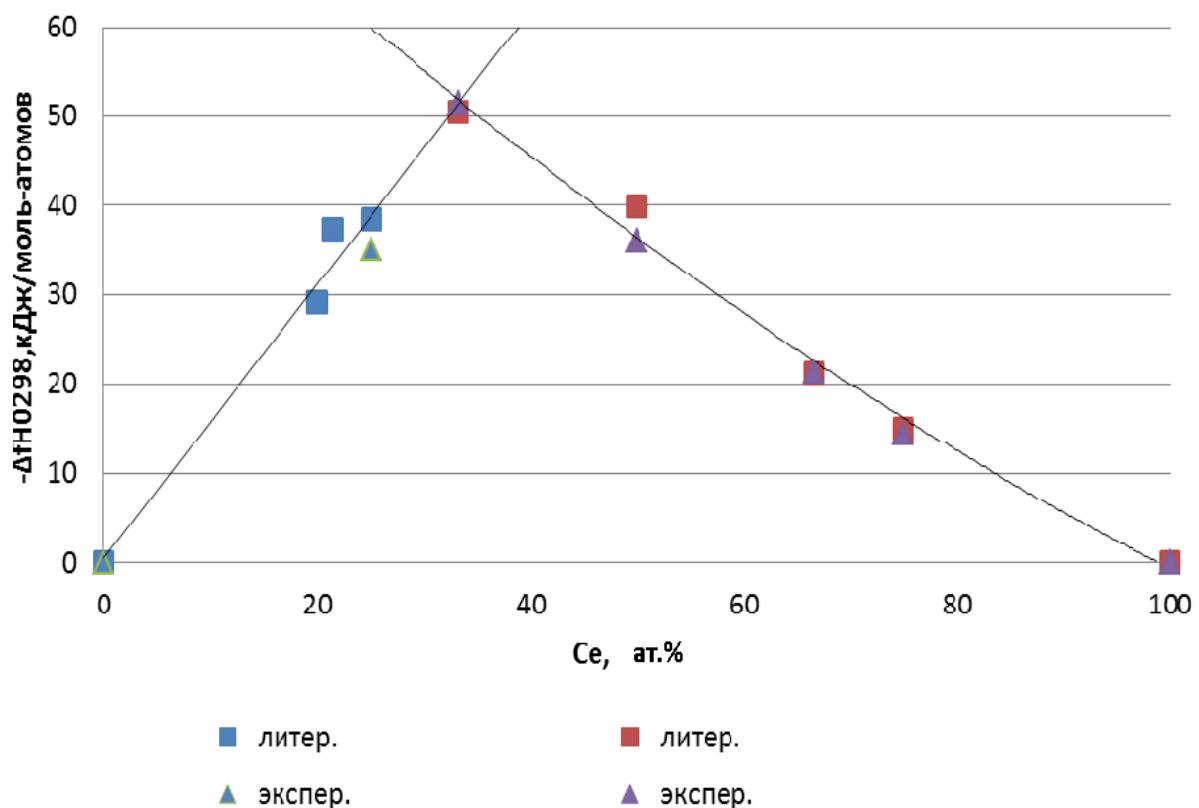


Рисунок 1.5 – График зависимости энталпии образования интерметаллидов систем Al-Ce от концентрации Ce.

На рисунке 1.6 показано зависимости изменения энталпии образования ИМ систем алюминий - лантаниды, где Ln – Ce, Pr и Nd от их состава в виде графического описания, состоящий из двух областей.

Анализ и рассмотрение рисунка 1.6 показывают, что в области 1 замечается симбатный рост величины энталпии образования ИМ на фоне повышения концентрации лантанида при $x = 0 - 33,33\%$. В области 2 в процессе наблюдения выявлено, что с ростом значения концентрации лантанида при $x \geq 33,33\%$ ат., проявляется обратная зависимость и величины энталпии образования ИМ склоняются к уменьшению.

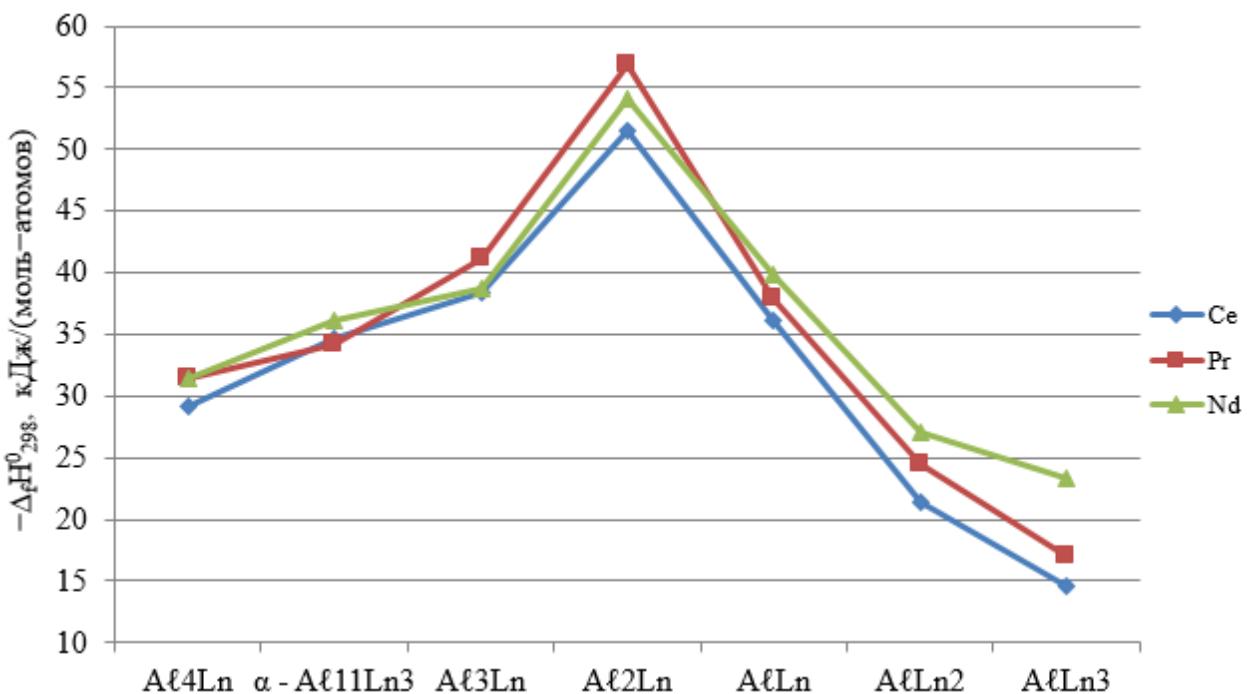


Рисунок 1.6 – График зависимости энталпии образования интерметаллидов систем алюминий – лантаниды от их состава (где лантаниды (Ln) – серий (Ce), празеодим (Pr) и неодим (Nd))

Авторами работ [169], методами калориметрии растворения, определены термохимические свойства расплавов системы Al-Yb. С помощью теории идеальных ассоциированных растворов, смоделированы термодинамические характеристики расплавов и диаграмма состояния системы Al-Yb. Энталпия образования ($\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль) ИМ состава YbAl_2 определена методами измерения давления пара (равного - 24.4 [170]), дифференциальной калориметрии и кнудсеновской эффузии (равной - 25.4 [171]). Авторами работы [172], методом калориметрии растворения с изотемической оболочкой, определено значение энталпии образования ИМ состава YbAl_2 и

YbAl_3 , которые равны - 32,5 и - 36,4 кДж/моль, соответственно. Приведённые в работах [173-175] значения энталпии образования этих ИМ-ов методом отличаются от результатов работы [173].

В литературе отсутствуют сведения о термодинамических характеристиках эвтектических сплавов систем алюминий – лантаниды.

1.7. Окисление интерметаллидов систем алюминий – лантаниды, богатых лантанидом

Процесс окисления сплавов, который, главным образом, зависит от природы основного компонента и легирующих добавок, от типа сплава и протекает в гетерогенных условиях на границе раздела фаз.

Ученными определили, что «по механизму протекания, процесс окисления можно разделить на две стадии – до и после образования продукта – защитной оксидной плёнки.

До образования защитной пленки, механизм процесса окисления жидких металлов и сплавов в гетерогенных системах, можно представить в последовательном протекании следующих ступеней:

- перенос и соприкосновение молекулы окислителя из газовой фазы к конденсированной фазе - поверхности расплава;

- протекание реакции окисления между физически и химически адсорбированных молекул газообразного окислителя на границе раздела фаз в гетерогенной системе;

- диффузия окислителя и проникновение продуктов окисления с активной поверхности металла во внутрь и всего объема образца, приводящие к перераспределению кислорода». [134, 135-165].

Сложность изучения процесса окисления сплавов заключается в определение лимитирующей стадии при многоступенчатости и многофакторного механизма процесса.

Механизм процесса окисления жидкого сплава значительно усложняется в результате образования оксидной плёнки на его поверхности. «Вместе с

этим, дополнительно возникают стадии перехода границы раздела сплав - оксид другими частицами, образующимися в системе, в частности ионами кислорода, металла и перехода электронов. Изменяются характер и скорость протекания процесса диффузия многочисленных компонентов системы через адсорбцию кислорода и оксидной плёнки на её поверхности». [165]. В общем, наиболее медленная, лимитирующая стадия и определяют общую скорость процесса окисления в системе. В зависимости от природы лимитирующей стадии, следующие области (режимы) протекания процесса окисления металлических систем:

- если лимитирующей стадией является массопередача, то на основании энергетических характеристик можно утверждать, что о диффузионном режиме протекания процесса окисления.
- если скоростью химического взаимодействия компонентов системы на границе раздела фаз, определяется лимитирующая стадия, то на основании энергетических характеристик можно утверждать, что о кинетическом режиме протекания процесса окисления [176-178].

В исследуемых нами металлических системах алюминий и лантаниды (Al и Ln), компоненты этих систем имеют высокую химическую активность и тем самым их можно охарактеризовать высокими величинами сродства к кислороду и значениями энталпии образования оксидов [177, 178].

Авторами работ [179-183] исследован процесс окисления металлов лантанидов. В работах показано, что каталитическое воздействие на процесс окисления порошкообразных лантанидов, который уже при комнатной температуре может протекать с образованием оксидов с кубической структурой, оказывают пары воды. Среди цериевой подгруппы лантанидов, церий обладает возможностью, легко окисляться с энергией активации - 50,28 кДж/моль. Диффузия кислорода через слой оксида является лимитирующей стадией, которая определяет скорость окисления. В процессе окисления лантанидов, кинетическая кривая имеет параболический вид.

В работе [181] авторами предложено разделение редкоземельных металлов, в зависимости от глубины и характера процесса окисления, на следующие три группы:

- к первой группе можно отнести лантаниды цериевой подгруппы - Ce, Pr, Nd, Sm, Eu кроме радиоактивного металла Pm;
- вторая группа состоит из лантанидов иттриевой подгруппы - Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb;
- к третьей группе относятся металлы - La, Gd, Lu, Sc, Y. Выделение этих металлов в отдельную группу, возможно, связано с наличием d – электронов на внешней электронной орбитали.

Ими отмечено «заметное уменьшение плотности токов начала пассивации и полной пассивации наблюдается в связи с применением РЗМ, в основном лантанидов, как легирующей добавки к сплавам на основе алюминия в малых количествах. Вместе с этим, происходит смещение потенциала питтингообразования сплава, которое сдвигается в отрицательную область или остаётся постоянным». [181]. Установлено, что при малом содержании лантанидов в сплаве алюминия (до 0,1 – 0,5 % мас.) потенциал коррозии сплава смещается в положительную область, а при более высоком содержании - в отрицательную. Иттербию присвоена особое положение среди лантанидов, как легирующая добавка к алюминиевым сплавам. Коррозионное поведение сплавов иттербий на основе алюминия определяется особенностью его электронного строения. Определено, что минимальная добавка иттербия, как легирующая добавка к алюминиевым сплавам проявляет большое влияние на потенциал свободной коррозии этого сплава. «Смещение потенциалов питтингообразования сплава, до и после катодной поляризации, происходит в положительную область». [91]. В следствие образования твердой защитной плёнки на поверхности, сплавы этой системы становятся устойчивыми к коррозии. Доказательством этому служит расширение пассивной области. Легирование алюминия малыми добавками редкоземельных металлов является целесообразным и

рациональным вариантом для улучшения его коррозионной стойкости [184-186].

Многочисленными исследователями, методами термогравиметрии, дифференциально - термического анализа и потенциометрии изучен процесс окисления интерметаллидов, образующихся в системах алюминий – лантаниды. В частности, проведены научные исследования с алюминием марки А99 и сплавами, в которых содержатся от 0.05 до 1.0 масс. % легирующего компонента.

«Установленные сведения о температуре плавления интерметаллидов, при изучении диаграммы состояния систем алюминий – лантаниды (Al - Ln) происходит в широком интервале температуры». [134-138]. Обработанные научные работы [134-138], показывают, что плавление ИМ систем Al – Ln (где лантаниды (Ln) – церий (Ce), празеодим (Pr) и неодим (Nd)) происходит в интервале изменения температуры (от 903К до 1753К). В связи с этим, процесс окисления сплавов названных систем проведён нами в интервале температур - от 723К до 1273К.

В ходе изучения коррозионно – электрохимических свойств сплавов систем алюминий – лантаниды (Al-Ln) определено, что электродные потенциалы этих систем достаточно устойчивы и существенно не меняются в течение долгого времени выдержки (400 часов). Данная изучение проводился в реперной среде 3%-го хлорида натрия (NaCl).

В начале коррозионного разрушение плотность тока незначительно меняется. Это происходит в результате увеличения содержания лантана до эвтектических составов. Для сплавов систем алюминий – лантан эвтектического состава и более высокого содержания лантана, наблюдается интенсивный рост плотности тока язвенной коррозии [32, 128, 129].

«Для сплавов систем алюминий – церий, при содержании церия менее 1,0% мас., наблюдается смещение стационарного потенциала в положительную область. Важно заметить, что увеличение стационарного потенциала до уровня нелегированного металла происходит при более

высоких концентрациях церия (до 12% мас.) в сплавах. С уменьшением величины плотностей токов начала и полной пассивации сплава, потенциал сдвигается в положительную область». [91].

Для сплавов систем алюминий – неодим, при малых содержаниях неодима (0,01% мас.), наблюдается уменьшение тока начала пассивации, который становится интенсивным при увеличении добавки неодима в сплаве. С ростом содержания неодима в сплаве (от 2 до 12% мас.), можно наблюдать рост тока пиков потенциодинамических кривых.

Авторами работы [129] показано, что для сплавов систем алюминий – неодим наблюдается небольшое расширение пассивной области, по сравнению со сплавами систем алюминий - лантан, в результате снижения интенсивности пика активного растворения потенциодинамических кривых. Исследования показывают, что на потенциал питтингообразования, добавки неодима практически не оказывают существенного влияния.

Линейно - параболический характер кривых кинетики в процессе окисления сплавов алюминий – лантаниды, может быть связан с существенным приращением удельного веса образца и формированием стойкой оксидной пленки на ранних стадиях окисления.

Установлено, что с добавкой церия, неодима и празеодима, окисляемость сплав алюминия незначительно снизиться. Повышение скорости процесса окисления, происходит при увеличении температуры. И она независит от концентрация легирующей добавок. В анализированных системах, насыщенное окисление твердых сплавов, выдно при более высоких температурах (773К).

Заключение по обзору литературы и постановка задачи работы

Достижение неуклонного роста научно-технического прогресса в современных отраслях техники и технологии востребует разработки современных композиционных материалов. Однозначно, в том числе поликомпонентных металлических сплавов с усовершенствованной эксплуатационной характеристиками. В этом ракурсе, сплавы на основе

алюминия с легирующими добавками лантанидов имеют доминирующее значение. Свидетельством тому является интенсивный рост публикаций, посвященных получению алюминиевых сплавов, легированные моно- и поликомпонентными легирующими добавками.

Металлические системы, особенно поликомпонентные, имеют сложные кристаллические структуры. Эти структуры, характеризуются разнообразными видами связи между частицами фаз и остатками атомов разных элементов в элементарной ячейке (типа фаз Цинтля). Все эти факторы показывают, что металлические сплавы проявляют широкий спектр физико-химических, электрических, оптических, механических, магнитных и других свойств, в зависимости от природы основы, от природы и содержания легирующих добавок, от условий получения сплавов.

Анализ литературных сведений, посвященных сплавам на основе алюминия с легирующими добавками редкоземельных металлов, в частности с добавками лантанидов, проявляют полезные, иногда уникальные прикладные характеристики. Эти характеристики способствуют широкому их применению во многих сферах современной техники и технологии. Только при наличии фундаментальных характеристик компонентов рассматриваемых сплавов на основе алюминия появляется возможность разработки рациональных методов и условий получения и подбор компонентов с разными соотношениями металлических систем, с заранее определёнными, «запограммированными» свойствами. Существенный вклад в развитие бинарных и поликомпонентных металлических систем, вносятся сочетанием особенности электронного строения лантанидов с их переменной валентностью.

В результате изучения диаграммы состояния бинарных металлических систем алюминий - лантаниды, проведённых многими исследователями, установлено, что образования от 6 до 8 бинарных интерметаллидов происходят в каждой бинарной системе с участием разных лантанидов. Выявлено, что только в системе алюминия, с добавками лантанидов,

возможно образование многочисленных сплавов эвтектического состава и 120 интерметаллидов. Согласно утверждениям, в бинарных металлических системах с участием редкоземельных элементов, возможно образование более 5000 интерметаллидов, из которых относительно подробно изучено около 30%. Если учесть образование малоизученных моногодисперсных фаз Цинтля, этот показатель существенно уменьшится.

Анализ имеющихся сведений показывает, что диаграммы состояния систем алюминий – лантаниды, в области богатой лантанидом, изучена не в полной мере. Например, диаграмма состояния системы Sm-Al изучена частично, и взаимосогласованные результаты получены только в области богатой алюминием. В области богатой самарием, температура плавления и характер образования ИМ составов SmAl и Sm₂Al не установлены. Диаграмма состояния системы Ho-Al изучена в области концентраций гольмия до 85% (ат.). Крайне мало имеются сведений по диаграмме состояния системы лютей - алюминий.

Анализ имеющихся литературных сведений указывает об отсутствии данных по температуре плавления сплавов эвтектического состава для систем Pm-Al, Lu-Al. Эти сведения частично имеются для систем Eu-Al, Tb-Al и Tm-Al, в области богатых лантанидами. Сведения для трёх эвтектических превращений, обнаруженных в системах La-Al, Ce-Al, Sm-Al, Dy-Al и Er-Al, также отсутствуют.

Относительно подробно изучены и получены взаимосогласованные данные для ИМ систем Ln-Al, в области богатых алюминием, имеющие следующие составы: LaAl₄, LaAl₂, CeAl_{3,7}, CeAl₂, NdAl_{3,7}, NdAl₂ и PrAl₄. Имеющиеся немногочисленные сведения энталпии образования интерметаллидов других составов этих лантанидов сильно отличаются. Поэтому невозможно провести системный анализ теплофизических и термодинамических характеристик интерметаллидов и сплавов эвтектического состава среди сходных систем, установить закономерности

их изменения в зависимости от различных факторов (природа лантанидов, содержание легирующей добавки и т.д.).

На основе алюминия разработки новых составов и соединений сплавов с поликомпонентным добавкам, с целью повышения эксплуатационных характеристик, потребуется проведения углубленного исследования в форме фундаментальных и прикладных аспектах.

В прикладном аспекте важно знать коррозионную и термическую устойчивость алюминиевых сплавов с различными добавками лантанидов. Определено, что процесс окисления сплавов систем алюминий – лантаниды, протекает по линейно-параболическому механизму и тем самым, зависит от природы и содержания легирующей добавки. Связано это с тем, что на ранних стадиях процесса окисления сплавов, образуется плотная оксидная плёнка. Показано, что малые добавки лантанидов к алюминиевым сплавам снижают плотность токов начала пассивации и полной пассивации сплавов.

При анализе литературных источников выявлено, что сведения о температуре плавления эвтектических сплавов для систем Al-Pm, Al-Lu полностью и для систем Al-Eu, Al-Tb и Al-Tm, в области богатых лантанидом частично отсутствуют. Сведения о термодинамических характеристиках эвтектических сплавов систем алюминий – лантаниды отсутствуют.

Научной задачи диссертационного работы является, на основе алюминия получение интерметаллических соединений некоторых лантанидов (в области богатой лантанидом). Исследование физико-химических, термических и термодинамических свойств интерметаллидов и эвтектических сплавов систем Al-Ln, в области богатой лантанидами. Установление закономерности изменения свойств сплавов, в зависимости от природы лантанидов, и их математическое моделирование.

ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЁТНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной главе приведены сведения об особенностях получения сплавов алюминий – лантаниды, изложены краткие описание применённых в работе экспериментальных методов по определению химического состава, структуры и теплофизических свойств полученных сплавов, по изучению процесса окисления и определению теплоты растворения сплавов. Описаны полуэмпирические и расчётные методы оценки температуры плавления, и термодинамических свойств интерметаллидов и эвтектических сплавов.

2.1. Получение сплавов систем алюминий – лантаниды

(лантаниды – La, Ce и Pr)

Процесс получения сплавов на основе алюминия, легированных лантанидами, осложнено высокой химической активностью добавляемого компонента и большим сродством атомов лантанидов к кислороду. Многие интерметаллиды, образующиеся в системах алюминий – лантаниды, имеют температуру плавления, которая значительно превышает температуру плавления исходных компонентов системы. В этой связи, процесс получения алюминиевых сплавов, легированных лантанидами, проведен в вакуумной печи или в среде инертных газов.

Исходные металлы, которые были использованы при синтезе сплавов систем алюминий - лантаниды, имели следующие квалификации: Al – А98; La – La-Э 0 ОСТ 48-295-85; Ce – Це ЭО (ТУ 48 – 295 – 85) и Pr – Пр М – 1 (ТУ 48 – 4 – 215 – 72).

Образцы металлов лантанидов предварительно очищены от масла, промывкой бензином, затем спиртом. Массу образца металлов определяли на аналитических весах с точностью $1 \cdot 10^{-5}$ грамма. Образцы сплавов на основе алюминия с добавками лантанида (массой 10г) получены в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16 ИЗ, при соответствующих соотношениях компонентов. Плавление шихты, помещённой в тигле (из оксида алюминия)

проводили в среде инертного газа, при избыточном давлении 0,15 МПа. Соотношение шихты и состав получаемых сплавов были выбраны исходя из данных диаграммы состояния Ln-Al, где Ln-La, Ce, Pr и Nd так, чтобы охватить составы ИМ.

2.2. Экспериментальные методы определения химического состава, микроструктуры и твердости сплавов систем алюминий – лантаниды

Химический состав и структура полученных образцов сплавов систем алюминий-лантаниды были определены методом сканирующего электронного микроскопа. Применены сканирующие электронные микроскопы марки Canon Япония (рисунок 2.1) и SEM серии AIS 2100 (Корея) (рисунок 2.2).



Рисунок 2.1 – Сканирующий электронный микроскоп марки Canon (Япония)



Рисунок 2.2 – Сканирующий электронный микроскоп (SEM) AIS2100 (Корея)

Принцип работы и характеристика электронного микроскопа AIS2100, описанные в работах [134-136], приведены таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристика сканирующего электронного микроскопа типа SEM серии AIS2100

Наименование	Характеристики
Разрешение в условиях высокого вакуума	3.0 нм (30 кВ), 8.0 нм (3 кВ), 15.0 нм (1 кВ)
Разрешение в условиях низкого вакуума	4.0 нм (30 кВ)
Степень увеличения	От х8 до х300 000 (при 11 кВ или выше)
	От х5 до х300 000 (при 10 кВ или ниже)
Предполагаемое увеличение	Пятишаговое, настраиваемое
Набор управляющих меню пользователя	Оптика, столик образца, режим изображения, давление LV, стандартный набор
Режим изображения	Во вторичных электронах, «состав», «топография», темное поле
Нарастающее напряжение	От 0.5 кВ до 30 кВ
Материал катода	LaB ₆ , юстированный в заводских условиях
Электронная пушка	Автоматизированная, с ручной коррекцией
Конденсор	Зум-конденсор
Объектив	Сверхконический объектив
Апертура объектива	3-х стадийная, с тонкой настройкой по XY
Электрический сдвиг изображения	± 50 мкм, (WD=10 мм)
Автоматические функции	Фокус, яркость, контраст, стигматор
Столик для образцов	Эвцентрический, наклон от -10° до +90°
Привод столика	Опционально (2-х, 3-х и 5-ти осевой)
Навигация	Два изображения
Замена образцов	Выдвижением сбоку
Максимальный размер образца	150 мм в диаметре
Компьютер	IBM PC/AT совместимый
Операционная система	MS Windows XP
Монитор	Жидкокристаллический, 15", 1 или 2
Размер изображения	640x480, 1280x960, 2560x1920 пикселей

Определение твердости сплавов систем алюминий – лантаниды проведено по стандартной методике на приборе COUPAL (Иран) (рис. 2.3).

Твердость полученных сплавов определена по усреднённым значениям 3^х-4^х измерений.



Рисунок 2.3 – Твердомер Coupall (Иран)

2.3. Определение теплоемкости сплавов методом охлаждения

Теплоемкость является одним из важнейших теплофизических свойств веществ и материалов, которая явно реагирует на структурные и фазовые превращения, происходящие под влиянием температуры. По значению теплоемкости сплавов и характеру её температурной зависимости, можно рассчитать их различные теплофизические и термодинамические свойства – изменение энталпии, энтропии и энергии Гиббса.

Теплоемкость твердых веществ можно приближённо оценить с помощью правила аддитивности Неймана – Коппа: она равна сумме атомарных теплоемкостей элементов, с учетом их стехиометрии.

В данной диссертационной работе удельная теплоемкость сплавов определена с помощью метода охлаждения (эксперименты проведены совместно с сотрудниками Таджикского национального университета). Нагретое вещество, по отношению к окружающей среде, будет охлаждаться со временем. На скорость охлаждения тела влияют много факторов, из

которых доминирующими являются - разности температур образца и внешней среды, величина теплоемкости тела и коэффициент его теплоотдачи.

Теплоемкость полученных сплавов определена следующим образом. Изготовлены два металлических стержня одинаковой формы и размера: один из которых является эталоном (медный) и второй - исследуемый образец сплава, подвергаются нагреву при одинаковых условиях. Производится изучение процесса охлаждения образцов, путём измерения их температуры, как функции времени. Сравнивая кривые охлаждения эталона с известными значениями теплоемкости и скорости охлаждения, можно определить теплоемкость сравнительного образца сплава, определив скорость его охлаждения.

Процесс охлаждения нагретых образцов сопровождается потерей тепла. Количество потери тепловой энергии образца сплава (dQ), при процессе его охлаждения, определяется формулой:

$$dQ = Cm dT \quad (2.1)$$

где C - удельная теплоемкость образца сплава с известной массой (m), dT – градиент температуры сплава.

Потеря тепловой энергии (dQ_s) сплава зависит от площади его поверхности (S), разности температур образца (T) и внешней среды (T_0), и времени протекания процесса охлаждения. Зависимость выражается формулой:

$$dQ_s = -\alpha(T - T_0)Sd\tau \quad (2.2)$$

где α - коэффициент теплоотдачи тела. Коэффициент α определяется по значениям плотность теплового потока при перепаде температур на один градус и измеряется в $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Коэффициент теплоотдачи (α) тела определяется экспериментально и зависит от многих факторов – от

температуры и природы теплоносителя, от температуры напора, вида конвекции и режима течения; от состояния поверхности и направления обтекания; от геометрической конфигурации образца. Поэтому, коэффициент теплоотдачи (α) тела и формула [2.2] имеют приближённый характер. Тепловой поток, является векторной величиной и направлен перпендикулярно площади поверхности образца, через которую происходит обмен.

Потеря тепла и понижение температуры тела, как интенсивная величина, происходит одинаково во всём объёме образца. Поэтому можно допустить равенство $dQ = dQ_s$

$$\text{тогда } Cm dT = -\alpha(T - T_0)S d\tau \quad (2.3)$$

Путём переобразование выражение [2.3] можно представить в виде:

$$Cm \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0)S \quad (2.4)$$

Можно считать, что измерение в наших экспериментах проводится при малых интервалах температур. Тогда можно допустить, что C , α , T и T_0 не зависят от координат точек поверхности образцов, имеющих одинаковую температуру во всём объёме. При выполнении этих условий соотношение [2.4] для двух образцов (эталона, обозначенной цифрой (1) и исследуемого сплава, обозначенной цифрой (2)) можно представить в виде:

$$C_1 m_1 S_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_2 m_2 S_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2 \quad (2.5)$$

Для двух образцов исследуемых объектов (эталона и образца сплава), которые имеют одинаковые размеры площадей $S_1=S_2$ и состоянием поверхностей, можно считать, равны коэффициенты теплоотдачи $\alpha_1=\alpha_2$. Тогда выражение [2.5] принимает следующий вид:

$$C_1 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_2 m_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2 \quad (2.6)$$

Из выражения [2.6] можно рассчитать скорости охлаждения и удельную теплоемкость (C_2) исследуемого образца сплава по формуле

$$C_2 = C_1 \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2} \quad (2.7)$$

при известных значениях массы образцов (m_1 и m_2), скорости охлаждения образцов ($dT/d\tau$) и удельной теплоемкости эталона (C_1).

Зависимость температуры образца сплава за период времени охлаждения определяется по формуле:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau} \quad (2.8)$$

где a , b , p , k – константы.

Дифференцируя выражение [2.8] по времени (τ) измерения, получим уравнение

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau} \quad (2.9)$$

С помощью уравнения [2.9] рассчитывается скорость охлаждения образцов сплава.

На основе определённых значений теплоемкости образца сплава и скорости охлаждения образца (экспериментально полученной), рассчитано

значение коэффициента теплоотдачи $\alpha(T)$ (Вт/Км²) сплава, с помощью формулы:

$$\alpha = \frac{Cm \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S} \quad (2.10)$$

при известных значениях других компонентов формулы.

Эксперименты, по определению теплоемкости образцов эталона и сплавов, диссертационной работы проведены на установке, изображённой на рисунке 2.4. Принцип работы установки подробно описан в работах [137-144].

Цифры на рисунке означают: 1-цифровой измеритель марки 9208 L; 2-лабораторный автотрансформатор (ЛАТР); 3-терморегулятор; 4-электропечь; 5-образец; 6-термопар; 7-цифровой измеритель марки UT71B; 8-компьютер.

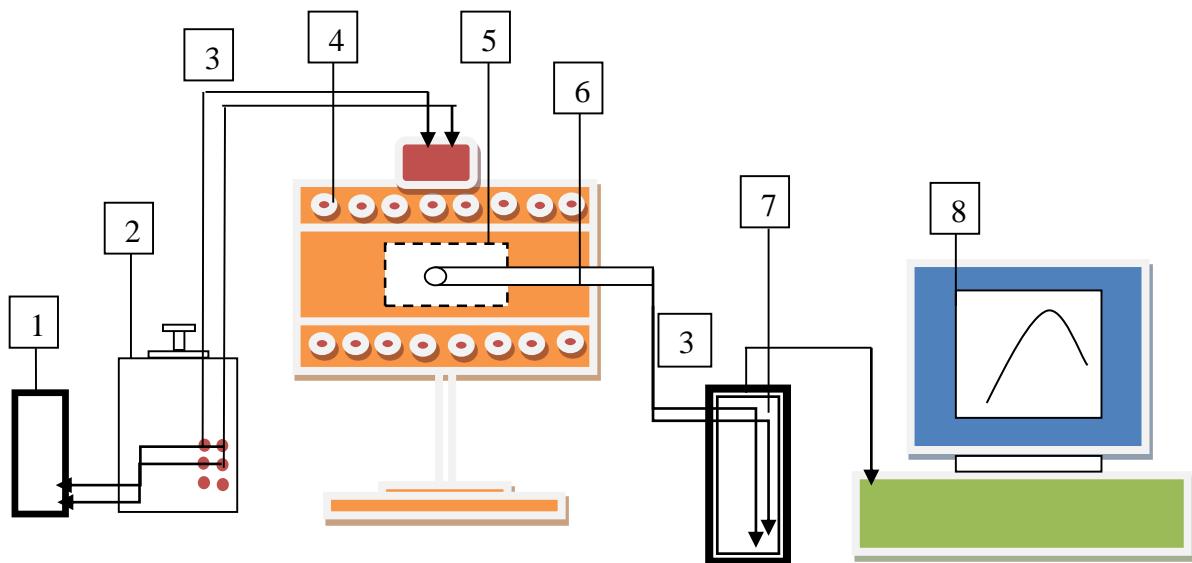


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема установки для измерения теплоемкости твёрдых веществ методом охлаждения

2.4. Термогравиметрический метод изучения кинетики процесса окисления сплавов

Метод термогравиметрии основан на непрерывном взвешивании массы образцов в ходе процесса окисления сплавов.

Принцип работы термогравиметрической установки, схематически изображённой на рисунке 2.5, подробно описан в работах [91, 137].

В процессе окисления сплава изменяется масса образца. Увеличение массы образца, помещённого в тигле из оксида алюминия, приводит к растяжению пружины, и определяется катетометром КМ-8. Перед каждым опытом тигли были предварительно прокалены при высоких температурах ($T=1000-1200^{\circ}\text{C}$) до постоянной массы.

С помощью тиристора регулируется температура печи. Заданная поддерживается в интервалах $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Продукт процесса окисления сплава – оксидную плёнку срезали с поверхности окисленного образца сплава. Методами рентгенофазового анализа (РФА) и спектрометрии, определены состав и структура оксидной плёнки.

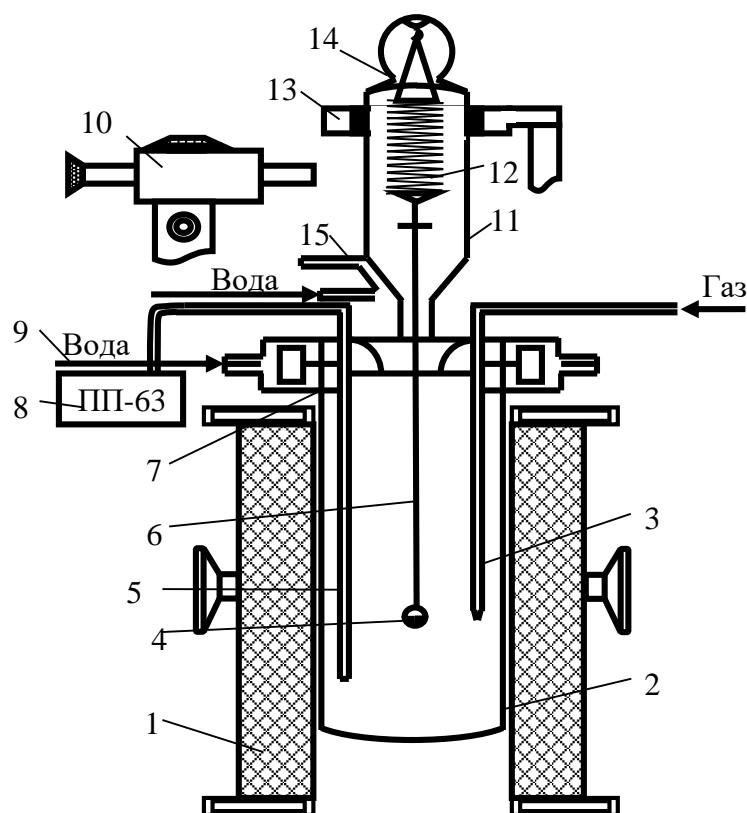


Рисунок 2.5 – Схема установки изучения кинетики окисления сплавов:

1-печь Таммана; 2-чехол из Al_2O_3 ; 3-трубка; 4-тигель; 5-термопар; 6-платиновая нить; 7-водоохлаждаемая крышка; 8-потенциометр; 9-вода; 10-катетометр; 11-чехол из молибденового стекла; 12-пружина (Mo); 13-подставка; 14-крышка; 15-трон и холодильник.

Константа скорости процесса окисления (K) образцов сплавов рассчитана по формуле:

$$K = (m - s)^2 / t \quad (2.11)$$

где m —масса образца сплава; s —площадь поверхность образца; t —время.

Ошибка опыта и учитывается по формуле:

$$\Delta K / K = \Delta g / g = (\Delta s / s)^2 + \Delta t / t \quad (2.12)$$

2.5. Методы определения состава продуктов окисления сплавов

Оксидную пленку, которая образуется в результате окисления образца сплавов, тщательно измельчали в вибраторе до нужной степени дисперсности. Путём тщательного смещивания определённой навески образца с бромидом калия марки <ЧДА> изготавливали таблетки по общезвестной методике. Полученные спектры образца сопоставляли со спектрами стандартных образцов и, таким образом, определяли фазовый состав образца оксидной плёнки сплава.

Рентгенограммы (дифрактограммы порошков) образцов получены на дифрактометре ТИР-М62 с гониометрическим устройством НСГ-3 (C_uK_a – излучение), рекомендованного в работе [81]. Использовано CiK_a – излучение ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}^0$) с никелевым фильтром.

Методом Хесса - Липсона произведена расшифровка дифрактограммы образцов, аналитически. Расчеты произведены по следующим формулам:

$$\sin^2 \theta hKI = Ah^2 + BK^2 + CI^2 \quad (2.13)$$

$$\frac{I}{d_{hkl}} = \frac{h^2}{d^2} + \frac{k^2}{d^2} + \frac{L^2}{c^2} \quad (2.14)$$

Расчеты произведены с использованием стандартных подпрограмм: <Методом наименьших квадратов> и <Методом Хесса - Липсона> на компьютере.

2.6. Метод калориметрии растворения с изотермической оболочкой

Метод калориметрии растворения с изотермической оболочкой находит широкое применение для определения термодинамических характеристик сплавов, как при стандартных условиях [134-137, 147, 153-156], так и при высоких температурах [148, 150, 151, 160-164]. В продолжении аналогичных исследований, в данной работе проведено исследование растворения интерметаллидов систем алюминий - лантаниды, где лантаниды – лантан (La), церий (Ce) и празеодим (Pr) в растворах различных минеральных кислот.

Калориметрическое исследование проведено на модифицированной установке, которая подробно описана в работе [91]. Принципиальная блок-схема калориметрической установки приведена на рисунке 2.6.

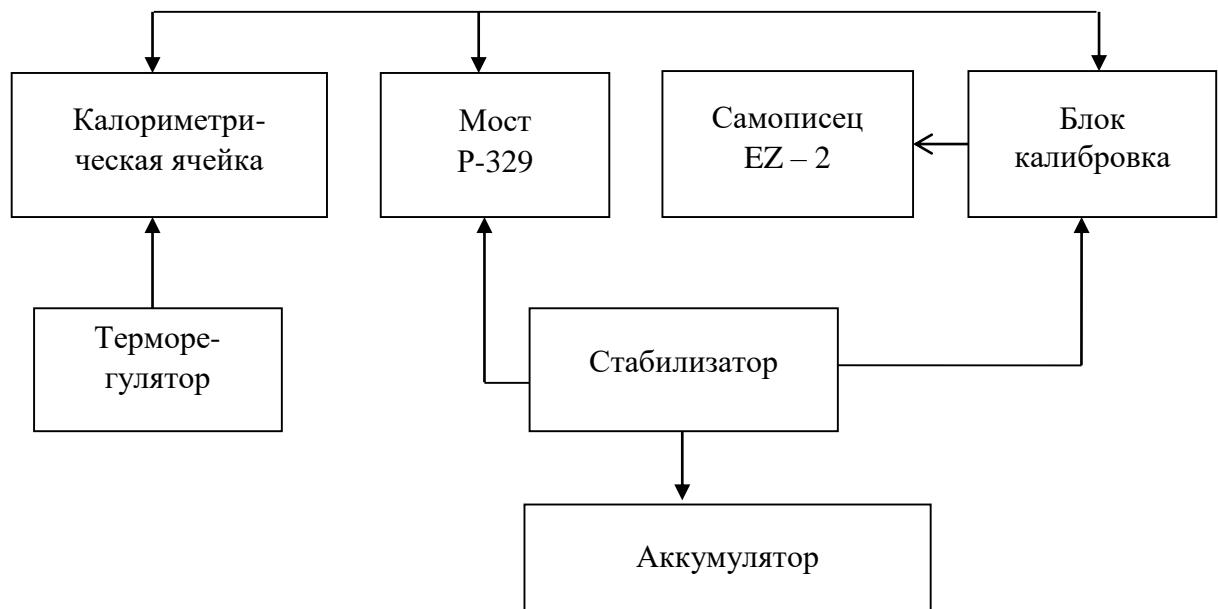


Рисунок 2.6 – Принципиальная блок – схема калориметрической установки

Тепловое значение калориметра определено по количеству электричества с использованием электрического сопротивления, и по теплоте

растворения (ΔH^0_m) реперного вещества – дважды перекристаллизованного и прокалённого хлорида калия. Результаты предварительных экспериментов приведены в таблица 2.2. Темпера́тура разбавления реперного вещества к разведению 1 М КС1:200 H_2O учтена по данным [149]. Средняя величина энталпии растворения хлорида калия (ΔH^0_m) определена, как усреднённая по результатам восьми опытов, и составляет величину равную 17631 ± 42 Дж.моль⁻¹, которая хорошо согласуется с общепринятой величиной, равной $\Delta H^0_m = 17577,0 \pm 33$ Дж.моль⁻¹ [149].

Таблица 2.2 - Результаты экспериментов по измерению энталпии растворения хлорида калия при 298 К

Навеска KC1, г	Разведение раствора	Тепловое значение калориметра,	ΔR , Ом	Энталпия растворе- ния навески, Дж.	Энталпия растворе- ния навески, Дж/моль	Энталпия растворения при разведе- нии 1:200, Дж/моль
0.2727	1:1980	1.4008	45.3	63.2	17364	17606
0.3552	1:560	1.3975	159.9	223.8	17447	17585
0.6755	1:800	1.4029	113.3	158.2	17489	17669
1.0020	1:540	1.4008	167.8	234.3	17447	17615
0.8547	1:630	1.4062	143.2	183.3	17468	17606
0.7320	1:730	1.4004	123.0	172.0	17510	17673
0.5830	1:925	1.4075	98.1	137.2	17531	17715
0.9100	1:590	1.4100	150.7	210.9	17447	17585
					Среднее: 17631 ± 42	

2.7. Полуэмпирические и расчётные методы определения термических и термодинамических характеристик сплавов систем алюминий – лантаниды, богатых лантанидом

Имеющиеся литературные сведения о важнейших прикладных свойствах алюминиевых сплавов, легированных лантанидами не полны, и/или имеют отрывочный характер. Заметно отличающиеся сведения не позволяют проводить системный анализ свойств сплавов систем алюминий – лантаниды,

богатых лантанидом и установить закономерности их изменения, в частности термических, и термодинамических характеристик, в зависимости от природы лантанидов, от состава сплава, даже для монокомпонентных добавок. Установление этих закономерностей позволяет подобрать соотношение исходных компонентов, соответствующую легирующую добавку и разработать технологию получения сплавов с заданными, «запрограммированными» характеристиками.

В данной работе для обработки имеющихся, в литературе и полученных нами экспериментальных данных по термическим и термодинамическим свойствам интерметаллидов и эвтектических сплавов систем алюминий – лантаниды в области богатых лантанидом, применены различные полуэмпирические и расчётные методы. Эти методы были успешно применены для определения и/или уточнения термических характеристик сплавов систем алюминий – лантаниды, в частности, в области богатой алюминием.

В качестве основного расчетного метода, нами использован полуэмпирический метод, разработанный Н.С. Полуэктовым вместе с сотрудниками, и приведённый в работах [187, 188]. Метод учитывает многие особенности электронного строения атомов лантанидов и наглядно показывает влияние лантанидов на исследуемое свойство соединений с их участием. Согласно данному методу, изменения в свойствах ионов лантанидов (+3) и их соединений, в пределах всего ряда лантанидов, описываются уравнением:

$$A_{Ln3+} = A_{La3+} + \alpha \cdot N_f + \beta S + \gamma^I L_{1-6} \left(\gamma^{II} L_{8-13} \right) \quad (2.15)$$

где A_{Ln} , A_{La} – исследуемая характеристика ионов лантана и лантанидов; N_f – число 4f – электронов; S - спиновый момент количества движения ионов лантанидов; L -орбитальный момент количества движения ионов лантанидов. Величины α , β и γ – корреляционные коэффициенты, определяющие вклад

данных компонентов в свойство (A) соединений. Коэффициент γ^I относится для цериевой и γ^{II} – для иттриевой подгруппы ряда лантанидов. Значения указанных коэффициентов вычисляются из следующих уравнений:

$$\alpha = \frac{A_{Lu} - A_{La}}{14} \quad (2.16)$$

$$\beta = \frac{A_{Gd} - A_{La} - \alpha \cdot 7}{3,5} \quad (2.17)$$

$$\gamma = \left[\sum_{l=1}^n \frac{A_{Ln_l} - A_{La} - (\alpha N_{l1} + \beta S_l)}{L_l} \right] / n \quad (2.18)$$

где n – число лантанидов, для которых известен рассматриваемый параметр, кроме La, Gd и Lu.

Возможные типы кривых закономерности в изменениях свойств соединений, в пределах группы и в подгруппах лантанидов, приведены на рисунке 2.7 [187, 188].

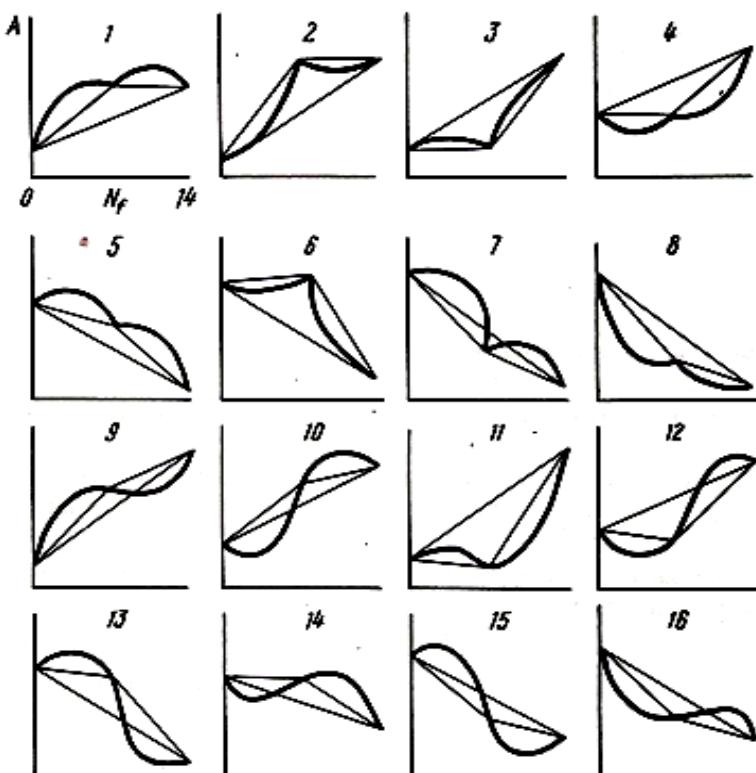


Рисунок 2.7 - Возможные типы и характеры кривых зависимости свойств ионов и соединений лантанидов (III) от их природы.

Рисунки под номерами 1-8 отражают характер кривых закономерности изменения свойств соединений с одинаковыми знаками вкладов орбитального момента движения L (1-4 – положительный, 5-8 – отрицательный вклад N_f). Рисунки 9-16 характерны для закономерности изменения свойств, в связи с различными знаками и долями вкладов орбитального квантового числа L , для соответствующих подгрупп ряда лантанидов (соответствующей формы буквы S).

При присоединении точек для La, Gd и Lu связывающими линиями получается треугольник. Связь между этими точками имеет и прямолинейный характер. Наклонная линия, соединяющая соответствующие точки для La и Lu, определяет вклад главного фактора - изменение числа f -электронов (N_f) на определяемое свойство. Линии, соединяющие точки для Gd с соответствующими точками для La и Lu, определяет вклад спинового квантового числа (S), которое приобретает максимальное значение для Gd, равное - 3,5. По мере отклонения кривых от треугольника (или прямолинейной зависимости) можно определить вклад орбитальных угловых моментов (L) на изучаемое свойство соединений.

Данный полуэмпирический метод нами применен для оценки термодинамических характеристик галогенидов и гидридных соединений [189-193] лантанидов. Установлено, что в некоторых случаях наблюдается линейная закономерность изменения свойств соединений лантана, гадолиний и лютения. Возможно, это связано с появлением у атомов этих элементов $6s^25d^1$ валентных электронов.

Проявление «тетрад-эффект»-а установлено, также авторами многих работ в закономерности изменения термодинамических и других физико-химических характеристик металлических систем с участием редкоземельных металлов [194-204]. Авторами работ [194-196], по данным калориметрии и потенциометрии, определены термодинамические характеристики металлических систем индия с редкоземельными металлами. На их основе и данных других работ [197-204], ими установлено, что в

закономерности изменения термодинамических свойств и других характеристик интерметаллидов систем РЗМ In₃ проявляется «тетрад-эффект».

На основе вышеизложенного материала, как основной метод в данной работе нами использован полуэмпирический метод [187, 188]. Поэтому методу проведена оценка и системный анализ термических, теплофизических и термодинамических свойств интерметаллидов и эвтектических сплавов систем Al-Ln, в области богатой лантанидом.

Отсутствующие в литературе теплофизические характеристики – температура плавления, теплоемкость интерметаллидов и эвтектики алюминия с лантаном, гадолинием и лютерием, нами были определены и/или уточнены методами сравнительного расчёта М.Х. Карапетяна [205] и разностей В.А. Киреева [206]. Сведения для сплавов алюминия с лантаном, гадолинием и лютерием являются базовыми, для расчёта по основному полуэмпирическому методу. Полученные таким образом сведения, послужили основой для проведения системного анализа теплофизических свойств всего ряда сходных интерметаллидов и эвтектик систем алюминий – лантаниды.

Имеющиеся в литературе сведения по температуре плавления алюминия, лантанидов, интерметаллидов и эвтектик, образующихся в системах Al-Ln, позволили рассчитать их энталпию плавления по методике, разработанной авторами работ [145, 146]. Расчет произведён по следующему уравнению:

$$\Delta H_{\text{пл.}, \text{Al}_x \text{Ln}_y}^0 = T_{\text{пл.}}^{\text{ИМ}} \left(y \Delta H_{\text{пл.}}^{\text{Ln}} / T_{\text{пл.}}^{\text{Ln}} + x \Delta H_{\text{пл.}}^{\text{Al}} / T_{\text{пл.}}^{\text{Al}} \right) / (x + y) \quad (2.19)$$

Заключение и выводы

Разработка и подбор оптимальных технологий получения новых сплавов с улучшенными характеристиками, возможно при наличии фундаментальных

сведений об их физико-химических свойствах. В данной работе, для изучения характеристик полученных сплавов систем алюминий – лантаниды, использован ряд современных прецизионных экспериментальных методов. Полученные экспериментальные и справочные сведения по термическим и термодинамическим характеристикам сплавов систем алюминий – лантаниды послужили основой для проведения системного анализа свойств сходных по составу сплавов этих систем.

Сплавы систем алюминий – лантаниды, где лантаниды – лантан, церий и празеодим, получены по отработанной технологии с учётом высокой химической активности лантанидов. Методами сканирующего электронного микроскопа (SEM серии AIS 2100 (Корея) и Canon (Япония)) и рентгено - фазового анализа определены химический состав и структура сплавов.

Твердость полученных сплавов измерена по стандартной методике на приборе COUPAL (Иран). Методом охлаждения измерена удельная теплоемкость сплавов. Методом термогравиметрии изучен процесс окисления сплавов в атмосфере воздуха при высоких температурах. Метод калориметрии растворения применён для измерения энталпии растворения сплавов и определения их энталпии образования.

Для проведения системного анализа термических, термодинамических свойств сплавов систем алюминий – лантаниды и установления особенности закономерности изменения характеристик сплавов в зависимости от природы лантанидов, применены известные полуэмпирические и расчётные методы.

Выводы:

1. Применённый в работе метод получения сплавов систем алюминий – лантаниды позволяет учитывать высокую химическую активность компонентов системы и получить сплавы заданного состава;
2. Комплекс применённых прецизионных методов позволяет получить достоверные сведения о составе, структуре и термодинамических свойствах полученных сплавов систем алюминий – лантаниды.

3. Использованные расчётные методы анализа термических и термодинамических свойств сплавов систем алюминий – лантаниды учитывают особенности электронного строения лантанидов и могут достоверно отражать закономерности изменения характеристик исследуемых алюминиевых сплавов, в зависимости от природы лантанидов.

ГЛАВА 3. СОСТАВ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМ Al-La, Al-Ce и Al-Pr

В представленной главе приводятся результаты исследования свойств полученных нами сплавов на основе алюминия в системах алюминий – лантан, алюминий – церий и алюминий – празеодим. Исследование проведено с помощью прецизионных экспериментальных методов, которые описаны ниже. В результате научного исследования определены химический состав, морфология поверхности и твёрдость свойства полученных сплавов систем алюминий – лантаниды (где Ln – La, Ce, и Pr) разных составов. А также изучен процесс окисления сплавов и определены его кинетические, и энергетические характеристики, с учетом состава продуктов окисления. Было определены величины энталпии растворения и рассчитана энталпия образования полученных сплавов систем Al-Ln.

3.1. Определение химического состава, морфологии поверхности и твёрдости сплавов на основе алюминия в системах Al-La, Al-Ce и Al-Pr.

Химический состав сплавов систем Al – La, Al – Ce и Al – Pr установлен методом сканирующего электронного микроскопа. Дифрактограммы сплавов, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (марки (SEM) серии AIS2100), изображены на рисунках 3.1 – 3.3. В таблицах 3.1 – 3.3 приведены результаты анализа химического состава сплавов.

Незначительное расхождение заданных и экспериментальных результатов свидетельствует о достоверности состава полученных сплавов.

Таблица 3.1 – Результаты анализа химического состава и интенсивность линий компонентов сплава системы Al-Ce, содержащего 0,5 масс. % Ce

Система	Единица измерения	Концентрация элемента	Ошибка опыта	Интенсивность линии	Линия
Al-Ce	масс. %	99.505 Al	42.197	4.541.02	K α
	масс. %	0.495 Ce	0.992	1.28	L α
Итого	масс. %	100.0			

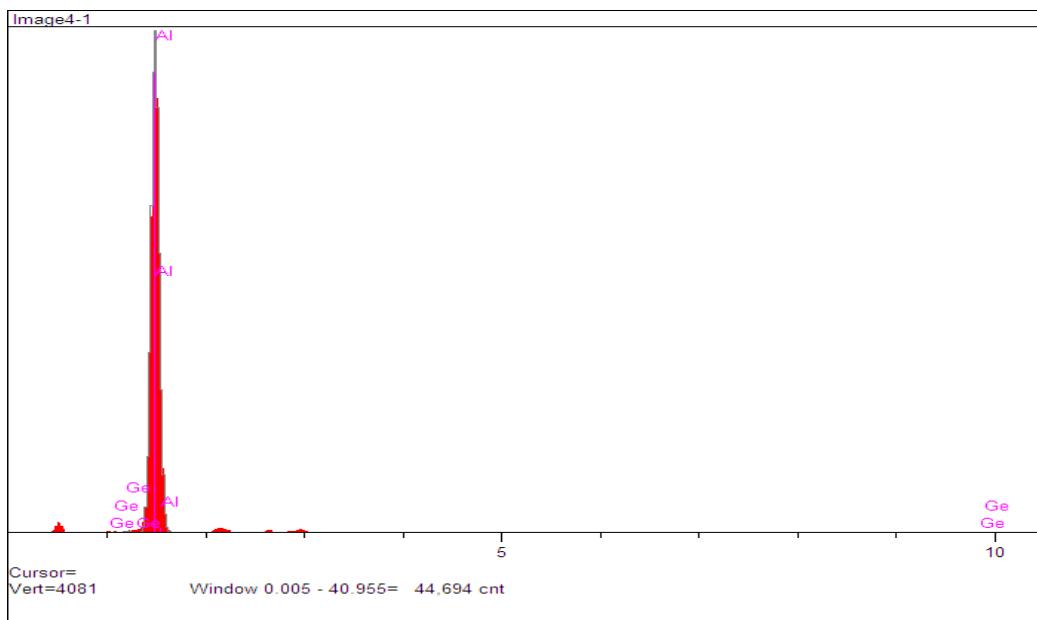


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма сплава Al–Ce, содержащего 0,5 масс. % Ce

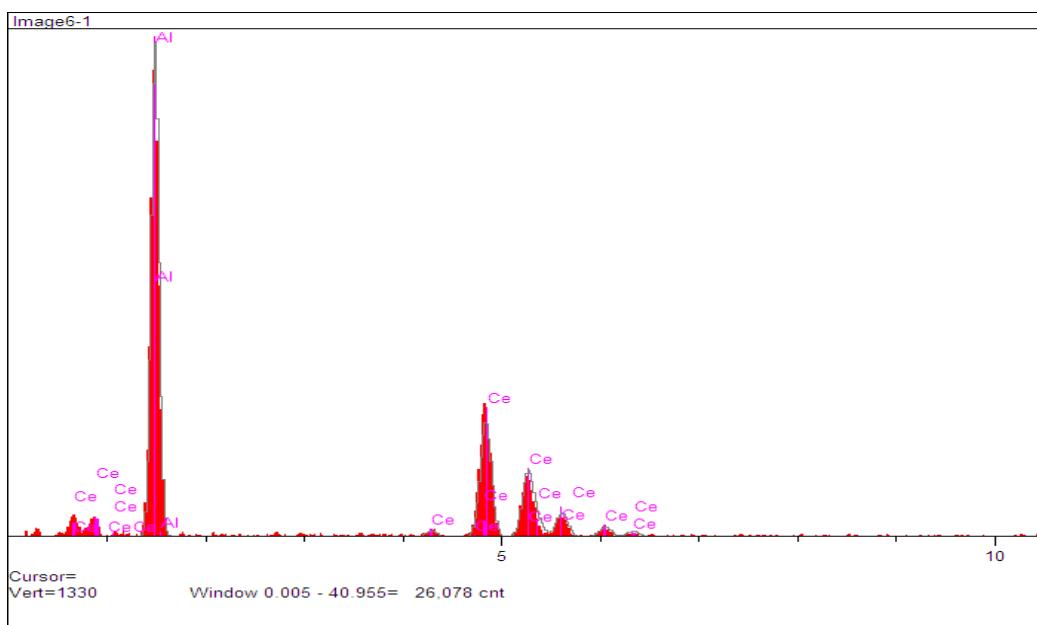


Рисунок 3.2. - Дифрактограмма сплава Al-Ce, содержащего 58,1 масс.% Ce

Таблица 3.2 – Результаты анализа химического состава и интенсивность линий компонентов сплава Al-Ce, содержащего 58,1 масс. % Ce

Система	Единица измерения	Концентрация элемента	Ошибка опыта	Интенсивность линии	Линия
Al-Ce	масс. %	41.901 Al	22.708	1.289.56	K α
	масс. %	58.099 Ce	13.031	424.76	L α
Итого	масс. %	100.0			

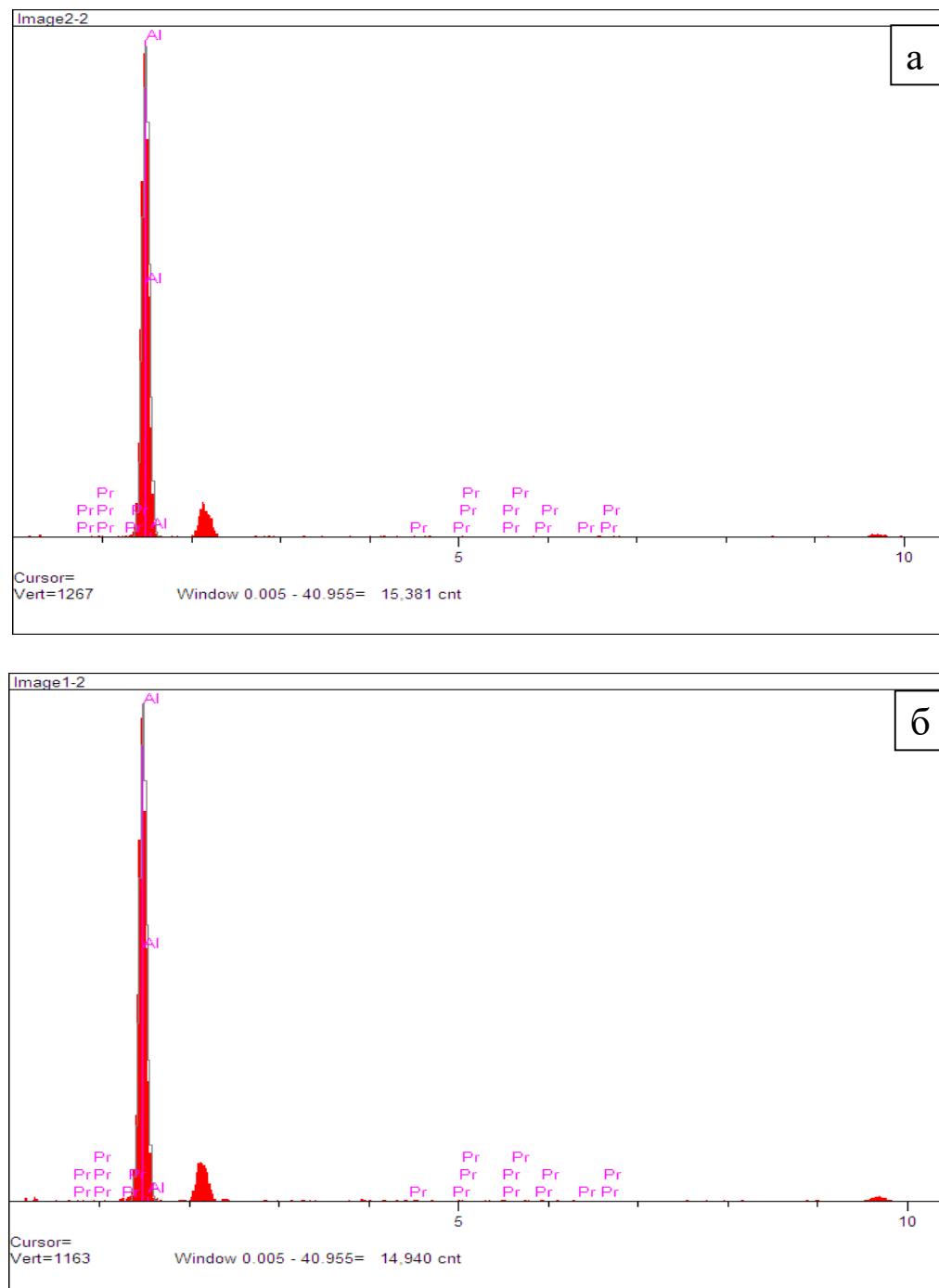


Рисунок 3.3 – Дифрактограмма алюминиевого сплава, содержащего 1,0 масс.% (а) и 2,0 масс.% (б) празеодима

Таблица 3.3 – Результаты анализа химического состава и интенсивность линий компонентов алюминиевых сплавов, содержащих празеодим

Система	Единица измерения	Концентрация элемента	Ошибка опыта	Интенсивность линии	Линия
Al-Pr	масс. %	97.942 Al	21.204	1.126.85	K α
	масс. %	2.058 Ce	1.115	3.34	L α

Итого	масс. %	100.0			
Al-Pr	масс. %	99.009 Al	20.025	1.213.25	Kа
	масс. %	0.991 Ce	0.754	1.18	La
Итого	масс. %	100.0			

Фазовый состав и строение сплавов систем Al – La, Al – Ce и Al – Pr установлены металлографическим методом сканирующего электронного микроскопа на приборах марки SEM серии AIS 2100 (Корея) и Canon (Япония). Металлографические исследования позволяют обнаружить влияние состава и условий (температуры) синтеза сплава на изменения его микроструктуры. Появляется возможность установить протяжённость границы гомогенных и гетерогенных областей, определить наличие интерметаллических фаз в исследуемых системах. Полученные сведения позволяют установить изменение растворимости компонентов системы, в твёрдом состоянии, в зависимости от температуры.

Результаты исследования поверхности полученных сплавов, методом сканирующего электронного микроскопа, приведены на рисунках 3.4-3.8.

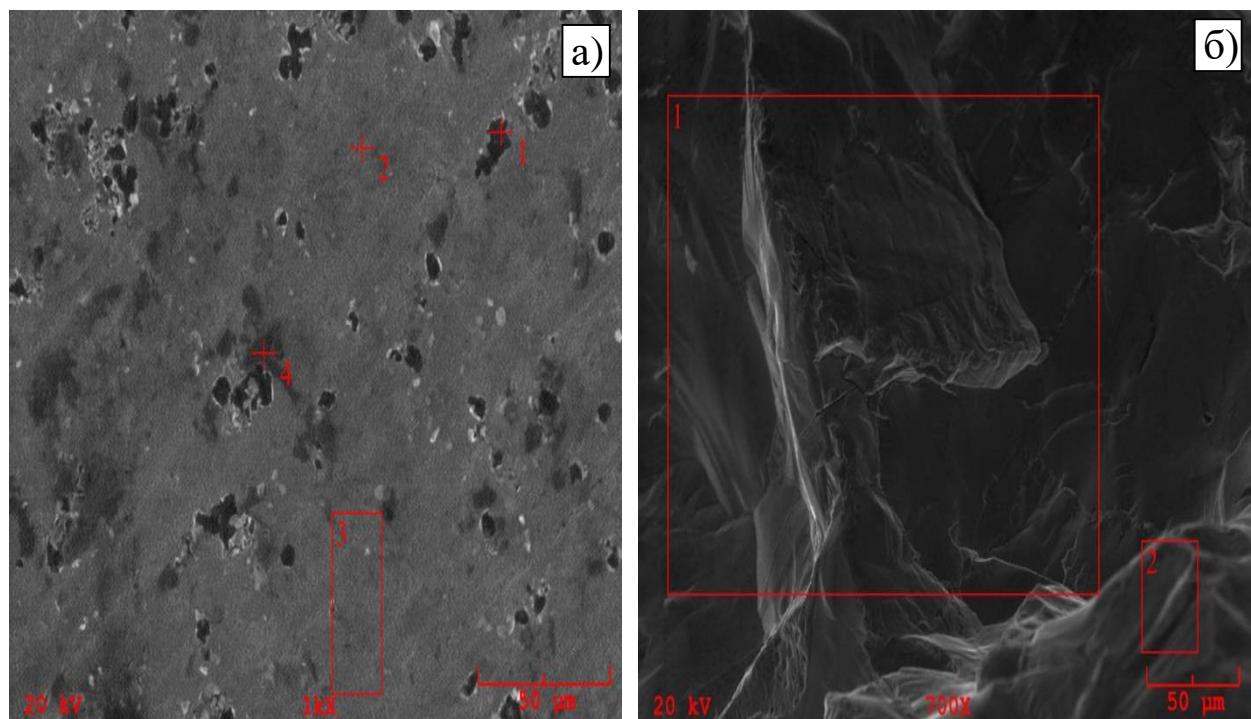


Рисунок 3.4 – Поверхностная морфология алюминиевых сплавов, содержащих 0.5 масс.% (а) и 58.1 масс.% (б) Ce (церия)

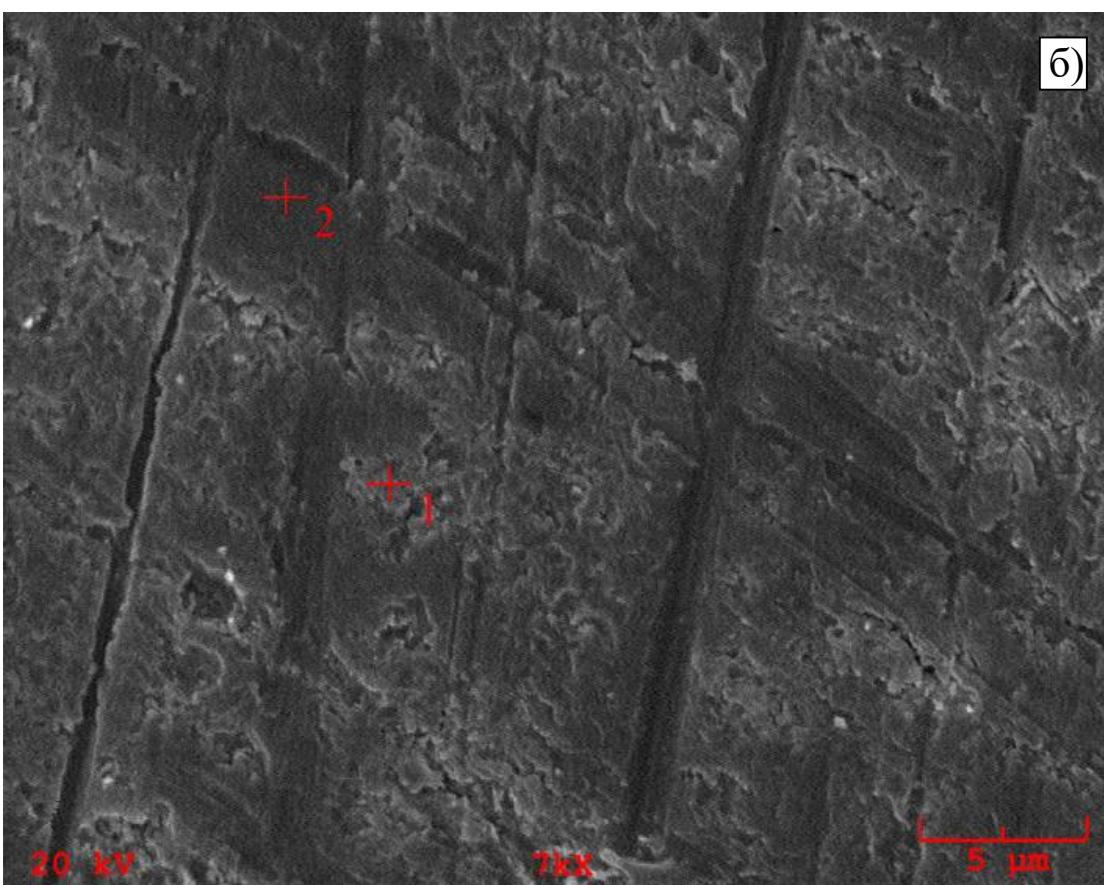
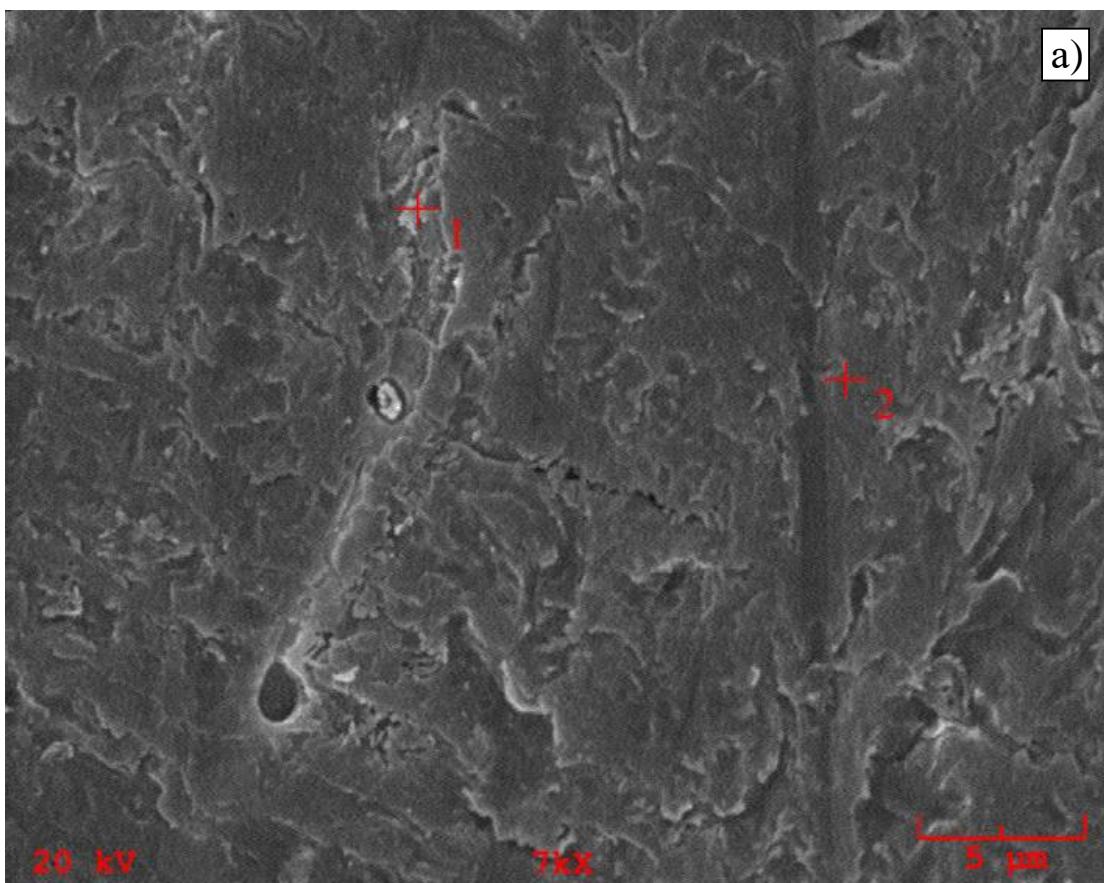


Рисунок 3.5 – Поверхностная морфология алюминиевых сплавов, содержащих 1.0 масс.% (а) и 2.0 масс.% (б) празеодима

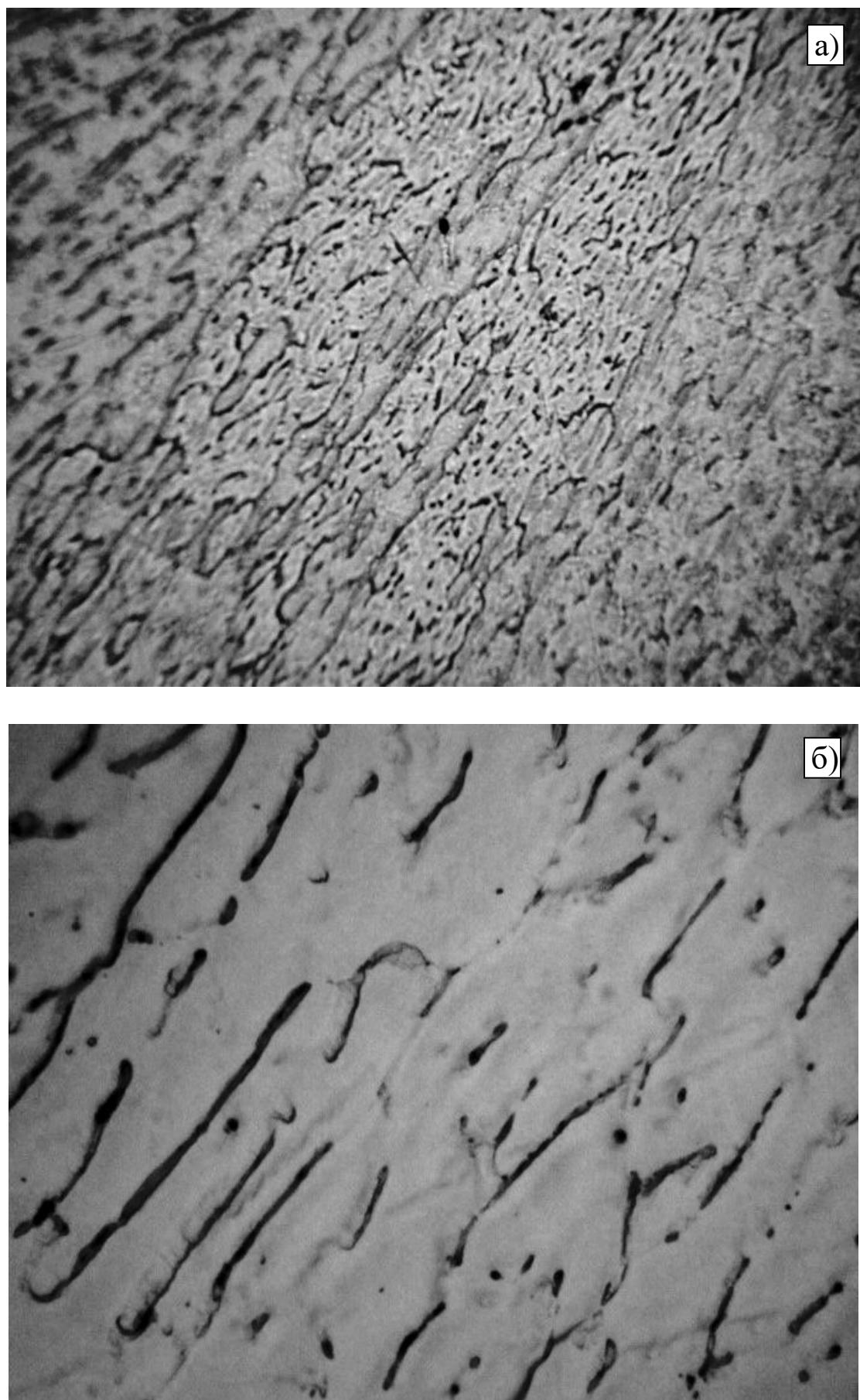


Рисунок 3.6 – Микроструктура сплава на основе алюминия, содержащего 1.0 масс. % лантана (увеличение $\times 200$ (а) и $\times 500$ (б))

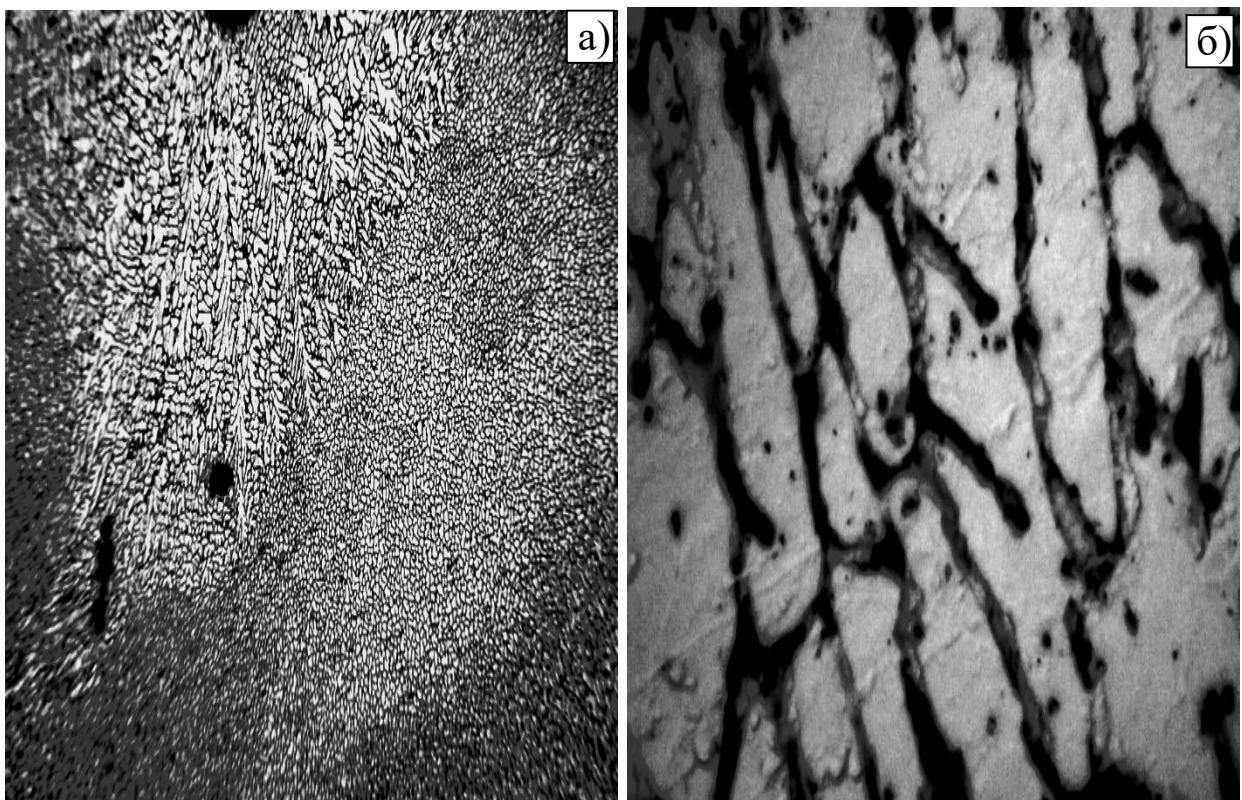


Рисунок 3.7 – Микроструктура сплава алюминия, содержащего
4.0 масс.% лантана, (увеличение $\times 200$ (а) и $\times 500$ (б))

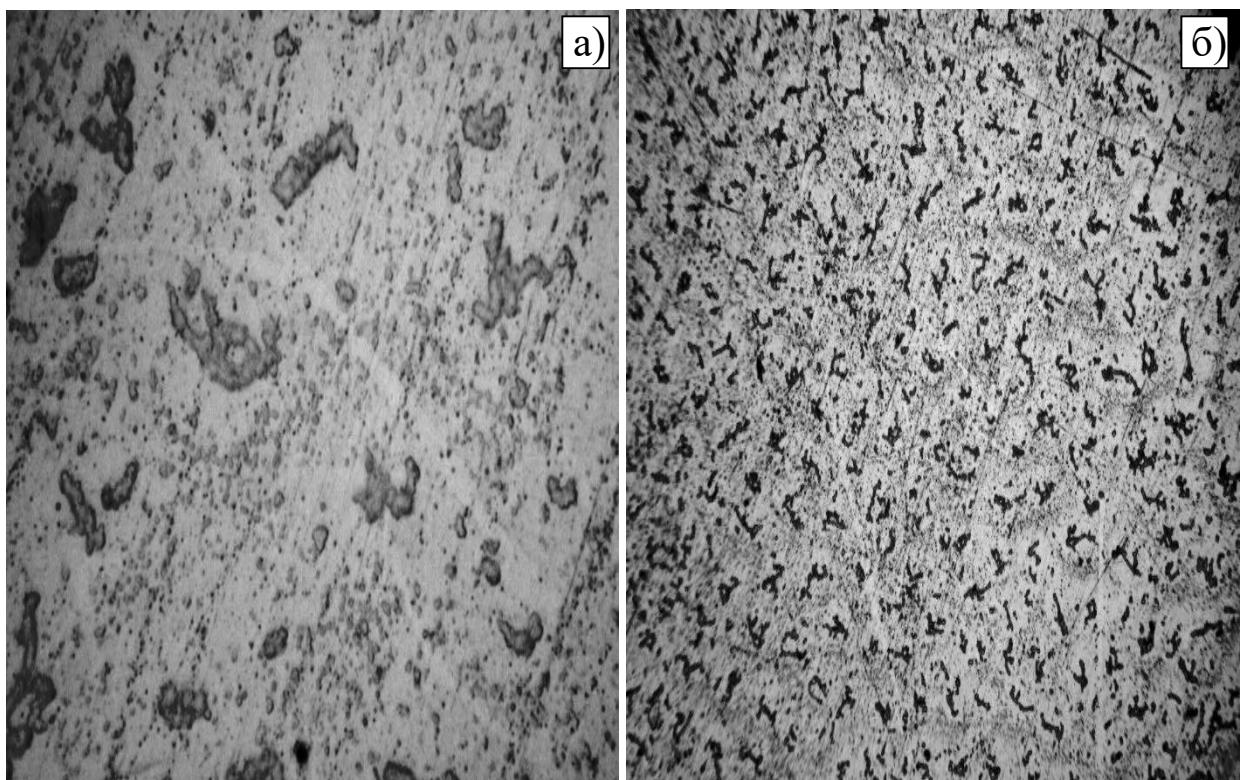


Рисунок 3.8 – Микроструктура сплава алюминия, содержащего
0.5 масс. % церий, (увеличение $\times 200$ (а) и $\times 500$ (б))

Морфология поверхности полученных сплавов систем Al – La, Al – Ce и Al – Pr указывает их мелко дисперсность, однородность и определенную направленность.

Сплавы, образующиеся в области богатой алюминием (рисунки 3.4-3.8) состоят из твёрдого раствора α -Al+эвт. $(\alpha\text{-Al}+\text{Al}_{11}\text{Ln}_3)$. Рост концентрации лантанида в сплавах приводит к увеличению доли включения эвтектического сплава в твёрдом растворе алюминия.

Авторами работы [207] показано, что алюминиевые сплавы, легированные некоторыми редкоземельными металлами, проявляют повышенную твёрдость, по сравнению с чистым алюминием. Относительное повышение твёрдости легированных РЗМ сплавов, главным образом зависит от степени чистоты основного металла - алюминия.

Твёрдость полученных сплавов систем Al – La, Al – Ce и Al – Pr измерена на приборе COUPAL (Иран) по стандартной методике. Твёрдость полученных сплавов рассчитана усреднением результатов 3-4 измерений образцов, которые приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Твёрдость ($\text{кг}/\text{мм}^2$) алюминиевых сплавов, легированных лантанидами (по Бринеллю)

Концентрация Ln масс. %	Лантаниды		
	La	Ce	Pr
0.1	14.17	14.31	14.88
0.5	15.21	15.39	15.98
1.0	16.08	16.24	17.49

Из рисунка 3.9 (а) видно, что с ростом концентрации лантанидов твердость алюминиевых сплавов увеличивается линейно. Уравнения прямых линий данной закономерности приведены в таблице 3.5. На рисунке 3.9 (б) приведён график зависимости изменения твердости алюминиевых сплавов от природы лантанидов в ряду $\text{La} \rightarrow \text{Ce} \rightarrow \text{Pr}$, при постоянстве концентрации добавок. В исследованном ряду $\text{La} \rightarrow \text{Ce} \rightarrow \text{Pr}$, твёрдость сплавов возрастает по закономерностям, уравнения которых приведены в таблице 3.5. Степень

повышения твердости алюминиевых сплавов, при легировании другими добавками, во многом зависит от степени чистоты самого металла.

Таблица 3.5 – Уравнения зависимости твердости сплавов от концентрации (С) и природы (N) лантанидов: Л - линейный, П - полиноминальный, R² - степень достоверности

Фактор		Уравнения		Тип тренда	R ²
Концентрация, С, масс. % (0,1; 0,5; 1,0)	Ln	La	y=2,1066x+14,03	Л	0,9867
		Ce	y=2,1262x+14,179	Л	0,9825
		Pr	y=2,9049x+14,567	Л	0,9993
Порядковый номер (N) лантанидов (57, 58, 59)	C	0,1%	y=0,215x ² -24,585x+716,98	П	0,9999
		0,5%	y=0,205x ² -23,395x+682,68	П	1,0
		1,0%	y=0,545x ² -62,515x+1808,7	П	1,0

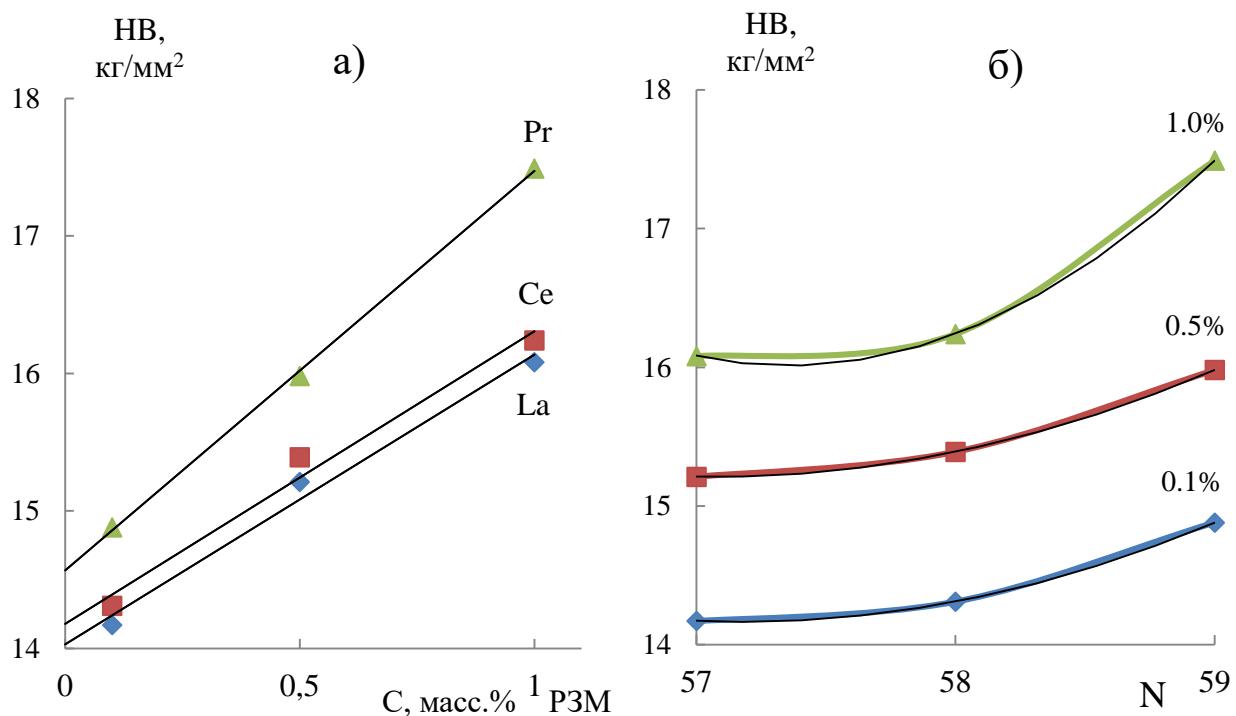


Рисунок 3.9 – График изменения твердости сплавов алюминия, легированных лантанидами, в зависимости от содержания добавки (а) и природы (Н) (б) лантанидов

3.2. Теплоемкость, её температурная зависимость и термодинамические свойства сплавов системы Al – Pr

Методом охлаждения, описанного в подразделе 2.3., проведено исследование удельной теплоемкости сплавов систем алюминий – празеодима и её температурная зависимость. Экспериментальные данные обработаны по известной методике. В результате обработки данных, установлен характер кривой зависимости теплоемкости сплавов от температуры, и составлены их уравнений.

Экспериментальные данные процесса охлаждения, коэффициента теплоотдачи, удельной теплоёмкости, термодинамических свойств и их зависимость от температуры для сплавов систем алюминий - празеодим приведены в таблицах 3.6 – 3.10.

Графики температурной зависимости свойств образцов сплавов систем алюминий - празеодим, во времени и скорости охлаждения, приведены на рисунках 3.10 и 3.11. Кривые выражаются следующими уравнениями:
для Al:

$$T = 555,4776 \cdot \exp(-0,00281t) + 340,1131 \cdot \exp(-9,9816 \cdot 10^{-5} t)$$

для Al +0.05% Pr:

$$T = 613,6557 \cdot \exp(-0,00272t) + 322,5756 \cdot \exp(-6,5358 \cdot 10^{-5} t) \quad (3.1)$$

для Al +0.1% Pr:

$$T = 577,9059 \cdot \exp(-0,00302t) + 342,2163 \cdot \exp(-9,9388 \cdot 10^{-5} t)$$

для Al+0.5% Pr:

$$T = 575,3125 \cdot \exp(-0,00299t) + 337,5391 \cdot \exp(-8,8335 \cdot 10^{-5} t)$$

Температурная зависимость удельной теплоемкости алюминия и сплавов системы Al-Pr выражаются следующими уравнениями:

для Al:

$$C_P = 822,400 + 0,5T + 0,02 \cdot 10^{-2} T^2 + 24,31 \cdot 10^{-8} T^3$$

для Al+0.05% Pr:

$$C_p = 822,036 + 0,5T + 0,199 \cdot 10^{-3} T^2 + 24,32 \cdot 10^{-8} T^3$$

для Al+0.1% Pr:

$$C_p = 821,673 + 0,499T + 0,199 \cdot 10^{-3} T^2 + 24,325 \cdot 10^{-8} T^3.$$

для Al+0.5% Pr:

$$C_p = 818,764 + 0,498T + 0,195 \cdot 10^{-3} T^2 + 24,37 \cdot 10^{-8} T^3.$$

Коэффициент теплоотдачи алюминия и сплавов системы алюминий – празеодим и их зависимость от температуры выражаются уравнениями:

для Al:

$$|\alpha(T)| = -11,558 + 0,039T + 0,1246 \cdot 10^{-4} T^2 - 16,25 \cdot 10^{-9} T^3.$$

для Al+0.05% Pr:

$$|\alpha(T)| = -11,400 + 0,039T + 0,1947 \cdot 10^{-4} T^2 - 25,13 \cdot 10^{-9} T^3.$$

для Al+0.1% Pr:

$$|\alpha(T)| = -9,85 + 0,029T + 0,3394 \cdot 10^{-4} T^2 - 41,98 \cdot 10^{-9} T^3.$$

для Al+0.5% Pr:

$$|\alpha(T)| = -8,252 + 0,018T + 0,5705 \cdot 10^{-4} T^2 - 41,98 \cdot 10^{-9} T^3.$$

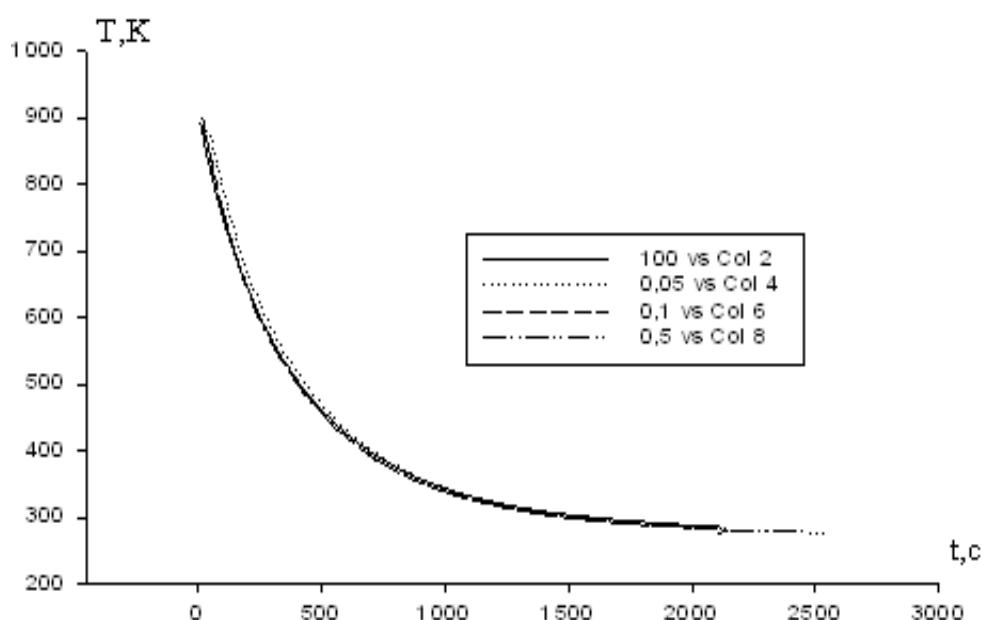


Рисунок 3.10 – График зависимости температуры сплавов алюминия с празеодимом от времени охлаждения

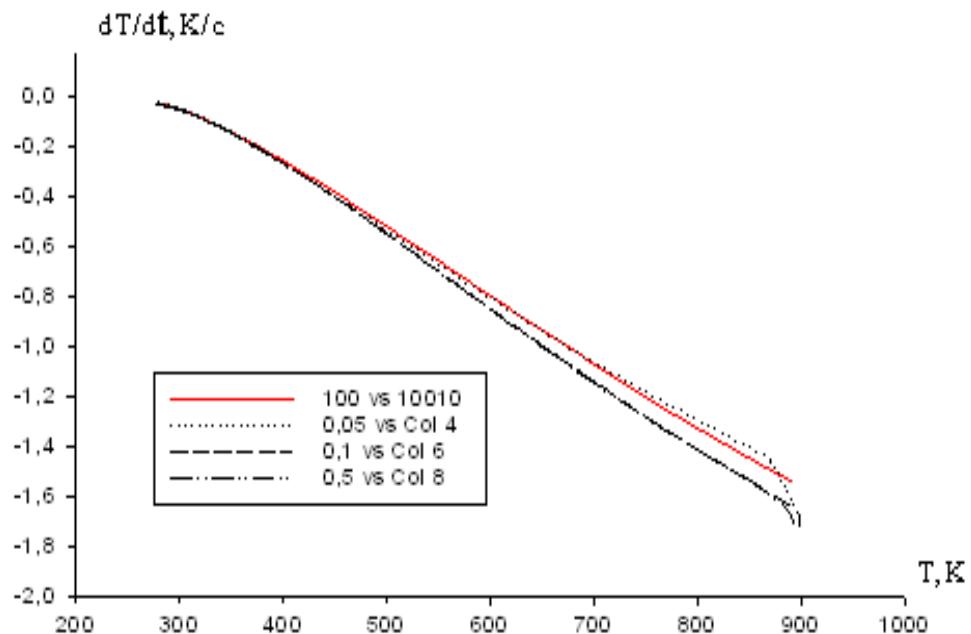


Рисунок 3.11 – Температурная зависимость скорости охлаждения сплавов Al-Pr

Таблица 3.6 – Температурная зависимость изменения теплоёмкости (C_p) сплавов систем алюминий - празеодим

T, °C	C_p , Дж/кг·К		T, °C	C_p , Дж/кг·К		T, °C	C_p , Дж/кг·К		T, °C	C_p , Дж/кг·К	
	Al	0.05 Pr		0.1 Pr	0.5 Pr		0.1 Pr	0.5 Pr		0.5 Pr	
618.2	1623.54	615.7	1599.55	618.1	1584.47	618.2	1593.29				
550.2	1526.15	553.5	1510.48	547.5	1509.60	548.5	1498.25				
479.0	1432.66	474.1	1414.05	470.8	1411.17	471.9	1400.61				
431.4	1374.18	434.6	1356.98	432.9	1352.21	428.5	1355.02				
390.4	1326.74	389.3	1307.68	387.8	1304.67	386.2	1305.96				
337.6	1269.16	340.8	1260.35	340.5	1255.97	341.3	1247.51				
292.7	1223.18	292.8	1214.98	287.5	1210.35	288.5	1209.83				
234	1166.96	235.9	1159.59	233.7	1159.29	235.4	1153.20				
188.7	1126.42	188.2	1119.60	187.2	1118.32	185.2	1116.59				
114.6	1065.06	116.3	1060.73	114.6	1059.01	116.1	1055.41				
57.6	1021.73	56.8	1018.01	56.3	1017.09	57.5	1014.13				
25.8	998.56	25.0	995.19	25.2	994.78	25.0	991.54				
12.2	989.77	12.2	986.37	12.2	986.10	12.2	982.75				

График зависимости коэффициента теплоотдачи сплавов системы алюминий - празеодим приведён на рисунке 3.12.

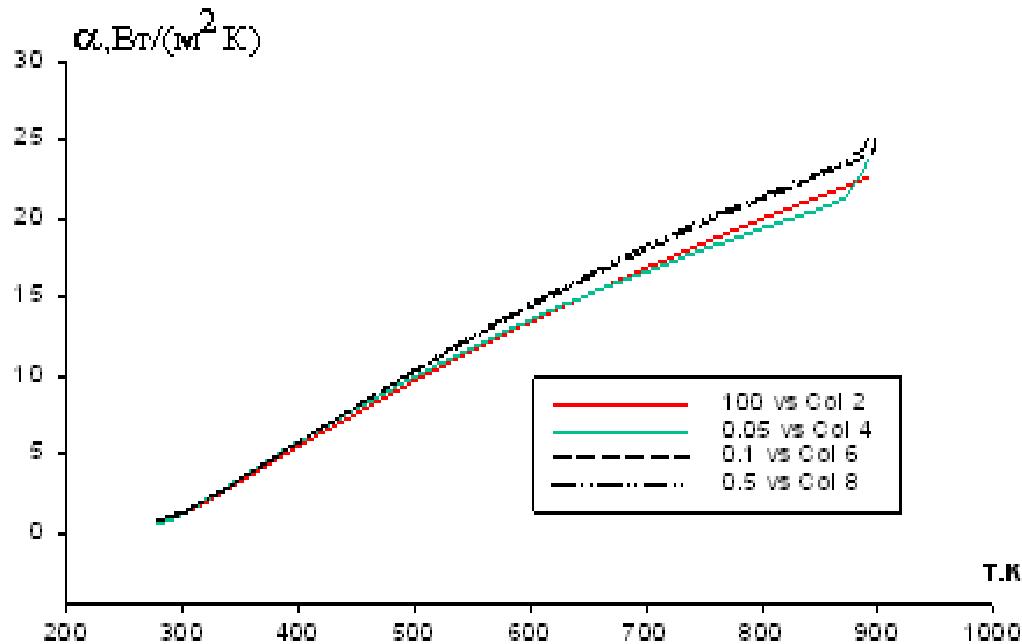


Рисунок 3.12 –Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов Al-Pr

Различие в значениях коэффициента теплоотдачи сплавов системы алюминий – празеодим проявляется при температурах выше 500 °C.

Зависимости термодинамических свойств - энталпия (кДж/моль), энтропия (Дж/(моль·К)) и энергии Гиббса (кДж/моль) сплавов систем алюминий - празеодим от температуры выражаются уравнениями:

для Al:

$$\begin{aligned} H_{(T)} &= H_{(0)} + 22,18835T + 0,00674T^2 + 0,1798 \cdot 10^{-5}T^3 + 1,3639 \cdot 10^{-9}T^4 \\ S_{(T)} &= 22,18835\ln T + 0,01349T + 0,2698 \cdot 10^{-5}T^2 + 2,1863 \cdot 10^{-9}T^3 \\ G_{(T)} &= -22,18835T(\ln T - 1) - 0,00674T^2 - 0,8993 \cdot 10^{-6}T^3 - 0,5465 \cdot 10^{-9}T^4 \end{aligned} \quad (3.4)$$

для Al+0.05% Pr:

$$\begin{aligned} H_{(T)} &= H_{(0)} + 22,2279T + 0,00676T^2 + 0,18 \cdot 10^{-5}T^3 + 0,164 \cdot 10^{-8}T^4 \\ S_{(T)} &= 22,2279\ln T + 0,01352T + 0,27 \cdot 10^{-5}T^2 + 0,219 \cdot 10^{-8}T^3 \\ G_{(T)} &= -22,2279T(\ln T - 1) - 0,00676T^2 - 0,899 \cdot 10^{-6}T^3 - 0,548 \cdot 10^{-9}T^4 \end{aligned} \quad (3.5)$$

для Al+0.1% Pr:

$$\begin{aligned} H_{(T)} &= H_{(0)} + 22,218T + 0,00675T^2 + 0,18 \cdot 10^{-5}T^3 + 0,164 \cdot 10^{-8}T^4 \\ S_{(T)} &= 22,218\ln T + 0,01352T + 0,269 \cdot 10^{-5}T^2 + 0,219 \cdot 10^{-8}T^3 \\ G_{(T)} &= -22,218T(\ln T - 1) - 0,00675T^2 - 0,898 \cdot 10^{-6}T^3 - 0,548 \cdot 10^{-9}T^4 \end{aligned} \quad (3.6)$$

для Al+0.5% Pr:

$$\begin{aligned} H_{(T)} &= H_{(0)} + 22,1394T + 0,00675T^2 + 0,177 \cdot 10^{-5}T^3 + 0,165 \cdot 10^{-8}T^4 \\ S_{(T)} &= 22,1394\ln T + 0,01351T + 0,265 \cdot 10^{-5}T^2 + 0,22 \cdot 10^{-8}T^3 \\ G_{(T)} &= -222,1394T(\ln T - 1) - 0,00675T^2 - 0,883 \cdot 10^{-6}T^3 - 0,549 \cdot 10^{-9}T^4 \end{aligned} \quad (3.7)$$

Таблица 3.7 – Коэффициент теплоотдачи сплавов систем Al-Pr и её зависимость от температуры

T, °C	α , Bt/(m ² ·K)						
	Al		0.05% Pr		0.1% Pr		0.5 % Pr
618.2	22.6343	615.7	23.7438	618.1	23.7182	618.2	25.1639
550.2	20.6401	553.5	20.0568	547.5	21.5455	548.5	22.1404
479.0	18.4933	474.1	18.1007	470.8	19.6509	471.9	20.19
431.4	16.9838	434.6	16.6998	432.9	18.3613	428.5	18.452
390.4	15.6158	389.3	15.4525	387.8	16.434	386.2	16.879
337.6	13.7951	340.8	14.0111	340.5	14.7325	341.3	15.1192
292.7	11.9582	292.8	12.22	287.5	12.9251	288.5	12.9663
234	9.9521	235.9	10.2384	233.7	10.6183	235.4	10.6346
188.7	8.1089	188.2	8.3936	187.2	8.5298	185.2	8.7128
114.6	4.9665	116.3	5.1775	114.6	5.0607	116.1	5.2357
57.6	2.4179	56.8	2.5536	56.3	2.5281	57.5	2.4539
25.8	1.1482	25.0	1.1442	25.2	1.2903	25.0	1.183
12.2	0.8246	12.2	0.7289	12.2	0.9368	12.2	0.8473

Температурная зависимость энталпии алюминия и сплавов Al-Pr выражаются уравнениями:

$$\text{Al: } H = -0,977 + 0,023T + 4,3228 \cdot 10^{-6}T^2 + 0,4838 \cdot 10^{-8}T^3.$$

Сплавы:

$$\begin{aligned} \text{Al+0.05% Pr: } H &= -0,1125 + 0,0232T + 3,8789 \cdot 10^{-6} T^2 + 0,5444 \cdot 10^{-8} T^3; \\ \text{Al+0.1% Pr: } H &= 0,1184 + 0,0232T + 3,8145 \cdot 10^{-6} T^2 + 0,548 \cdot 10^{-8} T^3; \\ \text{Al+0.5% Pr: } H &= 0,1127 + 0,0231T + 3,8698 \cdot 10^{-6} T^2 + 0,5426 \cdot 10^{-8} T^3. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Зависимость энтропии алюминия и сплавов Al-Pr от температуры выражается уравнениями:

$$\text{Al: } S(T) = 96,2565 + 0,149T - 0,1 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,558 \cdot 10^{-7} T^3$$

Сплавы:

$$\begin{aligned} \text{Al+0.05% Pr: } S(T) &= 96,03 + 0,1513T - 1,318 \cdot 10^{-5} T^2 + 0,5545 \cdot 10^{-7} T^3; \\ \text{Al+0.1% Pr: } S(T) &= 96,324 + 0,1493T - 1,283 \cdot 10^{-5} T^2 + 0,5547 \cdot 10^{-7} T^3; \\ \text{Al+0.5% Pr: } S(T) &= 95,651 + 0,1509T - 1,316 \cdot 10^{-5} T^2 + 0,5753 \cdot 10^{-7} T^3 \end{aligned} \quad (3.9)$$

Зависимость энергии Гиббса алюминия и сплавов Al-Pr от температуры выражаются уравнениями:

$$\text{Al: } G(T) = 3,6501 - 0,105T - 4,8947 \cdot 10^{-5} T^2 + 11,21 \cdot 10^{-9} T^3$$

Сплавы:

$$\begin{aligned} \text{Al+0.05% Pr: } G(T) &= 3,5971 - 0,1049T - 4,9509 \cdot 10^{-5} T^2 + 11,44 \cdot 10^{-9} T^3; \\ \text{Al+0.1% Pr: } G(T) &= 3,6497 - 0,1051T - 4,8923 \cdot 10^{-5} T^2 + 11,12 \cdot 10^{-9} T^3; \\ \text{Al+0.5% Pr: } G(T) &= 3,5823 - 0,1044T - 4,9395 \cdot 10^{-5} T^2 + 11,46 \cdot 10^{-9} T^3. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Влияние добавки празеодима оказывают идентичное влияние, как церий, на теплофизические свойства и термодинамических характеристик алюминиевых сплавов. Полученные результаты по теплофизическими свойствам сплавов систем Al-Pr показывают, что с повышением температуры наблюдается рост теплофизических характеристик сплавов – удельная теплоемкость, энталпия, энтропия и энергия Гиббса изученных составов. С увеличением содержания легирующей добавки празеодима, наблюдается незначительное уменьшение значение теплофизических свойств сплавов систем Al-Pr.

Таблица 3.8 – Температурная зависимость энталпии сплавов алюминия с празеодимом

T, °C	H, кДж/моль	T, °C	H, кДж/моль	T, °C	H, кДж/моль	T, °C	H, кДж/моль
	Al		Al+0.05%Pr		Al+0.1%Pr		Al+0.5%Pr
618.2	27.2651	619.1	27.5259	624.6	27.7593	618.9	27.4202
550.2	24.4662	553.5	24.8197	554.5	24.8025	549.5	24.5283
479.2	21.7087	478.8	21.8204	478.8	21.7399	475.9	1221.4838
431.4	19.9407	430.3	20.004	438.8	20.3095	431	20.0306
390.4	18.4776	385.9	18.4048	393.5	18.6674	388.8	18.4404
292.7	15.1758	288.7	15.0939	290.7	15.16	294	15.228
234.7	13.3078	235.2	13.3877	235	13.3887	232	13.2635
188.7	11.9212	189	11.9644	188	11.9294	190.3	11.9594
114.6	9.7491	113.4	9.73	113.9	9.7489	113.7	9.7108
57.6	8.154	57	8.1748	57	8.1521	57.5	8.1386
12	6.9222	12	6.9365	12	6.9336	12	6.9103

Таблица 3.9 – Зависимость энтропии сплавов системы алюминий-празеодим от температуры

T, °C	S, Дж/моль·К						
	Al		Al+0.05%Pr		Al+0.1%Pr		Al+0.5%Pr
618.2	166.4285	619.1	166.7714	609.5	166.2043	618.9	166.1209
550.2	163.1078	554.5	163.6234	554.5	163.538	549.5	162.7478
479.7	159.5576	478.8	159.8242	476.9	159.6548	485.4	159.5624
431.4	157.102	434.6	157.328	432.9	157.6976	433.5	156.8605
390.4	154.941	385.4	154.9784	393.9	155.316	388.8	154.535
329.4	152.0664	332.2	152.5178	332.7	152.238	332.7	151.967
280.1	149.5218	278.6	149.9235	280.8	149.6071	282	148.8983
228.8	146.0182	225.6	146.3547	228.5	146.3018	225.1	145.639
177.2	143.1424	176.2	143.42	175.2	143.2896	177.5	142.9477
129.6	138.0033	129.3	138.14	127.1	138.139	128.8	137.6472
57.6	133.5464	57.7	133.794	57	133.6766	57.5	133.2566

Таблица 3.10 – Температурная зависимость энергии Гиббса (кДж/моль) сплавов Al-Pr

T, °C	G, кДж/моль						
	Al		Al+0.05% Pr		Al+0.1% Pr		Al+0.5% Pr
618.2	-120.879	619.1	-121.249	624.6	-122.131	618.9	-120.744
550.2	-109.675	554.5	-110.61	554.5	-110.53	549.5	-109.365
479.2	-98.2196	478.8	-98.3344	476.1	-97.9885	472.4	-96.8701
431.4	-90.6515	430.6	-90.6433	426.9	-90.0226	433.5	-90.7135
390.4	-84.2548	385.4	-83.7099	383.9	-83.3175	388.7	-83.8315
337.4	-76.1496	340.2	-76.7756	337	-76.1634	341	-76.5824
292.1	-69.3788	295.6	-69.8493	290.8	-69.1751	287	-68.4284
234	-60.7039	235.2	-60.9894	235.4	-60.9922	232.8	-60.4014
188.2	-54.154	189	-54.295	188	-54.1281	186.5	-53.7257
114.6	-43.7341	113.1	-43.6058	113.9	-43.6972	113.7	-43.5175
57.6	-35.9926	57.7	-36.0709	57	-35.9616	57.5	-35.9027
25.3	-31.7237	25	-31.7415	25	-31.7277	25	-31.6169
12	-29.9927	12	-30.0467	12	-30.0336	12	-29.9287

3.3. Определение энталпии образования сплавов систем алюминий - церий и алюминий - празеодим

Для определения энталпии образования сплавов систем алюминий (Al) – церий (Ce) и алюминий (Al) – празеодим (Pr) использован метод калориметрии растворения с изотермической оболочкой, описанной в &2.6 диссертации.

С целью подбора подходящего растворителя, концентрации водного раствора и навески образца сплавов при калориметрических экспериментах проведены предварительные опыты. Опыты показали, что 0.5 М водный раствор соляной кислоты соответствует требованиям метода калориметрии

растворения. Можно утверждать, что калориметрические опыты проведены при больших разбавлениях, составляющих порядка 1:1100, так как использованы малые навески образца сплавов, которые в пересчёте составляли $(1\text{-}6) \cdot 10^{-3}$ моль, по сравнению с объёмом взятого растворителя (150 см^3). При расчётах учтено теплота разбавления растворов кислоты, приведённые в работах [208, 209].

При усреднённых результатах определены экспериментальные значения теплоты растворения образцов сплавов, из серии трёх (при хорошем совпадении) и (или) пяти калориметрических опытов. Нами составлен термохимический цикл, который требует проведения измерение теплоты растворения индивидуального алюминия при соответствующих условиях экспериментов в 0.5 м растворе соляной кислоты. Это позволило определить энталпии образования сплавов систем Al-Ce и Al-Pr.

В результате, в таблице 3.11 представлены полученные экспериментальные значение теплоты процесса растворения алюминия в 0.5 моль растворе соляной кислоты.

Таблица 3.11 – Условия и теплота процесса растворения алюминия в 0.5 м растворе соляной кислоты

Ме	№ опытов	Масса образца, г	Теплота растворения, Дж	Атомная масса Al, г/моль	Энталпия растворения $\Delta H_{\text{раств.}}$, Дж/моль
Al	1	0.0495	8.98	26.981	4431.3
	2	0.0704	10.18		4451.2
	3	0.0687	10.59		4396.0
	4	0.0791	12.39		4423.5
Среднее: $4425,5 \pm 25$					

Для определения величины энталпия образования гидратированных ионов алюминия $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ составлен следующий термохимический цикл:



Использую экспериментально определённое значение теплоты растворения Al (ΔH_1) (таблица 3.11) и справочные сведения [208] по составленному термохимическому циклу рассчитано значение энталпия образования гидратированных ионов алюминия $Al^{3+}(aq)$, равное 531.6 кДж, которое совпадает с справочными данными [208] в пределах ошибки эксперимента.

Значение теплота образования газообразного водорода определено с учётом следующих стадий, которые выражаются уравнениями:



Искомое значение теплоты образования газообразного водорода, согласно данным [8], равное

$$3\left(\frac{1}{2} \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4\right) = -1317,75 \text{ кДж} \quad (3.11)$$

и не зависит от природы лантанидов.

В таблице 3.12 приведены условия и результаты процесса растворения сплавов системы алюминий – церий. Опыты показали, что процесс растворения сплава является экзотермичным. В изученном интервале концентрации церия в сплаве теплота растворения остаётся постоянной в пределах ошибки эксперимента.

Таблица 3.12 – Теплота растворения сплавов системы алюминий – церий

Содержание Ce, масс.%	№, опытов	Масса навески, г	Мольная масса, г/моль	Теплота растворения образца, кДж	Энталпия растворения, $(-\Delta H_{298,рас.})$, Дж / моль	Усредненное значение $(-\Delta H_{298,рас.})$ Дж / моль
0.1	1	0.0133	27.11	8.692	1762.50	1668.47 ± 100
	2	0.0141		9.650	1584.71	
	3	0.0399		12.271	1658.20	

Продолжение таблицы 3.12

0.5	1	0.0136	27.56	9.206	1878.62	1792.04±90
	2	0.0161		10.335	1779.61	
	3	0.0205		12.720	1717.87	
1.0	1	0.0145	28.13	8.884	1734.77	1804.46±70
	2	0.0159		9.427	1777.72	
	3	0.0173		12.299	1900.91	

Процесс растворения сплавов системы алюминий – празеодим также является экзотермичным (таблица 3.13). Однако, при содержании празеодима в сплаве более 2.0% масс., наблюдается резкий рост энталпии растворения сплавов. При более высоких концентрациях празеодима в сплавах теплота растворения остаётся постоянной.

В продолжении серии наших работ [134-144], посвящённых систематическому исследованию термодинамических свойств интерметаллических соединений, образующихся в системах Al-Ln, нами проведены эксперименты по определению энталпии растворения ИМ систем Al-Ce и Al-Pr.

Таблица 3.13 – Условия и теплота растворения сплавов системы алюминий – празеодим

Содержание Pr, масс.%	№, опытов	Масса навески, г	Мольная масса, г/моль	Теплота растворения образца, кДж	Энталпия растворения, (-ΔH ⁰ _{298,рас}) кДж / моль	Усредненное значение (-ΔH ⁰ _{298,рас}) Дж / моль
1.0	1	0.0142	28.11	6.646	1316.09	1319.35±30
	2	0.0155		7.7445	1350.22	
	3	0.0185		8.499	1291.725	
2.0	1	0.0280	29.26	7.193	7321.24	7058.3±500
	2	0.0334		8.627	7567.87	
	3	0.0410		10.001	7143.78	
	4	0.0568		11.161	6734.42	
	5	0.0644		12.188	6523.86	

Продолжение таблицы 3.13

4.0	1	0.0221		5.430	7627.17	6679.0 ± 100
	2	0.0363		8.245	6869.91	
	3	0.0397	31.55	7.986	6423.43	
	4	0.0457		9.141	6342.22	
	5	0.0507		9.855	6132.35	
6.0	1	0.0199		5.116	7856.70	7457.8 ± 600
	2	0.0311		7.1286	8100.02	
	3	0.0352	33.83	7.510	7508.97	
	4	0.0462		8.285	6944.21	
	5	0.0611		10.214	6878.57	

Условия и результаты измерения теплоты растворения интерметаллидов системы Al-Ce, приведены в таблицы 3.14. Результаты экспериментов показывают, что с увеличением концентрации церия в сплаве возрастает значение энталпии растворения интерметаллидов.

Таблица 3.14 – Условия и результаты измерения энталпии процесса растворения интерметаллидов системы Al-Ce

Состав ИМ	N_{Ω} , опытов	Масса навески, г	Мольная масса, г/моль	Теплота растворения, кДж	Энталпия растворения, ($-\Delta H_{298,\text{рас.}}^0$) Дж /моль	среднее ($-\Delta H_{298,\text{рас.}}^0$) Дж /моль
AlCe ₂	1	0.3768	307.3	3.99	3226.9	3229.1 ± 5
	2	0.3989		4.20	3231.8	
	3	0.3297		3.45	3232.9	
	4	0.4602		4.87	3224.8	
	5	0.3912		4.05	3228.1	
AlCe ₃	1	0.5399	447.35	7.87	6524.9	6526.8 ± 9
	2	0.5993		8.63	6535.6	
	3	0.5290		7.70	6519.8	
	4	0.4895		7.35	6601.4	

Полученные экспериментальные данные теплоты растворения ИМ системы алюминий – празеодим и условия проведения опытов, приведённые

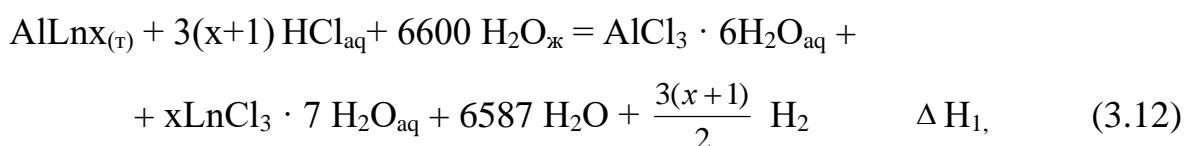
в таблице 3.15. Результаты опытов показывают, что при переходе состава от AlPr к AlPr₂ с увеличением концентрации празеодима в сплавах наблюдается резкое, более двухкратное повышение величины энталпии растворения изученных интерметаллидов.

Что касается усредненное значение при переходе состава высшеперечисленных интерметаллидов тоже повышается более двухкратно.

Таблица 3.15 – Результаты измерения энталпии процесса растворения интерметаллидов системы Al-Pr

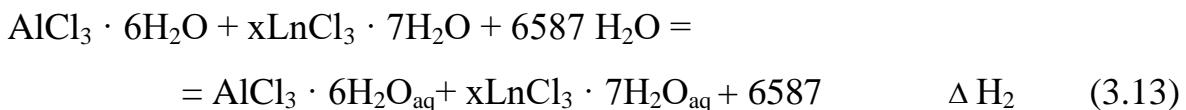
Состав ИМ	№ опытов	Масса навески, г	Мольная масса, г/моль	Теплота растворения, кДж	Энталпия растворения, (-ΔH ⁰ _{298,рас.}) Дж/моль	Усредненное значение (-ΔH ⁰ _{298,рас.}) Дж/моль
AlPr	1	0.2936	167.89	2.33	1334.7	1338.1±10
	2	0.5406		4.41	1336.0	
	3	0.6598		5.27	1342.3	
	4	0.4840		3.83	1330.8	
	5	0.2192		1.76	1346.7	
AlPr ₂	1	0.2764	308.8	4.32	2912.7	2854.1±60
	2	0.3099		4.21	2827.2	
	3	0.4307		5.62	2832.9	
	4	0.3894		4.73	2873.3	
	5	0.2564		4.13	2824.4	

Растворение сплавов систем Al- Ln, где Ln - Ce и Pr в водном растворе соляной кислоты выражается уравнением:



где: x = 1, 2, 3.

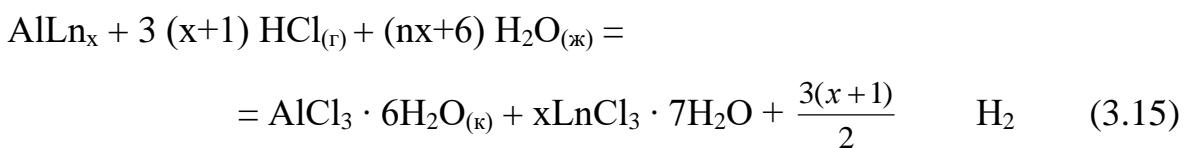
Совместная теплота разбавления водных растворов хлоридов алюминия и лантанида в условиях эксперимента, выражается схемой



Теплота разбавления водного раствора соляной кислоты в условиях эксперимента выражается схемой



Суммарный процесс выражается уравнением:



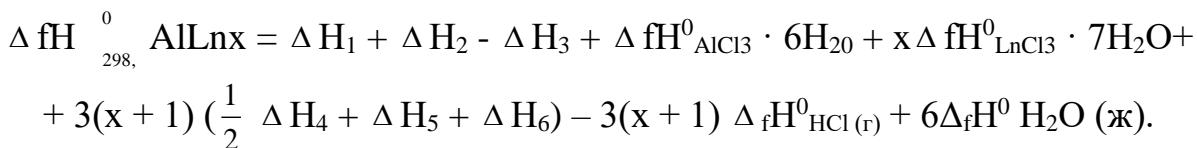
где $n = 7$ для CeCl_3 и PrCl_3 .

Экспериментальные значения энталпии суммарного процесса растворения сплавов в растворителе с образованием смеси хлоридных кристаллогидратов, в зависимости от природы лантанидов, приведены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Термодинамические характеристики растворения сплавов

Энталпия процесса растворения	Состав изученного сплава			
	AlCe	AlCe ₂	AlCe ₃	AlPr
$-\Delta H_{298,\text{рас.}}^0 \text{ КДж / моль}$	36.0±2	55.3±1	73.0±2	29.2±2

Обобщение и анализ вышеприведённых процессов, протекающих в исследованных системах сплавов систем алюминий – лантаниды позволили составить суммарный термохимический цикл для определения энталпии образования интерметаллидов систем Al - Ce и Al – Pr. Расчёт произведен по следующему уравнению:



При расчётах использованы справочные значения энталпии образования $\text{HCl}_{(g)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ [208-210], которые равны - 92.3; - 285.8 кДж·моль⁻¹, соответственно. Величина энталпии образования (ΔfH_{298}^0 , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль-атомов}}$) кристаллогидратов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ принято равными - 2691.8, - 3173.4; - 3174.7, соответственно.

Обобщённые результаты экспериментальных и литературных значений энталпии образования изученных ИМ систем Al-Ln, приведены в таблицах 3.17 и 3.18.

Таблица 3.17 – Значение энталпии образования ИМ систем Al-Ce

ИМ	$-\Delta fH_{298}^0$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль-атомов}}$			ИМ	$-\Delta fH_{298}^0$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль-атомов}}$		
	Литер.	Источ.	Экспер.		Литер.	Источ.	Экспер.
$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$	39.60	[158]	-	AlCe	32.51	[153]	34.02±5
	34.65	[149]	-		47.23	[158]	
	34.65	[153]	-	AlCe_2	21.29	[153]	20.58±3
	40.43	[162]	-		16.62	[158]	
$\alpha\text{-Al}_3\text{Ce}$	40.92	[153]	-	$\alpha\text{-AlCe}_3$	15.78	[153]	-
$\beta\text{-Al}_3\text{Ce}$	38.45	[153]	37.12±2		28.17	[158]	-
Al_2Ce	44.61	[149]	52.64±1		23.04	[149]	-
	53.24	[91]	$\beta\text{-AlCe}_3$	15.01	[153]	14.83±2	
	54.46	[149]					

Таблица 3.18 – Значение энталпии образования ИМ систем Al-Pr

ИМ	$-\Delta fH_{298}^0$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$			$-\Delta fH_{298}^0$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль-атомов}}$	
	Литер.	Источ.	Экспер.	Литер.	Экспер.
Al_4Pr	218.02	[10]	165.65	43.65	33.13
	220.07	[32]	-	44.07	

Продолжение таблицы 3.18

$\text{Al}_{11}\text{Pr}_3$	145.63	[149]	-	31.08	35.04
Al_3Pr	-	-	144.79 ± 11	-	36.20
Al_2Pr	188.31	[154]	174.39 ± 10	62.77	58.13
AlPr	-	-	77.03 ± 10	-	38.52
AlPr_2	-	-	74.06 ± 10	-	24.69
AlPr_3	-	-	68.12 ± 10	-	17.03

3.4. Процесс окисления сплавов систем $\text{Al} - \text{Ln}$ (где $\text{Ln} = \text{Ce}$ и Pr)

В научно – прикладном аспекте важно иметь сведения о коррозионной устойчивости сплавов в воздушной и в других агрессивных средах.

Методом термогравиметрии исследован процесс окисления сплавов систем $\text{Al}-\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}$) в воздушной среде с целью определения условий, механизма и установления кинетических параметров процесса окисления. Предварительно очищенные образцы сплавов, с содержанием от 0.05 до 1.0 масс.% легирующего компонента, были подвергнуты окислению в воздухе при следующих температурах 573, 673 и 773К. Результаты экспериментов представлены в таблицах 3.19, 3.20 и графически изображены на рисунке 3.13. Приведённые сведения в таблицах 3.19 и 3.20 показывают, что увеличение содержания добавки лантанидов в ИМ приводит к повышению скорости окисления (V) и уменьшению кажущейся энергии активации ($E_{\text{акт.}}$) изученных интерметаллидов. Среди изученных сплавов наименьшее значение энергии окисления обладают сплавы систем алюминий-церий.

Таблица 3.19 – Кинетические и энергетические характеристики процесса окисления алюминия и сплавов системы $\text{Al}-\text{Ce}$

Содержание церия в сплаве, масс.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $\text{K} \cdot 10^{-6}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
-	573	2.02	96 ± 4
	673	3.29	
	773	4.25	

Продолжение таблицы 3.19

0.05	573	2.07	104±5
	673	3.08	
	773	4.16	
0.1	573	3.03	75±4
	673	4.1	
	773	5.12	
0.5	573	4.0	55±5
	673	4.72	
	773	6.07	
1.0	573	4.71	39±5
	673	5.3	
	773	6.84	

Таблица 3.20 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов системы Al-Pr

Содержание празеодима в сплаве, масс.%	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
0.05	573	2.01	114±3
	673	3.21	
	773	4.29	
0.1	573	2.76	84±4
	673	3.79	
	773	4.97	
0.5	573	3.87	73±4
	673	4.31	
	773	5.72	
1.0	573	4.24	52±2
	673	5.03	
	773	6.25	

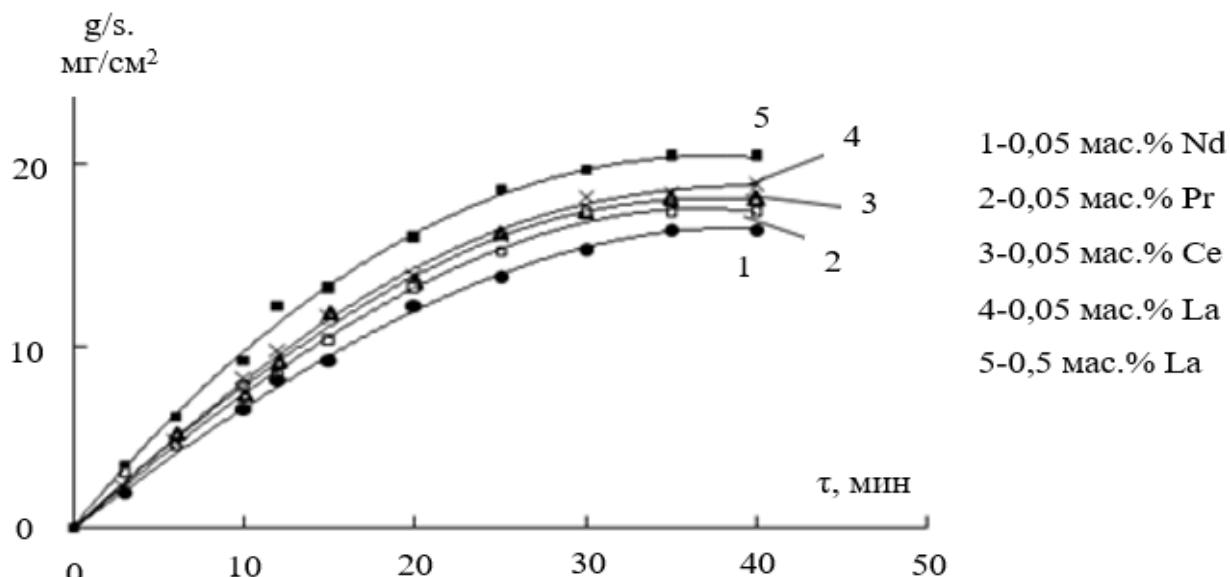


Рисунок 3.13 – Кривые окисления алюминиевых сплавов, при температуре 573К.

Как видно из рисунка 3.13, сплавы систем алюминий-лантан и алюминий-церий характеризуются наибольшим значением прироста удельного веса. С повышением содержания лантана в сплаве, скорость приращения его удельного веса повышается. Для сравнения и полноты сведений, приведены результаты более ранних наших работ для систем алюминий-лантан [91].

Уравнения, описывающие кривые процесса окисления, приведены в таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Уравнения кривых процесса окисления сплавов систем Al-Ln

Сплав	№	C, масс. %	Уравнение	R ²
Al-La	5	0,5	$y = -0,0001x^3 - 0,0033x^2 + 0,7026x$	0,9984
Al-La	4	0,05	$y = 3E-05x^3 - 0,0167x^2 + 1,133x + 0,0282$	0,9973
Al-Ce	3	0,05	$y = -0,0001x^3 - 0,0039x^2 + 0,788x$	0,9961
Al-Pr	2	0,05	$y = 2E-07x^5 - 2E-05x^4 + 0,0006x^3 - 0,0151x^2 + 0,8941x$	0,9946
Al-Nd	1	0,05	$y = 5E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0002x^2 + 0,8398x$	0,9979

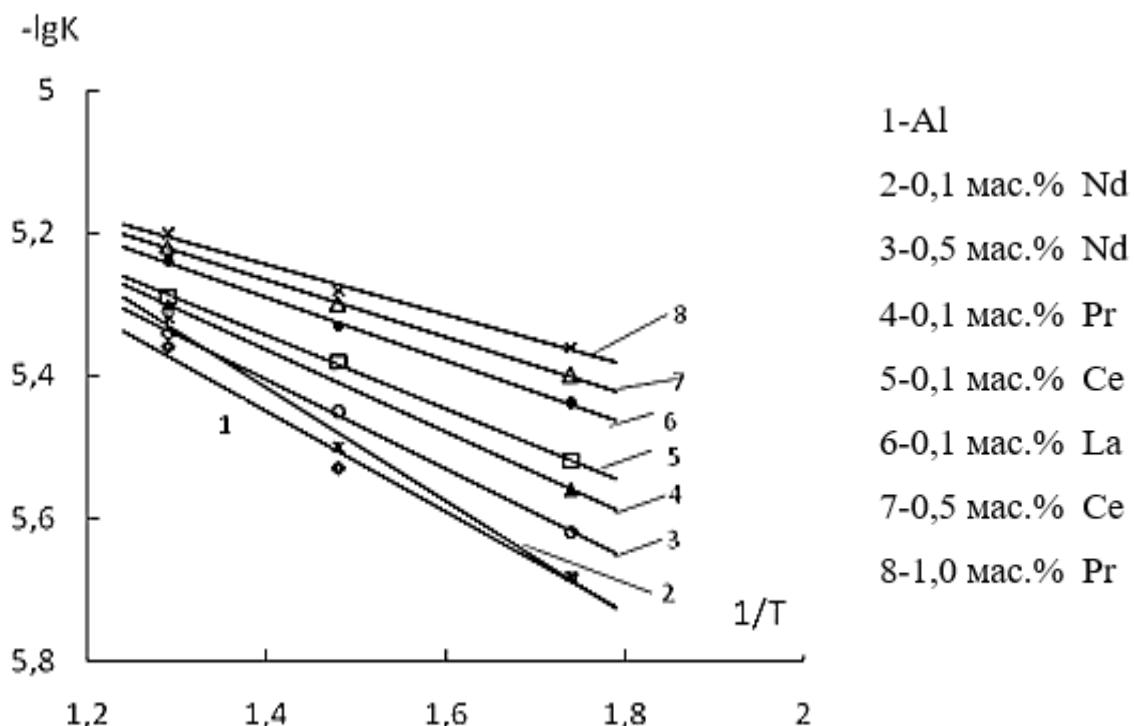


Рисунок 3.14 – Зависимость $\lg K - 1/T$ для сплавов систем Al-Ln

Как видно из рисунка 3.14, зависимость константа скорости ($-\lg K$) процесса окисления сплавов от обратной температуры ($1/T$), в исследованном интервале температуры, имеет линейный характер. Уравнения прямых линий приведены в таблице 3.22.

Таблица 3.22 – Уравнения зависимости скорости (y) процесса окисления алюминия (1) и сплавов систем Al-Ln от температуры (x)

Сплав	№	C, масс.%	Уравнение	R^2
Al	1	-	$y = 0,7031x + 4,4663$	0,9843
Al-Nd	2	0,1	$y = 0,7936x + 4,307$	0,9920
Al-Nd	3	0,5	$y = 0,3991x + 4,7067$	0,9993
Al-Pr	4	0,1	$y = 0,6241x + 4,5318$	0,9989
Al-Ce	5	0,1	$y = 0,5127x + 4,6259$	0,9988
Al-La	6	0,1	$y = 0,2622x + 4,8291$	0,9660
Al-Ce	7	0,5	$y = 0,4432x + 4,6704$	0,9990
Al-Pr	8	1,0	$y = 0,3527x + 4,7498$	0,9920

Полученные, таким образом, экспериментальные энергетические характеристики позволяют утверждать, что процесс окисления ИМ протекает

в диффузионной области. Экспериментальными методами рентгенофазового и спектрального анализов установлено, что основными продуктами окисления исследованных сплавов являются оксид алюминия модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и моноалюминиаты лантанидов.

Заключение и выводы

Анализ имеющихся в литературе сведений по термохимическим свойствам сплавов систем Al-Ln указывает, что важные, в прикладном аспекте, термические и термодинамические характеристики сплавов некоторых составов систем Al-La, Al-Ce и Al-Pr изучены недостаточно подробно, и полученные значения отличаются между собой. Поэтому, для решения одной из задач диссертационной работы, в данной главе приведены результаты экспериментов по получению и изучению физико-химических свойств сплавов указанных систем.

По разработанной технологии получены, близкие по составу к стехиометрии, сплавы систем Al-La, Al-Ce и Al-Pr. Методом сканирующего электронного микроскопа установлено, что структура сплавов имеет определенную направленность и мелкодисперсная. Добавки лантанидов оказывают модифицирующее влияние на структуру алюминия и приводят к повышению твёрдости сплавов, по сравнению с исходным алюминием.

Методом охлаждения определена теплоёмкость полученных сплавов системы Al-Pr и её зависимость от температуры. На их основе рассчитаны термодинамические характеристики сплавов.

Процесс окисления сплавов систем Al-La, Al-Ce и Al-Pr в воздушной атмосфере изучен методом термогравиметрии. Состав продуктов процесса окисления сплавов установлены методами рентгенофазового и спектрального анализов. Результаты исследований показали, что увеличение содержания лантанидов приводит к повышению скорости окисления (V) и уменьшению кажущейся энергии активации. Наименьшим значением энергии активации процесса окисления обладают сплавы систем алюминий-лантан и алюминий-церий.

Теплота растворения систем Al-Ce и Al-Pr, определённая методом калориметрии растворения, позволили рассчитать энталпию образования сплавов. В системе Al-Pr, при содержании более 2.0% масс. празеодима, в сплаве наблюдается повышение значения энталпии растворения сплава.

Выводы:

1. Алюминиевые сплавы, легированные лантанидами, имеют большую твёрдость, по сравнению с исходным алюминием.
2. Определено значение теплоёмкости сплавов системы Al-Pr и рассчитаны термодинамические характеристики сплавов.
3. Добавки лантанидов приводят к усилению скорости коррозии алюминиевых сплавов.
4. Определены энталпии растворения и образования сплавов систем Al-Ce и Al-Pr. Установлено, что с увеличением содержания лантанидов, в сплавах наблюдается, соответственно, рост изученных характеристик сплавов.

ГЛАВА 4. ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ СИСТЕМ АЛЮМИНИЙ – ЛАНТАНИДЫ (В ОБЛАСТИ БОГАТОЙ ЛАНТАНИДОМ), МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ИЗМЕНЕНИЯ

Результаты многочисленных работ, посвящённых изучению диаграммы состояния систем алюминий - лантаниды, обобщены в фундаментальном справочнике [35]. Установлено, что в системах алюминий (Al) – лантаниды (Ln) образуются многочисленные сплавы составов AlLn_3 , AlLn_2 , Al_2Ln_3 , AlLn , Al_2Ln , Al_3Ln , $\alpha\text{-Al}_{11}\text{Ln}_3$ и $\beta\text{-Al}_{11}\text{Ln}_3$. Установлено также эвтектические превращения с образованием сплавов. Однако, диаграммы состояния некоторых систем Al - Ln недостаточно изучены, особенно в области богатой лантанидом. Термические и термодинамические характеристики некоторых интерметаллидов и многих эвтектических сплавов отсутствуют.

В настоящей главе приведены результаты системного анализа термических свойств – температуры и энталпии плавления интерметаллидов и эвтектических сплавов систем Al-Ln, в области богатой лантанидом. Системный анализ указанных характеристик эвтектических сплавов проведён нами с использованием известных расчётных методов – полуэмпирического [187, 188] и сравнительных методов [205, 206], которые подробно описаны ранее в подразделе 2.7. При расчётах полуэмпирический метод принят в качестве основного при проведении системного анализа отмеченных свойств сплавов.

Проведён тщательный анализ полученных сведений позволил определить и/или уточнить значения рассматриваемых характеристик интерметаллидов и эвтектических сплавов систем Al-Ln, в области богатой лантанидом. Полученные взаимосогласованные данные позволили установить закономерности изменения изученных свойств сплавов систем Al-Ln, в зависимости от природы лантанидов и от их состава. Проведено математическое моделирование этих закономерностей с применением стандартных программ, адаптированных к исследованным системам.

4.1. Системный анализ термохимических свойств - температуры и энталпии плавления сплавов эвтектических состава, образующихся в системах Al – Ln (в области богатой лантанидом)

Сведения по температуре плавления сплавов эвтектического состава систем Al-Ln, в области богатой лантанидом, носят отрывочный характер, и не достаточны для установления закономерности изменения этой характеристики сплавов в пределах всей группы лантанидов. Сплавы эвтектического состава систем Al-Eu, Al-Tb и Al-Tm, в области богатой лантанидом изучены частично, а системы Al-Pm, Al-Lu не изучены. В системах алюминий – лантанид, где лантан, церий, самарий и диспрозий протекают эвтектические превращения, для которых имеющиеся сведения по температуре плавления носят приближённый характер. Энталпия плавления эвтектических сплавов систем Al-Ln – не изучена.

Системный анализ термодинамических характеристик эвтектических сплавов проведён полуэмпирическим методом. В литературе отсутствуют сведения для сплавов систем Al-La, Al-Gd и Al-Lu, которые считаются базисными для проведения анализа термодинамических свойств полуэмпирическим методом. Расчётными методами сравнения и разностей рассчитана неизвестное значение температуры плавления сплава эвтектического состава алюминий – лютейций. На основании анализа имеющихся сведений допущен прямолинейный характер зависимости температуры плавления ($T_{пл.}$) от порядкового номера (N) лантанидов для этих систем, который выражается уравнением $y = 32,357x - 923,86$ при степени достоверности $R^2=1$.

Применённый подход к основан на идентичности электронных конфигураций ($6s^25d^1$) лантана, гадолиния и лютеция, сравнительной устойчивости свободной 4f-орбитали ($4f^0$) атома лантана и заполненных на половину атома гадолиния ($4f^7$) или полностью лютеция ($4f^{14}$) электронами, также других факторов, которые оказывают влияние на свойства атомов

лантанидов и их соединений [26, 167, 168, 211-213]. Рассчитанные, таким образом, значения температуры плавления сплавов обозначено (*) в таблице 4.1.

Системный анализ обобщённых сведений по температуре плавления (Тпл.) эвтектических сплавов систем Al-Ln, в области богатой лантанидом, проведён полуэмпирическим методом, который учитывает особенности электронного строения лантанидов. Расчёт произведён по уравнению:

$$T_{(Al_xLn_y)} = T_{(Al_xLa_y)} + \alpha N_f + \beta S + \gamma' L_{(Ce-Eu)} (\gamma'' L_{(Tb-Yb)}) \quad (4.1)$$

Величина коэффициентов уравнения [4.1], равных $\alpha=32,357$; $\beta=0,429$; $\gamma'=-21,629$ и $\gamma''=-0,694$ указывают о доминирующей роли 4f-электронов (α) в закономерности изменения температуры плавления эвтектических сплавов систем Al-Ln, в области богатой лантанидом, в зависимости от природы лантанидов.

Обобщённые литературные и рассчитанные нами значения температуры плавления, область и типы эвтектических превращений, имеющихся в системах Al-Ln приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Температура плавления эвтектики систем Al-Ln, в области богатой лантанидом: (а) -литература [35], (б) – расчёт

Система	Превращения	% ат. Ln	Тпл., К	
			(а) [35]	(б)
Al-La	La+AlLa ₃		820; 912	920
Al-Ce	Ж=βAlCe ₃	70,0	918	920
	Ж=(Ce)+βAlCe ₃	89,0	853	
Al-Pr	AlPr ₂ +αPr	82,0	923	923
Al-Nd	-	-	908	920
Al-Pm	-	-	-	953
Al-Sm	-	-	1023	1007
Al-Eu	-	-	-	940
Al-Gd	Ж=(αGd)+Al ₃ Gd ₂	77,0	1148	1148
Al-Tb	-	-	-	1210
Al-Dy	Ж — (Dy)+Dy ₂ Al,	81,0	1278	1241
	Ж—Dy ₂ Al+Dy ₃ Al ₂	61,0	1279	

Продолжение таблицы 4.1

Al-Ho	AlHo ₂ +Ho Al ₂ Ho ₃ +Al ₂ Ho	76,0 1249 1257		1273
Al-Er	- -	88,0 58,0	1278 1318	1305
Al-Tm	-	-	-	1338
Al-Yb	-	-	930	1150
Al-Lu	-	-	-	1373*

Характер изменения закономерности температуры плавления эвтектических сплавов систем Al-Ln (в области богатой лантанидом) в зависимости от природы лантанидов наглядно видно на рисунке 4.1

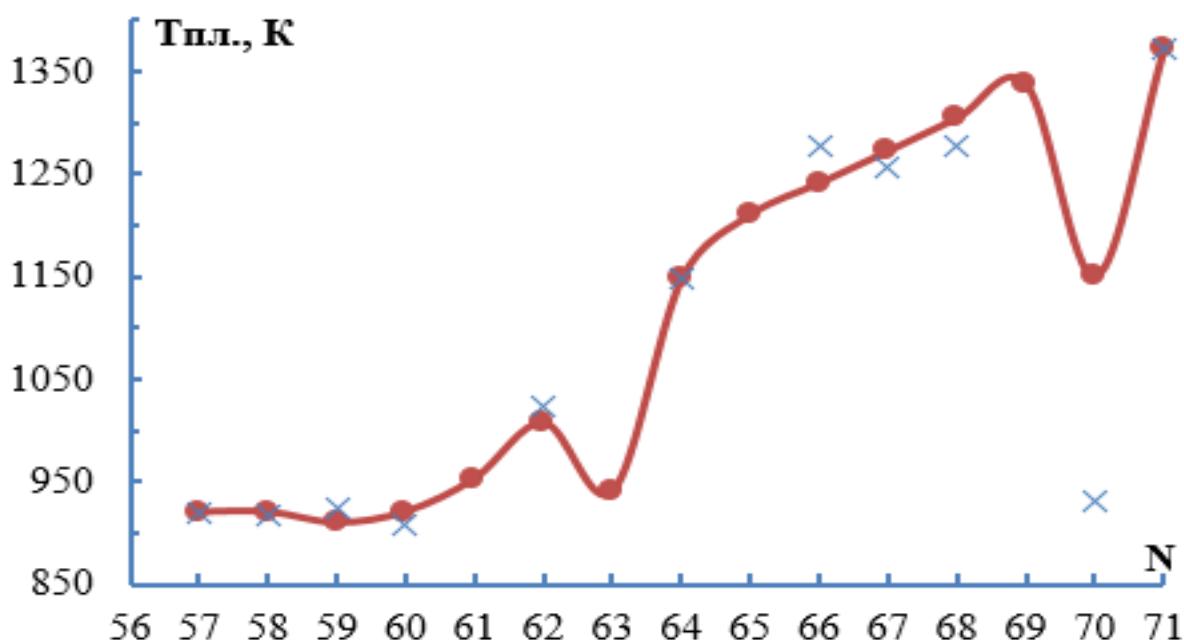


Рисунок 4.1 – Кривой закономерности изменения температуры плавления эвтектических сплавов систем Al-Ln, в области богатой лантанидом, в зависимости от природы лантанидов: х – литература; • – расчёт.

Хорошее совпадение литературных и расчётных величин Тпл. сплавов (таблица 4.1) свидетельствует о достоверности полученных результатов. Исключением составляет система Al-Yb, что, возможно, связано с недостаточной степенью чистоты иттербия.

График установленной закономерности изменения температура плавления эвтектик систем Al-Ln, в зависимости от природы лантанидов показывает характерные её особенности, заключающиеся в:

- с повышением порядкового номера лантанидов, наблюдается значительный рост температуры плавления сплавов эвтектических составов. В пределах группы лантанидов от лантана до лютения, этот резкий рост составляет около $\Delta T=450$ градусов;
- явное разделение закономерности по подгруппам лантанидов: - цериевой и иттриевой с проявление «тетрад-эффект»-а;
- для систем Al-Eu и Al-Yb наблюдается отклонение от общей закономерности, обусловленное их электронным строением;
- для сплавов цериевой подгруппы (Al-La – Al-Eu) с ростом порядкового номера лантанида наблюдается незначительное уменьшение величины температуры плавления эвтектик до середины подгруппы Al-Pr и заметное её повышение – во второй части подгруппы;
- для сплавов иттриевой подгруппы (Al-Gd – Al-Lu) наблюдается почти прямолинейный характер повышения температуры плавления эвтектических сплавов в пределах $\Delta T_{пл.}=225$ К с ростом порядкового номера лантанидов.

Известные или уточнённые термохимических характеристик температура и энталпия плавления лантанидов [166, 208], алюминия [208] и оценённые нами температуры плавления эвтектик систем Al-Ln, в области богатой лантанидом (таблица 4.1), позволили рассчитать их энталпию плавления ($\Delta H_{пл.}^0$, кДж/ моль-атомов) по уравнению, предложенным автором работы [146] (расчёт -1)

$$\Delta H_{пл., эвтек.}^0 Al_xLn_y = T_{пл. эвтек.}(y \Delta H_{пл.}^{Ln}/T_{пл.}^{Ln} + x\Delta H_{пл.}^{Al}/T_{пл.}^{Al})/(x+y) \quad (4.2)$$

Для сопоставления результатов с использованием базисных величин, рассчитаны также энталпии плавления эвтектик систем Al-Ln, полуэмпирическим методом [187, 188] (&2.7) (расчёт-2) по следующему уравнению:

$$\Delta H_{пл., эвтек.}^0 Al_xLn_y = \Delta H_{пл., Al_xLay}^0 + \alpha N_f + \beta S + \gamma' S_{(Ce - Eu)} (\gamma'' L_{(Tb - Yb)}) \quad (4.3)$$

Коэффициенты уравнения (4.3) близки между собой, равные $\alpha=0,5543$, $\beta=0,4543$, $\gamma'=-0,4432$ и $\gamma''=-0,6034$, что свидетельствуют об одинаковом влиянии 4f – электронов, – спин (S) – и орбитальных (L) – моментов движения атомов лантанидов на определяемую характеристику эвтектических сплавов.

Результаты расчётов значений энталпии плавления эвтектик систем Al-Ln, богатых лантанидом, проведённых по формулам [4.2] (расчёт-1) и 4.3 (расчёт-2), приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Энталпия плавления эвтектики в системах Al-Ln

Система	Эвтектические превращения	% ат. Ln	$\Delta H_{пл,т}$, кДж/моль-атомов	
			(а)	(б)
Al-La	La+AlLa ₃		6,22	6,22
Al-Ce	Ж=βAlCe ₃ Ж=(Ce)+βAlCe ₃	70,0 89,0	6,41	5,73
Al-Pr	AlPr ₂ +αPr	82,0	6,28	7,04
Al-Nd	-	-	6,40	6,61
Al-Pm	-	-	6,76	6,98
Al-Sm	-	-	7,36	7,55
Al-Eu	-	-	7,03	7,01
Al-Gd	Ж=(αGd)+Al ₃ Gd ₂	77,0	8,74	8,74
Al-Tb	-	-	9,37	9,47
Al-Dy	Ж—(Dy)+AlDy ₂ , Ж—AlDy ₂ +Al ₂ Dy ₃	81,0 61,0	9,66	9,69
Al-Ho	AlHo ₂ +Ho; Al ₂ Ho ₃ +Al ₂ Ho	76,0	10,19	10,23
Al-Er	-	88,0; 58,0	10,94	10,78
Al-Tm	-	-	11,91	11,98
Al-Yb	-	-	9,33	9,33
Al-Lu	-	-	13,98	13,98

Полученные полные сведения по энталпии плавления эвтектик систем Al-Ln, в области богатой лантанидом (таблица 4.2), позволили установить закономерности её изменения в зависимости от природы лантанидов, график которой приведён на рисунке 4.2.

Из данных таблицы 4.2 видно хорошее совпадение расчётных величин полученных результатов двумя методами, которые указывают об их достоверности и отражают особенности изменения электронного строения атомов лантанидов и их влияния на установленной закономерности.

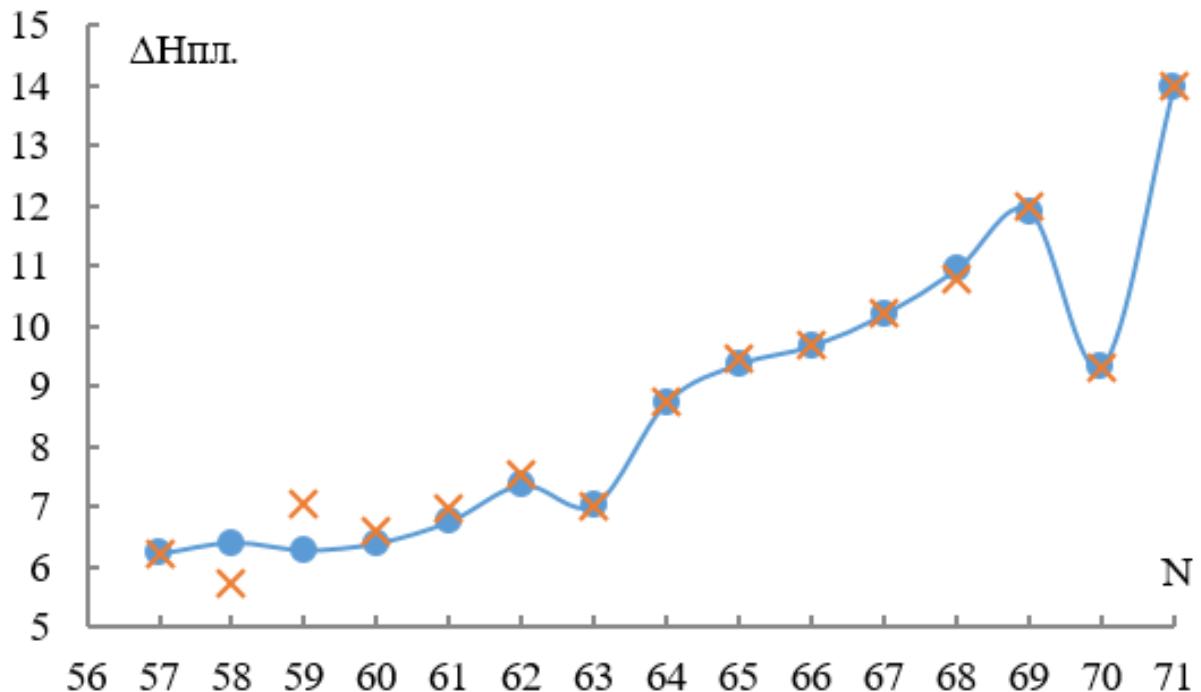


Рисунок 4.2 – График закономерности изменения энталпии плавления эвтектики систем Al-Ln, в области богатой лантанидом, от природы лантанидов: x – расчёт-1; ● - расчёт-2

4.2. Расчёт температуры и энталпии плавления интерметаллидов систем Al – Ln, в области богатой лантанидом и их системный анализ

На основании сведений по температуре плавления ИМ систем Al-Ln, в области богатой лантанидом, приведённых в работах [134-144] и уточнённых нами значений (таблица 4.2), полуэмпирическим методом рассчитаны энталпии плавления ($\Delta H_{\text{пл.}}^0$, кДж/моль-атомов) ИМ систем Al-Ln, в области богатой лантанидом. Расчёт произведён по следующему корреляционному уравнению (расчёт - 1):

$$\Delta H_{\text{пл.}, \text{ИМ}}^0 = T_{\text{пл.}, \text{ИМ}} \left(y \Delta H_{\text{пл.}, \text{Ln}}^0 / T_{\text{пл.}, \text{Ln}} + x \Delta H_{\text{пл.}, \text{Al}}^0 / T_{\text{пл.}, \text{Al}} \right) / (x+y) \quad (4.4)$$

Результаты расчётов приведены в таблице 4.3. Для сравнения результатов, значения энталпии плавления ИМ рассчитаны также основным полуэмпирическим методом, по корреляционному уравнению (расчёт-2):

$$\Delta H_{\text{пл., ИМ}}^0 Al_x Ln_y = \Delta H_{\text{пл., } Al_x La_y}^0 + \alpha N_f + \beta S + \gamma' S_{(Ce - Eu)} (\gamma'' L_{(Tb - Yb)}) \quad (4.5)$$

При расчётах использованы уточнённые значения термохимических характеристик лантанидов [8, 149, 166, 208] и алюминия [149, 208], которые оказывают существенное влияние на результаты расчётов. Доказательством правомочности применяемого метода и достоверности полученных результатов являются совпадение литературных и расчётных (Р-2) значений температуры плавления лантанидов (таблицы 4.3) (кроме Nd и Pm).

Таблица 4.3 – Термохимические характеристики ИМ систем Al-Ln в области богатой лантанидом ($T_{\text{пл.}}$, К; $\Delta H_{\text{пл.}}^0$, кДж/моль-атомов)

Вещество			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
Ланта- ниды	$T_{\text{пл.}}$	P-2	1192	1197	1209	1246	1302	1384	1098
		Лит.	1191	1071	1204	1294	1315	1347	1095
	$\Delta H_{\text{пл.}}^0$	P-2	6,21	6,39	6,92	7,19	7,74	8,57	9,21
		Лит.	6,20	5,46	6,89	7,14	7,62	8,62	9,21
AlLn	$T_{\text{пл.}}$	P-2	1146	1148	1174	1184	1202	1232	1226
		Лит.	1146	1118	1178	1213	-	-	-
	$\Delta H_{\text{пл.}}^0$	P-1	9,53	9,60	10,07	10,19	10,45	10,85	12,34
		P-2	9,53	9,85	9,86	10,03	10,38	10,90	10,11
Al ₂ Ln ₃	$T_{\text{пл.}}$	P-2	1065	1085	1089	1104	1131	1169	1124
		Лит.	-	-	-	-	-	-	-
	$\Delta H_{\text{пл.}}^0$	P-1	8,19	8,43	8,72	8,88	9,21	9,68	10,79
		P-2	8,19	8,57	8,61	8,80	9,13	9,60	9,11
AlLn ₂	$T_{\text{пл.}}$	P-2	984	1016	1025	1047	1081	1128	1095
	Лит.	-	-	-	1008	1068	-	-	

Продолжение таблицы 4.3

AlLn_2	$\Delta H_{\text{пл.}}^0$	P-1	7,16	7,48	7,81	8,03	8,41	8,95	10,29
		P-2	7,16	7,62	7,71	7,94	8,32	8,85	7,11
AlLn_3	$T_{\text{пл.}}$	P-2	873	909	927	950	978	1012	971
		Лит.	823	928	903	948	-	-	-
	$\Delta H_{\text{пл.}}^0$	P-1	5,65	6,23	6,62	6,83	7,16	7,58	8,88
		P-2	5,65	6,28	6,51	6,82	7,21	7,67	6,11

Продолжение таблицы 4.3

Вещество			Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ланта ниды	$T_{\text{пл.}}$	P-2	1586	1628	1684	1723	1771	1829	1093	1929
		Лит.	1586	1629	1685	1747	1802	1818	1092	1936
	$\Delta H_{\text{пл.}}^0$	P-2	10,04	10,78	11,09	11,87	13,14	14,88	7,67	18,85
		Лит.	10,04	10,79	11,06	17,00	19,92	16,86	7,66	22,00
AlLn	$T_{\text{пл.}}$	P-2	1348	1368	1372	1388	1417	1457	1424	1548
		Лит.	1348	-	-	1388	1338	-	-	-
	$\Delta H_{\text{пл.}}^0$	P-1	11,98	12,35	12,37	12,73	13,37	14,25	13,13	16,41
		P-2	11,98	12,28	12,37	12,73	13,36	14,27	13,13	16,41
Al_2Ln_3	$T_{\text{пл.}}$	P-2	1253	1273	1277	1292	1320	1357	1347	1441
		Лит.	1253	-	1286	1267	1333	-	-	-
	$\Delta H_{\text{пл.}}^0$	P-1	10,49	10,88	10,90	11,26	11,92	12,82	12,17	15,03
		P-2	10,49	10,80	10,89	11,26	11,91	12,82	12,17	15,03
AlLn_2	$T_{\text{пл.}}$	P-2	1223	1251	1259	1280	1314	1361	1295	1412
		Лит.	1223	-	1413	1291	1303	-	-	-
	$\Delta H_{\text{пл.}}^0$	P-1	9,82	10,29	10,34	10,77	11,52	12,56	10,98	14,57
		P-2	9,82	10,25	10,41	10,83	11,51	12,45	10,98	14,57
AlLn_3	$T_{\text{пл.}}$	P-2	1098	1098	1103	1116	1133	1156	1092	1193
		Лит.	-	-	-	-	-	-	-	-
	$\Delta H_{\text{пл.}}^0$	P-1	8,35	8,59	8,61	8,97	9,55	10,35	8,85	12,15
		P-2	8,35	8,62	8,68	8,97	9,52	10,30	8,85	12,15

Значения коэффициентов уравнения [4.5], которые приведены в таблице 4.4, указывают на влияние каждого компонента (фактора) в закономерности изменения рассматриваемых свойств лантанидов и их сплавов. Так, для $T_{\text{пл.}}$ лантанидов - существенное влияние оказывают факторы N_f – электроны (α) и для $\Delta H_{\text{пл.}}^0$ – орбитальный момент движения атомов (γ') в цериевой подгруппе. Для сплава эквиатомарного состава AlLn , выравниваются влияние всех факторов, при доминировании фактора N_f – электронов (α). С ростом содержания лантанида в сплавах, наблюдается такое соотношение влияний факторов, при отсутствии влияния спинового орбитального момента движения атомов лантанидов.

Таблица 4.4 – Значение коэффициентов корреляционного уравнения [4.5]

Вещество	Параметр	α	β	γ'	γ''	Примечание
Ланта-ниды	$T_{\text{пл.}}, \text{К}$	52,51	7,02	-28,11	-10,63	$\gamma'_{\text{Ce}}=-74,8; \gamma''_{\text{Tb}}=-19,2$
	$\Delta H_{\text{пл.}}^0, \text{кДж/моль}$	0,57	0,06	-0,61	-0,08	$\gamma'_{\text{Ce}}=-1,09; \gamma'_{\text{Pm}}=-0,28;$ $\gamma''_{\text{Dy}}=0,01; \gamma''_{\text{Er}}=-0,14$
AlLn	$T_{\text{пл.}}, \text{К}$	28,71	0,31	-9,72	-12,41	-
	$\Delta H_{\text{пл.}}^0, \text{кДж/моль-атом.}$	0,49	-0,28	-0,17	-0,27	$\gamma'_{\text{Ce}}=-0,26;$ $\gamma'_{\text{Eu}}=0,075$
Al_2Ln_3	$T_{\text{пл.}}, \text{К}$	26,86	0	-11,38	-11,38	-
	$\Delta H_{\text{пл.}}^0, \text{кДж/моль-атом.}$	0,48	-0,32	-0,14	-0,27	$\gamma'_{\text{Eu}}=0,043;$ $\gamma''_{\text{Yb}}=-0,9$
AlLn_2	$T_{\text{пл.}}, \text{К}$	34,14	0	-12,2	-13,26	-
	$\Delta H_{\text{пл.}}^0, \text{кДж/моль-атом.}$	0,52	-0,29	-0,14	-0,26	$\gamma'_{\text{Eu}}=0,1;$ $\gamma''_{\text{Yb}}=-1,14$
AlLn_3	$T_{\text{пл.}}, \text{К}$	22,85	11,41	-5,16	-5,16	-
	$\Delta H_{\text{пл.}}^0, \text{кДж/моль-атом.}$	0,46	-0,15	-0,07	-0,24	$\gamma'_{\text{Eu}}=0,14;$ $\gamma''_{\text{Yb}}=-1,07$

Характерные особенности изменения температуры плавления ИМ систем $\text{Al}-\text{Ln}$, в области богатой лантанидом, в зависимости от природы лантанидов отражены на графиках, которые изображены на рисунке 4.3.

Графики закономерности изменения температуры плавления ИМ систем $\text{Al}-\text{Ln}$, в области богатой лантанидом от их природы (N), имеют схожий характер (рисунка 4.3) и с увеличения порядкового номера лантанидов

происходит рост температуры плавления ИМ. Отклонение от установленной закономерности наблюдается для сплавов систем алюминия – европий и алюминий – иттербий.

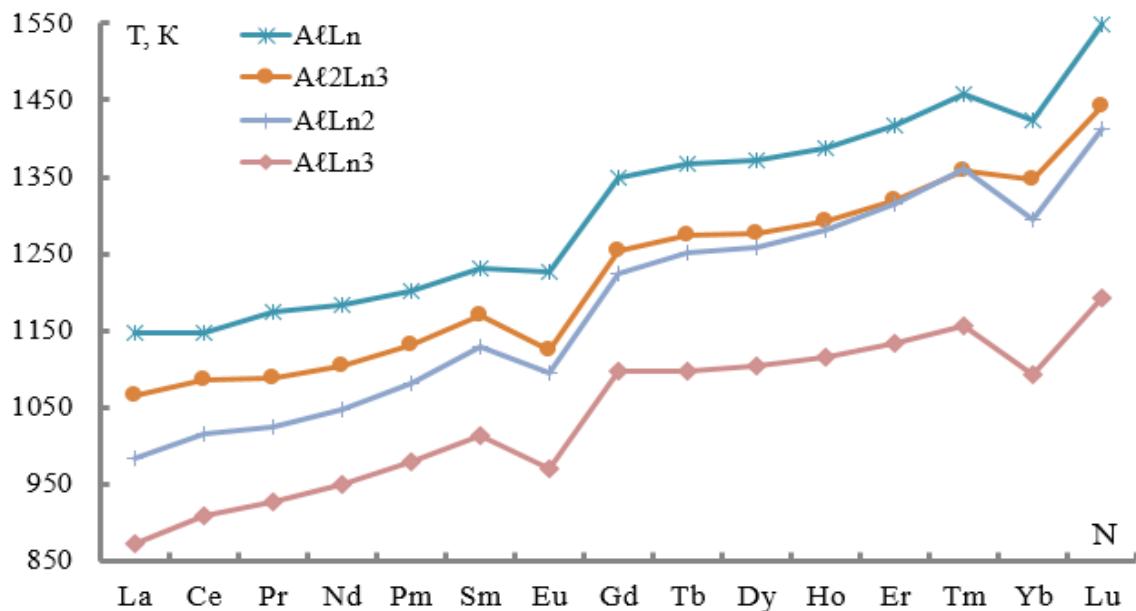


Рисунок 4.3 – Кривые изменения температуры плавления ИМ систем Al-Ln , в области богатой лантанидом, в зависимости от их порядкового номера (N)

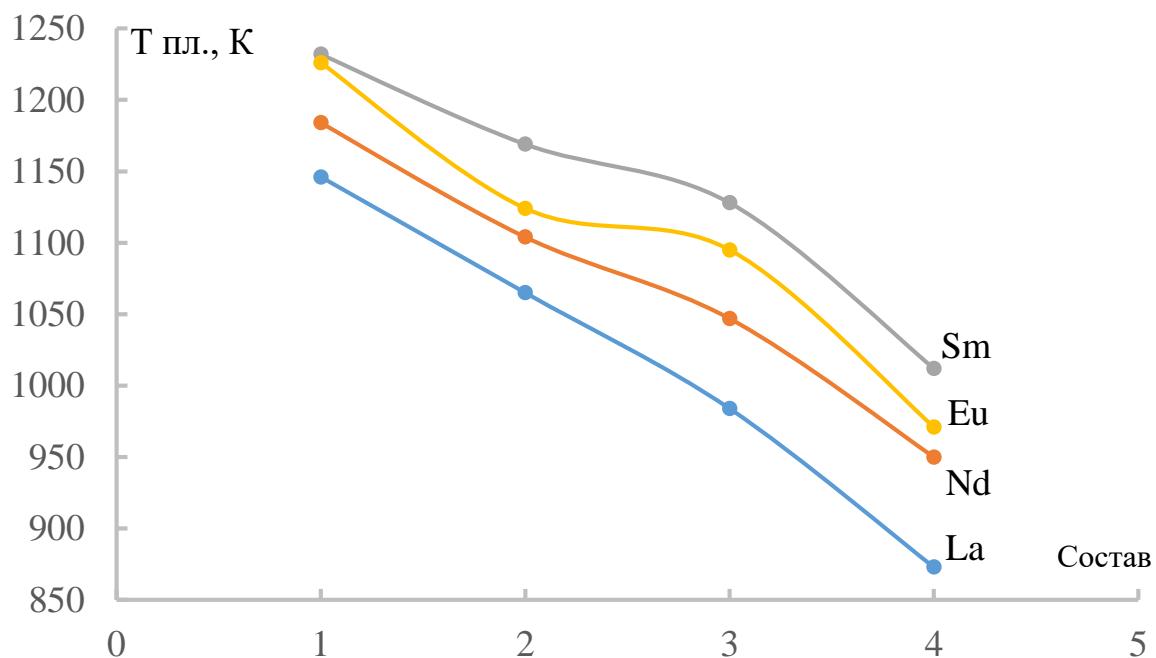


Рисунок 4.4 – Графики изменения температуры плавления ($T_{\text{пл.}}$) в зависимости от состава ИМ систем Al-Ln (богатых лантанидом цериевой подгруппы): 1 – AlLn ; 2 – Al_2Ln_3 ; 3 – AlLn_2 ; 4 – AlLn_3

Нами также было установлено закономерности изменения температуры плавления ИМ систем Al-Ln, в области богатой лантанидом, в зависимости от содержания лантанида в сплавах. Графики этих зависимостей приведены на рисунках 4.4 (для лантанидов цериевой подгруппы) и 4.5 (для лантанидов иттриевой подгруппы).

В целом, температура плавления ИМ поникаются с увеличением концентрации лантанидов цериевой подгруппы в сплавах и зависимость имеет почти прямолинейный характер. Особенности установленных закономерностей заключается:

- для состава AlLn_2 наблюдается отклонение от линейности в сторону повышения температуры плавления ИМ. При этом отклонение усиливается с ростом порядкового номера лантанидов;
- для ИМ цериевой подгруппы максимальную температуру плавления имеют сплавы системы Al-Sm.

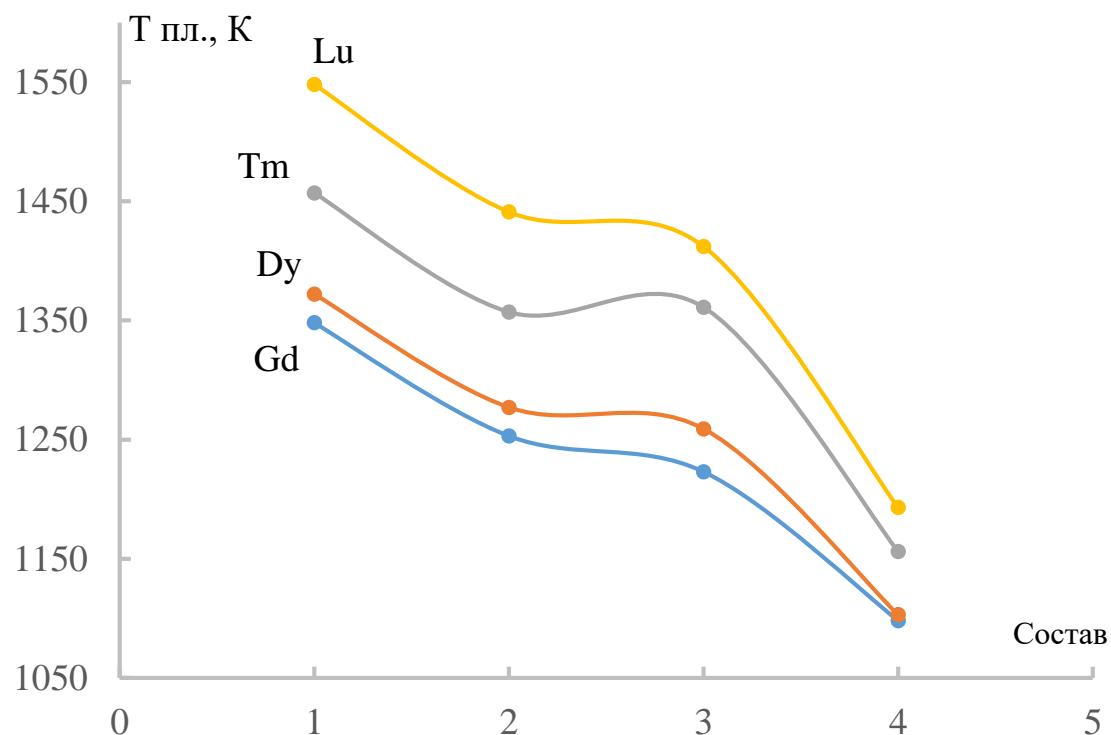


Рисунок 4.5 – Графики зависимости изменения температуры плавления ($T_{\text{пл.}}$) от состава ИМ систем Al-Ln (богатых лантанидом иттриевой подгруппы): 1 – AlLn ; 2 – Al_2Ln_3 ; 3 – AlLn_2 ; 4 – AlLn_3

Для ИМ иттриевой подгруппы, имеющие значительно высокую температуры плавления по сравнению с ИМ цериевой подгруппы (таблица 4.3), наблюдается аналогичный характер понижения температуры плавления с ростом содержания лантанида в алюминиевом сплаве (рисунок 4.5).

Рассчитанные, взаимосогласованные значения энталпии плавления ИМ систем Al-Ln, в области богатой лантанидом (таблица 4.3), позволили установить закономерности их изменения в зависимости от природы лантанидов. Графики этих закономерностей, изображённые на рисунках 4.6 – 4.9 показывают, что с ростом порядкового номера лантанидов повышается величина энталпии плавления всех ИМ.

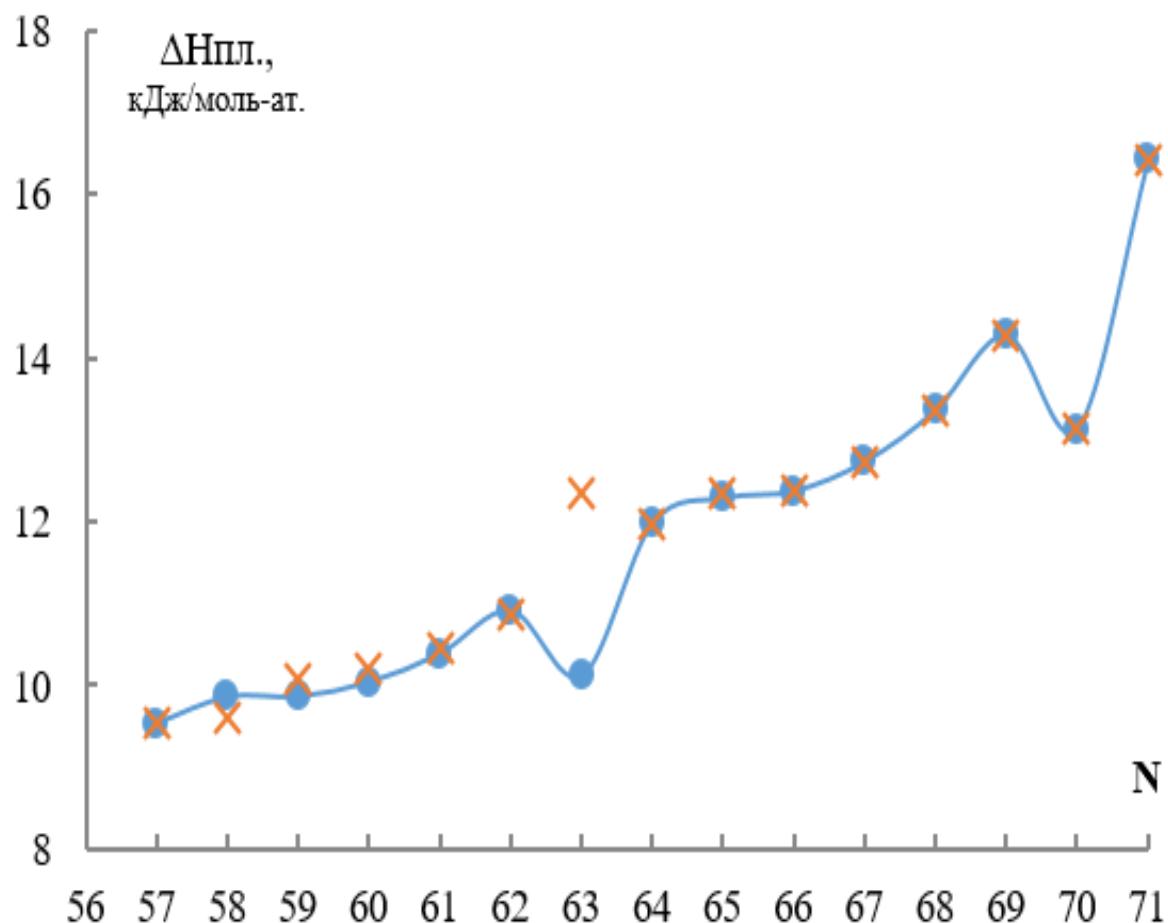


Рисунок 4.6 – График закономерности изменения энталпия плавления ИМ состава AlLn, в зависимости от природы лантанидов:
х – расчёт-1; • – расчёт-2

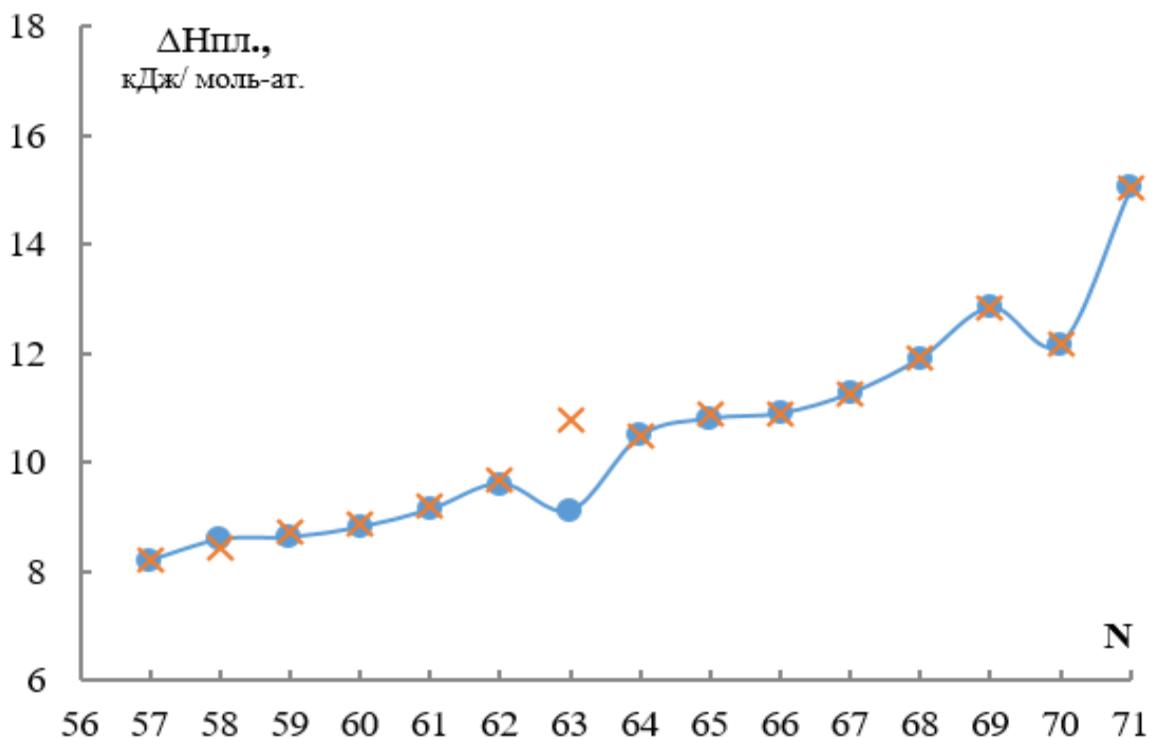


Рисунок 4.7 – График закономерности изменения энталпии плавления ИМ состава Al_2Ln_3 , в зависимости от природы лантанидов:
x – расчёт-1; ● – расчёт-2

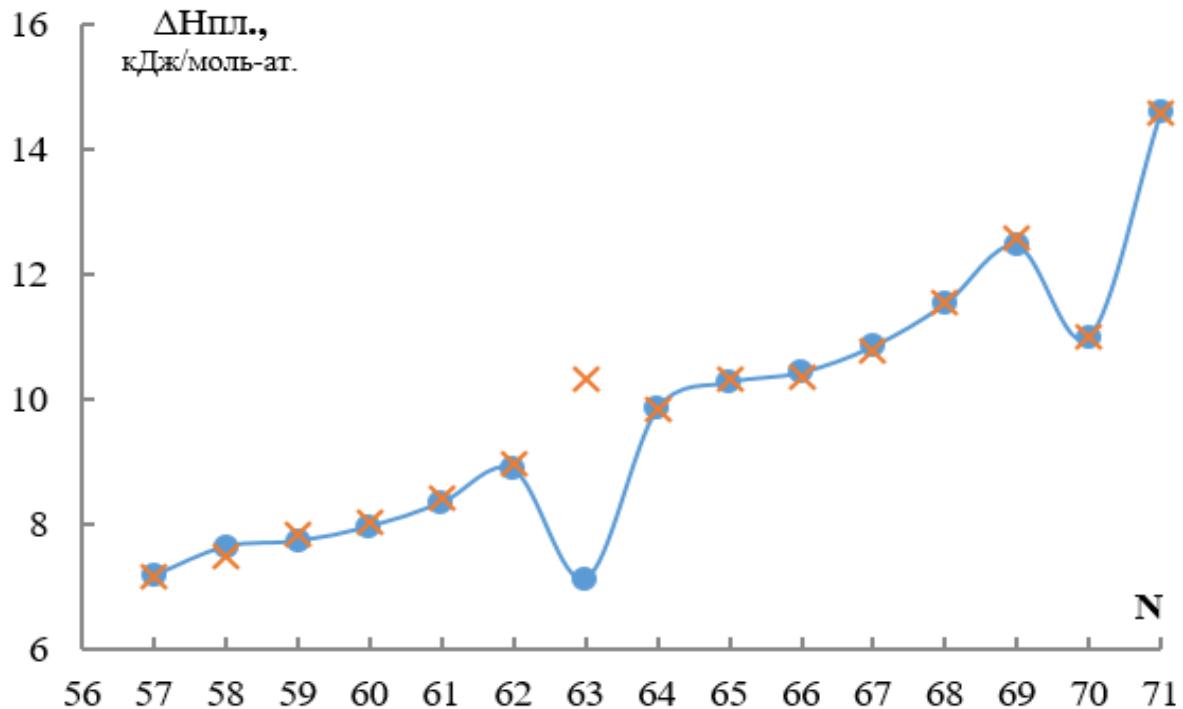


Рисунок 4.8 – График закономерности изменения энталпии плавления ИМ состава AlLn_2 , в зависимости от природы лантанидов:
x – расчёт-1; ● – расчёт-2

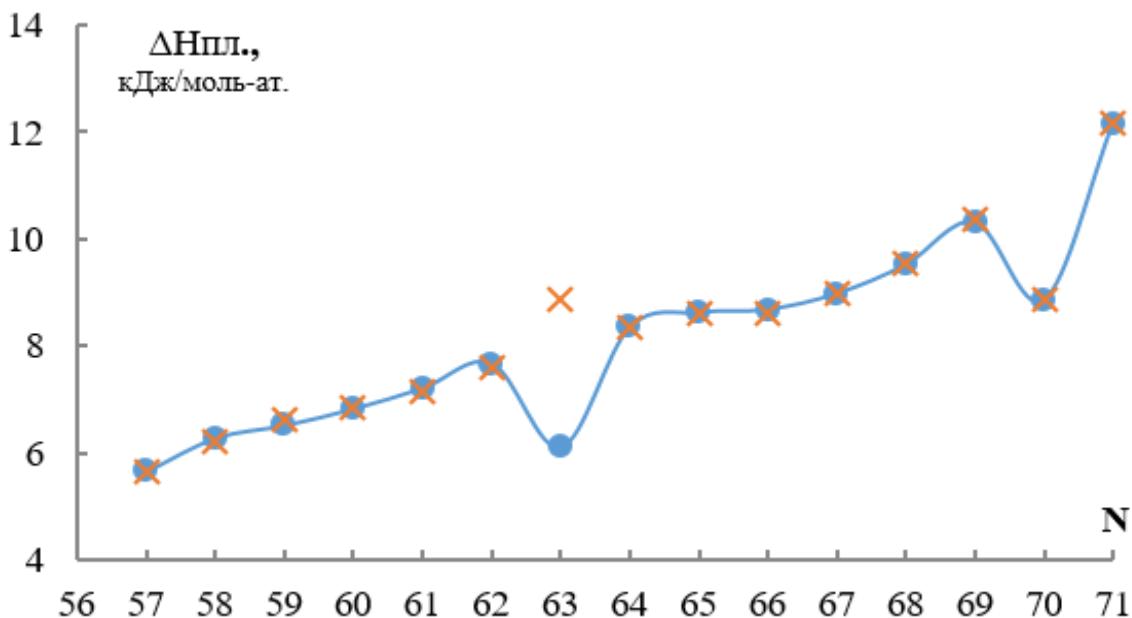


Рисунок 4.9 – График закономерности изменения энталпии плавления ИМ состава AlLn_3 , в зависимости от природы лантанидов:
х – расчёт-1; • – расчёт-2

По данным энталпии плавления ИМ систем Al-Ln , в области богатой лантанидом (таблица 4.3) установлено закономерности их изменения от состава сплава. Графики этих закономерностей приведены на рисунках 4.10 и 4.11.

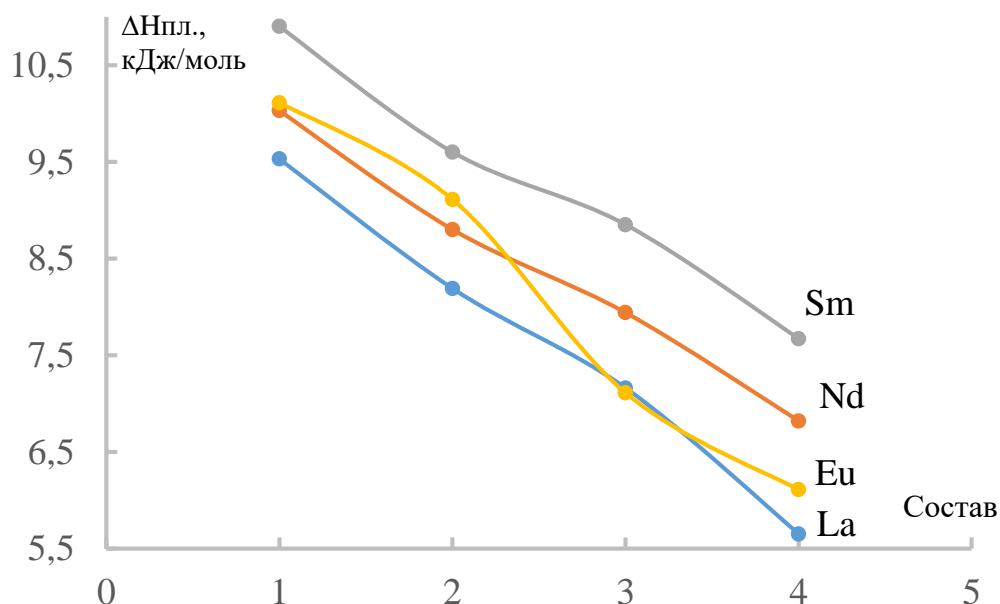


Рисунок 4.10 – Графики изменения энталпии плавления в зависимости от состава ИМ систем Al-Ln (богатых лантанидом цериевой подгруппы):
1 – AlLn ; 2 – Al_2Ln_3 ; 3 – AlLn_2 ; 4 – AlLn_3

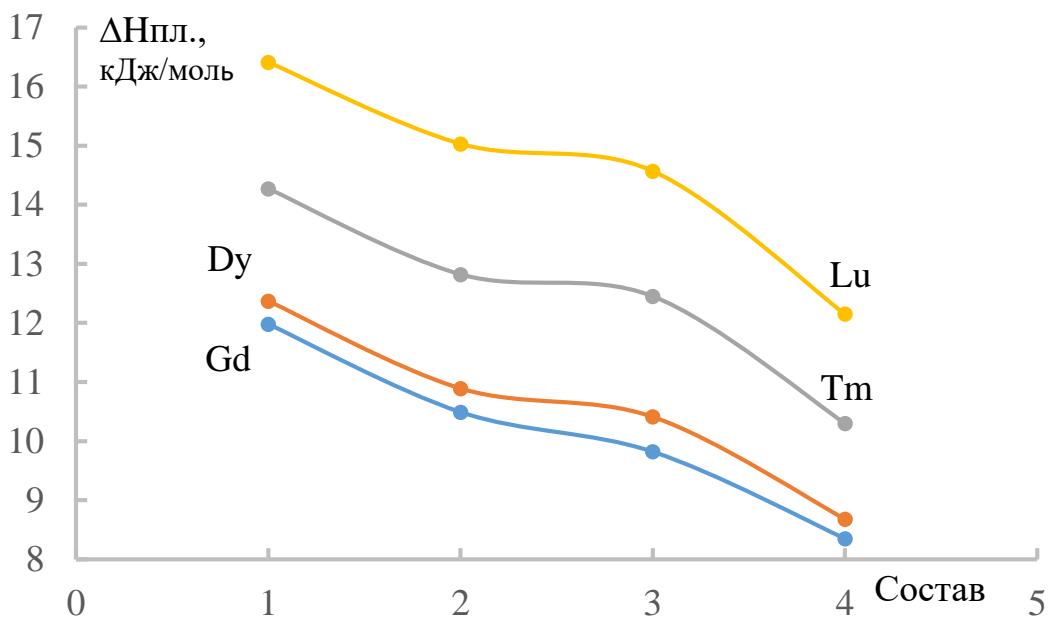


Рисунок 4.11 – Графики изменения энталпии плавления в зависимости от состава ИМ систем Al-Ln (богатых лантанидом иттриевой подгруппы): 1 – AlLn; 2 – Al₂Ln₃; 3 – AlLn₂; 4 – AlLn₃

Из рисунков 4.10 и 4.11 видно, что с повышением содержания лантанидов в составе сплавов величина энталпии плавления ИМ уменьшается.

4.3. Математическое моделирование установленных закономерности в изменении термических свойств сплавов систем Al–Ln, в области богатой лантанидом

В данном подразделе приведены результаты математического моделирования зависимости изменения температуры и энталпии плавления сплавов эвтектического состава и ИМ систем Al-Ln, в области богатой лантанидом, от природы лантанидов и от состава сплава. Обработка данных проведена по стандартной программе MICROSOFT EXCEL отдельно для всех лантанидов цериевой и иттриевой подгруппы, за исключением ИМ европия и иттербия, поскольку они выпадают из установленных закономерностей.

4.3.1. Математическое моделирование закономерности изменения термических свойств сплавов систем Al–Ln, в области богатой лантанидом, от природы лантанидов

Результаты обработки данных в зависимости от природы лантанидов приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Математические уравнения изменения свойств лантанидов и сплавов систем Al-Ln, в зависимости от порядкового номера лантанидов

Вещество	Функция	Вид уравнений		ЛТ	R ^{2*}
Ланта-ниды	T _{пл.}	(а)	y = -7x ³ + 1262 x ² - 75750x + 2E + 06	П	0,897
		(б)	y = 49,078x - 1559,9	Л	0,998
	ΔH ⁰ _{пл.}	(а)	y = -0,0551x ³ + 9,9096x ² - 593,29x + 11830	П	0,900
		(б)	y = 0,1571x ² - 19,975x + 645,23	П	0,997
Эвтек-тика	T _{пл.}	(а)	y = 8,0291x ² - 939,84x + 28410	П	0,996
		(б)	y = -2,4886x ² + 367,21x - 12154	П	0,995
	ΔH ⁰ _{пл.}	(а)	y = 0,0256x ³ - 4,5066x ² + 263,95x - 5146,8	П	0,986
		(б)	y = 0,1277e ^{0,0658x}	П	0,982
AlLn	T _{пл.}	(а)	y = 1,3289x ³ - 232,46x ² + 13561x - 262657	П	0,995
		(б)	y = 3,7313x ² - 475,95x + 16531	П	0,994
	ΔH ⁰ _{пл.}	(а)	y = 0,0228x ³ - 4,0237x ² + 237,03x - 4646,6	П	0,992
		(б)	y = 0,0944x ² - 12,126x + 401,42	П	0,997
Al ₂ Ln ₃	T _{пл.}	(а)	y = 1,2436x ³ - 218,71x ² + 12832x - 250063	П	0,996
		(б)	y = 3,3586x ² - 427,29x + 14848	П	0,994
	ΔH ⁰ _{пл.}	(а)	y = 0,0219x ³ - 3,8883x ² + 229,79x - 4520,5	П	0,992
		(б)	y = 0,0965x ² - 12,394x + 408,47	П	0,997
AlLn ₂	T _{пл.}	(а)	y = 1,4145x ³ - 249,5x ² + 14686x - 287491	П	0,997
		(б)	y = 1,4001x ² - 162,85x + 5916,5	П	0,993
	ΔH ⁰ _{пл.}	(а)	y = 0,0244x ³ - 4,3198x ² + 255,61x - 5037,3	П	0,994
		(б)	y = 0,0839x ² - 10,666x + 348,76	П	0,996
AlLn ₃	T _{пл.}	(б)	y = -1,2014x ² + 181,75x - 5614,8	П	0,995
		(а)	y = 1,8171x ² - 232,44x + 8535,8	П	0,981
	ΔH ⁰ _{пл.}	(а)	y = 0,0218x ³ - 3,8878x ² + 231,81x - 4606	П	0,996
		(б)	y = 0,0824x ² - 10,601x + 349,16	П	0,996

Примечания: (а) – цериевой; (б) – иттриевой подгруппы; R^2 – степень достоверности; x – порядковый номер лантанида; y – соответствующая характеристика вещества, ЛТ – линия тренда, П – полиноминальная, Л – линейная.

Из данных таблицы 4.5 видно, что наименьшее значение достоверности имеют уравнения, описывающие закономерности изменения свойств лантанидов. Возможно, это связано с использованием недостаточно высокой чистоты лантанидов.

В качестве примера, на рисунках 4.12 – 4.15 наглядно изображены характерные графики линии тренда установленных закономерностей изменения температуры и энталпии плавления эвтектических сплавов и ИМ систем Al-Ln, в зависимости от порядкового номера лантанидов по их подгруппам.

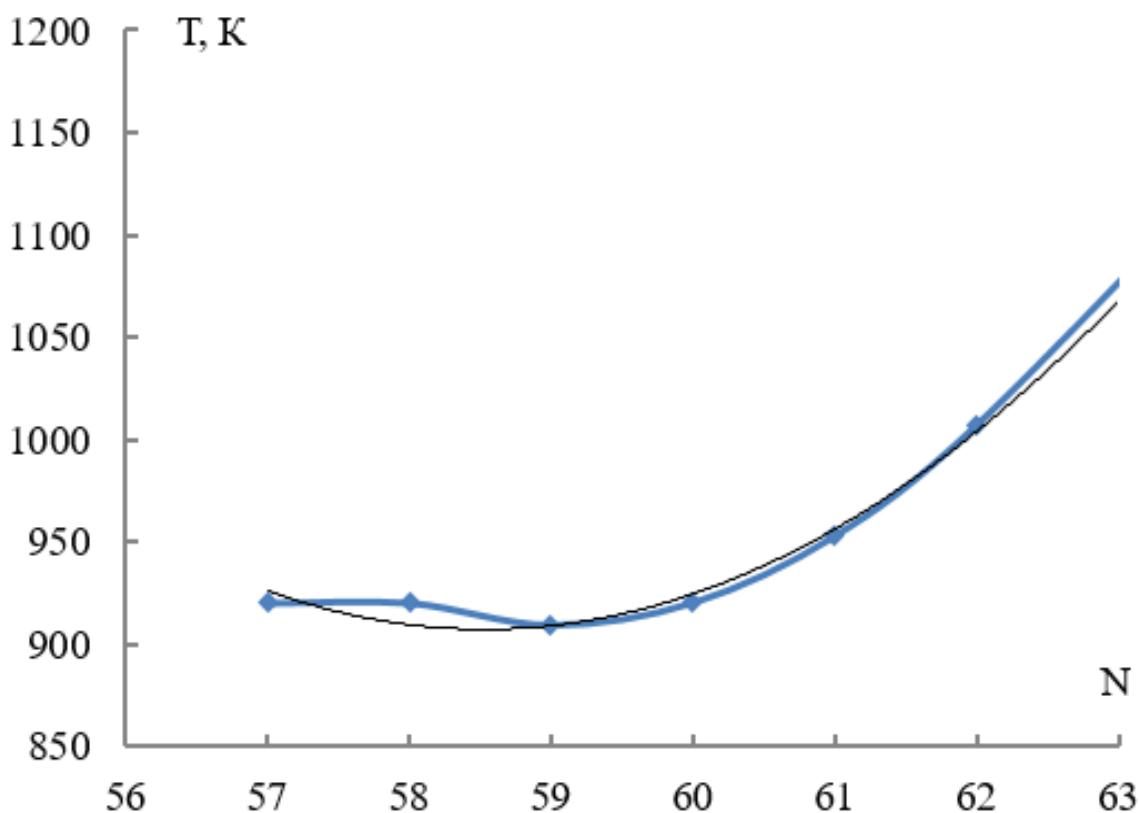


Рисунок 4.12 – Линия тренда (—) закономерности изменения температуры плавления эвтектики, в области богатой лантанидом, от порядкового номера (N) лантанидов цериевой подгруппы: ♦ – расчёт (2)

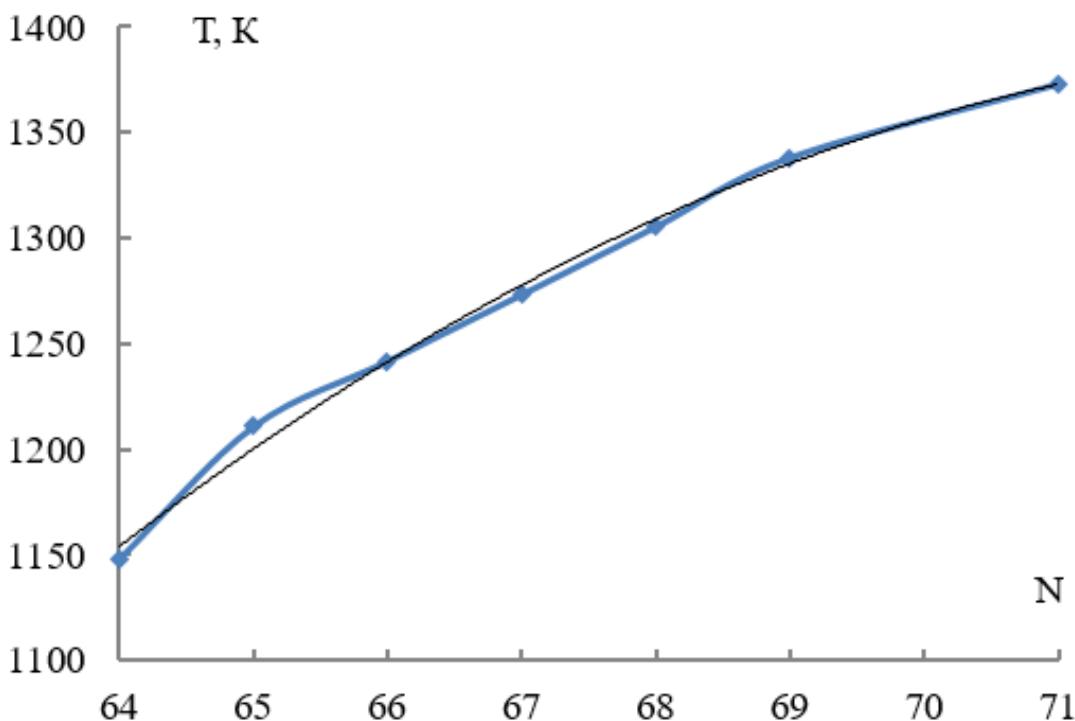


Рисунок 4.13 – Линия тренда (—) изменения температуры плавления эвтектики, в области богатой лантанидом, от порядкового номера (N) лантанидов иттриевой подгруппы: ♦ – расчёт (2)

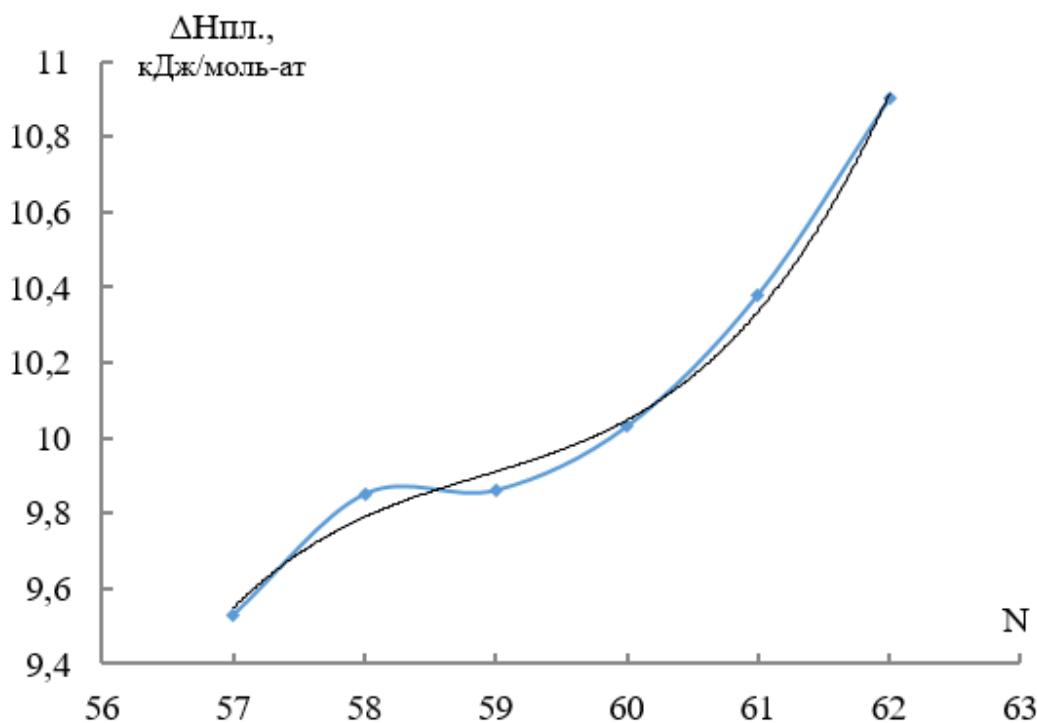


Рисунок 4.14 – Линия тренда (—) изменения энталпии плавления ИМ состава AlLn, в области богатой лантанидом, от порядкового номера (N) лантанидов цериевой подгруппы: ♦ – расчёт (2)

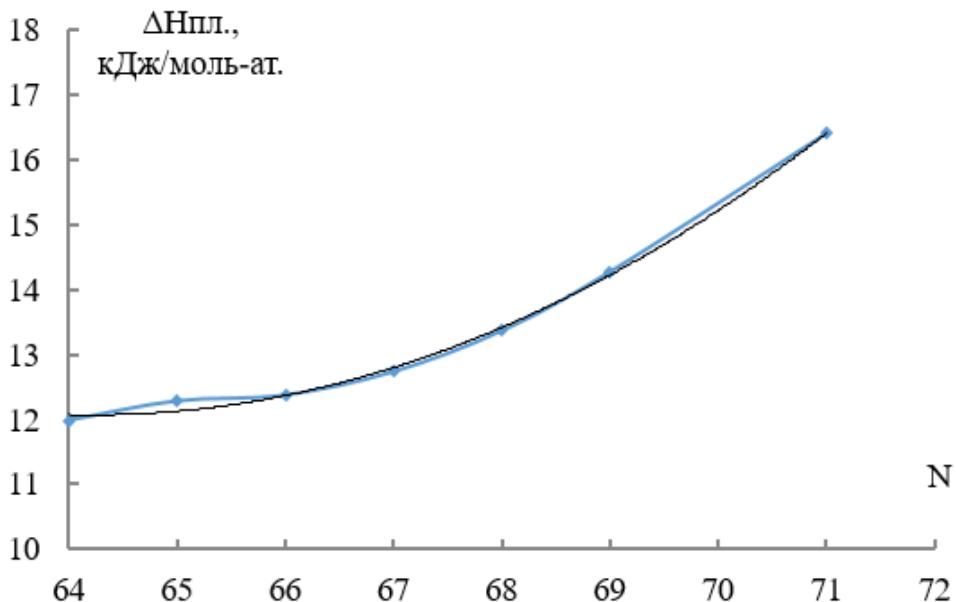


Рисунок 4.15 – Линия тренда (—) изменения энталпии плавления ИМ состава AlLn, в области богатой лантанидом, от порядкового номера (N) лантанидов иттриевой подгруппы: ♦ – расчёт (2)

Экспериментальные данные свидетельствуют, что повышение порядкового номера (N) лантанидов цериевой и иттриевой подгрупп от 57 до 63 и от 64 до 71 приводит к увеличению изменения энталпии плавления ИМ, в области богатой лантанидом. Анализируя рисунки 4.12 – 4.15, можно подтвердить, что в диапазоне порядковых номеров от 57 до 63 цериевой подгруппы, значение энталпии плавления ИМ состава AlLn изменялось в пределах 9.5-10.9; состава Al_2Ln_3 – в пределах 8.2-9.6; состава AlLn_2 – в пределах 7.2-8.9; состава AlLn_3 – в пределах 5.57-7.7, а также в диапазоне порядковых номеров 64-71 иттриевой подгруппы, значение энталпии названных составов ($\Delta H_{\text{пл.}}$) AlLn , Al_2Ln_3 , AlLn_2 , AlLn_3 изменилось соответственно 12-16.3, 10.4-15, 7.2-8.7 и 8.3-12.2.

4.3.2. Математическое моделирование закономерности изменения термических свойств сплавов систем Al-Ln , в области богатой лантанидом, от состава сплавов

Результаты обработка данных в зависимости от состава сплавов приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Математические уравнения изменения свойств сплавов систем Al-Ln, в области богатой лантанидом, в зависимости от их состава

Система	Функция	Вид уравнений	ЛТ	R ^{2*}
Al _x La _y	T пл., К	y = -90x + 1242	Л	0,993
	ΔH _{пл.} , кДж/моль	y = -1,267x + 10,8	Л	0,995
Al _x Nd _y	T пл., К	y = -75,9x + 1261	Л	0,991
	ΔH _{пл.} , кДж/моль	y = -1,049x + 11,02	Л	1,000
Al _x Sm _y	T пл., К	y = -70,1x + 1310,5	Л	0,954
	ΔH _{пл.} , кДж/моль	y = -1,044x + 11,87	Л	0,991
Al _x Eu _y	T пл., К	y = -79,4x + 1302,5	Л	0,954
	ΔH _{пл.} , кДж/моль	y = -1,4x + 11,61	Л	0,980
Al _x Gd _y	T пл., К	y = -78x + 1425,5	Л	0,953
	ΔH _{пл.} , кДж/моль	y = -1,156x + 13,05	Л	0,981
Al _x Dy _y	T пл., К	y = -35,839x ³ + 253,5x ² - 604,67x + 1759	П	1,000
	ΔH _{пл.} , кДж/моль	y = -1,155x + 13,475	Л	0,961
Al _x Tm _y	T пл., К	y = -52,167x ³ + 365x ² - 829,83x + 1974	П	1,000
	ΔH _{пл.} , кДж/моль	y = -0,4767x ³ + 3,4x ² - 8,3133x + 19,66	П	1,000
Al _x Lu _y	T пл., К	y = -44,667x ³ + 307x ² - 715,33x + 2001	П	1,000
	ΔH _{пл.} , кДж/моль	y = -0,48x ³ + 3,34x ² - 8,04x + 21,59	П	1,000

Заключение и выводы

Системный анализ литературных сведений по диаграммам состояний бинарных систем алюминий – лантаниды позволил обобщить данные об образовании интерметаллических соединений и эвтектических превращений в этих системах. Показано, что диаграмма состояния некоторых систем алюминий – лантаниды недостаточно изучены, особенно для лантанидов иттриевой подгруппы. Отрывочные сведения важных в прикладном аспекте характеристики сплавов - температуре и энтальпии плавления лантанидов не позволяют установить закономерности их изменения в зависимости от

природы лантанидов. Закономерность способствует подбору необходимой модификации сплавов исходя из прикладных требований.

В данном разделе работы приведены наиболее полные определённые и/или уточнённые сведения термохимических свойств - температура и энталпии плавления лантанидов, интерметаллидов и эвтектических сплавов систем Al-Ln, составов богатых лантанидом, полученные с помощью полуэмпирических и расчётных методов. На их основе установлены закономерности изменения указанных характеристик лантанидов, ИМ и сплавов эвтектического состава систем Al-Ln (в области богатой лантанидом).

По характеру изменения установленных закономерностей можно отметить следующие особенности:

- общим для всех закономерностей заключается в проявлении «тетрад-эффект»-а в ряду лантанидов, сходных соединений - интерметаллидов и сплавов эвтектического состава систем Al-Ln (в области богатой лантанидом). В четком разделении закономерностей по цериевой и иттриевой подгрупп лантанидов. Наблюдается разный характер этих изменений в подгруппах. Для европия, иттербия и их сплавов, наблюдается характерное отклонение от общей закономерности, присущей сплавам других лантанидов. Отклонение обусловлено частичным (для Eu) или полным (для Yb) заполнением их 4f – орбиталей электронами;

- с ростом порядкового номера лантанидов в ряду La → Lu наблюдается повышение температуры плавления Ln на ($\Delta T=775$ К) и эвтектических сплавов, в области богатой лантанидом;

- зависимости температуры и энталпии плавления ИМ систем алюминий – лантаниды имеют аналогичный характер от природы лантанидов и повышаются с ростом порядкового номера лантанидов. На изменение свойств ИМ систем Al-Ln доминирующее влияние оказывают именно лантаниды. В пределах подгрупп лантанидов наблюдается незначительное понижение температуры плавления ИМ до середины подгруппы и её рост во второй половине;

- установлено, что с повышением содержания лантанида в интерметаллидах температура плавления сплавов уменьшается и имеет прямолинейный характер. Для ИМ состава $AlLn_2$ наблюдается отклонение от линейности в сторону повышения температуры плавления. При этом отклонение усиливается с ростом порядкового номера лантанидов. ИМ иттриевой подгруппы, имеют значительно высокую температуры плавления по сравнению с ИМ цериевой подгруппы.

По стандартной программе MICROSOFT EXCEL проведено обработка данных для всех лантанидов, сплавов эвтектического состава и ИМ систем $Al-Ln$, в области богатой лантанидом, отдельно цериевой и иттриевой подгруппы, за исключением ИМ европия и иттербия. Полученные математические уравнения, с высокой достоверностью описывают установленные закономерности.

Выводы:

1. Определены и/или уточнены термохимические характеристики - температуры и энталпии плавления лантанидов, интерметаллидов и эвтектических сплавов систем $Al-Ln$, в области богатой лантанидом.
2. Полученные полные сведения позволили установить зависимости изменения термохимических свойств лантанидов, интерметаллидов и эвтектических сплавов систем $Al-Ln$, в области богатой лантанидом от природы лантанидов. Установленные закономерности имеют сложный характер с проявлением «тетрад-эффект»-а. С ростом порядкового номера лантанидов, наблюдается повышение температуры и энталпии плавления эвтектических сплавов и ИМ, в области богатой лантанидом.
3. С повышением содержания лантанида в составе ИМ, наблюдается понижение температуры и энталпии их плавления.
4. Полученные математические уравнения с высокой достоверностью описывают установленные закономерности изменения термических свойств эвтектических сплавов и ИМ систем $Al-Ln$, в области богатой лантанидом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сплавы на основе алюминия, легированные редкоземельными металлами, особенно лантанидами в чистом или в поликомпонентном составе, проявляют важные прикладные характеристики, которые превосходят эксплуатируемых сплавов. Поэтому опережающий темп поисковых работ по разработке новых композиционных материалов, в том числе поликомпонентных металлических сплавов на основе алюминия, является основой по обеспечению научно - технического прогресса в высокотехнологических отраслях промышленности.

Анализ литературы показывает, что сведения по диаграммам состояний некоторых систем алюминий - лантаниды и о свойствах ИМ и эвтектических сплавов неполные и недостаточно для проведения системного анализа важнейших прикладных характеристик – термической устойчивости и термодинамических свойств сплавов. Поэтому применение полуэмпирических и расчётных методов оценки характеристик сплавов систем алюминий – лантаниды, установление закономерности изменения термохимических свойств сплавов в зависимости от природы лантанидов и состава имеют важное научно-прикладное значение, которые являются целью и задачи настоящей диссертационной работы.

Характеристики ИМ и сплавов эвтектического состава систем Al-Ln изучены с применением ряда прецизионных экспериментальных и расчётных методов. Системный анализ свойств лантанидов, ИМ и эвтектических сплавов систем Al-Ln, в области богатой лантанидом, проведён с помощью полуэмпирических и расчётных методов.

Методом сканирующего электронного микроскопа установлен химический состав и определена морфология поверхности полученных сплавов систем Al-Ln (где Ln – La, Ce и Pr). Показано, что поверхность сплавов имеет определенную направленность – мелкодисперсную и однородную. Добавки лантанидов оказывают модифицирующее влияние на

структуре алюминиевого сплава. На приборе COUPAL (Иран) установлено, что твердость алюминиевых сплавов зависит от природы лантанидов: в ряду $\text{La} \rightarrow \text{Ce} \rightarrow \text{Pr} \rightarrow \text{Nd}$ возрастает от $\text{La} \rightarrow \text{Ce} \rightarrow \text{Pr}$ и при переходе $\text{Pr} \rightarrow \text{Nd}$ – уменьшается. Методом охлаждения, определена теплоемкость, и получены уравнения её зависимости от температуры. На их основе определены термодинамические свойства сплавов систем алюминий - празеодим.

Исследование процесса окисления сплавов систем Al-Ln ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}$) кислородом воздуха проведено с помощью метода термогравиметрии. Установлено, что увеличение содержания лантанидов приводит к повышению скорости окисления (v) и уменьшению кажущейся энергии активации ($E_{\text{акт.}}$). Наименьшее значение энергии окисления имеют сплавы систем алюминий - лантан и алюминий - церий.

Методом калориметрии растворения определены значения энталпии растворения. На основе экспериментальных и справочных, по разработанному термохимическому циклу определены энталпии образования сплавов систем алюминий - церий и алюминий - празеодим. Показано, что с ростом содержания лантанида, в сплавах пропорционально повышается значение их энталпии образования.

Полуэмпирическим методом, разработанным Н.С. Полуэктовым со сотрудниками, и расчётными методами М.Х. Карапетьянца и В.А. Киреева, проведён системный анализ термических свойств – температуры и энталпии плавления интерметаллидов и эвтектических сплавов систем Al-Ln , в области богатой лантанидом. Получены наиболее полные сведения о температуре и энталпии плавления эвтектических сплавов, и интерметаллидов систем Al-Ln , в области богатой лантанидом. Установлена закономерность изменения термических характеристик лантанидов, ИМ и эвтектических сплавов систем Al-Ln , в области богатой лантанидом, в зависимости от природы и состава сплавов. Характерные особенности установленных закономерностей изменения температуры и энталпии плавления сплавов систем Al-Ln заключается в следующем:

- разделение графиков закономерностей и разнохарактерности по подгруппам лантанидов – цериевой и иттриевой, с проявлением известного «тетрад-эффект»-а;
- сплавы систем алюминий – европий (в цериевой) и алюминий – иттербий (в иттриевой) явно отклоняются от установленных закономерностей, которое обусловлено их электронным строением – частичным (f^7) и полным (f^{14}) заполнением электронами орбиталей;
- для сплавов эвтектического состава систем Al-Ln, в области богатой лантанидом, наблюдается повышение температуры плавления в зависимости от природы (с ростом порядкового номера, лантанидов);
- для ИМ систем Al-Ln, в области богатой лантанидом, наблюдается понижение температуры плавления в начальной половине подгрупп лантанидов (La-Nd и Gd-Ho), которое повышается во второй половине (Nd-Sm и Ho-Lu);
- установлено, что с повышением содержания легирующей добавки – лантанида снижается температура плавления ИМ систем Al-Ln, в области богатой лантанидом;
- путём компьютерной обработки имеющихся сведений получены математические модули установленных закономерностей.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Прецизионными экспериментальными методами определены: химический состав, морфология поверхности и твердость сплавов систем Al-Ln (где Ln – La, Ce и Pr). Добавки лантанидов оказывают модифицирующее влияние на структуру алюминиевых сплавов. В ряду сплавов La, Ce, Pr, Nd, твердость алюминиевых сплавов возрастает при переходе La→Ce→Pr и уменьшается – Pr→Nd [1-А, 2-А, 3-А, 4-А].

2. Определена теплоёмкость сплавов систем Al-Pr, составлена уравнения её зависимости от температуры, на основе которой рассчитаны термодинамические свойства сплавов [8-А, 9-А, 20-А, 21-А].

3. Установлено, что увеличение содержания лантанидов в алюминиевых сплавах, приводит к повышению скорости окисления и уменьшению кажущейся энергии активации сплавов. Наименьшим значением энергии окисления обладают сплавы систем алюминий – лантан и алюминий – церий [8-А, 9-А, 20-А, 21-А].

4. Методом калориметрии растворения определены значения энталпии растворения и по ним рассчитана величина энталпии образования сплавов систем Al-Ln (где Ln – Ce и Pr). В сплавах с ростом содержания лантанида пропорционально повышаются величина энталпии образования [8-А, 9-А, 18-А, 20-А, 21-А].

5. Полученные наиболее полные сведения по температуре и энталпии плавления интерметаллидов и сплавов эвтектического состава систем Al-Ln, в области богатой лантанидом, позволили установить закономерности их изменения в зависимости от природы лантанидов. Особенности этих, закономерностей заключаются в разделение их по подгруппам лантанидов с проявлением «тетрад-эффект»-а [1-А, 5-А, 6-А, 14-А, 15-А, 16-А, 25-А].

6. Температура плавления ИМ и сплавов эвтектического состава богатой лантаном повышается в зависимости от роста порядкового номера, то есть от природы лантанидов в пределах всего ряда La→Lu. С ростом содержания

лантанида в сплавах наблюдается уменьшение температуры плавления ИМ [4-А, 5-А, 6-А, 14-А, 15-А, 18-А, 23-А, 24-А].

7. Полученные математические уравнения установленных закономерностей изменения температуры и энталпии плавления эвтектических сплавов и ИМ систем Al-Ln, в области богатой лантанидами, в зависимости от природы лантанидов, в пределах их подгрупп, позволяют получать сплавы с заданными, «запограммированными» характеристиками. [2-А, 3-А, 7-А, 10-А, 13-А, 17-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов диссертационной работы:

- разработан метод и получены сплавы на основе алюминия с добавками лантанидов, которые имеют улучшенные прикладные характеристики;
- полученные наиболее сведения по температуре плавления, энталпии плавления интерметаллидов и сплавов эвтектического состава систем алюминий–лантаниды (богатой лантанидом), имеющие фундаментально-прикладное значение, пополнят банк термодинамических величин металлических систем новыми данными;
- установленные закономерности изменения термических и термодинамических характеристик сплавов на основе алюминия с добавками лантанидов в зависимости от природы лантанидов и от состава сплава позволяют рациональному подбору компонентов – лантанидов и их концентрации в сплаве, соответствующими эксплуатационным требованиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов / Я.А. Угай. – М.: Высшая школа, 2004. – 527 с.
2. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1969. – Ч. 1-3.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов / Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 1981. – 679 с.
4. Новиков, Г.И. Основы общей химии / Г.И. Новиков. – М.: Высшая школа, 1988. – 431 с.
5. Дей, К. Теоретическая неорганическая химия / К. Дей, Д. Селбин. – М.: Химия, 1971. – 416 с.
6. Годовиков, А.А. Периодическая система Д.И. Менделеева и силовые характеристики элементов / А.А. Годовиков - Новосибирск: Наука, 1981. – 127с.
7. Соколовской, Е.М. Общая химия / Е.М. Соколовской, Г.Д. Вовченко, Ю.Т. Третьякова. – Изд-во МГУ, 1975. – 702 с.
8. Панюшкин, В.Т. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения / В.Т. Панюшкин, Ю.А. Афанасьев, Е.И. Ханаев, А.Д. Грановский, О.А. Осипов. – Ростовский университет, 1980. – 296 с.
9. Миниев, Д.А. Лантаниды в рудах редкоземельных и комплексных месторождений / Д.А. Миниев. – М.: Наука, 1974. – 236 с.
10. Тейлор, К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов / К. Тейлор. – М.: Мир, 1974. – 224 с
11. Михайлов, В.А. Редкоземельные руды мира: Геология, ресурсы, экономика: монография / В.А. Михайлов. – К.: Издательско-полиграфический центр «Киевский университет», 2010. –223 с.
12. Григорьев, Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры / Н.А. Григорьев. – УрО РАН, 2009. – 382 с.

13. Архангельская, В.В. Руды редкоземельных металлов России. Серия геолого-экономическая, «Минеральное сырье» / В.В. Архангельская [и др.]. – М.: Изд. ВИМС, 2006. – 72 с.
14. Шахно, И.В. Химия и технология редких и рассеянных элементов, Ч. 2. Учебное пособие для вузов / И.В. Шахно [и др.]; Под ред. К.А. Большакова. – Изд. 2-ое. – М.: Высшая школа, 1976. – 368 с.
15. Яцимицкий, К.Б. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / К.Б. Яцимицкий, Н.А. Костромина, З.А. Шека [и др.]. – Киев: Наук. думка, 1966. – 493 с.
16. Костромина, Н.А. Комплексонаты редкоземельных элементов / Н.А. Костромина. – М.: Наука, 1980. – 219 с.
17. Бандуркин, Г.А. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов / Г.А. Бандуркин, Б.Ф. Джуринский, И.В. Тананаев. – М.: Наука, 1984. – 229 с.
18. Спицын, В.И. Координационная химия редкоземельных элементов / В.И. Спицын, Л.И. Мартыненко. – М.: Изд-во МГУ, 1979. – 252 с.
19. Кустов, Е.Ф. Электронные спектры соединений редкоземельных элементов / Е.Ф. Кустов, Г.А. Бандуркин [и др.]. – М.: Наука, 1981. – 303 с.
20. Klemm W. Ztschr. // Anorg. and allg. chem., 1929. Bd. 184, – № 4. – s. 345-351.
21. Klemm W. Angew. //Chem., 1938. Bd. 51, № 34. – s. 575-577.
22. Мирсаидов, У.М. / Матер. IVII Междунар. конф. «Благородные и редкие металлы» БРМ-2003, // У.М. Мирсаидов, А.Б. Бадалов, Б.А. Гафуров [и др.]. Украина, Дон НГУ, сентябрь, 2003. – С. 549 – 551.
23. Мирсаидов У.М., Бадалов А.Б., Маруфи В.К. – // Журн. физ. химии, 1992. – Т. 66. – № 9. – С. 2335-2342.
24. Мирсаидов У.М., Гафуров Б.А., Исламова М.С., Бадалов А.Б. // Доклад. АН Республика Таджикистан, – Т. XLV. №1-2. – С. 83-89.
25. Спеддинг, Ф. Редкоземельные металлы / Ф. Спеддинг, А. Даан. – М.: Мир, 1965. – 324 с.

26. Ионова, Г.В. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов / Г.В. Ионова, В.Г. Вохмин, В.И. Спицын. -М.: Наука, 1990. -240с.
27. Самсонов, Г.В. Электронное строение структура и физические свойства лантаноидов / Г.В. Самсонов, С.П. Гордиенко // Матер. VII совещ. по редкоземельным металлам, сплавам и соединениям. – М.: Наука, 1973. – С. 287-260.
28. Sinha S.P. // Physica B., 1980, vol. 102, – Р. 25-34.
29. Sinha S.P. // Systematics and the properties of the lanthanides dordrecht: Reidel, 1983, – Р. 648.
30. Хансен, М. Структура двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Металлургия, 1962. – Т. 1-2. – 1188 с.
31. Шанк, Ф.А. Структуры двойных сплавов / Ф.А. Шанк. – М.: Металлургия, 1973. – 760 с.
32. Мондольфо, Л. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л. Мондольфо. – М.: Металлургия, 1970. – 639 с.
33. Эллиот, Р.П. Структура двойных сплавов / Р.П. Эллиот. – М.: Металлургия, 1970. – Т. 1. – 456 с.; – Т. 2. – 472 с.
34. Massalski, T.B. Binary alloy phase diagrams / T.B. Massalski // American society for metals. Metals park. Ohio, 1986. – V. 1-2. 2224 p.
35. Лякишева, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. 1997. 2001. Т. 1-3, – 992 с. – 1024 с. – 1320 с.
36. Buschow K.H.J. // Philips res. rep. 1965. – V. 20. – № 3. – Р. 337-348.
37. Gschneidner, Jr., K.A., Galderwood F.W. // Bull. alloy phase diagrams. 1988. – V. 9. – № 6. – Р. 686-689.
38. Gomes de Mesquita A.K, Buschow K.H.J. // Acta. crystallogr. 1967. – V. 22. – № 4. – Р. 497-501.
39. Iandelli, A. / A. Iandelli // The physical chemistry of metallic solutions and intermetallic compounds. London: H.M. Station office, 1959. – V. 1. – Р. 3.

40. Gschneidner, Jr.K.A. / Jr.K.A. Gschneidner, F.W. Calderwood // Bull. alloys phase diagrams, 1988. – V. 9. – № 6. – P. 669-672.
41. Gscheidner, Jr.K.A. / Jr.K.A. Gscheidner // Bull. alloys phase diagrams. 1981. – № 2. – P. 224-225.
42. Buschow, K.Y.J. / K.Y.J. Buschow, J.H.N. van Vucht // Philips res. rep., 1967. – V. 22. – P. 233-245.
43. Gscheidner, Jr.K.A. / Jr.K.A. Gscheidner, P.W. Calderwood // Bull. alloy phase diagrams, 1989. – V. 10. – № 1. – P. 31-33.
44. Buschow, K.H.J. // J. Less-common met. 1965. – V. 9. – № 6. – P. 452-456.
45. Van Vucht, J.H.N. / Van Vucht J.H.N., Buschow K.H.J. // J. Less-common met. 1965. – V. 10. – № 1. – P. 98-107.
46. Дриц, М.Е. / М.Е. Дриц, Э.С. Каданер, Нгуен Динь Шоа // Изв. АН СССР. Металлы, 1969. – №1. – С. 219-223.
47. Кононенко, В.И. / В.И. Кононенко, С.В. Голубев // Извес. АН СССР. Металлы, 1990. – №2. – С. 197-199.
48. Buschow, K.H.J. / Buschow K.H.J., van Vucht J.H.N. // Philips res. rep., 1965. – V 20. – № 1. – P. 15-22.
49. Casteels, F. / F. Casteels // J. Less-common met., 1967. – V. 12. – № 3. – P. 210-220.
50. Gschneidner, Jr.K.A. / Jr.K.A. Gschneidner, P.W. Calderwood // Bull alloy phase diagrams, 1989. – V. 10. – № 1. – P. 37-39.
51. Van Vucht, J.H.N. / J.H.N. Van Vucht, K.H.J. Buschow // Philips res. rep., 1964. – V. 19. – N 4. – P. 319-322.
52. Залуцький І.І., Крип'якевич П.І. // Доповіді АН УРСР, 1965. – № 5. – С. 597-598.
53. Крипякевич П.И., Залуцкий И.И. // Вопросы теории и применения редкоземельных металлов: Сб. статей. – М.: Наука, 1964. – С. 144-145.
54. Haszko S.E. // Trans. AIME, 1960. – V. 218. – N 5. – P. 958.

55. Harris, I.R. / I.R. Harris, R.C. Mansey, G.V. Raynor // J. Less-Common met., 1965. – V. 9. – N 4. – P. 270-280.
56. Маняко Н.Б., Рождественский И.В., Заречнюк О.С., Янсон Т.И. // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 3. С. 484-487.
57. Savage S.J., Faves P.H., Ellezer D. // Rapidly solidified. mater. proc. int. conf. San Diego Calif. 1985. Ohio: Meter park., 1985. – P. 351-356.
58. Baenziger N.C., Moriarty J.L. // Acta crystallogr. 1961. – V. 4. № 9. – P. 948-950.
59. Baenziger N.C., Hagenbarth J.J. // Acta crystallogr. 1964. – V. 17. – №5. – P. 620-621.
60. Runnals O.J.C., Boucher R.R. // J. Less-Common met., 1967. – V. 13. – N 4. – P. 431-432.
61. Krypiakewycz P.I., Zalučkyj I.I. // Ann. Univ. Maria Curie-Sclodowska. Lublin Pol. Sect. A.A. 1964. – V. 19. – P. 97-103.
62. Connon J.F., Hall H.T. // J. Less-Common met., 1975. – V. 40. – N 3. – P. 313-328.
63. Wernick J.H., Geller S. // Trans. AIME, 1960. – V. 218. – N 5. – P. 866-868.
64. Buschow K.H.J. // J. Less-Common met., 1965. – V. 8. – N 3. – P. 209-212.
65. Buschow K.H.J., Goot A.S. // J. Less-Common met., 1971. – V. 24. – N 1. – P. 117-120.
66. Дриц М.Е., Каданер Э.С., Туркина Н.И., Кузьмина В.И. // Цветная металлургия, 1978. – № 3. – С. 157-158.
67. Gschneidner, Jr.K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagrams, 1989. – V. 10. – N 1. – P. 40-42.
68. Copeland M., Kato H. // Phisics and Material Problems of Reactor Control Rods: Proc. of the Symp. on Vienna 11-15 Nov. 1963. Vienna, 1964. – P. 295-317.
69. Chai Liang, Ye Yupu // Proc. 6th Nat. Symp. Phase Diagr., Shenyang. Nov. 20-24, 1990. Shenyang, 1990. – P. 153-155.

70. Havinga E.E., Van Vucht J.H.N., Buschow K.H.J. // Philips res. rep., 1969. – V. 24. – N 5. – P. 407-423.
71. Becle C., Lemaire R. // Acta crystallogr. 1967. – V. 23. – N 5. – P. 840-845.
72. V.P. Vassiliev, L.A. Khramstova, V.V. Morozova, Vest. Mosk. Univ., Ser. 2, Chim. 27 (1986) 38-42.
73. Meyer A. // J. Less-common met., 1966. – V. 10. – №2. – P. 121-129.
74. Gschneider, Jr.K.A., Calderwood F.W. // Bull. alloy phase diagrams, 1988. – V. 9. – N 6. – P. 684-686.
75. Moriarty J.L., Gordnn R.O., Humphreys J.E. // Acta crystallogr, 1965. – V. 19. – № 2. – P. 285-286.
76. Buschow K.H.J., van Vucht J.H.N. // Z. Metallkude, 1965. Bd. 56. – №1. – s. 9-13.
77. Jones T.J., Norlock L.A., Boucher R.R. // J. Less-Common met., 1963. – V. 5. – N 2. – P. 128-133.
78. Palenzona A. // J. Less-common met., 1972. – V. 29. – № 3. – P. 289-292.
79. Gschneidner, Jr.K.A., Calderwood F.W. // Bull alloy phase diagrams, 1989. – V. 10. – № 1. – P. 47-49.
80. Lavis, F. Eduard Zintl ar beaten über die chemie und Struktur von Legierungen / F. Lavis // Naturwissenschaften, 1941. – V. 29 (17). – P. 244.
81. Kaularich, S.M. Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions / S.M. Kaularich // Ed. VCH Publishers: – New York, 1996.
82. Пирсон, У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов / У. Пирсон. - М.: Изд-во «Мир», 1977. – Т. 1. – С. 243.
83. Nesper, R. Structure and chemical bonding in Zintl phases containing Lithium / R. Nesper // prog. Solid State Chem., 1999. – V. 20. – P. 1-45.
84. Klemm, W. Metalloids and their compounds with the alkali metals / W. Klemm // Proc. Chem. Soc. London, 1959. – P.32.

85. Zhao, J.T. Square pyramidal clusters in La₃In₅ and Y₃In₅. La₃In₅ as a metal Zintl phase / J.T. Zhao, J.D. Corbett // Inorg. Chem., 1995. – V. 34 (1). – P. 378-383.
86. Corbett, J.D. Synthesis compound Ca₁₄AlSb₁₁ / J.D. Corbett // Chem. Rev. 1985. – V. 85 (5). – P.383-397.
87. Brown, Shawna R. High-temperature thermoelectric studies of A₁₁Sb₁₀ (A=Yb, Ca) / Shawna R. Brown, Susan M. Kauzlarich, Franck Gascoin, G. Jeffrey Snyder // Journal of Solid State Chemistry, 2007. – V180 (4). – P. 1414-1420.
88. Kim, H. Structure, magnetism and magnetoresistance of the rare earth transition metal compounds Eu₁₃AMnSb₁₁ (A=Ca, Sr, Ba ad Yb) / H. Kim, P. Klavins, S.M. auzlarich // Chem. Mater., 2002. – V.14. – P. 2308-2316
89. Bley, R.A. Zintl precursor / R.A. Bley, S.M. Kauzlarich // J. Amer. Chem., 1996. – V. 118. – P. 1246.
90. Susan, M. Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions / Edited by M. Susan Kauzlarich // VCH Publishers: New York. – 1996. – P. 85-89.
91. Мирзоев, Ш.И. Окисление, термические и термодинамические свойства интерметаллидов систем Al-Ce, Al-Pr и Al-Nd: дис. кан. хим. наук / Ш.И. Мирзоев. – Душанбе, 2009. – 118 с.
92. Савицкий, Е.М. / Е.М. Савицкий, В.Б. Грибуля // Сб. «Редкоземельные металлы и сплавы». – М.: Наука, 1971. – 75 с.
93. Савицкий, Е.М. / Е.М. Савицкий, В.Б. Грибуля // «Редкоземельные металлы и сплавы». – М.: Наука, 1974, – С. 5-7.
94. Savitski E.M., Grubuļju V.B. // J. Phys. chem. soliols, 1972, – V. 33. – P. 1853.
95. Ионова, Г.В. Электронное строение актинидов и эффективные заряды / Г.В. Ионова, В.И. Спицын. – М.: Наука, 1988. – 270 с.
96. Спицын, В.И. Электронное строение актинидов и эффективные заряды / В.И. Спицын, Г.В. Ионова // Докл. АН СССР, 1985. – Т. 285. – № 2, – С. 399-402.

97. Кондратьев, В.А. Электронная динамика и зарядово-упорядоченные кристаллы / В.А. Кондратьев, С.П. Ионов // – Черноголовка: ИФХ АН СССР, 1985. – С. 74-94.
98. Wohleben, D.K. Valence fluctuation in solids / D.K. Wohleben, Ed. L.M. Falicov et. al. // Amsteram etc: North – Holland, 1981. – P. 1-11.
99. Bauchspiess K.R., Boksch W., Holland – Moritz E-el. al. Ibid, 1981, – P. 417-421.
100. Levine H.H., Croft M. // Ibid, – P. 279-282.
101. King H.E., Placa S.Ja., Penney T. // Ibid, – P. 333-337.
102. Pettifor D.G. // Phys. rev. lett., 1979. vol. 42. – P. 846-853.
103. Williams A.R., Gellatt C.D., Moruzzi V.L. // Ibid, 1980. vol. 44. – P. 429-434.
104. Penney T., Barbara B., Melcher R.L. // Ibid, – P. 341-344.
105. Belov N.A., Multicomponent Phase Diagrams: Applications of Commercial Aluminum Alloys / N.A. Belov, D.G. Eskin and A.A. Aksenov. – Elsevier, 2005. – 414 p.
106. Belov N.A., Iron in Aluminum Alloys: impurity and alloying element / N.A. Belov, A.A. Aksenov and D.G. Eskin. Taylor and Francis, 2002. – 360 p.
107. Belov N.A., Casting Aluminum Alloys, Elsevier / N.A. Belov, V.S. Zolotorevskiy and M.V. Glazoff, 2007. – 528 p.
108. Белов, Н.А. Перспективы создания новых алюминиевых сплавов на основе многофазных эвтектик / Н.А. Белов, В.С. Золоторевский // Перспективные материалы, 1999. – №3. – С. 5-12.
109. Sankaranarayanan, S. Microstructure and mechanical properties of a magnesium-aluminum-erbium alloys / S. Sankaranarayanan, B.M. Manuel, M.V. Singh, A. Alderman, M. Neelameggham // Magnesium Technology, 2015. Springer, Cham. – P. 445-449.
110. Patent 20170008132Al US. Aluminum alloy and corresponding heat treatment process applied to manufacture aluminum/steel cladding plates resistant

to high temperature brazing / Zuoren Nie [et. al.]. - priority date 20.09.2016; publication 12.02.2017.

111. Яценко, С.П. Скандий: наука и технология / С.П. Яценко, Л.А. Пасечник; отв. ред. Н.А. Сабирзянов. Ин-т химии твердого тела УрО РАН. - Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 364 с.
112. Wu, H. A study of precipitation strengthening and recrystallization behavior in dilute Al-Er-Hf-Zr alloys / H. Wu [et. al.] // Materials Science & Engineering A, 2015. – Vol. 639. – P. 307-313.
113. Поздняков, А.В. Влияние малых добавок Y, Sm, Gd, Hf и Er на структуру и твёрдость сплава Al-0,2% Zr-0,1% Sc. / А.В. Поздняков, [и др.] // Материаловедение и термическая обработка, 2016. – № 9 (735). – С. 25-30.
114. Ji, X. Effects of trace erbium on structure and tensile properties of Al-4.5Mg-0.7Mn alloy / X. Ji [et. al.] // Chinese Journal of Rare Metals, 2006. – Vol. 30 (4). – P. 462-465.
115. Wen, S. The effect of erbium on the and mechanical properties of Al-Mg-Mn-Zr alloy / S. Wen [et. al.] // Materials Science & Engineering A, 2009. – Vol. 516. – P. 42-49.
116. Wang, H. Study on the microstructure with high strength and high damage tolerance of 5E62 aluminum alloy / H. Wang // Beijing University of Technology, 2015. – P. 70-85.
117. He, L. Effect of homogenization on microstructure and properties of new type Al-Mg-Mn-Zr-Ti-Er alloy / L. He [et. al.] // Materials Science & Engineering A, 2010. – Vol. 527. – P. 7510-7518.
118. Che, H. Effect of Er/Sr/Cu additions on the microstructure and mechanical properties of Al-Mg alloy during hot extrusion / H. Che [et. al.] // Journal of Alloys and Compounds, 2017. – Vol. 708. – P. 662-670.
119. Rosalbino, F. Influence of the rare earth content on the electrochemical behavior of Al-Mg-Er alloys / F. Rosalbino [et. al.] // Intermetallics, 2003. – Vol. 11. – P. 435-441.

120. Напалков, В.И. Легирование и модифицирование алюминия и магния / В.И. Напалков, С.В. Махов, – М.: МИСИС, 2002. – 376 с.
121. Напалков, В.И. Непрерывное литье алюминиевых сплавов: Справочник / В.И. Напалков [и др.]. – М.: Интермет Инжиниринг, 2005. -512с.
122. Halimova, M.I. The tecknology of bring in high-melting alloing in founding of the aluminum alloys / M.I. Halimova, Z.M. Karieva // Abstract Book of the 3-rd International Conference on Surface, Coatingsand Nanostructured Materials, Barcelona-Spain, 2008. – Р. 54-55.
123. Сафаров А.М. О взаимодействии алюминиево-бериллиевого сплава, легированного иттрием, с кислородом газовой фазы / А.М. Сафаров, Х.О. Одинаев, Т.Д. Джураев, М.И. Халимова // Доклады АН РТ, 2009. – Т. 52, – № 12. – С. 955-958.
124. Сафаров, А.М. Окисление твердых сплавов системы Al-Be-Pr кислородом воздуха / А.М. Сафаров, М.И. Халимова, И.Н. Ганиев, Т.Д. Джураев // Материалы IV-ой международной научно-практической конференции. – Душанбе: ТТУ, 2010. – С. 1502.
125. Сафаров, А.М. Окисление твердых сплавов системы Al-Be-Pr кислородом воздуха / А.М. Сафаров, М.И. Халимова, И.Н. Ганиев, Т.Д. Джураев / Доклады АН РТ, 2010. – Т. 53. – № 6. – С. 483-485.
126. Сафаров, А.М. О взаимодействии алюминиево-бериллиевого сплава легированного церием, с кислородом газовой фазы / А.М. Сафаров, М.И. Халимова, Б.Б. Эшов // Доклады АН РТ, 2010. – Т. 53. – № 7. – С. 561-565.
127. Джураев, Т.Д. Сплавы бериллия с элементами периодической системы / Т.Д. Джураев, А.М. Сафаров, М.И. Халимова // Германия: LAP LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG Heinrich-Bucking-Str. 6-8, 66121 Saarbroken, 2012. – 106 с.
128. Сплавы алюминия с редкоземельными металлами / И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров, Х.О. Одинаев. – Душанбе: Маориф, 2004. – 191 с.
129. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев. – Душанбе: Дониш, 2007. – 258 с.

130. Анондные сплавы алюминия с марганцем, железом и редкоземельными металлами / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев. – Душанбе: Дониш, 2009. – 262 с.
131. Физикохимия алюминиевых сплавов с бериллием и редкоземельными металлами / А.М. Сафаров, И.Н. Ганиев, Х.О. Одинаев. – Душанбе, 2011. – 284с.
132. Анондное поведение и окисление сплава Al+0.2% Mg с РЗМ / Б.Ш. Нарзиев, И.Н. Ганиев. – Германия: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. – 108 с.
133. Теплофизические свойства сплава АМг2 с редкоземельными металлами / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, З. Низомов. – Монография. – Германия: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. – 94 с.
134. Razazi, M.B., Physical-chemical and thermodynamic properties of alloys aluminum-neodymium / M.B. Razazi, R. Amini, B.B. Ishov, A.B. Badalov // J. Materials science research, India, 2012. – V. 9. – № 1. – P. 158-163.
135. Razazi, M.B. Preparation of physical and chemical and thermodynamic properties of alloys aluminum -neodymium / M.B. Razazi, B.B. Ishov, A.B. Badalov // J. Innova ciencia (USA), 2012. – V. 4. – Iss. 7. – P. 48-54.
136. Razazi, M.B. Physical-chemical and thermodynamic properties of aluminum alloys with cerium, praseodymium and neodymium / M.B. Razazi, R.Amini, B.B. Ishov A. Badalov // Oriental journal of chemistry (USA), 2012. – V. 28. – № 4. – P. 1625-1629.
137. Эшов, Б.Б. Физико-химические свойства алюминиевых сплавов с элементами II и III групп Периодической таблицы: дисс. док. тех. наук / Б.Б. Эшов. – Душанбе, 2016. – 275 с.
138. Мирзоев, Ш.И. Окисление интерметаллидов систем Al-РЗМ / Ш.И. Мирзоев, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев, А.Б. Бадалов // Материалы 3-й междунар. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». – Душанбе, 2008. – С. 214-216.

139. Чаманова М., Ахмедов Ш.А., Нажмудинов Ш.З., Бадалов А. Установление закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем алюминий – лантаноиды составов $Al_{11}Ln_3$ и Al_3Ln . Горные науки и технологии. Россия, Москва, МИСиС, нац. иссл. технол. универс. 2018; (2): 42-50. <https://doi.org/10.17073/2500-0632-2018-2-42> 48.
140. М. Чаманова, Ш.А. Ахмедов, Эшов Б.Б., Бадалов А.Б. Моделирование закономерности изменения температуры и энталпии плавления интерметаллидов систем алюминий – лантаниды, богатых алюминием. Вестник Иркутского государственного технического университета, 2018;22(12):221-230. DOI:10.21285/1814-3520-2018-12-221-230.
141. М.Ч. Чаманова, Ш.А. Ахмедов, Б.Б. Эшов, Ш.И. Мирзоев, А. Бадалов Моделирование закономерности изменения температуры плавления эвтектики систем алюминий-лантаноиды, богатых алюминием. Материалы международной научно-практической конференции «Перспектива развития науки и образования», - Душанбе: ТТУ им. акад. М.С. Осими, 27-28.11.2019. – С. 57-60.
142. М. Чаманова, Ш.Х. Ахмедов*, Ш.И. Мирзоев*, А.Х. Бобоева, А. Бадалов. Закономерности в изменениях температуры плавления эвтектических сплавов систем алюминий – лантаниды, богатых алюминием. Матер. 4-й межд. н./пр. конф. «Наука – основа инновационного развития», – Душанбе: ТНУ, 3-4.05.2019. – С. 167-171.
143. Чаманова М., Бобоева А.Х., Эшов Б.Б., Рустамов С.Т., Бадалов А. Уточнение температуры плавления эвтектики систем алюминий-лантаноиды, богатых алюминием и закономерности их изменения. Матер. 3-й междун. н.-пр. конф. «Технология машиностроения и материаловедение», РФ, Новоокузнецк, 26.04.2019. – С. 66-67.
144. Чаманова М., Ш.Х. Ахмедов, И. Исмоилов, Бадалов А. Температура плавления интерметаллидов систем алюминий-лантаноиды, богатых алюминием. Матер. междун. н.-пр. конфр. студентов, магистрантов,

аспирантов и учёных «Мухандис 2019» Часть 3, Естественные науки. / ТТУ имени акад. М.С. Осими. – Душанбе, 14-16.03.2019. – С. 86-90.

145. Баянов, А.П. Состояние исследований по термодинамическим свойствам редкоземельных металлов / А.П. Баянов // Журн. физ. химии, 1971. – Т. 45. – № 8. – С. 1889-1899.

146. Баянов, А.П. Расчет энталпии образования соединений редкоземельных элементов на основе кристаллохимических характеристик / А.П. Баянов // Изв. АН СССР, Неорган. матер., 1973. – Т. 9. – № 6. – С. 959-963.

147. Hultgren, R. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys / R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawrins and at. al. // Metals park, Ohio: ASM, 1973. – 1433 p.

148. Лебедев, В.А. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов. Справ. / В.А. Лебедев, В.И. Кобер, Л.Ф. Ямщикова. – Изд.: Челябинск: Металлургия. Челябинское отделение, 1989. – 336 с.

149. Глушко, В.П. Термические константы веществ: Справ. Изд. В 10-ти вып. / В.П. Глушко. – М.: АН СССР, ВИНИТИ, ИВТ, 1965. – 1982 с.

150. Смирнов, М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах / М.В. Смирнов. – М.: Наука, 1973. – 247 с.

151. Ямщикова, Л.Ф. Тез. докл. III Все- союзн. совещ. по термодинамике металлических сплавов / Л.Ф. Ямщикова, В.А. Лебедев, В.И. Кобер и др. // – Минск; Изд-во БГУ, 1976. – С. 66-68.

152. АС. 441506 СССР. МКИ GOIn 27/46. Способ определения фазового состава и термодинамических свойств сплавов / Лебедев В.А., Пятков В.И., Ничков И.Ф., Распопин С.П. // Открытия, изобретения, 1974. – № 32. – С. 108.

153. Cacciamani, G. Therdnodynamic modeling of some aluminium–rare earth binary systems: Al-Ce and Al-Nd / G. Cacciamani, R. Ferro // CALPHAD, December 2001. –№ 25. – Issue 4. – P. 583-597.

154. Borzone, G. Cardinale A.M., Cacciamani G., Ferro R.: // Z. Metallkude., 1993. – V. 84. – P. 635- 640.
155. Gao, M.C. Reassessment of Al-Ce and Al-Nd binary systems supported by critical experiments and first – principles energy calculations / M.C. Gao, N. Unlu, G.J. Shiflet, M. Mihalkovic // Widom Metallurgical and materials trans. Desember 2005. – V. 36. – P. 3262-3279.
156. Ганиев, И.Н. Теплоты растворения интерметаллидов систем Al-Zn - РЗМ / И.Н. Ганиев, А.З. Икромов, Т.Н. Пягай и др. // Извест. АН Респуб. Таджикистан, отд. Ф. – М. и Хим. Наук, 1994. – № 1-2 (8). – С. 60- 63.
157. Джураев, Т.Д. Оценка энталпии образования интерметаллидов состава AB_3 с участием ЩЗМ / Т.Д. Джураев, А.В. Вахобов, Н.А. Вербицкая // Журн. физ. хим., 1987. – Т. 61. – № 6. – С. 1662-1669.
158. Miedema, A.R. On the heat of formation of solid alloys / A.R. Miedema // J. Less-com. met., 1976. – V. 46. – № 1. – P. 67-83.
159. Boon, R. On the heat of mixing of liquid alloys. part II. / R. Boon, F.R. De Boer, A.R. Miedema // J. Less-com. met., 1976. – V. 46. – № 4. – P. 271-284.
160. Шубин, А.Б. Оценка теплот образования сплавов редкоземельных и актиноидных элементов / А.Б. Шубин, Л.Ф. Ямщикова, С.П. Распопин // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1986. – № 4. – С. 73-76.
161. Могутнов, Б.М. Термодинамика интерметаллических соединений переходных металлов / Б.М. Могутнов, Л.А. Шварцман // Термодинамические свойства интерметаллических фаз. – Киев.: ИПМ АН УССР, 1982. – С. 14-23.
162. Кобер, В.И. Термодинамические свойства соединений церия с алюминием / В.И. Кобер, И.Ф. Ничков, С.П. Распопин, А.С. Кондратов // Изв. Вузов. Цветная металлургия, 1982. – № 5. – С. 101-102.
163. Зайцев, А.И. Термодинамика и аморфизация расплава Al-La / А.И. Зайцев, Н.Е. Зайцева, В.В. Мальцев и др. // Докл. Российской Акад. наук, 2003. – Т. 393. – № 3. – С. 357-360.

164. Starink, M.J. Analesis of aluminium based alloys by calorimetry: quantitative analysis of ceactions and reaction kinetics / M.J. Starink // Interrat. materials reviews, 2004. – V. 49. – № 3-4. – P. 191-226.
165. Мухаммад Р.Б. Термодинамические характеристики систем алюминий–лантаноиды (лантан, церий, празеодим и неодим). Мухаммад Р.Б., Эшов Б.Б., Бадалов А. Моногр. LAMBAERT Academic Publishing (2012 – 07 – 02). ISBN-13: 978-3-659- -28923-1172.
166. Чаманова М.Ч. Закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов состава $Al_{11}Ln_3$ и лантаноидов (Ln) / М.Ч. Чаманова, Тсюан Тингжи, Ш.И. Мирзоев*, А.Б. Бадалов // Вестник ТТУ, № 3 (35), 2016, – С. 38-45.
167. Чаманова М.Ч. Закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем алюминий–лантаноиды, богатых алюминием / М.Ч. Чаманова, А.Б. Бадалов // Политехнический вестник, 2017. – № 2 (38). – С. 48-56.
168. Чаманова М.Ч. Температуры плавления и энталпия растворения интерметаллидов систем Al-Ln составов $AlLn$, $AlLn_2$, Al_2Ln (Ln – лантаноиды) / М.Ч. Чаманова, Б.Б. Эшов, Ш.И. Мирзоев, А.Б. Бадалов // Материалы XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России СПб ГПУ, 2016. – С. 112-115.
169. Судавцова В.С., Иванов М.И., Березуцкий В.В., Кудин В.Г., Шевченко М.А. Энталпия смешения расплавов Al-Yb // Журн. физ. химии, 2012. – Т. 86. – № 8, –С. 1311-1313.
170. Кулифеев В.К., Станолевич Г.П., Козлов В.Г. // Изв. Вузов. Цветная металлургия, 1971. – Т. 14. – С.146-149.
171. Palenzona A., Cirafica S., Balducci G., Bardi G. // Thermochim. Acta, 1978. – V. 23. – P. 393-396.
172. Pasturel A., Chatillon-Colinet C. // J. Less-Common met., 1983. – V. 90. – P. 21-24.

173. Chatillon-Colinet C., Pasturel A. // J. Chem. Thermodyn., 1985. – V. 17. – P. 1133-1136.
174. Borzone, G. Cardinale A.M., Cacciamani G., Parodi N. // J. Alloys Comp., 1997. – V. 247. – P. 141-144.
175. Meschel S.V., Kleppa O.J. // J. Alloys Comp., 2001. – V. 321. – P. 183-184.
176. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Китаев, А.А. Белоусов, В.И. Киселев. – М.: Наука, 1979. – 116 с.
177. Кофстад, П. Высокотемпературное окисление металлов / П. Кофстад – М.: Мир, 1969. – 150 с.
178. Войтович, Р.Ф. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов / Р.Ф. Войтович, Э.И. Головко – Киев.: Науково Думка, 1980. – 285 с.
179. Trombe, F. Oxidation of rare eares metals / F. Trombe // Rew. metall, 1956. – V. 53. – P. 792. Yorres K.S., Eyxing L. – // Rare eares. research, 1961. – № 11. – P. 119.
180. Глушкова, В. Полиморфизмы окислов редкоземельных элементов / В. Глушкова – Л.: Наука, 1967. – С. 132.
181. Белецкий, М. Электронографическое исследование окислов неодима / М. Белецкий, М. Ерусалимский // Докл. АН СССР, 1960. – Т. 133. – С. 355-358.
182. Вдовин, О.С. Термо – и рентгенографические исследования процесса окисления редкоземельных металлов / О.С. Вдовин, Л.М. Дворникова // Исследование в области химии соединений редкоземельных элементов. – Саратов: Изд.-во Саратовского университета, 1981. – Вып. 6. – С. 14-22.
183. Войтович, Р.Ф. Исследование процессов окисления скандия, иттрия и празеодима при высоких температурах / Р.Ф. Войтович // Украин. хим. журн., 1965. – Т. 31. – № 6. – С. 550-553.

184. Майдукова, Т.П. Сравнительная оценка различных методов получения моноалюмината иттрия / Т.П. Майдукова, Э.И. Гудшиница, Э.Н. Манджагаладзе // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. – Т. 14. – № 6. – С. 1090-1093.
185. Савицкий, Е.М. Редкие металлы – материалы технического прогресса / Е.М. Савицкий, В.Д. Терехова // Обработка лёгких и жаропрочных сплавов. – М.: Наука, 1976. – С. 39-49.
186. Леонов, А.И. Высокотемпературная химия церия в сплавах оксида церия / А.И. Леонов, А.В. Андреева, В.Е. Швайко-Швайковский, Э.К. Келлер // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1966, – Т. 2. – № 3. – С. 517-529.
187. Полуэктов, Н.С. Корреляционный анализ в физико-химии соединений трехвалентных ионов лантаноидов/ Н.С. Полуэктов, С.Б. Мешкова, Ю.В. Коровин, И.И. Оксиненко И.И. // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 266. – № 5. – С. 1157-1160.
188. Мешков, З.Б. Гадолиниевый излом в ряду трехвалентных лантаноидов/ З.Б. Мешков, Н.С. Полуэктов, З.М. Топилова, М.М. Данилкович// Коорд. хим., 1986. – Т. 12. – Вып. 4. – С. 481-484.
189. Mirsaidov, U.M. Regularities of thermodynamic characteristics changes of binary hydrides of s-elements, aluminium and lanthanides (II and III) and their modeling / U.M. Mirsaidov, M.Yu. Akramov, O.A. Azizov, I.U. Mirsaidov, Badalov A.B. // Applied Solid State Chemistry Scientific-Practice Journal. – № 4 (5). – 2018. – Р. 112-119.
190. Mirsaidov, U.M. Regularities of thermodynamic characteristics changes of lanthanide boro-hydrates and their modeling / U.M. Mirsaidov, B.A. Gafurov, O.A. Azizov, A.B. Badalov // Applied Solid State Chemistry Scientific-Practice Journal. – № 4 (5). – 2018. – Р. 120-125.
191. Бердиев, А.Э. Закономерности в изменениях термических свойств лантаноидов / А.Э. Бердиев, Ш.Т. Умедов, А. Бадалов // Агентства международных исследований. Наука, образование и инновации: Сб. статей

по итогам Междунар. н/пр. конфр. (Казань, 12.07.2017), в 3-х ч., Ч. 2. Стерлитамак: АМИ, 2017. – С. 161-168.

192. Мирсаидов, У.М. Энергия кристаллической решетки комплексных борогидридов лантаноидов / У.М. Мирсаидов, А.Б. Бадалов, Д.Х. Насруллоева // Докл. АН РТ. 2011. – Т. 54. – № 3. – С. 216-221.

193. Badalov, A.B. Thermal stability and thermodynamic properties of tris tetrahydrofuranates lanthanide boro-hydrides/ A.B. Badalov, B.A. Gafurov, I.U. Mirsaïdov, I. Hakerov // Inter. J. of Hydrogen Energy, 2011. – V. 36. – P. 1217-1219.

194. Thermodynamics analysis of the rare earth metals and their alloys with indium in solid state. V.P. Vassiliev a, ↑, Ablazeze Benaissa b, A.F. Taldrik. Journal of Alloys and Compounds 572 (2013) – P. 118-123.

195. V.P. Vassiliev, B. Legendre, V.P. Zlomanov, Intermetallics 19 (2011) – P. 1891-1901.

196. V.P. Vassiliev, Thermodynamics properties and phase equilibria of some semiconductor and metal systems, Doctor Thesis, Lomonosov Moscow State University, 2007.

197. V.A. Novozhenov, Physicochemical study of La-In and La-Ga alloys. scientific and practical conference, «Young scientists and experts of Tomsk region in the ninth five-years period», Theses of reports, Section chemistry, Tomsk, 1975. – P. 70-72.

198. V.I. Kober, I.F. Nichkov, S.P. Raspopin, V.M. Kuzminyh, Thermodynamic properties of the saturated solutions of praseodymium with low-melting metals, «Thermodynamics of the metal systems», Alma-Ata, Publishing house «Science», 1979. – P. 67-71.

199. V.I. Kober, I.F. Nichkov, S.P. Raspopin, V.M. Kuzminyh, Thermodynamic properties of the saturated solutions of praseodymium with low-melting metals, «Thermodynamics of the metal systems», Alma-Ata, Publishing house «Science», 1979. – P. 72-76.

200. V.P. Vassiliev, Vu Dinh Khue, Neorg. Mater. 21, 1985. – P. 1144–1149.

201. V.P. Vassiliev, Vu Dinh Khue, Ja.I. Gerassimov, Vest. Mosk. Univ., Ser. 2, Chem. 23 (1982) –P. 17-22.
202. L.F. Yamshchikov, V.A. Lebedev, S.P. Raspopin, P.A. Arhipov, Thermodynamic properties of liquid holmium alloys with low-melting elements, V All-Union meeting on thermodynamics of metal alloys, Theses of reports, Moscow, 1985, – P. 14-18.
203. S.P. Vdovkina, Thermodynamic properties of erbium-indium and lutetium-indium alloys, Materials of regional scientific and practical conference «Young scientists and experts to a national economy» Tomsk, vol. 1, 1977. -P. 4-6.
204. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>.
205. Карапетьянц, М.Х. Методы сравнительного расчёта физико-химических свойств/ М.Х. Карапетьянц. – М.: Наука, 1963. – 403 с.
206. Киреев, В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1975. – 536 с.
207. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., и др. Сплавы редкоземельных металлов, Изд-во АН СССР, Москва, 1962. – 268 с.
208. Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский – Минск: Соврем. шк., 2005. – 608 с.
209. Хоммингер В., Хоне Г. Калориметрия. Теория и практика. – М.: Химия, 1989. – 176 с.
210. Наумов, Г.Б. Справочник термодинамических величин (для геологов) / Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский– М.: Атомиздат, – 240 с.
211. Byrne R.H., Li B. Comparative complexation behavior of the rare earth. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1995. – V. 59, – № 22. – P. 4575-4589.
212. Haas J.R., Shock E.L., Sassani D.C. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standars partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1995. – V. 59. – P. 4329-4350.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В
СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

Статьи, в рецензируемых научных журналах из перечня

ВАК при Президенте Республики Таджикистан и ФР:

- [1-А]. Ахмедов, Ш.А.** Установление закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем алюминий – лантаноиды составов $Al_{11}Ln_3$ и Al_3Ln / М.Ч. Чаманова, Ш.А. Ахмедов, Ш.З. Нажмутдинов, А. Бадалов // Горные науки и технологии. Россия, Москва, МИСиС, нац. иссл. технол. универс. 2018. – №2. – С. 42-50. <https://doi.org/10.17073/2500-0632-2018-2-42-50>
- [2-А]. Ахмедов, Ш.А.** Моделирование закономерности изменения температуры и энталпии плавления интерметаллидов систем алюминий – лантаниды, богатых алюминием / М.Ч. Чаманова, Ш.А. Ахмедов, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов // Вестник Иркутского государственного технического университета, 2018. – Т. 22. – №12 (143). – С. 221-230. ISSN 1814-3520. DOI:10.21285/1814-3520-2018-12-221-230.
- [3-А]. Ахмедов, Ш.А.** Моделирование закономерности изменения температуры плавления интерметаллидов систем магний-лантаноиды, богатых магнием / И.Р. Исмоилов, Ш.А. Ахмедов, Х.А. Заиров, А.Б. Бадалов // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования, ТТУ им. акад. М.С. Осими, – Душанбе, 2018. – №1 (41). – С. 104-113. ISSN 2520-2227.
- [4-А]. Ахмедов, Ш.А.** Температуры плавления интерметаллидов систем магний – лантаниды / Ш.А. Ахмедов, И.Р. Исмоилов, Ш.И. Мирзоев, А. Бадалов // Теоретический и научно – практический журнал «Кишоварз», Таджикский аграрный университет им. Ш. Шотемур – Душанбе, 2018. – №4 (80), – С. 147-151. ISSN 2074-5435.
- [5-А]. Ахмедов, Ш.А.** Закономерность изменения температуры плавления эвтектики систем алюминий-лантаноиды и их моделирование / Б.Б. Эшов, М.А. Бадалова, Ш.А. Ахмедов, М.Ч. Чаманова, Ш.И. Мирзоев //

Политехнический вестник. Серия Инженерные исследования, ТТУ им. акад. М.С. Осими, – Душанбе 2019. – №3 (47). – С. 70-74. ISSN 2520-2227.

[6-А]. Ахмедов, Ш.А. Уточнение и закономерности изменения температуры плавления эвтектики систем алюминий – лантаниды, богатых лантаноидом / Ш.А. Ахмедов, М.А. Бадалова, Ш.И. Мирзоев, Б.Б. Эшов, А. Бадалов // Теоретический и научно – практический журнал «Кишоварз», Таджикский аграрный университет им. Ш. Шотемур – Душанбе, 2019. – №3 (83), – С. 99-102. ISSN 2074-5435.

[7-А]. Ахмедов, Ш.А. Моделирование закономерности изменения энтальпии плавления эвтектики систем алюминий-лантаноиды, богатых лантаном / Ш.А. Ахмедов, Ш.И. Мирзоев, Б.А. Гафуров, А. Бадалов // Вестник Бохтарского государственного университета имени Н. Хусрав (научный журнал) Серия естественных наук. 1/1 (66), 2020. – С. 73-77. ISSN 2663-6417.

[8-А]. Ахмедов, Ш.А. Получение теплофизических свойств и окисление сплавов систем алюминий-церий / Ш.И. Мирзоев, Б.Б. Эшов, Ш.А. Ахмедов, А. Бадалов // Теоретический и научно – практический журнал «Кишоварз», Таджикский аграрный университет им. Ш. Шотемур – Душанбе, 2020. – №3 (88), – С. 129-133. ISSN 2074-5435.

[9-А]. Ахмедов, Ш.А. Механические, теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов системы алюминий – празеодим / Ш.И. Мирзоев, Б.Б. Эшов, Ш.А. Ахмедов, М.С. Исломова, А. Бадалов // Научно-практический журнал “Вестник Технологического университета Таджикистана”, ТУТ, – Душанбе, 2020. – №2 (41) . – С. 28-34. ISSN 2707-8000.

[10-А]. Ахмедов, Ш.А. Системный анализ теплофизических свойств сплавов эвтектического состава систем алюминий-лантаниды, богатых лантанидом и их моделирование / Ш.А. Ахмедов // Теоретический и научно – практический журнал «Кишоварз», Таджикский аграрный университет им. Ш. Шотемур – Душанбе, 2021. – №3 (92), – С. 11-15. ISSN 2074-5435.

[11-А]. Ахмедов, Ш.А. Получение и физико-химические свойства сплавов системы алюминий – церий / Ахмедов Ш.А., Мирзоев Ш.И., Эшов Б.Б., Рузматова Г.К., Бадалов А. // Вестник Хорогского Университета, №1 (29), 2024. – С.207-211.

Публикации в материалах научной конференций:

[12-А]. Ахмедов, Ш.А. Моделирование закономерности изменения энталпии плавления интерметаллидов систем магний – лантаноиды иттриевой подгруппы / М.Ч. Чаманова, Ш.А. Ахмедов, Ш.И. Мирзоев, А.Х. Бобоева, А.Б. Бадалов // Материалы III-ей научно-практической конференции на тему «Наука – основа инновационного развития». - Душанбе: ТТУ им. акад. М.С. Осими, 26-27.04.2018. – Ч. II. – С. 170-172.

[13-А]. Ахмедов, Ш.А. Температура плавления интерметаллидов систем алюминий-лантаноиды, богатых алюминием / М.Ч. Чаманова, Ш.А. Ахмедов, И.Р. Исмоилов, А.Б. Бадалов // Материалы международной научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и учёных «Мухандис 2019», Часть 3, - Душанбе: ТТУ им. акад. М.С. Осими, 14-16.03.2019. – С. 86-90.

[14-А]. Ахмедов, Ш.А. Закономерности в изменениях температуры плавления эвтектических сплавов систем алюминий – лантаниды, богатых алюминием / М.Ч. Чаманова, Ш.А. Ахмедов, Ш.И. Мирзоев, А.Х. Бобоева, А. Бадалов // Материалы IV-ой международной научно-практической конференции «Наука – основа инновационного развития». - Душанбе: ТНУ, 3-4.05.2019. – С. 167-171.

[15-А]. Ахмедов, Ш.А. Закономерность изменения энталпии плавления эвтектики систем алюминий-лантаноиды, богатых лантаноидом / Тсюан Тингжи, Ш.А. Ахмедов, Ш.И. Мирзоев, М.Ч. Чаманова, А. Бадалов // Материалы международной научно-практической конференции «Перспектива развития науки и образования», - Душанбе: ТТУ имени академик М.С. Осими, 27-28.11.2019. – С. 43-45.

[16-А]. Ахмедов, Ш.А. Моделирование закономерности изменения температуры плавления эвтектики систем алюминий-лантаноиды, богатых алюминием / М.Ч. Чаманова, Ш.А. Ахмедов, Б.Б. Эшов, Ш.И. Мирзоев, А. Бадалов // Материалы международной научно-практической конференции «Перспектива развития науки и образования», - Душанбе: ТТУ им. академик М.С. Осими, 27-28.11.2019. – С. 57-60.

[17-А]. Ахмедов, Ш.А. Закономерности изменения температуры и энталпии плавления эвтектики систем алюминий – лантаниды, богатых лантанидами / Ш.А. Ахмедов, Ш.И. Мирзоев, А.Б. Бадалов // Сборник научных статей. Материалы республиканской научно-практической конференции на тему: «Инновационное развитие сельского хозяйства в условиях глобального изменения климата: современное состояние, проблемы и пути их решения». Душанбе: ТАУ им. Ш.Шотемур, 30.04.2020. – С. 262-266.

[18-А]. Ахмедов, Ш.А. Синтез и термодинамические характеристики сплавов систем алюминий – церий / Ш.И. Мирзоев, Ш.А. Ахмедов, Б.Б. Эшов, А. Бадалов // Сборник научных статей. Материалы республиканской научно-практической конференции на тему: «Роль инженерной науки в сельскохозяйственном производстве: актуальные проблемы и развитие отрасли». Душанбе: ТАУ им. Ш.Шотемур, 29.09.2020. – С. 115-119.

[19-А]. Ахмедов, Ш.А. Получение и теплофизические свойства сплавов систем алюминий – лантаниды (лантаниды – Ce, Pr) / Ш.А. Ахмедов, Ш.И. Мирзоев, Б.Б. Эшов, З. Низомов, А. Бадалов // Материалы V-ой международной конференции по «Оптическим фотоэлектрическим явлениям в полупроводниковых микро- и наноструктурах». Республика Узбекистан, Фергана, 13-14.11.2020. – С. 342-345.

[20-А]. Ахмедов, Ш.А. Получение и свойства сплавов систем алюминий – лантан / Ш.И. Мирзоев, Б.Б. Эшов, Ш.А. Ахмедов, М.А. Бадалов, Ш.К. Шарофов // Сборник научных статей. Материалы международной научно-практической конференции на тему: «Адаптация сельскохозяйственной

отрасли к изменениям климата: проблемы и пути решения». Душанбе: ТАУ им. Ш.Шотемур, 23-25.10.2021. – С. 341-343.

[21-А]. Ахмедов, Ш.А. Закономерности изменения термохимических свойств сплавов систем алюминия–лантаноидов / Ш.И. Мирзоев, Ш.А. Ахмедов, М.Ч. Чаманова, А.Э. Бердиев, А.Б. Бадалов // Материалы международной научно-практической конференции на тему: «Новые достижения в области естественных наук и информационных технологий». Душанбе: РТСУ, 30.05.2023. – С.132-134.

[22-А]. Ахмедов, Ш.А. Особенности закономерности изменения температуры плавления интерметаллидов систем алюминий – лантаниды / Ш.И. Мирзоев, Б.Б. Эшов, Ш.А. Ахмедов, М.Ч. Чаманова, А.Б. Бадалов // 3-я международная научно-практическая конференция “Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение”, посвященная памяти академика Н.П. Сажина (РЕДМЕТ-2024): Сб. тез. Москва, 3-5.04.2024, “Гиредмет”, – С.163-164.

[23-А]. Ахмедов, Ш.А. Синтез и физикохимические свойства алюминиевых сплавов с добавками празеодима / Ш.И. Мирзоев, Ш.А. Ахмедов, Б.Б. Эшов // Материалы международной научно-практической конференции на тему “Роль химии и химической промышленности в ускоренной индустриализации страны”, посвященная провозглашению 2020-2040 годов “двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования”. Душанбе: ТТУ им. акад. М.С. Осими, 24.05.2024. – С.304-307.

[24-А]. Ахмедов, Ш.А. Синтез и термодинамические характеристики алюминиевых сплавов с добавками церия / Ш.И. Мирзоев, Ш.А. Ахмедов, Б.Б. Эшов, М. Чаманова // Материалы международной научно-практической конференции на тему “Роль химии и химической промышленности в ускоренной индустриализации страны”, посвященная провозглашению 2020-2040 годов “двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и

математических наук в сфере науки и образования". Душанбе: ТТУ им. акад. М.С. Осими, 24.05.2024. – С.316-319.

[25-А]. Ахмедов, Ш.А. Моделирование закономерности изменения температуры плавления эвтектических сплавов систем алюминий – лантаниды / Ш.И. Мирзоев, Ш.А. Ахмедов, М. Чаманова, А.Э. Бердиев, А.Б. Бадалов // Республиканской научно–практической конференции «Проблемы и тенденции развития точных, математических и естественных наук», посвященной двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук. Душанбе: РТСУ, 28.05.2024. – С.33-37.

ПРИЛОЖЕНИЯ



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими к.х.н., доцент Зоиров Х.А., старший преподаватель кафедры «Электрификации и автоматизации сельского хозяйства» Таджикского аграрного университета имени Ш.Шотемура Ахмедов Ш.А., с одной стороны, и главный инженер ГУП «Коргохи мосиназси» Мираков Х.С., главный технолог ГУП «Коргохи мосиназси» Ходиев Д.М., начальник алюминиевого участка ГУП «Коргохи мосиназси» Хафизов З., начальник химической лаборатории Меликоев Э.Р., с другой стороны, заключили настоящий акт о том, что в ГУП «Коргохи мосиназси» проведены опытно-промышленные испытания, и принят к внедрению в промышленность двухкомпонентный сплав системы Al-Ln, богатый лантанидом.

Были проведены испытания сплавов системы алюминий – лантан, богатой лантанидом составов $AlLn$, Al_2Ln_3 , $AlLn_2$ и $AlLn_3$.

Установлено, что полученные сплавы обладают улучшенными механическими и антакоррозионными свойствами, среди испытанных сплавов составов. Наименьшим значением энергии окисления обладают сплавы систем алюминий-лантан и алюминий-церий.

Наибольшую антакоррозионную стойкость проявляет сплав состава $AlLn$.

Выявленные и полученные сплавы системы алюминий – лантан, богатый лантанидом с улучшенными эксплуатационными характеристиками, могут быть применены в различных областях техники и материаловедения.

На основании изложенного, считаем целесообразным рекомендовать сплав состава $AlLn$, как сплав с улучшенными эксплуатационными и антиокислительными свойствами.

От ТТУ им. акад. М.С. Осими
зав. кафедрой «ОиНХ», к.х.н., доцент
Х.Зоиров Зоиров Х.А.

От ТАУ им. Ш.Шотемур
старший преподаватель каф. «ЭиАСХ»
Ш.Ахмедов Ахмедов Ш.А.

От ГУП «Коргохи мосиназси»
Главный инженер
Х.Мираков Мираков Х.С.

Главный технолог
Д.М.Ходиев Ходиев Д.М.
Нач. алюминиевого участка
З.Хафизов Хафизов З.
Нач. химической лаборатории
Э.Р.Меликоев Меликоев Э.Р.



«УТВЕРЖДАЮ»
 Директор НЦИТМСХ при
 Таджикской АСХН
 Сафаров М.
 17 63 2021 г.

АКТ
о внедрении результатов диссертационной работы
Ахмедова Шарафджона Абдухалиловича на тему
«Теплофизические свойства интерметаллидов и эвтектических
сплавов систем алюминий – лантаниды (в области богатых
лантанидом), моделирование закономерности их изменения»

Комиссия Научного центра инновационных технологий сельского хозяйства и механизации сельского хозяйства (НЦИТМСХ), в составе Сафарова М. и Миракилова Дж.Х., рассмотрела вопрос об использовании результатов диссертационной работы Ахмедова Шарафджона Абдухалиловича и установила следующее: полученные результаты позволяют подобрать легирующую добавку – лантанида, его концентрацию и технологические условия для создания алюминиевых сплавов с заданными характеристиками, соответствующими прикладным требованиям. Алюминий и его сплавы, легированные лантанидами проявляют важные прикладные характеристики и могут широко применяться в качестве конструкционных и технологических материалов, в современных областях техники и технологиях аграрной промышленности.

Исследование термических и термодинамических свойств алюминиевых сплавов с добавками лантанидов, установление закономерностей изменения свойств сплавов от природы и содержания лантанидов, и разработка математической модели этих закономерностей использованы в НЦИТМСХ, при разработке методов и средств ремонта сельскохозяйственной техники в условиях Республики Таджикистан.

Директор НЦИТМСХ,
 кандидат технических наук

М. Сафаров

Заведующий отделом механизации,
 НЦИТМСХ, кандидат технических наук

Дж.Х. Миракилов

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям
Таджикского аграрного университета
имени Шириншох Шотемур,



д.т.н., профессор

Б.Р. Ахмадов

2021 г.

« 26 » 03

СПРАВКА

**об использовании материалов кандидатской диссертации
Ахмедова Шарафджона Абдухалиловича на тему
«Теплофизические свойства интерметаллидов и эвтектических сплавов
систем алюминий – лантаниды (в области богатых лантанидом),
моделирование закономерности их изменения» в учебном процессе
Таджикского аграрного университета имени Шириншох Шотемур**

Разработанная и предложенная математическая модель для установления закономерностей изменения теплофизических характеристик сплавов систем алюминия, богатых лантанидом, который является основой для получения материалов, а также полученные результаты по теплофизическими параметрам и коррозии сплавов систем алюминий-лантаноиды, имеющие справочный характер для расчётов теплофизических свойств сплавов и тепловых режимов эксплуатации металлических конструкций и изделий, в том числе предложение полуэмпирических и расчётных методов для определения значения параметров и содержания сплавов, изложенные в диссертационной работе Ахмедова Ш.А., представляют практический интерес для высшей школы, и используются в учебном процессе при чтении лекций для бакалавров и магистров инженерных специальностей, а также в курсовом и дипломном проектировании.

Заместитель декана
факультета механизации
сельского хозяйства, к.п.н.

Курбонов А.М.