

**ТАДЖИКСКИЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ШИРИНШОХ ШОТЕМУР
ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА М.С. ОСИМИ**

На правах рукописи

УДК: 536.8:620.1:621

АХМЕДОВ Шарафджон 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:

кандидат технических наук, доцент
Мирзоев Ш.И.

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент НАН
Таджикистана
Бадалов А.Б.

Душанбе – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. СТРОЕНИЕ АТОМОВ, ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ СИСТЕМ АЛЮМИНИЙ – ЛАНТАНИДЫ, БОГАТЫХ ЛАНТАНИДОМ	14
1.1. Алюминий - электронное строение и роль в аналогии элементов III группы Таблицы химических элементов Д.И. Менделеева	14
1.2. Особенности электронного строения атомов лантанидов и закономерности их изменения в группе	16
1.3. Интерметаллиды и эвтектики, образующиеся в системах алюминий – лантаниды	17
1.4. Особенности образования интерметаллидов с участием редкоземельных металлов	23
1.5. Термические характеристики сплавов систем алюминий – лантаниды, богатых лантанидом	28
1.6. Термодинамические характеристики сплавов систем алюминий – лантаниды, богатых лантанидом	32
1.7. Окисление интерметаллидов систем алюминий – лантаниды, богатых лантанидом	39
Заключение по обзору литературы и постановка задачи работы	43
ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЁТНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	47
2.1. Получение сплавов систем алюминий – лантаниды (лантаниды – La, Ce и Pr)	47
2.2. Экспериментальные методы определения химического состава, микроструктуры и твердости сплавов систем алюминий – лантаниды	48
2.3. Определение теплоемкости сплавов методом охлаждения.....	50
2.4. Термогравиметрический метод изучения кинетики процесса окисления сплавов	54
2.5. Методы определения состава продуктов окисления сплавов	56

2.6. Метод калориметрии растворения с изотермической оболочкой	57
2.7. Полуэмпирические и расчётные методы определения термических и термодинамических характеристик сплавов систем алюминий – лантаниды, богатых лантанидом	58
Заключение и выводы	62
ГЛАВА 3. ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ, МЕХАНИЧЕСКИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ СИСТЕМ Al - Ln (Ln – La, Ce и Pr)	64
3.1. Состав, морфология поверхности и твёрдость сплавов систем Al – Ln (где Ln – La, Ce и Pr)	64
3.2. Теплоемкость, её температурная зависимость и термодинамические свойства сплавов системы Al – Pr	71
3.3. Теплоты растворения и энтальпия образования сплавов систем Al – Ln (где Ln – Ce и Pr)	79
3.4. Процесс окисления сплавов систем Al-Ln (где Ln-Ce и Pr).....	86
Заключение и выводы	90
ГЛАВА 4. СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ Al – Ln, БОГАТЫХ ЛАНТАНИДОМ, МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ИЗМЕНЕНИЯ	92
4.1. Системный анализ температуры и энтальпии плавления эвтектических сплавов систем Al – Ln, в области богатой лантанидом	93
4.2. Определение и системный анализ температуры и энтальпии плавления интерметаллидов систем Al – Ln, богатых лантанидом	98
4.3. Моделирование закономерности изменения термических характеристик эвтектики и интерметаллидов систем Al – Ln, богатых лантанидом, в зависимости от состава и природы лантанидов.....	105
Заключение и выводы	112
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	115
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	118
ЛИТЕРАТУРА	120
ПРИЛОЖЕНИЯ	143

СОКРАЩЕННЫЕ ФОРМУЛЫ И ОБОЗНАЧЕНИЯ:

Al – алюминий;

Ln – лантаниды – металлы, составляющие группу лантанидов;

РЗМ – редкоземельные металлы;

РЗЭ – редкоземельные элементы;

ЩЗМ – щелочноземельные металлы;

ТХЭ – таблица химических элементов;

ИМ – интерметаллид;

ЭС – эвтектический сплав;

«тетрад-эффект» – сложный характер закономерности изменения свойств соединения, в частности лантанидов, в зависимости от их природы;

Me_xB_y – бориды – соединения бора с металлами;

$M(BH_4)_x$ – борогидриды металлов;

Ж – жидкое состояние;

ЭДС – электродвижущая сила;

$\Delta_f H_{298}^0$ – стандартная энтальпия образования веществ;

S_{298}^0 – стандартная энтропия;

C_p^0 – удельная теплоемкость вещества при постоянном объёме;

ИКС – инфракрасная спектроскопия;

ЧДА – степень чистоты вещества – чистого для анализа;

МНК – метод наименьших квадратов;

РФА – рентгенофазовый анализ;

$T_{пл.}$ – температура плавления сплавов;

ДТА – дифференциально – термический анализ;

ДСК – дифференциально – сканирующая калориметрия.

ВВЕДЕНИЕ

Одними из доминирующих и рациональных направлений, для осуществления четвертой 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. Научно – технический и технологический прогресс требует создания новых материалов с особыми эксплуатационными характеристиками, превосходящих используемых. Создание таких материалов основывается на фундаментальном исследовании свойств каждого компонента поликомпонентных систем. Установление закономерности изменения прикладных характеристик материалов, в зависимости от влияния отдельных компонентов и параметров - внутренних и внешних, приобретает особое значение для поликомпонентных металлических систем, являющимися основными конструкционными материалами. Полученные сведения позволяют создать новые материалы с заданными, «запрограммированными» характеристиками.

Алюминий и его сплавы, легированные лантанидами, проявляют важные прикладные характеристики и широко применяются, в качестве конструкционных и технологических материалов, в современных областях техники и технологии: атомной энергетики, полупроводниковая, лазерная, люминофорная и военных отраслях производства, для получения конструкционных, магнитных и сверхпроводящих материалов, в медицине и аграрной промышленности.

Исследование термических и термодинамических свойств алюминиевых сплавов с добавками лантанидов, установление закономерности изменения свойств сплавов от природы и содержания лантанидов, и разработка математической модели этих закономерностей, определяет актуальность темы диссертационной работы. Полученные результаты позволяют подобрать

легирующую добавку – лантанида, его концентрацию и технологические условия для создания алюминиевых сплавов с заданными характеристиками, соответствующими 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 технологий.

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 отечественными учёными академиком НАНТ Ганиевым И.Н. со своими учениками, д.х.н., профессор Джураевым Т.Дж. и другие. 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 способствует решению четвёртой стратегической задачи по развитию металлургической и машиностроительной промышленности, на основе местного сырья. Диссертационная работа соответствует тематическому плану НИР ТАУ им. Ш.Шотемур по теме «Разработка и усовершенствование конструкции технических средств», утвержденной Учёным советом ТАУ им. Ш.Шотемур, протокол №10 от 25 февраля 2017 года.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью настоящей работы является получение сплавов систем алюминий (Al) - лантаниды (Ln), богатых лантанидом, определение их состава, структуры, твердости; изучение теплофизических свойств – температуры и энтальпии плавления интерметаллидов (ИМ), эвтектических сплавов; установление

закономерности их изменений, в зависимости от природы и содержания лантанидов.

Задачи исследований. Для достижения поставленной цели работы, были решены следующие задачи:

- разработка оптимальных условий получения сплавов систем Al-La, Al-Ce и Al-Pr, определение их состава, структуры и твёрдости;

- изучение теплофизических свойств сплавов – температура плавления, теплоемкость и их термодинамические характеристики;

- исследование кинетики процесса окисления полученных сплавов и определение их энергетических характеристик;

- измерение энтальпии растворения сплавов в кислотах, составление термохимического цикла, с целью определения энтальпии образования сплавов;

- определение и/или уточнение теплофизических свойств лантанидов и их сплавов – эвтектик, и интерметаллидов систем Al-Ln, богатых лантанидом;

- установление закономерности изменения теплофизических свойств сплавов, в зависимости от природы и содержания лантанидов, и их математическое моделирование.

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, в области богатых лантанидом. Установление закономерности изменения 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 энтальпия 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 Al-Ln (где Ln – La, Ce и Pr), имеющая направленность, мелкодисперсность и однородность, которые указывают о повышении их механических свойств;
- определение удельной теплоёмкости, её температурной зависимости и термодинамических свойств сплавов систем Al-Ln (где Ln – La, Ce и Pr);
- определение энтальпии растворения и образования сплавов систем Al-Ce, Al-Pr, составление термохимического цикла;
- определение кинетических и энергетических характеристик в процессе окисления полученных сплавов. Окисление сплавов протекает в диффузионной области. Сплавы, с добавками лантаном быстрее подвергаются коррозии по сравнению с чистым алюминием;

- определение и/или уточнение теплофизических характеристик – температуры и энтальпии плавления эвтектик и ИМ систем Al-Ln, богатых лантанидом. Закономерности изменения теплофизических свойств сплавов в зависимости от природы лантанидов имеют сложный характер с проявлением «тетрад–эффект»-а;

- математическим моделированием, методом регрессионного анализа по стандартной программе MICROSOFT EXCEL, получены уравнения, которые с высокой достоверностью описывают установленные закономерности изменения теплофизических свойств эвтектик и ИМ систем Al-Ln, богатых лантанидом.

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 энтальпии 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 теплофизическим 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 энтальпии плавления эвтектик и ИМ систем Al-Ln, богатых лантанидом, пополняют 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 технологии и механизации сельского хозяйства ТАСХН (имеются акты внедрения).

На защиту выносятся следующие основные положения:

- получение и результаты определения химического состава, структуры и твёрдости сплавов систем Al-La, Al-Ce и Al-Pr, их зависимость от природы и концентрации лантанидов;
- удельная теплоемкость, её температурная зависимость и величины термодинамических свойств полученных сплавов;
- кинетические и энергетические характеристики процесса окисления сплавов;
- энтальпия растворения, термохимический цикл и энтальпия образования сплавов систем Al-Ce и Al-Pr;
- системный анализ теплофизических свойств – температуры и энтальпии плавления эвтектик и ИМ систем Al-Ln, богатых лантанидом;
- закономерности изменения теплофизических свойств эвтектик и интерметаллидов систем Al-Ln, богатых лантанидом, в зависимости от природы лантанидов, 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. Выводы и рекомендации сделаны на основе научного анализа и обработки теоретических, и экспериментальных

материалов, с использованием современных средств вычислительной техники и цифровизации.

Отрасль исследования. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 05.02.01 - Материаловедение (05.02.01.02 - отрасль машиностроения). 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 2017-2021 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 кафедр: общая и неорганическая химия, Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими и электрификация и автоматизация сельского хозяйства, Таджикского аграрного университета имени Ш. Шотемур.

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. Им сформулированы выводы и предложения.

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..

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..

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 19 научных работ, в том числе 8 статей в ведущих рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень ВАК при Президенте Республики Таджикистан, 2 - в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, и в материалах научных конференций различного уровня - 9.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка использованной литературы, включающего 212 наименований. Изложена на 146 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 45 рисунками и 33 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 алюминия и лантанидов, даёт возможность применения технологии получения этих металлов с высокой степенью чистоты.

1.1. Алюминий - электронное строение и роль в аналогии элементов

III группы Таблицы химических элементов Д.И. Менделеева

Рассматриваемые металлы – алюминий и лантаниды расположены в III группе Таблицы химических элементов (ТХЭ) Д.И. Менделеева, которая является наиболее элементоёмкой. Группа, с учётом IIIА и IIIБ в полудлинном варианте ТХЭ, содержит 38 химических элементов, включая подгруппы

лантанидов и актинидов, также недавно открытого $113^{\text{го}}$ элемента нихония (Nh). В третьей группе ТХЭ проявляются все известные виды аналогий элементов – групповая, типовая, электронная и слоевая, контракционная аналогия (или d- и f- сжатие), и разновидность 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 нормальном состоянии атом бора имеет электронные конфигурации $1s^2 2s^2 2p^1$ и $1s^2 2s^1 2p^2$, в промотированном состоянии, в результате поглощения энергии ($\Delta E = 342$ кДж/моль). Бор является переходным элементом между металлическим бериллием и неметаллом углерода, проявляющий способность образовывать разнообразные металлоподобные соединения бориды - $Me_x B_y$, бораны ($B_x H_{(x+y)}$) и борогидриды типа $M(BH_4)_x$ (по аналогии с алюминием).

Алюминий, второй (после бора) типичный элемент III группы, является самым лёгким 3p-металлом и родоначальником элементов IIIA (sp- металлов), и IIIB (sd-металлов) групп Таблицы химических элементов. Доказательством тому являются близкие значения потенциалов атомов элементов этих групп и сходение кривых энтальпий образования их соединений – оксидов и галогенидов у атома алюминия [5-8]. Для алюминия характерно большое сродство с кислородом, которое выражается в больших значениях энтальпии 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, приводящее к подразделению лантанидов по подгруппам – цериевой и иттриевой;

- наличие одного электрона у 5d-орбиталей и возможности проскока электронов с 4f-орбитали на 5d-орбиталей у атомов лантана, гадолиния и лютеция. Схожесть электронного строения с появлением внешних электронов ($6s^25d^1$) приводит к проявлению линейного характера изменения свойств атомов и их соединений от порядкового номера этих металлов;

- сложный характер изменения свойств лантанидов и их соединений в пределах группы 4f -элементов, который заключается в разделении каждой подгруппы лантанидов - цериевой и иттриевой, на две части, соответственно. Такая характерная особенность известна как «тетрад-эффект» [20 – 24).

Теоретическое пояснение установленных закономерностей изменения 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 однопольных 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 алюминий – 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 литературных сведений по диаграммам состояния систем алюминий – лантаниды, исходя из задачи настоящей диссертационной работы, большое внимание уделено сплавам – интерметаллидам и эвтектическим соединениям, образующимся в области богатых лантанидами. Диаграммы состояния систем Al-Ln, приведённые 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 La_3Al_{11} , $LaAl_3$, $LaAl_x$, $LaAl_2$, $LaAl$, La_3Al . При температурах 1240⁰C [36] и 1405⁰C [39] происходит конгруэнтное плавление ИМ La_3Al_{11} , $LaAl_2$. Перитектическое образование ИМ $LaAl_3$, $LaAl_x$, $LaAl_2$, $LaAl$, La_3Al обнаружено при температурах 1170, 1240, 873, 550⁰C, соответственно.

Авторами работ [36] и [39], в области богатой алюминием, обнаружено образование эвтектического сплава состава $Al + La_3Al_{11}$ при $640^{\circ}C$ и смешанный сплав состава $La_3Al_{11} + LaAl_x$ при температуре $1220^{\circ}C$. В области богатой лантаном, установлено кристаллизация эвтектического сплава $La + La_3Al$ при $547^{\circ}C$.

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 Ce_3Al_{11} . При температурах 655 и $1480^{\circ}C$ наблюдается конгруэнтное плавление ИМ-ов Ce_3Al и $CeAl_2$. При температурах 845 , 1135 и $1235^{\circ}C$ перитектоидальное образование ИМ-ов $CeAl_3$ и Ce_3Al_{11} , которые плавятся.

В системе в области богатой алюминием образуется эвтектический сплав $Ж = (Al) + \alpha Ce_3Al_{11}$, которое содержит – $4,0\%$ (ат.) Ce и имеет температуру плавления $640^{\circ}C$.

В области богатой церием обнаружено кристаллизации сплавы эвтектического состава $Ж = \beta Ce_3Al$, соответствующее содержанию $70,0\%$ (ат.) Ce и $Ж = (\gamma Ce) + \beta Ce_3Al$, соответствующее содержанию $89,0\%$ (ат.) Ce. Обнаруженные сплавы плаваются при температурах $645^{\circ}C$ и $580^{\circ}C$, соответственно.

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

Авторами работ [42, 43] установлено образование ИМ-ов следующих составов: Pr_3Al_{11} , $PrAl_3$, $PrAl_2$, $PrAl$, Pr_2Al , Pr_3Al . Показано, что только ИМ $PrAl_2$ конгруэнтно плавится при температуре $1480^{\circ}C$. Другие ИМ образуются перитектоидной реакцией при температурах 1240 , 1075 , 905 , 735 и $630^{\circ}C$ перитектоидной реакцией, соответственно.

Установлено, что в области богатой Al-м образуется эвтектический сплав состава $(Al) + \alpha Pr_3Al_{11}$ при температуре $640^{\circ}C$ с концентрацией 5% (ат.) Pr.

Установлено образование эвтектический сплав состава $Pr_2Al + \alpha Pr$ при температуре $650^{\circ}C$, с содержанием 82% (ат.) Pr.

Диаграмма состояния системы неодим - алюминий - (Nd - Al).

Данная система построена по результатам работ [44-46]. Установлено, что ИМ состава плавится конгруэнтно при температуре 1460 °С. Другие ИМ составов Nd_3Al_{11} , $NdAl_3$, $NdAl$, Nd_2Al , Nd_3Al образуются перитектически при температурах 1235, 1205, 940, 795, 675°С, соответственно.

В области богатой Al, образуется ЭС с температурой плавления 640°С [44] с содержанием 2,5% (ат.) Nd [45]. ЭС, образующийся в области богатой неодимом имеет температуру плавления 635°С.

Диаграмма состояния системы самарий - алюминий - (Sm - Al).

Диаграмма состояния системы Sm-Al подробно изучено авторами работ [42, 47, 48]. Данные, приведённые в работах [47-49], в области богатой алюминием, взаимно согласуются. Авторами работ установлено, что в этой области системы Sm-Al образуются ИМ следующих составов $SmAl_4$, $SmAl_3$, $SmAl_2$. В работе [49] показано конгруэнтное плавление ИМ $SmAl_4$ и $SmAl_2$ плавятся при температурах 1450 и 1500°С, соответственно. ИМ $SmAl_3$ образуется перитектидной реакцией и плавится при температуре 1105°С [48], или 1134°С [49].

Авторами работ [42] установлено образование ИМ составов $AlSm$ и $AlSm_2$. В работе [50] указано, что ИМ состава Al_4Sm соответствует формуле $Al_{11}Sm_3$.

Установлено образование эвтектических сплавов в системе Al-Sm. ЭС, который образуется в области богатой алюминием имеет температуру плавления 633°С с содержанием 3 % (ат.) неодима [49]. ЭС, образующийся в области богатой неодимом, плавится при температуре 734 °С [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 °С 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 °С. Остальные ИМ $GdAl_3$, $GdAl$, Gd_3Al_2 , Gd_2Al образуются по перитектическим реакциям: $Ж + GdAl_2 = GdAl_3$, $Ж + GdAl_2 = GdAl$, $Ж + GdAl = Gd_3Al_2$ и $Ж + Gd_3Al_2 = Gd_2Al$ при температурах 1125, 1075, 980, 950°С, соответственно.

В области богатой алюминием, наблюдается эвтектическое превращение $Ж = (Al) + GdAl_3$ при температуре 650°С с содержанием 2,0 % (ат.) гадолиния. Авторами работы [49] установлено, что ЭС плавится при температуре 633°С и содержит около 3% (ат.) гадолиния.

В системе в области богатой гадолинием, наблюдается эвтектическое превращение $Ж = (aGd) + Gd_2Al_3$ при температуре 875°С, которое содержит 77,0 % (ат.) 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].

В системе Tb-Al, Авторами работ [60,66] показано, что в области богатой алюминием, имеет место эвтектическое превращение при температурах 644°С и 638±2°С, соответственно, которое содержит 10,0% (ат.) тербия.

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

Исследования, проведённые авторами работ [49, 68, 69] и другими показали, что в данной системе образуются следующие ИМ - $\alpha DyAl_3$ [51, 59], $\beta DyAl_3$ [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°С [68], 1480°С [69] и 1140°С [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 $\text{Ж} = (\text{Dy}) + \text{Dy}_2\text{Al}$ с содержанием 81,0 % (ат.) Dy и $\text{Ж} = \text{Dy}_2\text{Al} + \text{Dy}_3\text{Al}_2$, при температуре 1006°C , с содержанием 61,0% (ат.) Dy.

Диаграмма состояния системы 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 , из которых ИМ HoAl_2 и Ho_2Al плавятся конгруэнтно при температурах 1530 и 1018°C , соответственно. ИМ HoAl_3 , HoAl , Ho_3Al_2 образуются по перитектической реакции при температурах 1087, 1115 и 994°C .

В области богатой алюминием в системе Ho-Al наблюдается эвтектическое превращение, выражающее 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.

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 [71]. Установлено эвтектическое инвариантное равновесие $\text{Ж} = (\text{Al}) + \text{TmAl}_3$, при температуре 645°C , в области богатой алюминием, соответствующему содержанию тулия 10% (ат.).

Диаграмма состояния системы иттербий - алюминий (Yb - Al). Система исследована мало. Авторами работ [78, 79] установлено, что в системе Al-Yb образуются ИМ, соответствующими составов YbAl_3 и YbAl_2 , которые участвуют в эвтектических превращениях: $\text{Ж} = (\text{Al}) + \text{YbAl}_3$, при температуре 625°C , с содержанием алюминия 96% (ат.); $\text{Ж} = (\text{aYb}) + \text{YbAl}_2$, при температуре 657°C с содержанием иттербия 77,5% (ат.). Авторами работ [78, 79] приведены сведения об образовании ИМ состава Al_2Yb . Согласно отличающимся данными, приведёнными авторами работ [78] и [78] этот ИМ плавится конгруэнтно при температурах 1450°C [78] и 1360°C [79]. ИМ состава YbAl_3 образуется по перитектической реакции, при отличающихся температурах - (1065°C [78] и 980°C [79]).

В системе Yb-Al , в области богатой алюминием, авторами работ [42, 47, 78] установлено образование сплав эвтектического состава при концентрации алюминия 97,3% (ат.).

Диаграмма состояния системы лютеций - 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 состояний систем лантаниды - алюминий, позволят установить взаимосвязь между фазовым составом и

различными свойствами сплавов на основе алюминия, способствуют научно-основанному выбору состава сплавов с необходимыми 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 - электрические, термоэлектрические, магнитные, оптические, механические и другие обусловлены многообразием химической связи между атомами, между катионами металлов и анионов, или полианионов, приводящие к разнообразию кристаллических структур металлических систем.

Яркими представителями нового класса металлических сплавов, состоящих из катионов металлов и анионов, или полианионов, являются фазы Цинтля [80-91]. Эти металлические соединения подчиняются правилам валентности [80, 81]. К сплавам фаз Цинтля можно отнести многочисленные двойные металлические фазы, которые образуются между элементами 13А и 14А групп Таблицы химических элементов и переходными элементами. 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.

Установлено, что приведённые двухкомпонентные фазы Цинтля (рисунок 1.1) состоят из 44 катионов Ln^{2+} (Ln – Eu и Yb) и двух остовов из анионов сурьмы $[\text{Sb}_4]^{4-}$. Каждые остовы состоят из восьми $[\text{Sb}_4]^{4-}$, в виде гантелей и 16Sb^{3-} анионов.

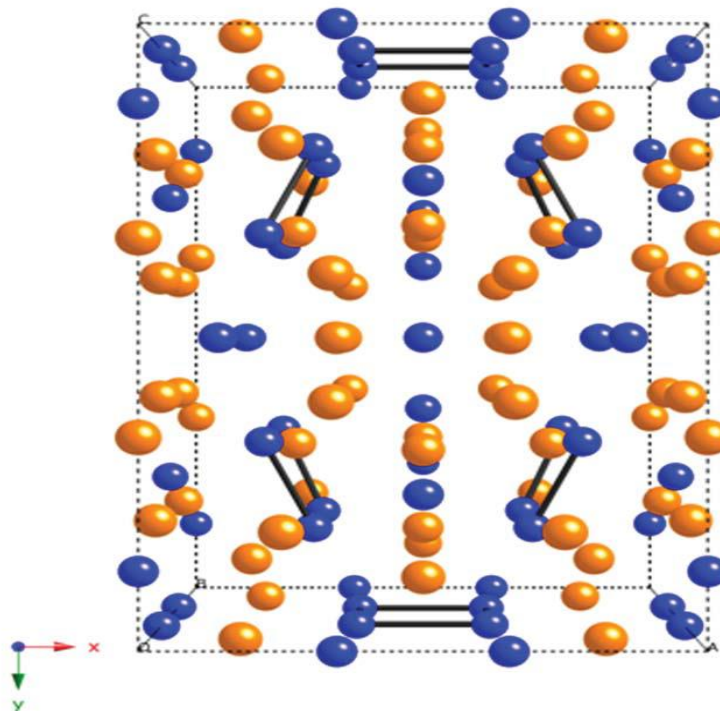


Рисунок 1.1– Структура двухкомпонентной фазы Цинтля $\text{A}_{11}\text{Sb}_{10}$, где А- Ca, Eu, Yb (золотистые) и сурьма - синие

Подробно изучено строение и состав соединения типа $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$, которое относится к трёхкомпонентным соединениям фаз Цинтля. Установлено, что кристаллическая структура соединения типа $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ имеет тетрагональную сингонию [86]. Подробное исследование кристаллической структуры проведёно авторами работ [84-89]. Авторами установлено, что кристаллическая решетка соединения $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ «образовано из 14 катионов Ca^{2+} и разных анионов - четырёх монокомпонентных Sb^{3-} -анионов и многокомпонентных - тетраэдрических AlSb_4^9 - и линейных Sb_3^{7-} » [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:

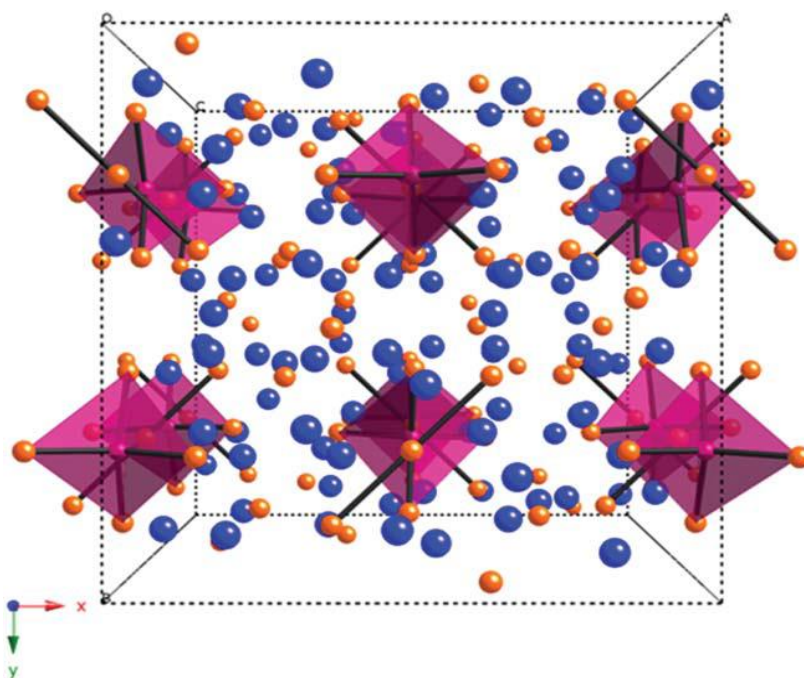


Рисунок 1.2– Кристаллическая структура фаз Цинтля $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$:

где катионы–золотистые - Yb^{+2} , красные–марганца; анионы-синие–сурьма.

Несмотря на достигнутые успехи в получении и применении металлических сплавов с участием редкоземельных металлов (РЗМ), имеются много проблем, требующих всестороннего изучения. Согласно утверждению авторами работ [92-94] из числа возможных двухкомпонентных интерметаллических соединений лишь малая часть экспериментально изучены. Так, из 5387 прогнозированных и полученных интерметаллидов типа АВ, A_2B и A_3B , с участием редкоземельных металлов изучено не более 25-30%. Принципиальный вопрос о природе донора и акцептора электронов в интерметаллических соединениях остается открытым [30, 31, 39, 95-98]. Авторами работ [26, 96, 97] показано, что в интерметаллических соединениях с участием d- и f-элементов по мере заполнения d- и f-орбиталей электронами, на половину или полностью s- и p-электроны внешних орбиталей вносят определённый 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 при

взаимодействии металлов первой половины 3d-элементов (Sc-Cr) с лантанидами, лантаниды проявляют окислительные свойства и восстанавливаются, а с элементами второй половины (Mn-Zn) - лантаниды проявляют восстановительные способности, приводящие к их окислению. В интерметаллидах с лантанидами легкие 3d-элементы (Sc-Cr) выступают как доноры электронов, а тяжелые (Mn-Zn) - как акцепторы электронов [26].

Авторами работ [98-104], прецизионными методами, определены степень окисления лантанидов в интерметаллических соединениях с различными металлами. В частности, в работе [104] отмечается, что параметры кристаллической решетки интерметаллиды состава LnAl_2 изменяются, в соответствии с эффектом лантанидной контракции для трехвалентных лантанидных ионов. Отмечено большое отклонение данной характеристики ИМ 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. По данным диаграммы состояния систем Al-Ln, можно установить закономерности изменения различных свойств сплавов, в зависимости от природы и содержания легирующего лантанида, подобрать оптимальные условия получения материалов с «запрограммированными» характеристиками.

Алюминиевые сплавы, легируемые лантанидами, проявляют улучшенные эксплуатационные характеристики - высокую удельную прочность, пластичность, коррозионную стойкость и лучшую тепло- и электропроводность, по сравнению с применяемыми металлическими сплавами других систем [105-114]

Проведённые авторами работы [112-114] исследования свойств поликомпонентных алюминиевых сплавов, в частности, следующих систем легирования Al-Er, Al-Hf, Al-Er-Hf и Al-Er-Hf-Zr показали, что дисперсионное упрочнение и сопротивление рекристаллизации алюминиевых сплавов возрастают по мере увеличения числа микролегируемых лантанидов.

Интерметаллид состава Al_3Er (5,33 мас. % Er), который образуется в системе Al-Er, способствует измельчению структуры и повышению механической характеристики сплава, из-за идентичных параметров решетки с алюминием. Для получения высокопрочных и экономически выгодных алюминиевых сплавов, легированных скандием, производят замену части скандия на лантаниды [113, 114].

В последнее время, ведутся интенсивные исследования по производству и применению поликомпонентных лигатур в сплавах на основе алюминия. Многочисленными исследованиями, авторами работ [115-120] показано, что алюминиевые сплавы систем Al-Mg, Al-Zn-Mg и Al-Zn-Mg-Cu, легированные лантанидами, в частности, эрбием, проявляют повышенную твёрдость, прочность и термическую стабильность, по сравнению с исходными сплавами. ИМ состава Al_3Ln служит зародыше для образования измельчённого твердого раствора алюминия, и располагаются по их границам. Алюминиево-магниевого сплавы, легированные лантанидом проявляют повышенную устойчивость к коррозии. Это обусловлено высокой электрохимической стабильностью и образованию пассивной плёнки сплава к окислению [121].

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», заключающиеся 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} .

Авторами работ [128-133] установлен ряд металлохимических закономерностей сплавообразования в системах Al-PЗМ-Mg, Al-PЗМ-Zn, Al-PЗМ-Sr, Al-PЗМ-Cu, Al-PЗМ-Li, Al-ЩЗМ-Mg, Al-Sr(Ba)-Cu, Al-Sr(Ba)-Si(Ge). На основе установленных металлохимических закономерностей, касающихся составов интерметаллических соединений и твёрдых растворов, характера и числа протекающих нонвариантных равновесий, сингулярной триангуляции систем, прогнозируется фазовый состав и особенности кристаллизации неизученных систем алюминия с РЗМ.

1.5. Термические характеристики сплавов систем алюминий – лантаниды, богатых лантанидом

К важнейшим прикладным характеристикам сплавов относятся термическая устойчивость, температуры плавления и кипения, 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 температуре плавления интерметаллидов и эвтектических соединений, образующихся в системах алюминий – лантаниды, в области богатых лантанидом. Анализ имеющихся сведений показывает, что диаграммы состояния систем алюминий – лантаниды, в области богатых лантанидом, изучены не полностью. Так, диаграмма состояния системы Al-Sm изучена частично и взаимосогласованные результаты получены в области богатой алюминием. В области богатой самарием, температура и характер образования ИМ составов AlSm и AlSm₂ не установлены. Диаграмма состояния системы Al-Но изучена в области концентраций до 85% (ат.) Но. Диаграмма состояния системы Al-Lu изучена недостаточно.

В серии работ [134-140] авторами обобщены, имеющиеся в литературе сведения по температуре плавления интерметаллидов систем алюминий-лантаниды. Авторами работ проведён сравнительный анализ имеющихся сведений с помощью известных расчётных и полуэмпирических методов. На основе уточнённых и/или определённых значений температуры плавления интерметаллидов, образующихся в системах алюминий - лантаниды (таблица 1.1), установлены закономерности их изменения в зависимости от природы лантанидов. На рисунках 1.3 и 1.4 изображены графики установленных закономерностей, в зависимости от природы лантанидов и от состава, соответственно.

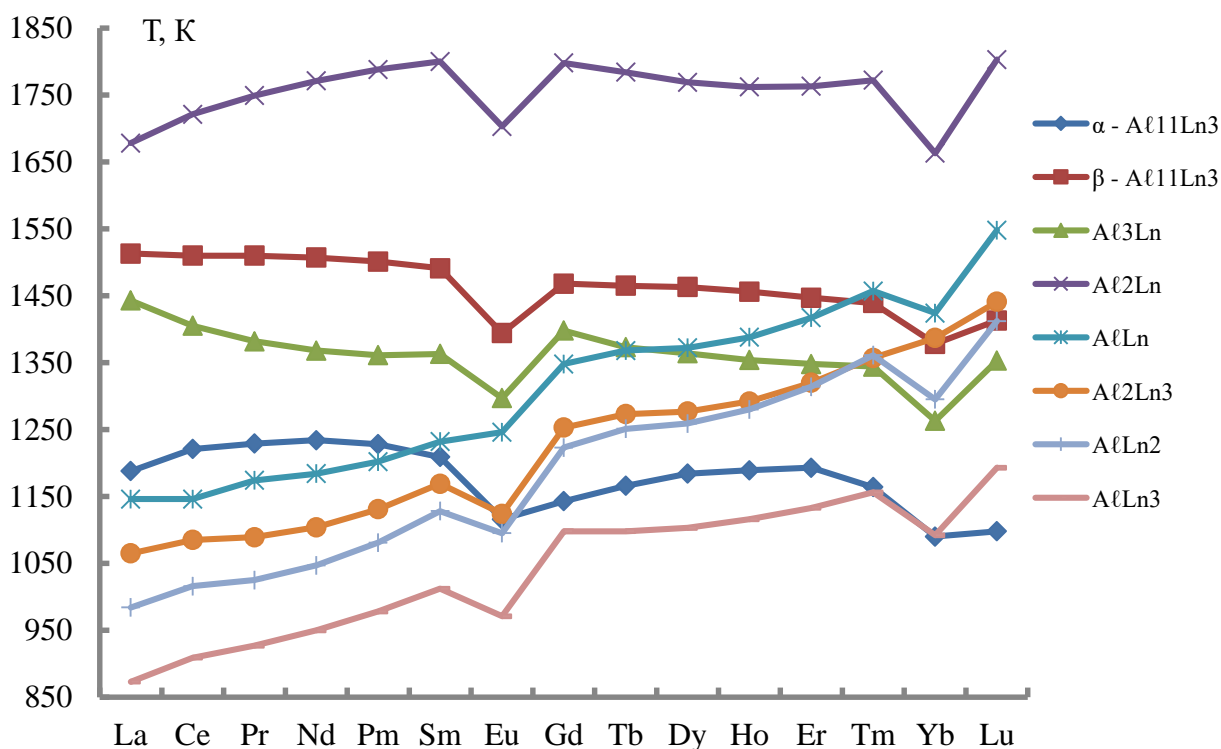


Рисунок 1.3 – Кривые зависимости температуры плавления ($T_{пл}$) ИМ систем Al – Ln от природы лантанидов

Рисунки наглядно иллюстрируют сложный характер закономерности изменения температуры плавления ИМ в зависимости от природы лантанидов для систем Al-Ln, с проявлением известного «тетрад-эффекта». Общим для них является четкое разделение графика на соответствующие подгруппы лантанидов – цериевой и иттриевой. Отклонение от общей закономерности

наблюдается для ИМ европия и иттербий, которое обусловлено их электронным строением.

Таблица 1.1 – Температура плавления (К) интерметаллидов системы Al – Ln

Ln	α - Al ₁₁ Ln ₃		β - Al ₁₁ Ln ₃		Al ₃ Ln		Al ₂ Ln	
	Литер.	Расчет	Литер.	Расчет	Литер.	Расчет	Литер.	Расчет
La	1188	1188	1513	1513	1443	1443	1678	1678
Ce	1293	1221	1508	1510	1408	1405	1753	1721
Pr	1238	1229	1513	1510	1348	1382	1753	1749
Nd	1223	1234	1508	1507	1478	1368	1733	1771
Pm	-	1228	-	1501	-	1361	-	1788
Sm	-	1209	1723	1491	1393	1363	1773	1800
Eu	-	1116	-	1394	-	1297	-	1703
Gd	-	1143	-	1468	1398	1398	1798	1798
Tb	-	1166	-	1465	-	1373	-	1784
Dy	-	1184	-	1463	1363	1364	1773	1769
Ho	-	1189	-	1456	1360	1354	1803	1762
Er	-	1193	-	1447	1343	1348	1718	1763
Tm	-	1164	-	1439	-	1344	-	1772
Yb	-	1090	-	1378	1253	1263	1633	1663
Lu	-	1098	-	1413	1353	1353	-	1803

Продолжение таблицы 1.1

Ln	AlLn		Al ₂ Ln ₃		AlLn ₂		AlLn ₃	
	Литер.	Расчет	Литер.	Расчет	Литер.	Расчет	Литер.	Расчет
La	1146	1146	-	1065	-	984	823	873
Ce	1118	1146	-	1085	-	1016	928	909
Pr	1178	1174	-	1089	-	1025	903	927
Nd	1213	1184	-	1104	1008	1047	948	950
Pm	-	1202	-	1131	1068	1081	-	978
Sm	-	1232	-	1169	-	1128	-	1012
Eu	-	1246	-	1124	-	1095	-	971
Gd	1348	1348	1253	1253	1223	1223	-	1098
Tb	-	1368	-	1273	-	1251	-	1098
Dy	-	1372	1286	1277	1413	1259	-	1103
Ho	1388	1388	1267	1292	1291	1280	-	1116
Er	1338	1417	1333	1320	1303	1314	-	1133
Tm	-	1457	-	1357	-	1361	-	1156
Yb	-	1424	-	1387	-	1295	-	1092
Lu	-	1548	-	1441	-	1412	-	1193

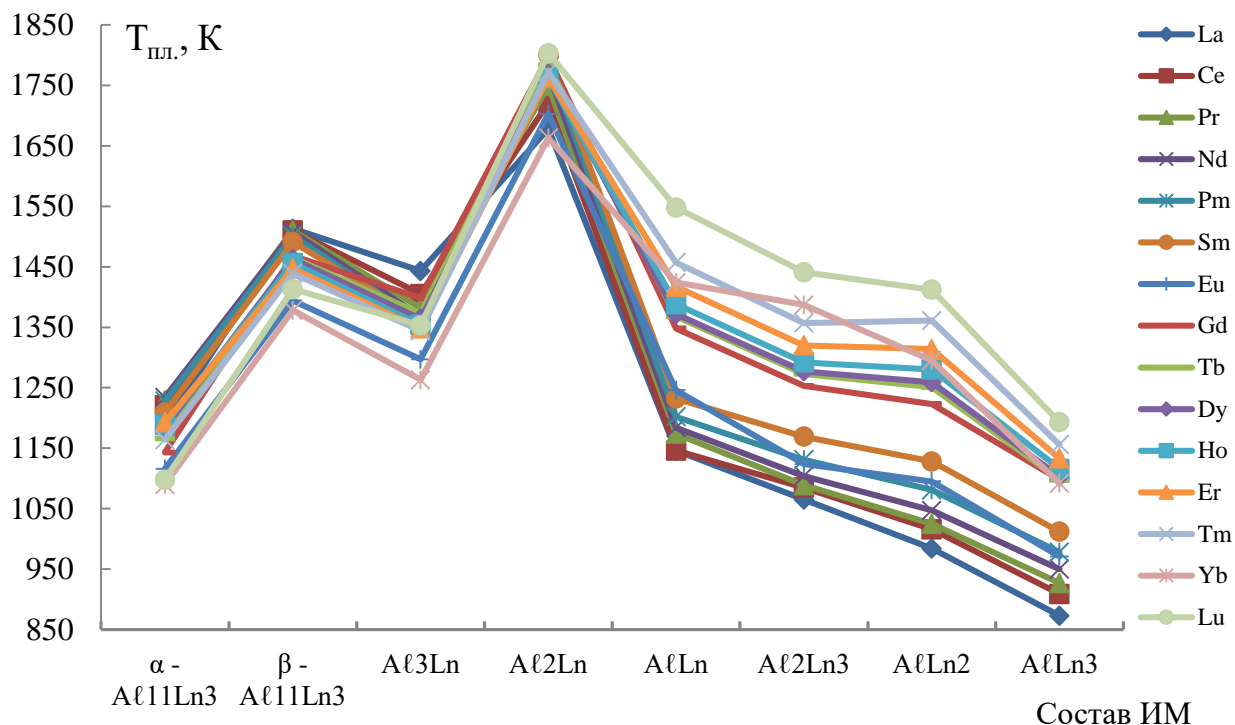


Рисунок 1.4 – График кривых зависимостей температуры плавления ($T_{пл}$) ИМ систем Al-Ln от их состава

В работах [141-144] проведено математическое моделирование закономерности изменения температуры и энтальпии 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 отмеченных характеристик интерметаллидов систем Al-Ln, богатых алюминием, 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 зависимости от природы лантанидов. Так, эти сведения отсутствуют полностью для систем: Al-Pm, Al-Lu, и частично - для систем: Al-Eu, Al-Tb и Al-Tm, в

области богатой лантанидом. Только в системах: Al-La, Al-Ce, Al-Sm, Al-Dy и Al-Er обнаружены три эвтектических превращений. Имеющиеся сведения приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Температура плавления сплавов эвтектических составов

Температура эвтектики, °С			
Со стороны лантанидов			
Подгруппа лантанидов			
Система	Цериевая	Система	Иттриевая
Al-La	547; 647	Al-Gd	875
Al-Ce	580; 645	Al-Tb	Данные отсутствуют
Al-Pr	650	Al-Dy	1005; 1006
Al-Nd	635	Al-Ho	976; 984
Al-Pm	Данные отсутствуют	Al-Er	1005
Al-Sm	750	Al-Tm	Данные отсутствуют
Al-Eu	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. В монографиях, справочниках и обобщенных работах [147-149], приведены сведения о термодинамических свойствах сплавов систем алюминий – лантаниды.

В справочнике [148] обобщены результаты многочисленных исследований термодинамических свойств жидких сплавов редкоземельных элементов с другими легкоплавкими p- и d-элементами. Установлена экзотермичность процесса сплавообразования в системах лантаниды – p-металлы.

Термодинамические свойства двухкомпонентных интерметаллидов систем лантаниды – p-металлы и лантаниды – d-металлы определены применением различных вариантов метода измерения электродвижущих сил (ЭДС) в гальванических элементах с жидкосолевым электролитом [150].

В работе [151], определение термодинамических свойств нескольких сплавов осуществлено с одним электроотрицательным элементом. Авторами работы [152] получены сведения о составе фазы и термодинамических характеристиках сплавов, хронопотенциометрическим методом. Методом изотермического калориметра смещения, адаптированного к исследуемым системам, определено значение энтальпии растворения ряда редкоземельных металлов в жидкометаллическом растворителе (легкоплавкие p – и d – металлы) [149-152].

Методами дифференциально – термического анализа (ДТА) и дифференциально – сканирующей калориметрии (ДСК) изучено термическое поведение систем Al-Ce и Al-Nd [153-154]. Методом CALPHAD установлен состав ИМ, образующиеся в этих системах, и определены их термодинамические характеристики.

Теплота растворения сплавов систем цинк – лантаниды и алюминия - цинк – лантаниды, где лантаниды – лантан, церий, празеодим и неодим определена методом калориметрии растворения [156]. Рассчитаны энтальпии образования сплавов. Авторами работы [157] определены оценочные величины энтальпии образования интерметаллидов состава AB_3 с участием щелочноземельных металлов.

Среди имеющихся теоретических и полуэмпирических методов определения термодинамических свойств жидких и твердых сплавов, до недавнего времени, наибольшее распространение получила модель, предложенная Мйедемы [158, 159]. Однако во многих работах отмечается, что этот метод носит приближённый характер. Авторами работ [160, 161] и другими исследователями отмечено, что энтальпия образования ИМ с участием РЗЭ, рассчитанные по данной модели, в основном, имеет заниженное значение, чем экспериментальное. Приближённость расчётов по этой модели явно проявляется при установлении зависимости энтальпии образования интерметаллидов от содержания РЗЭ

$\Delta f H^0_{им} = f(x)$, где X – мольная доля (%) РЗЭ.

Авторами справочника [148] обобщены сведения (на 1986г.) о термических и термодинамических свойствах жидких сплавов двойных систем РЗЭ - скандия, иттрия, лантанидов и некоторых актинидов. Сведения о термодинамических свойствах твердых ИМ систем Al-Ln, приведенные в работах [134-141, 147, 154, 155, 160-168], носят отрывочный характер. Имеющиеся сведения по термодинамике для некоторых систем заметно отличаются между собой.

Авторами работ [153-155, 160-168] определена энтальпия растворения интерметаллидов систем алюминий - церий, алюминий - празеодим и алюминий - неодим методом калориметрии растворения. Растворение ИМ произведено в 0.5 м растворе соляной кислоты.

На основе составленного термохимического цикла определены значения энтальпии 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] термодинамических характеристик (таблицы 1.3 и 1.4), установлена закономерность изменения энтальпии образования интерметаллидов систем алюминий - лантаниды, в зависимости от их состава и от природы лантанидов. Показано, что закономерность изменения термодинамических свойств интерметаллидов систем Al-Ln от их состава, состоит из трёх зон [147-149]. Крайние прямолинейные зоны сходятся в третьей зоне с изгибающей вершиной, соответствующей наиболее устойчивому составу интерметаллидов. Установлено, что данная закономерность для ИМ систем Al-Ln (где Ln – Ce, Pr и Nd) имеет форму треугольника, состоящего из двух зон с вершиной, при составе Al_2Ln (рисунки 1.5).

График зависимости изменения энтальпии образования интерметаллидов систем алюминий - лантаниды, где Ln – Ce, Pr и Nd от их состава (рисунок 1.6), состоит из двух областей. Область (1), в которой с повышением концентрации лантанида (при $x = 0 - 33,33$ % ат.) наблюдается симбатный рост величины энтальпии образования интерметаллидов. В области (2) наблюдается обратная

зависимость – с увеличением концентрации лантанида (при $x \geq 33,33$ % ат.), происходит уменьшение величины энтальпии образования ИМ.

Таблица 1.3 – Термодинамические свойства интерметаллидов систем алюминий – лантан и алюминий – церий

Al-Ln	$-\Delta_f H_{298}^0$		Источ- ник	S_{298}^0 $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Источ- ник	C_p^0 $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Источ- ник
	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{ат.}}$					
Al ₄ La	175.04	35.01	[51]	-		-	
	176.63	35.31	[26]	-		-	
	169.24	33.84	[151]	-		-	
Al ₁₁ La ₃	176.63	37.57	[150]	-		-	
Al ₃ La	-	-		28,50±0,45	[150]	-	
Al ₂ La	150.61	50.20	[148]	-		-	
	151.04	50.35	[150]	23.59	[150]	17.61	[150]
	100.80	33.60	[151]	-		-	
AlLa	74.10	37.05	[151]	-		-	
Al ₄ Ce	145.72	29.15	[158]	-		-	
Al _{3,7} Ce	186.11	39.60	[161]	-		-	
	163.22	34.72	[150]	-		-	
	161.84	34.65	[158]	-		-	
	189.94	40.43	[151]	-		-	
Al ₃ Ce(α)	163.74	40.92					
Al ₃ Ce(β)	153.82	38.45	[158]	-		-	
	140.72	35.18	[127]	-		-	
Al ₂ Ce	147.93	49.31	[128]	-		-	
	133.82	44.61	[158]	-		-	
	159.63	53.24	[161]	25.71	[150]	17.84	[150]
	163.24	54.46	[148]	-		-	
	154.35	51.4	[127]	-		-	
AlCe	65.01	32.51	[158]	-		-	
	94.42	47.23	[161]	-		-	
	72,09	36.05	[127]	-		-	
AlCe ₂	63.65	21.29	[158]	-		-	
	64,10	21.37	[127]	-		-	

Al ₃ Ce(α)	66.45	16.62	[148]	-		-	
	63.14	15.78	[158]	-		-	
	112.41	28.17	[161]	-		-	
	92.05	23.04	[150]	-		-	
Al ₃ Ce(β)	60.05	15.01	[158]	-		-	
	58.05	14.51	[127]	-		-	

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

Состав ИМ	- $\Delta_f H_{298}^0$		Источник	Состав ИМ	- $\Delta_f H_{298}^0$		Источник
	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{ат.}}$			$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{ат.}}$	
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]
Al ₂ Nd	148.75	49.58	[158]		170.40	56.88	[127]
		161.10	53.7	[157]	AlPr	76.00	37.97
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]				
AlNd ₂	79.98	26.66	[158]	Al ₂ Yb	-	24,4	[4]
	81.1	-	[128]			25,4	[5]

	111.33	37.11	[157]			32.5	[6]
	81.06	27.07	[127]			38,0	[7]
AlNd ₃	107.72	26.93	[158]	Al ₃ Yb	-	39,5	[8, 9]
	108.40	27.16	[157]			36,4	[6]
	93.07	23.27	[127]			32,5	[8, 9]

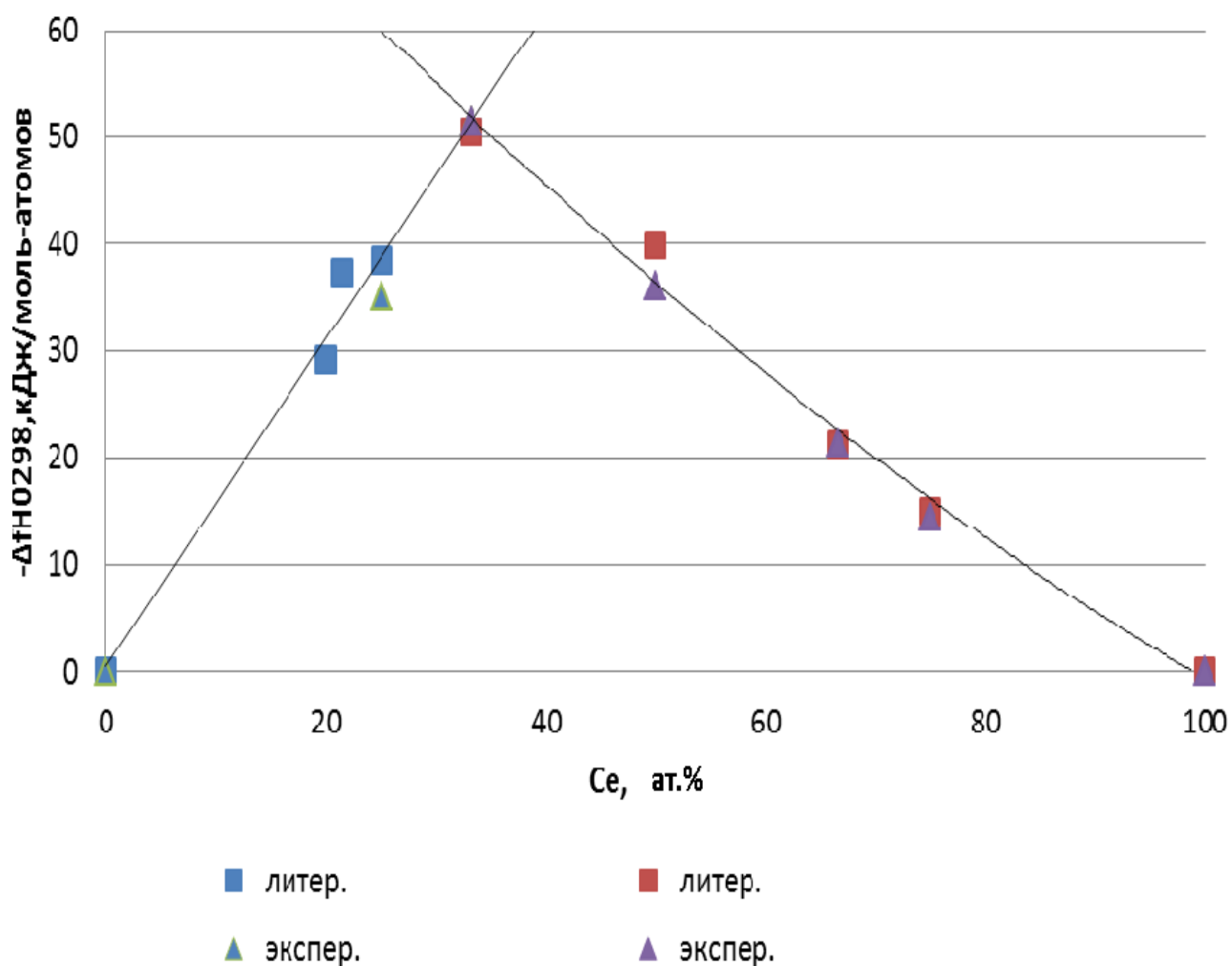


Рисунок 1.5 – График зависимости энтальпии образования интерметаллидов систем Al-Ce от концентрации Ce.

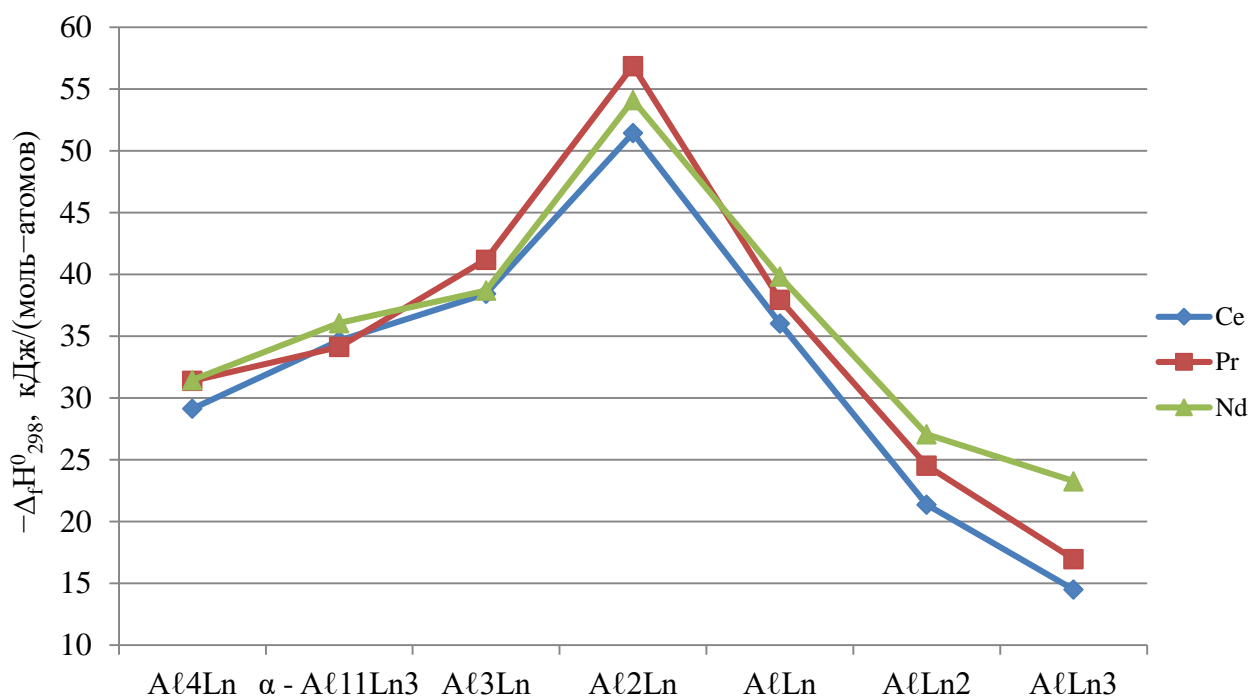


Рисунок 1.6 – График зависимости энтальпии образования ИМ систем Al–Ln (где Ln–Ce, Pr и Nd) от их состава

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. Энтальпия 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 энтальпии образования ИМ состава $YbAl_2$ и $YbAl_3$, которые равны - 32,5 и - 36,4 кДж/моль, соответственно. Приведённые в работах [173-175] значения энтальпии 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. 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.

Определить лимитирующую стадию многоступенчатого и многофакторного процесса окисления сплавов представляется сложной задачей.

После образования оксидной пленки на поверхности жидкого сплава, механизм процесса его окисления значительно усложняется. При этом дополнительно появляются этапы 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 оксидную пленку и адсорбция кислорода на её поверхности. В целом, суммарная скорость процесса окисления в системе определяется наиболее медленной, лимитирующей стадией. 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 процесс протекает в диффузионной области (режиме);

-если лимитирующая стадия определяется скоростью химического взаимодействия компонентов системы на границе раздела фаз, то по значениям энергетических характеристик можно утверждать, что процесс протекает в кинетической области (режиме) [176-178].

Компоненты исследуемых нами металлических систем алюминий и лантаниды обладают высокой химической активностью и характеризуются высокими величинами сродства к кислороду, и энтальпии образования оксидов [177, 178].

Процесс окисления металлов лантанидов исследован авторами работ [179-183]. Показано, что пары воды оказывают каталитическое воздействие на процесс окисления порошкообразных лантанидов, который может протекать уже при комнатной температуре с образованием оксидов с кубической структурой. Среди лантанидов цериевой подгруппы, сам церий окисляется легко с энергией активации, равной 50,28 кДж/моль. Кинетическая кривая процесса окисления лантанидов имеет параболический вид. Лимитирующей стадией, определяющей скорость окисления, является диффузия кислорода через слой оксида.

В зависимости от глубины и характера процесса окисления, авторы работы [181] предложили деление редкоземельных металлов на следующие три группы:

-первая группа состоит из лантанидов 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.

Применение редкоземельных металлов, в частности лантанидов, в качестве легирующей добавки к сплавам на основе алюминия при малых количествах наблюдается заметное уменьшение плотности токов начала пассивации и полной пассивации. При этом, происходит потенциал питтингообразования сплава либо остаётся постоянным или сдвигается в отрицательную область. В то же время, потенциал коррозии смещается в положительную область (при малом содержании лантанидов в сплаве алюминия (до 0,1 – 0,5 % мас.)). При более высоком содержании легирующей добавки лантанида, потенциал коррозии сплава снова сдвигается в отрицательную область. Среди лантанидов, иттербий имеет особое положение, как легирующая добавка к алюминиевым сплавам. Особенности электронного строения иттербия проявляется в коррозионном поведении его сплавов, на основе алюминия. Установлено, что минимальная добавка иттербия к алюминию оказывает наибольшее влияние на потенциал свободной коррозии полученного сплава. Потенциалы питтингообразования сплава, до и после катодной поляризации, смещаются в положительную область. Сплавы этой системы становятся устойчивыми к коррозии, в результате образования стойкой защитной плёнки на поверхности сплава. Расширение пассивной области служит доказательством этому. Для улучшения коррозионной стойкости алюминия, целесообразно легировать его малыми добавками редкоземельных металлов [184-186].

Многочисленными исследователями, методами термогравиметрии, дифференциально - термического анализа и потенциометрии изучен процесс окисления интерметаллидов, образующихся в системах алюминий – лантаниды. В частности, проведены исследования со сплавами, содержащими от 0.05 до 1.0 масс.% легирующего компонента и алюминий марки А99. Сведения о температуре плавления ИМ, установленные, при изучении диаграммы состояния систем алюминий – лантаниды и обработанные в работах [134-138],

указывают, что интерметаллиды систем алюминий – лантаниды (где лантаниды – церий, празеодим и неодим) плавятся в широком интервале изменения температуры (от 903 до 1753К). Исходя из этого процесс окисления сплавов указанных систем проведен в интервале температур (723-1273) К.

Изучение коррозионно – электрохимических характеристик сплавов системы алюминий - лантан, в реперной среде 3%-ного хлорида натрия, показало, что их электродные потенциалы достаточно устойчивы и существенно не меняются в течение долгого времени выдержки (400 часов). С увеличением содержания лантана до эвтектических составов, плотность тока, при которой начинается коррозионное разрушение, незначительно меняется. 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. При более высоких концентрациях церия в сплавах (до 12% мас.) наблюдается увеличение стационарного потенциала до уровня нелегированного металла. Сдвиг потенциала в положительную область сопровождается некоторым уменьшением величины плотностей токов начала и полной пассивации сплава.

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 (от 2 до 12% мас.), в сплаве наблюдается 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. Наблюдается, что

добавки неодима, практически, не влияют на потенциал питтингообразования сплава.

Линейно - параболический характер кинетики процесса окисления сплавов алюминия с добавками лантанидов, возможно, связан с образованием плотной оксидной пленки на ранних стадиях окисления и значительным приращением удельного веса образца.

Установлено, что добавки церия, празеодима и неодима незначительно снижают окисляемость сплава алюминия. Независимо от концентрации легирующей добавки, повышение температуры приводит к росту скорости процесса окисления. Интенсивное окисление твердых сплавов рассмотренных систем, наблюдается при более высоких (773К) температурах.

Заключение по обзору литературы и постановка задачи работы

Достижение неуклонного роста научно-технического прогресса в современных отраслях техники и технологии требует разработки новых композиционных материалов, в том числе поликомпонентных металлических сплавов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. В этом аспекте, 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 очень сложные кристаллические структуры с остовами атомов разных элементов в элементарной ячейке (типа фаз Цинтля) и разнообразными видами связи между частицами фаз. Эти и другие факторы приводят к тому, что металлические сплавы проявляют широкий спектр физико-химических, электрических, магнитных, оптических, механических и других свойств, в зависимости от природы основы, от природы и содержания легирующих добавок, от условия получения сплавов.

Анализ литературных сведений, посвященных сплавам на основе алюминия с легирующими добавками редкоземельных металлов, в частности,

лантанидов, проявляют полезные, порой уникальные, прикладные характеристики, которые способствуют все более широкому их применению во многих областях современной техники и технологии. Разработка рациональных методов и условия получения, подбор компонентов и их соотношений для металлических систем, с заранее определенными, «запрограммированными» свойствами, возможно только при наличии фундаментальных характеристик компонентов рассматриваемых сплавов на основе алюминия. Особенности электронного строения лантанидов в сочетании с переменной их валентностью, вносят существенный вклад в свойства бинарных и поликомпонентных металлических систем с их участием.

В результате изучения диаграммы состояния бинарных металлических систем алюминий - лантаниды, проведенных многими исследователями, установлено, что в каждой бинарной системе с участием разных лантанидов образуются от шести до восьми бинарных ИМ. Определено, что только в системе Al-Ln возможно образование 120 интерметаллидов и многочисленных сплавов эвтектического состава. В целом, согласно прогнозам, в бинарных металлических системах с участием РЗЭ возможно образование более пяти тысяч интерметаллических соединений, из которых относительно подробно изучено около 30%. Если учесть образование малоизученных моночисленных 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 лютеций - 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: LaAl_4 , LaAl_2 , $\text{CeAl}_{3,7}$, CeAl_2 , $\text{NdAl}_{3,7}$, NdAl_2 и PrAl_4 . Имеющиеся немногочисленные сведения энтальпии образования интерметаллидов других составов этих лантанидов сильно отличаются. Поэтому невозможно провести системный анализ теплофизических и термодинамических характеристик интерметаллидов и сплавов эвтектического состава среды сходных систем, установить закономерности их изменения в зависимости от различных факторов (природа лантанидов, содержание легирующей добавки и т.д.).

Разработка новых составов сплавов на основе алюминия с поликомпонентными допантами, с целью улучшения эксплуатационных характеристик, требует проведения фундаментальных и прикладных исследований.

В прикладном аспекте важно знать коррозионную и термическую устойчивость алюминиевых сплавов с различными добавками лантанидов. Установлено, что процесс окисления сплавов алюминия с добавками лантанидов протекает по линейно-параболическому механизму и зависит от природы, и содержания легирующей добавки. Это возможно, связано с образованием плотной пленки на ранних стадиях процесса окисления сплавов. Показано, что малые добавки лантанидов к алюминиевым сплавам снижают плотность токов начала пассивации и полной пассивации сплавов.

Анализ литературных источников показывает о полном (для систем Al-Pm , Al-Lu), или частичном (для систем Al-Eu , Al-Tb и Al-Tm , в области

богатых лантанидом), отсутствии сведений о температуре плавления эвтектических сплавов. Сведения о термодинамических характеристиках эвтектических сплавов систем алюминий – лантаниды отсутствуют.

Задача настоящей диссертационной работы является получение интерметаллических соединений на основе алюминия с некоторыми лантанидами, в области богатой лантанидом. Исследование физико-химических, термических и термодинамических характеристик 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 – Ла-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)

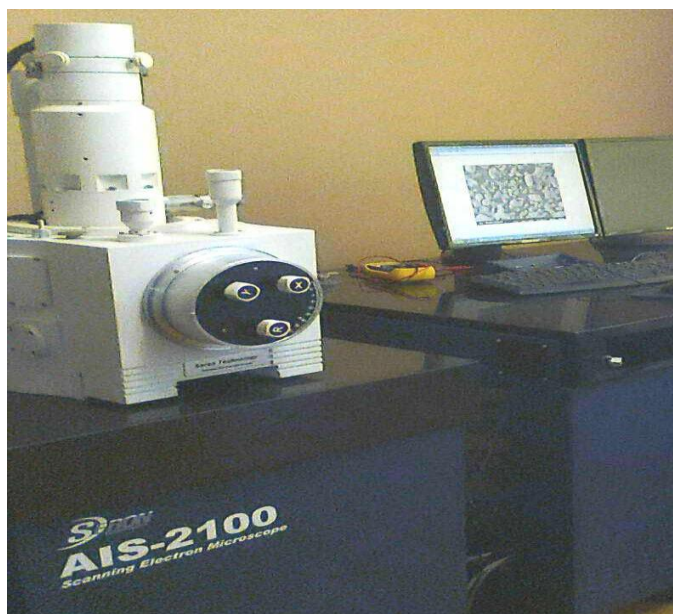


Рисунок 2.2 - Сканирующий электронный микроскоп (SEM) AIS2100 (Корея)

Принцип работы и характеристика электронного микроскопа AIS2100, описанные в работах [134-136], приведены в 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	Выдвиганием 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 усредненным значениям 3^x-4^x измерений.



Рисунок 2.3 – Твердомер Couprall (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 энтальпии, 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:

$$dQ = C m dT \quad (2.1)$$

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:

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

где α - коэффициент теплоотдачи тела. Коэффициент α определяется по значениям плотность теплового потока при перепаде температур на один градус и измеряется в Вт/(м²·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 $dQ = dQ_s$

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

Путём переобращение 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 (эталоны, 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 (эталоны 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-электроды; 5-образец; 6-термопар; 7-цифровой измеритель марки UT71B; 8-компьютер.

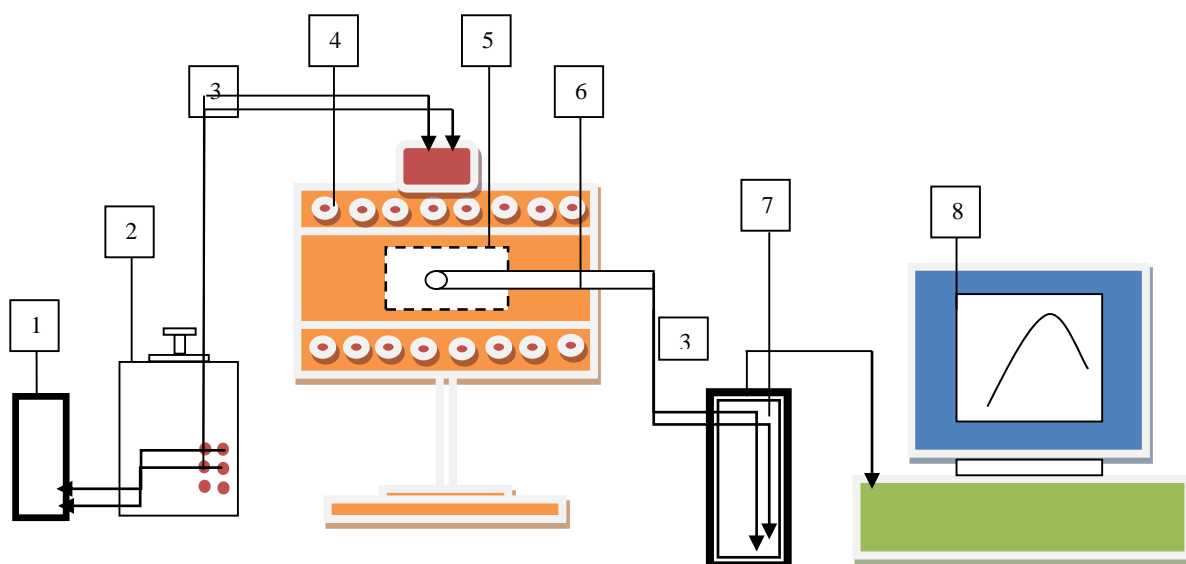


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема установки для измерения теплоемкости твёрдых веществ методом охлаждения

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.

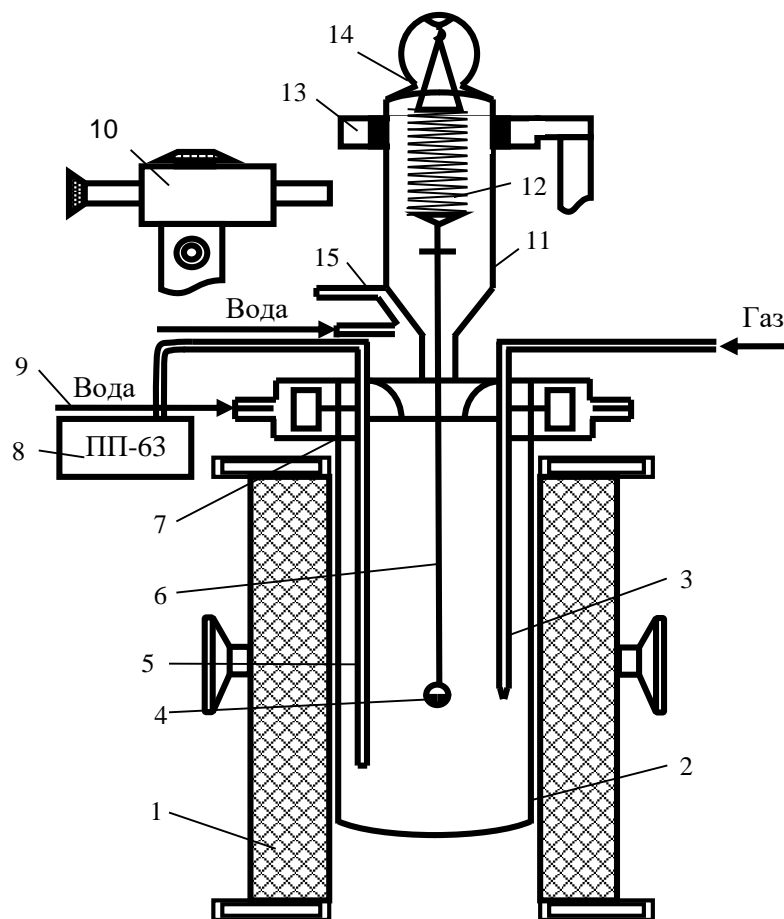


Рисунок 2.5 – Схема установки изучения кинетики окисления сплавов:
 1-печь Таммана; 2-чехол из Al_2O_3 ; 3-трубка; 4-тигель; 5-термопар; 6-платиновая нить; 7-водоохлаждаемая крышка; 8-потенциометр; 9-вода; 10-катетометр; 11-чехол из молибденового стекла; 12-пружина (Mo); 13-подставка; 14-крышка; 15-трон 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 смешивания определённой навески образца с бромидом калия марки <ЧДА> изготавливали таблетки по общеизвестной 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 ($CuK\alpha$ – излучение), рекомендованного в работе [81]. Использовано $SiK\alpha$ – излучение ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) с никелевым фильтром.

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

$$\sin^2 \theta hKI = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 \quad (2.13)$$

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

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.

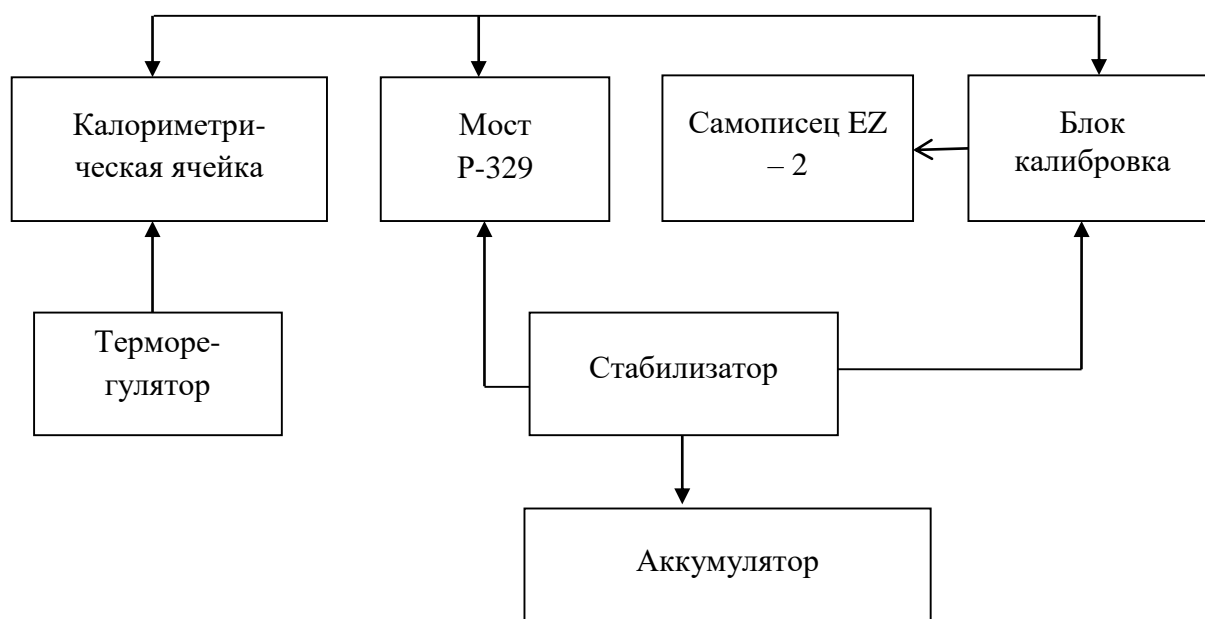


Рисунок 2.6 – Принципиальная блок – схема калориметрической установки

Тепловое значение калориметра определено по количеству электричества с использованием электрического сопротивления, и по теплоте растворения (ΔH_m^0) реперного вещества – дважды перекристаллизованного и прокалённого хлорида калия. Результаты предварительных экспериментов приведены в

таблица 2.2. Теплота разбавления реперного вещества к разведению 1 М КСl:200 Н₂О учтена по данным [149]. Средняя величина энтальпии 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 энтальпии растворения хлорида калия при 298 К

Навеска КСl, г	Разведение раствора	Тепловое значение калориметра,	ΔR , Ом	Энтальпия растворения навески, Дж.	Энтальпия растворения навески, Дж/моль	Энтальпия растворения при разведении 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:

$$A_{Ln^{3+}} = A_{La^{3+}} + \alpha \cdot N_f + \beta S + \gamma^I L_{1-6} \left(\gamma^{II} L_{8-13} \right) \quad (2.15)$$

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:

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

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

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

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].

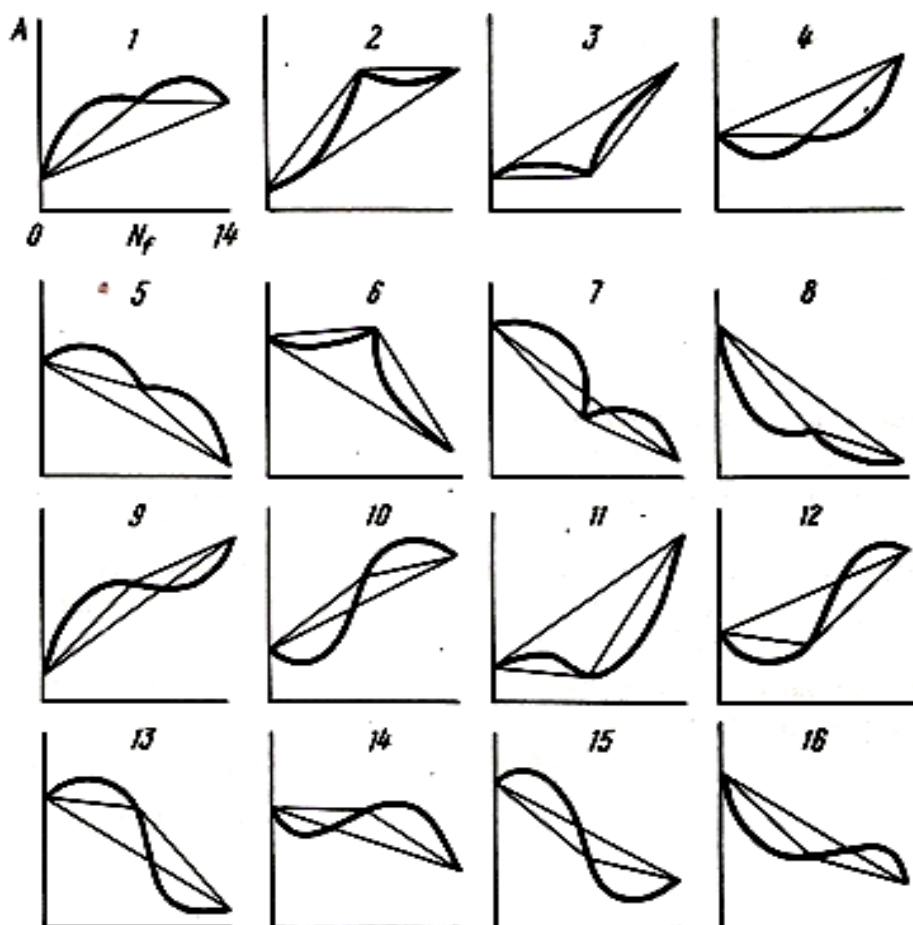


Рисунок 2.7 - Возможные типы и характеры кривых зависимости свойств ионов и соединений лантанидов (III) от их природы.

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 лютеция.

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 In_3 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 лютецием, нами были определены и/или уточнены методами сравнительного расчёта М.Х. Карапетьянца [205] и разностей В.А. Киреева [206]. Сведения для сплавов алюминия с лантаном, гадолинием и лютецием 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 энтальпию плавления по методике, разработанной авторами работ [145, 146]. Расчет произведён по следующему уравнению:

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

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 энтальпии растворения сплавов и определения их энтальпии 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. Используемые 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. ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ, МЕХАНИЧЕСКИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ СИСТЕМ Al-Ln (Ln – La, Ce и Pr)

Применением указанных в &2.2 прецизионных экспериментальных методов, определены химический состав, морфология поверхности и твёрдость свойства полученных сплавов систем алюминий – лантаниды (где Ln – La, Ce, и Pr) разных составов. Изучен процесс окисления сплавов и определены его кинетические, и энергетические характеристики, также состав продуктов окисления. Определены величины энтальпии растворения и рассчитана энтальпия образования полученных сплавов систем Al-Ln.

3.1. Состав, морфология поверхности и твёрдость сплавов систем Al – Ln (где Ln – La, Ce и Pr)

Методом сканирующего электронного микроскопа определён химический состав полученных сплавов систем Al-Ln, где Ln – La, Ce и Pr. Дифрактограммы сплавов получены на сканирующем электронном микроскопе (марки (SEM) серии AIS2100). Дифрактограммы полученных сплавов 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.

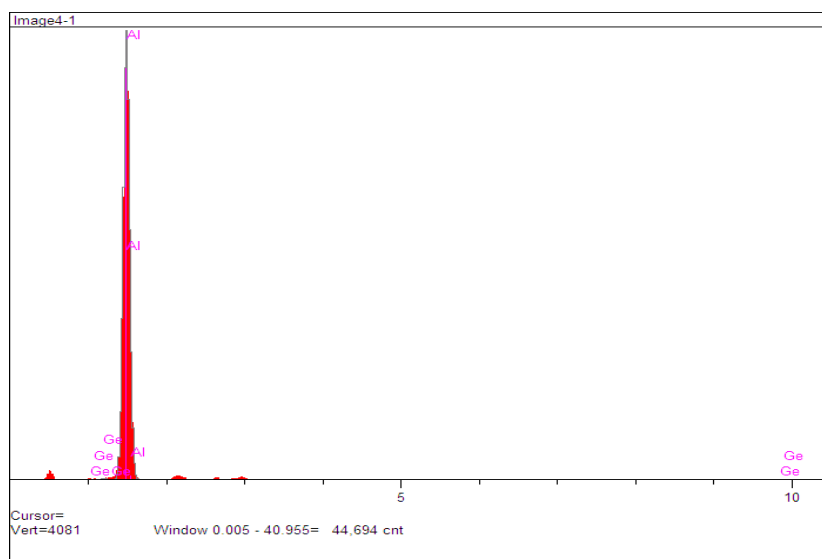


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма алюминиевого сплава, содержащего 0,5 масс. % церия

Таблица 3.1 – Результаты анализа химического состава и интенсивность линий компонентов алюминиевого сплава, содержащего 0,5 масс. % церия

Система	Единица измерения	Концентрация элемента	Ошибка опыта	Интенсивность линии	Линия
Al-Ce	масс. %	99.506	42.198	4.541.03	K α
	масс. %	0.494	0.991	1.27	L α
Итого	масс. %	100.0			

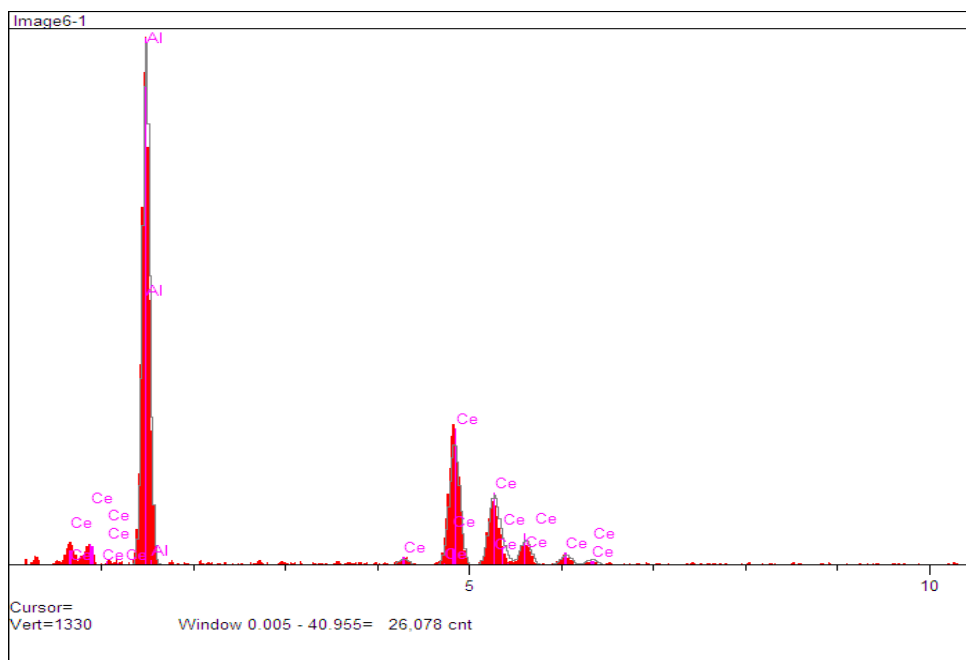


Рисунок 3.2 – Дифрактограмма сплава Al-Ce, содержащего 58,1 масс.% Ce

Таблица 3.2 – Результаты анализа химического состава и интенсивность линий компонентов алюминиевого сплава, содержащего 58,1 масс. % церия

Система	Единица измерения	Концентрация элемента	Ошибка опыта	Интенсивность линии	Линия
Al-Ce	масс. %	41.900	22.707	1.289.55	K α
	масс. %	58.100	13.032	424.77	L α
Итого	масс. %	100.0			

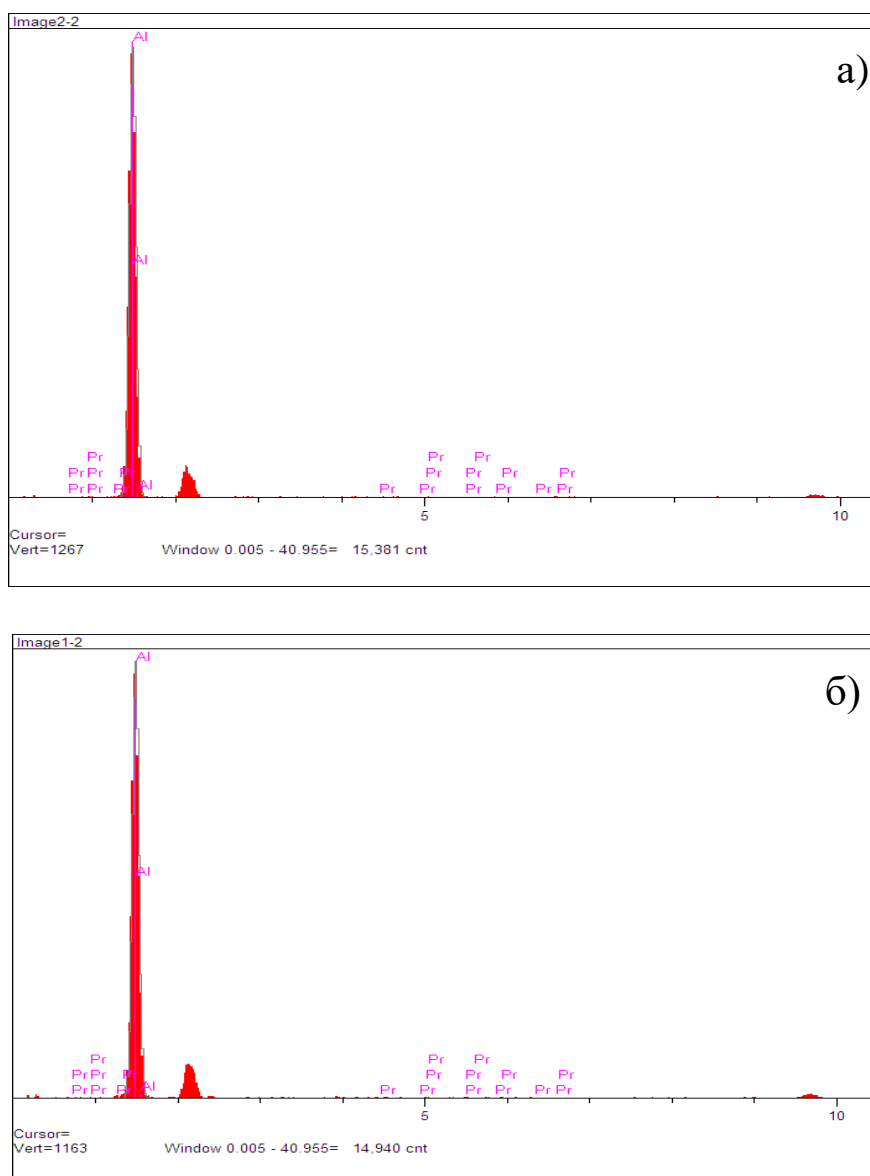


Рисунок 3.3 – Дифрактограмма алюминиевого сплава, содержащего 1,0 масс.% (а) и 2,0 масс.% (б) празеодима

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. %	97.941	21.203	1.126.86	Kα
	масс. %	2.059	1.114	3.33	Lα
Итого	масс. %	100.0			
Al-Pr	масс. %	99.009	20.025	1.213.25	Kα
	масс. %	0.991	0.754	1.18	Lα
Итого	масс. %	100.0			

Проведены металлографические исследования сплавов систем Al-Ln (где Ln – La, Ce и Pr), с целью определения фазового состава и строения полученных сплавов. Металлографические исследования проведены методом сканирующего электронного микроскопа на приборах марки SEM серии AIS 2100 (Корея) и Canon (Япония). Проведённые исследования позволяют обнаружить влияние состава и условий (температуры) синтеза сплава на изменения его микроструктуры. Появляется возможность установить протяженность границы гомогенных и гетерогенных областей, определить наличие интерметаллических фаз в исследуемой системе. Полученные сведения позволяют установить изменение растворимости компонентов системы, в зависимости от температуры, в твердом состоянии. Методом закалки и отжига сплавов, при соответствующих температурах, можно определить и регулировать процессы превращения - эвтектические, перитектические и другие реакции, протекающие в изучаемых системах. По результатам исследований структуры сплавов можно установить включения примесей, эффект деформации, размер и ориентировку зерна, а также вид и расположение других фаз.

Результаты исследования поверхности полученных сплавов, методом сканирующего электронного микроскопа, приведены на рисунках 3.4-3.8. Морфология поверхности полученных сплавов показывает, что поверхность мелкодисперсная и однородная, имеет определенную направленность, которые способствуют повышению механических свойств сплавов. Сплав в области богатой алюминием (рисунки 3.4-3.8) состоит из твердого раствора $\alpha\text{-Al}+\text{эвт.}(\alpha\text{-Al}+\text{Al}_{11}\text{Ln}_3)$. Повышения содержания лантанида способствует увеличению доля включения указанной эвтектики в твердом растворе алюминия. Добавки лантанидов, в целом, оказывают модифицирующее влияние на структуру полученных сплавов на основе алюминия. Лантаниды, в целом, мало растворяются в алюминии.

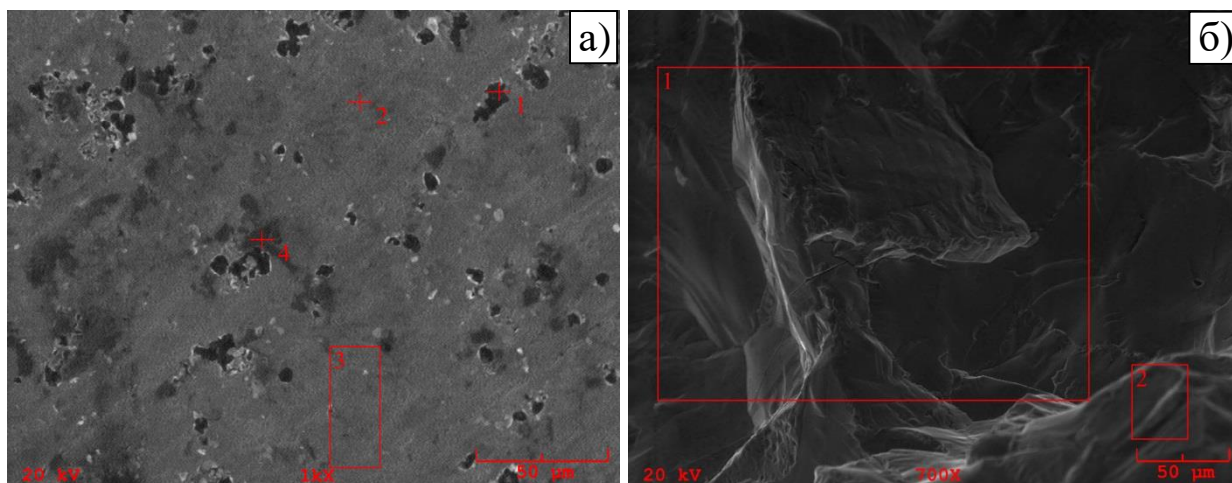


Рисунок 3.4 – Поверхностная морфология алюминиевых сплавов, содержащих 0.5 масс.% (а) и 58.1 масс.% (б) Се (церия)

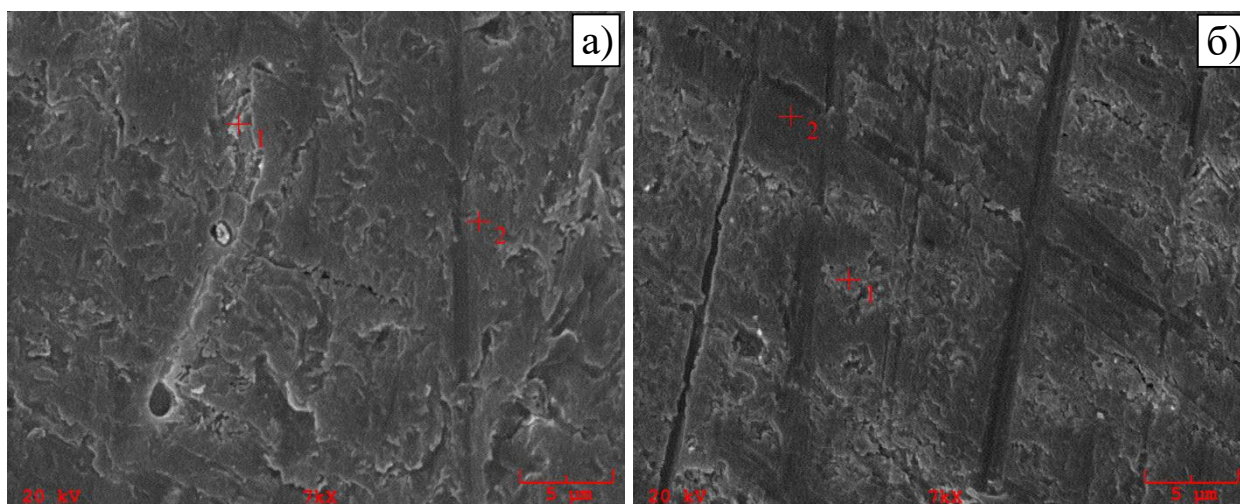


Рисунок 3.5 – Поверхностная морфология алюминиевых сплавов, содержащих 1.0 масс.% (а) и 2.0 масс.% (б) празеодима

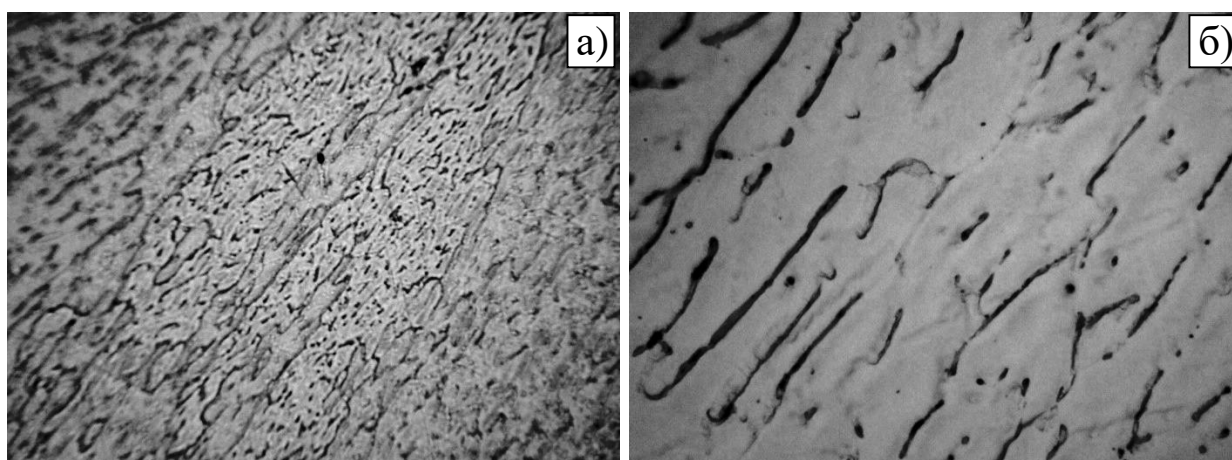


Рисунок 3.6 – Микроструктура алюминиевого сплава, содержащего 1.0 масс.% La, при увеличениях x 200 (а) и x 500 (б)

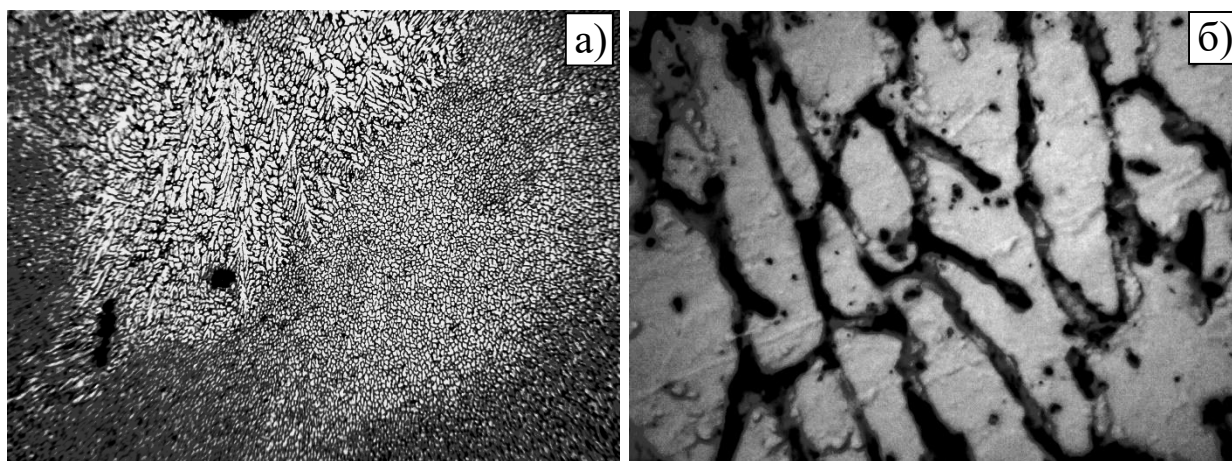


Рисунок 3.7 – Микроструктура алюминиевого сплава, содержащего 4.0 масс.% La, при увеличениях x 200 (а) и x 500 (б)

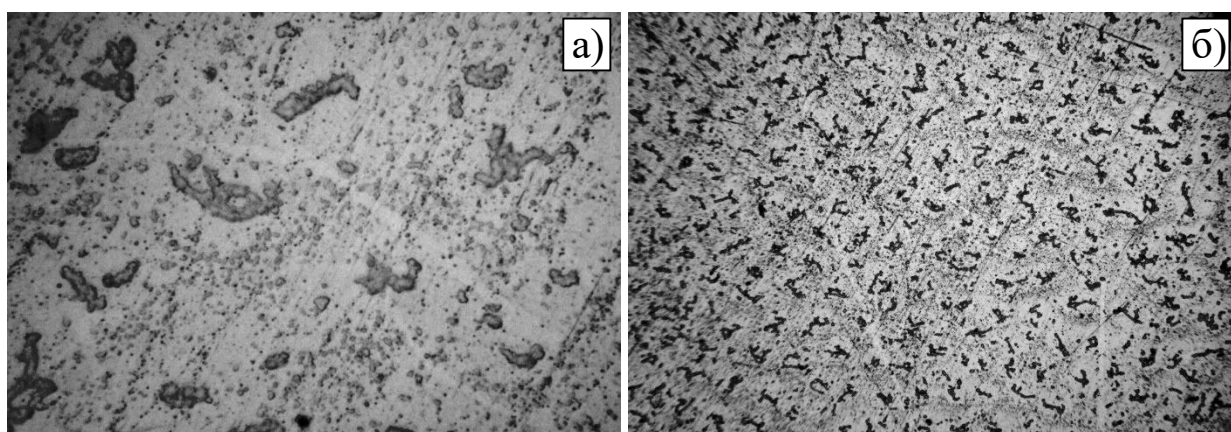


Рисунок 3.8 – Микроструктура алюминиевого сплава, содержащего 0.5 масс.% Ce, при увеличениях x 200 (а) и x 500 (б)

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

На приборе COUPAL (Иран) определена твердость полученных сплавов систем Al-Ln (где Ln – La, Ce и Pr). Измерение произведено по стандартной методике. Твердость полученных сплавов рассчитана усреднением результатов 3-4 измерений образца. Экспериментальные результаты измерений твердости сплавов приведены в таблице 3.4. Из рисунка 3.13 (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 La→Ce→Pr, при постоянстве концентрации добавок. В исследованном ряду La→Ce→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 3.4 – Твердость (кг/мм²) сплавов алюминия, 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

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

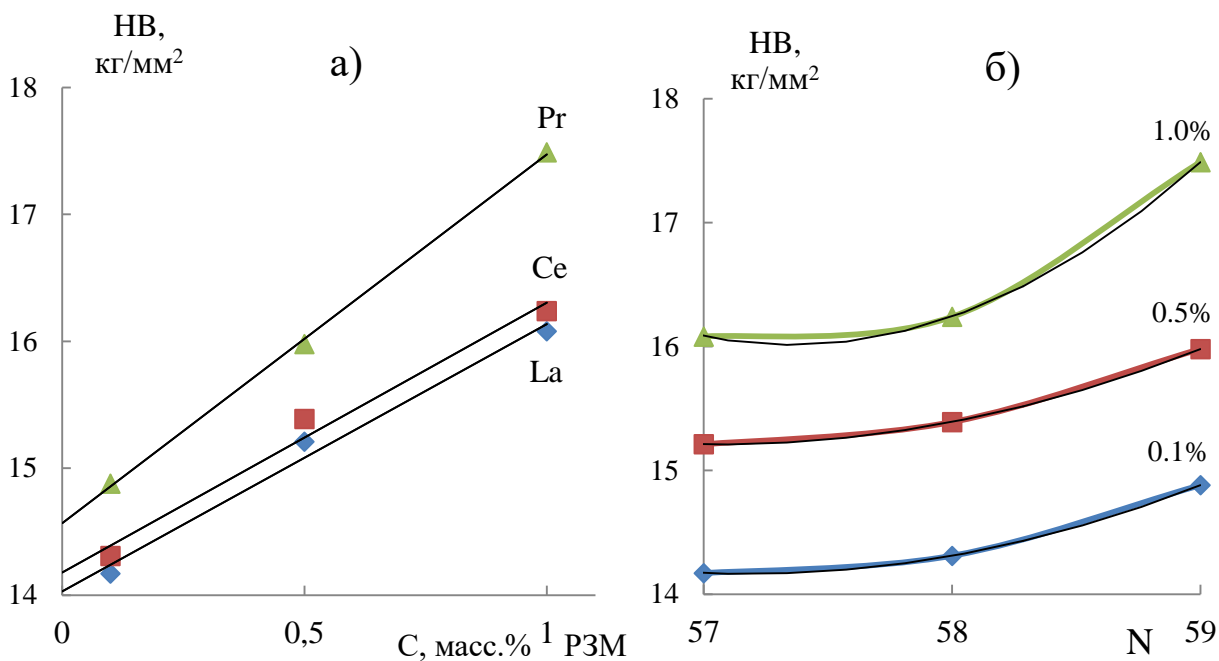


Рисунок 3.9 – График изменения твердости сплавов алюминия, легированных лантанидами, в зависимости от содержания добавки (а) и природы (N) (б) лантанидов

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 теплоемкости, термодинамических свойств и их температурная зависимость сплавов систем алюминий - празеодим приведены в таблицах 3.6 – 3.10.

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

для Al:

$$T = 555,4775 \cdot \exp(-0,0028t) + 340,1132 \cdot \exp(-9,9815 \cdot 10^{-5} t)$$

для Al +0.05% Pr:

$$T = 613,6556 \cdot \exp(-0,0027255t) + 322,5755 \cdot \exp(-6,5357 \cdot 10^{-5} t)$$

для Al +0.1% Pr:

$$T = 577,9058 \cdot \exp(-0,0030140t) + 342,2162 \cdot \exp(-9,9387 \cdot 10^{-5} t)$$

для Al+0.5% Pr:

$$T = 575,3124 \cdot \exp(-0,0029876t) + 337,5390 \cdot \exp(-8,8334 \cdot 10^{-5} t)$$

(3.1)

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

для Al: $C_p = 822,4000 + 0,5000T + 0,0002T^2 + 2,4310 \cdot 10^{-7} T^3$

для Al+ 0.05% Pr: $C_p = 822,0364 + 0,5T + 1,9959 \cdot 10^{-4} T^2 + 2,4324 \cdot 10^{-7} T^3$.

для Al+0.1% Pr: $C_p = 821,6729 + 0,4999T + 1,9918 \cdot 10^{-4} T^2 + 2,4324 \cdot 10^{-7} T^3$.

для Al+0.5% Pr: $C_p = 818,7643 + 0,4997T + 1,9591 \cdot 10^{-4} T^2 + 2,4378 \cdot 10^{-7} T^3$.

(3.2)

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминия и сплавов системы Al-Pr выражаются следующими уравнениями:

для Al: $|\alpha(T)| = -11,5583 + 0,0396T + 1,2468 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,6252 \cdot 10^{-8} T^3$.

для Al+0.05% Pr: $|\alpha(T)| = -11,4001 + 0,0390T + 1,9478 \cdot 10^{-5} T^2 - 2,5130 \cdot 10^{-8} T^3$.

для Al+0.1% Pr: $|\alpha(T)| = -9,8504 + 0,0299T + 3,3942 \cdot 10^{-5} T^2 - 4,1983 \cdot 10^{-8} T^3$.

для Al+0.5% Pr: $|\alpha(T)| = -8,2521 + 0,0188T + 5,7057 \cdot 10^{-5} T^2 - 4,1983 \cdot 10^{-8} T^3$.

(3.3)

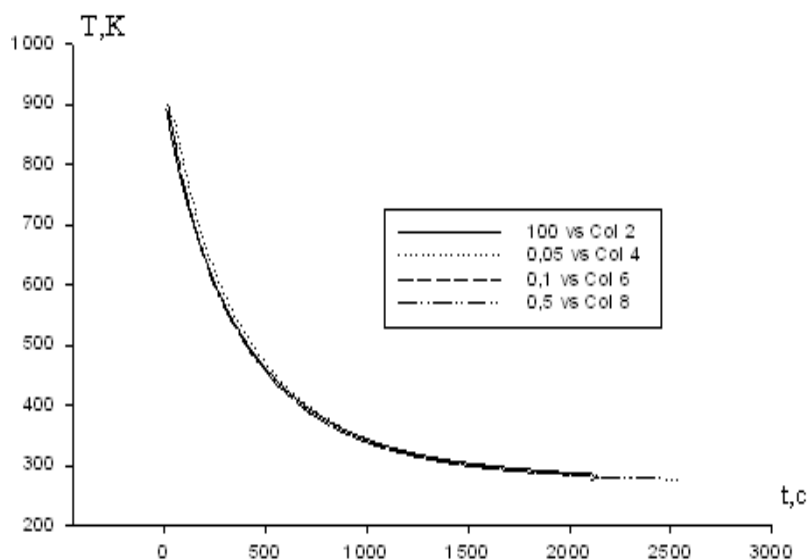


Рисунок 3.10 – График зависимости температуры сплавов алюминия с празеодимом от времени охлаждения

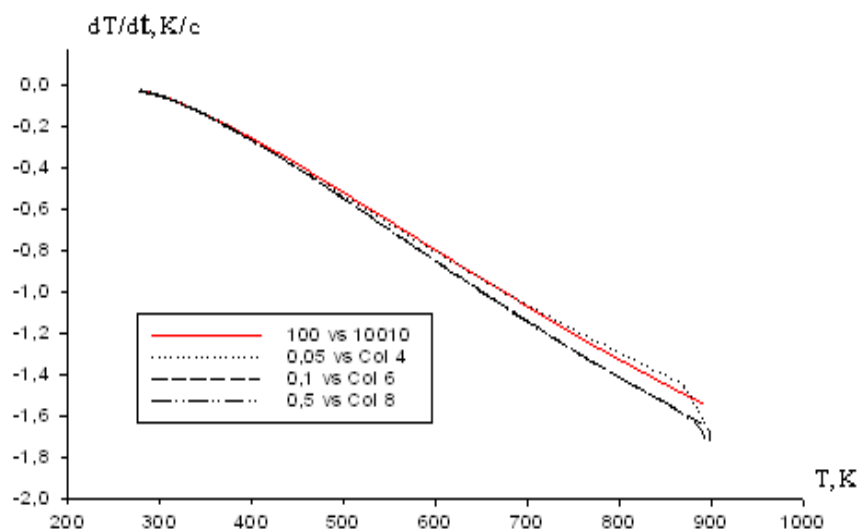


Рисунок 3.11 – Температурная зависимость скорости охлаждения сплавов Al-Pr

Таблица 3.6 – Изменения C_p сплавов Al-Pr от температуры

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
618.2	1623.541	615.7	1599.549	618.1	1584.468	618.2	1593.294
550.2	1526.152	553.5	1510.49	547.5	1509.598	548.5	1498.25
479.0	1432.664	474.1	1414.054	470.8	1411.169	471.9	1400.612
431.4	1374.183	434.6	1356.984	432.9	1352.212	428.5	1355.019

390.4	1326.739	389.3	1307.683	387.8	1304.666	386.2	1305.962
337.6	1269.166	340.8	1260.349	340.5	1255.968	341.3	1247.506
292.7	1223.183	292.8	1214.976	287.5	1210.354	288.5	1209.828
234	1166.96	235.9	1159.588	233.7	1159.292	235.4	1153.201
188.7	1126.417	188.2	1119.605	187.2	1118.31	185.2	1116.591
114.6	1065.06	116.3	1060.736	114.6	1059.006	116.1	1055.408
57.6	1021.732	56.8	1018	56.3	1017.088	57.5	1014.13
25.8	998.5578	25.0	995.1884	25.2	994.7827	25.0	991.5371
12.2	989.7744	12.2	986.3701	12.2	986.1021	12.2	982.7476

График зависимости теплоотдачи сплавов системы Al-Pr приведён на рисунке 3.12.

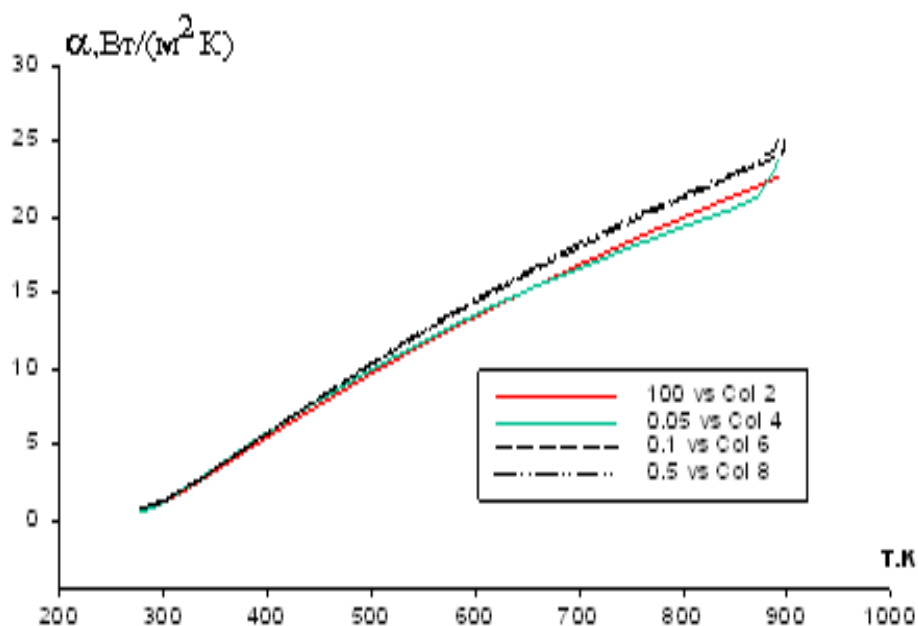


Рисунок 3.12 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов Al-Pr

Зависимости термодинамических свойств - энтальпия (кДж/моль), энтропия (Дж/(моль·К)) и энергии Гиббса (кДж/моль) сплавов систем алюминия с празеодимом от температуры выражаются уравнениями:

для Al:

$$\begin{aligned}
 H_{(T)} &= H_{(0)} + 22,18835T + 0,006745T^2 + 1,79867 \cdot 10^{-6}T^3 + 1,363971 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 S_{(T)} &= 22,188352 \ln T + 0,01349T + 2,698 \cdot 10^{-6}T^2 + 2,1863 \cdot 10^{-9}T^3; \\
 G_{(T)} &= -22,18835T(\ln T - 1) - 0,00674T^2 - 8,9933 \cdot 10^{-7}T^3 - 5,4659 \cdot 10^{-10}T^4.
 \end{aligned}
 \tag{3.4}$$

для Al+0.05% Pr:

$$\begin{aligned}
 H_{(T)} &= H_{(0)} + 22,22786T + 0,00676T^2 + 1,8 \cdot 10^{-6}T^3 + 1,64 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 S_{(T)} &= 22,22786 \ln T + 0,01352T + 2,7 \cdot 10^{-6}T^2 + 2,19 \cdot 10^{-9}T^3; \\
 G_{(T)} &= -22,22786T(\ln T - 1) - 0,00676T^2 - 8,99 \cdot 10^{-7}T^3 - 5,48 \cdot 10^{-10}T^4.
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

для Al+0.1% Pr:

$$\begin{aligned}
 H_{(T)} &= H_{(0)} + 22,21804T + 0,006759T^2 + 1,8 \cdot 10^{-6}T^3 + 1,64 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 S_{(T)} &= 22,21804 \ln T + 0,013517T + 2,69 \cdot 10^{-6}T^2 + 2,19 \cdot 10^{-9}T^3; \\
 G_{(T)} &= -22,21804T(\ln T - 1) - 0,006759T^2 - 8,9810 \cdot 10^{-7}T^3 - 5,48 \cdot 10^{-10}T^4.
 \end{aligned}
 \tag{3.6}$$

для Al+0.5% Pr:

$$\begin{aligned}
 H_{(T)} &= H_{(0)} + 22,13939T + 0,006756T^2 + 1,77 \cdot 10^{-6}T^3 + 1,65 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 S_{(T)} &= 22,13939 \ln T + 0,013512T + 2,65 \cdot 10^{-6}T^2 + 2,2 \cdot 10^{-9}T^3; \\
 G_{(T)} &= -22,13939T(\ln T - 1) - 0,006756T^2 - 8,83 \cdot 10^{-7}T^3 - 5,49 \cdot 10^{-10}T^4.
 \end{aligned}
 \tag{3.7}$$

Таблица 3.7 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов Al-Pr

T, °C	α , Вт/(м ² ·К)	T, °C	α , Вт/(м ² ·К)	T, °C	α , Вт/(м ² ·К)	T, °C	α , Вт/(м ² ·К)
	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 энтальпии алюминия и сплавов Al-Pr выражаются уравнениями:

$$\text{Al: } H = -0,977 + 0,0230T + 4,3228 \cdot 10^{-6}T^2 + 4,8380 \cdot 10^{-9}T^3.$$

Сплавы:

$$\text{Al+0.05\% Pr: } H = -0,1125 + 0,0232T + 3,8789 \cdot 10^{-6}T^2 + 5,4441 \cdot 10^{-9}T^3;$$

$$\text{Al+0.1\% Pr: } H = 0,1184 + 0,0232T + 3,8145 \cdot 10^{-6}T^2 + 5,4803 \cdot 10^{-9}T^3; \quad (3.8)$$

$$\text{Al+0.5\% Pr: } H = 0,1127 + 0,0231T + 3,8698 \cdot 10^{-6}T^2 + 5,4266 \cdot 10^{-9}T^3.$$

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

$$\text{Al: } S(T) = 96,2565 + 0,1490T - 0,0001T^2 + 5,5804 \cdot 10^{-8}T^3$$

Сплавы:

$$\text{Al+0.05\% Pr: } S(T) = 96,0301 + 0,1513T - 0,00013184T^2 + 5,5452 \cdot 10^{-8}T^3;$$

$$\text{Al+0.1\% Pr: } S(T) = 96,3239 + 0,1493T - 0,0001283T^2 + 5,5468 \cdot 10^{-8}T^3; \quad (3.9)$$

$$\text{Al+0.5\% Pr: } S(T) = 95,6514 + 0,1509T - 0,0001316T^2 + 5,7529 \cdot 10^{-8}T^3.$$

Температурная зависимость энергии Гиббса алюминия и сплавов Al-Pr выражаются уравнениями:

$$\text{Al: } G(T) = 3,6501 - 0,1050T - 4,8947 \cdot 10^{-5}T^2 + 1,1210 \cdot 10^{-8}T^3$$

Сплавы:

$$\text{Al+0.05\% Pr: } G(T) = 3,5971 - 0,1049T - 4,9509 \cdot 10^{-5}T^2 + 1,1441 \cdot 10^{-8}T^3; \quad (3.10)$$

$$\text{Al}+0.1\% \text{ Pr: } G(T) = 3,6497 - 0,105T - 4,8923 \cdot 10^{-5} T^2 + 1,1117 \cdot 10^{-8} T^3 ;$$

$$\text{Al}+0.5\% \text{ Pr: } G(T) = 3,5823 - 0,1044T - 4,9395 \cdot 10^{-5} T^2 + 1,1459 \cdot 10^{-8} T^3 .$$

Влияние добавки празеодима оказывают идентичное влияние, как церий, на теплофизические свойства и термодинамических характеристик алюминиевых сплавов. Полученные результаты по теплофизическим свойствам сплавов систем Al-Pr показывают, что с повышением температуры наблюдается рост теплофизических характеристик сплавов – удельная теплоемкость, энтальпия, 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 энтальпии 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	27.2649	619.1	27.526	624.6	27.7592	618.9	27.4203
550.2	24.466	553.5	24.8196	554.5	24.8026	549.5	24.5282
479.2	21.7086	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 – Температурная зависимость энтропии сплавов
алюминия с празеодимом**

T, °C	S, Дж/мол·К	T, °C	S, Дж/моль·К	T, °C	S, Дж/моль·К	T, °C	S, Дж/моль·К
	Al		Al+0.05%Pr		Al+0.1%Pr		Al+0.5%Pr
618.2	166.4286	619.1	166.7715	609.5	166.2042	618.9	166.121
550.2	163.1077	554.5	163.6233	554.5	163.5381	549.5	162.7477
479.7	159.5577	478.8	159.8243	476.9	159.6547	485.4	159.5625
431.4	157.1019	434.6	157.327	432.9	157.6977	433.5	156.8604
390.4	154.9411	385.4	154.9785	393.9	155.315	388.8	154.5351
329.4	152.0665	332.2	152.5177	332.7	152.2379	332.7	151.9671
280.1	149.5217	278.6	149.9236	280.8	149.6072	282	148.8982
228.8	146.0183	225.6	146.3546	228.5	146.3017	225.1	145.64
177.2	143.1423	176.2	143.419	175.2	143.2897	177.5	142.9476
129.6	138.0034	129.3	138.1399	127.1	138.138	128.8	137.6473
57.6	133.5463	57.7	133.7941	57	133.6767	57.5	133.2565

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

T, °C	G,	T, °C	G,	T, °C	G,	T, °C	G,
	кДж/моль		кДж/моль		кДж/моль		кДж/моль
	Al		Al+0.05%Pr		Al+0.1%Pr		Al+0.5%Pr
618.2	-120.878	619.1	-121.249	624.6	-122.131	618.9	-120.744
550.2	-109.674	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. Теплоты растворения и энтальпия образования сплавов систем Al – Ln (где Ln – Ce и Pr)

Методом калориметрии растворения, описание которое приведено в §2.6., определено значение теплоты растворения сплавов систем Al-Ce и Al-Pr.

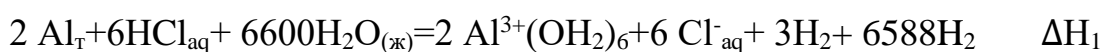
Проведены предварительные эксперименты для подбора эффективного растворителя из минеральных кислот (азотной и соляной), оптимальной концентрации водного раствора кислоты и массы образца сплава, которые были-бы оптимальные для калориметрических опытов. Наиболее эффективным растворителем оказался 0.5 М водный раствор соляной кислоты. Установлено, что достаточно малые навески образца сплавов (в пересчете составляли $(1-6) \cdot 10^{-3}$ моль), по сравнению с количеством взятого растворителя (150 см³). На этой основе можно считать, что процесс растворения сплавов проведен при больших разбавлениях, составляющих порядка 1:1100. Теплота разбавления растворов кислоты учтена по данным работ [208, 209]. Значения теплоты растворения каждого образца сплавов были определены при усредненных данных, из серии трех (при хорошем совпадении) и (или) пяти калориметрических опытов.

Для обеспечения полноты расчётов по составленному нами термохимическому циклу и определению энтальпии образования сплавов систем Al-Ce и Al-Pr проведено измерение теплоты растворения металлического алюминия в 0.5 м растворе соляной кислоты. Экспериментальное значение теплоты данного процесса приведено в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Энтальпия процесса растворения металлического алюминия в 0.5 м растворе соляной кислоты

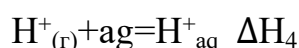
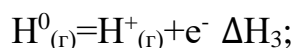
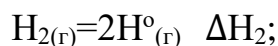
Me	№ опытов	Масса образца, г	Теплота растворения, Дж	Атомная масса Al, г/моль	Энтальпия растворения $\Delta H_{\text{раств.}}, \text{Дж/моль}$
Al	1	0.0496	8.97	26.982	4431.3
	2	0.0704	10.18		4451.2
	3	0.0687	10.59		4396.0
	4	0.0791	12.39		4423.5
Среднее: 4425,5±25					

По экспериментально определённом значению теплоты растворения Al в условиях опытов (ΔH_1) рассчитано значение энтальпии образования гидратированных ионов алюминия $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ по следующему термохимическому циклу:



Рассчитанное нами значение энтальпии образования гидратированных ионов $\text{Al}^{3+}_{\text{aq}}$, равное 531.6 кДж, которое совпадает со справочными данными [208] в пределах ошибки эксперимента.

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



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

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

В таблице 3.12 приведены условия и результаты растворения сплавов системы алюминий - церий. Процесс растворения сплава экзотермичен и теплота растворения остается постоянной в пределах ошибки эксперимента, в изученном интервале концентрации церия.

Таблица 3.12 – Теплота растворения сплавов системы алюминий – церий

Содержание Се, масс. %	№ опытов	Масса навески, г	Мольная масса, г/моль	Теплота растворения образца, кДж	Энтальпия растворения, ($-\Delta H_{298, \text{рас.}}^0$) Дж /моль	Усредненное значение ($-\Delta H_{298, \text{рас.}}^0$) Дж /моль
0.1	1	0.0132	27.10	8.691	1762.49	1668.46±100
	2	0.0140		9.649	1584.70	
	3	0.0398		12.270	1658.20	
0.5	1	0.0135	27.55	9.205	1878.61	1792.03±90
	2	0.0160		10.334	1779.60	
	3	0.0204		12.719	1717.86	
1.0	1	0.0144	28.12	8.883	1734.76	1804.45±70
	2	0.0158		9.426	1777.71	
	3	0.0172		12.298	1900.90	

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 энтальпии растворения сплавов, и при более высоких - остается постоянной.

В продолжении серии работ [134-144] по систематическому исследованию термодинамических характеристик интерметаллидов, образующихся в системах Al-Ln, нами проведены эксперименты по определению энтальпии 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	Энтальпия растворения, (- $\Delta H^0_{298, рас}$) Дж / моль	Усредненное значение (- $\Delta H^0_{298, рас}$) 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	
4.0	1	0.0220	31.54	5.429	7627.16	6679.0±100
	2	0.0362		8.244	6869.90	
	3	0.0396		7.985	6423.42	
	4	0.0456		9.140	6342.21	
	5	0.0506		9.854	6132.34	
6.0	1	0.0198	33.82	5.115	7856.69	7457.7±600
	2	0.0310		7.1285	8100.01	
	3	0.0351		7.509	7508.96	
	4	0.0461		8.284	6944.20	
	5	0.0610		10.213	6878.56	

Условия и результаты измерения теплоты растворения интерметаллидов системы Al-Ce, приведенные в таблицы 3.14, показывают, что увеличение содержания церия в сплаве приводит к повышению значение энтальпии растворения ИМ.

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

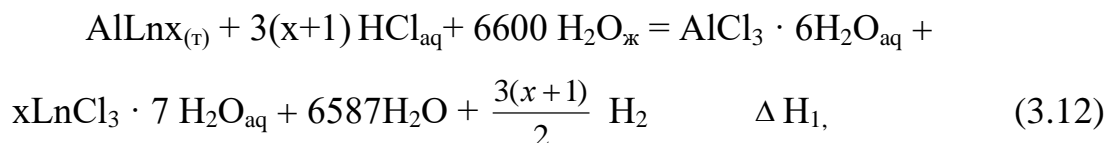
Состав ИМ	№ опытов	Масса навески, г	Молярная масса, г/моль	Теплота растворения, кДж	Энтальпия растворения, ($-\Delta H^0_{298,рас.}$) Дж /моль	среднее ($-\Delta H^0_{298,рас.}$) Дж /моль
AlCe ₂	1	0.3767	307.2	3,99	3226.8	3229.0±5
	2	0.3988		4.19	3231.9	
	3	0.3296		3.44	3232.8	
	4	0.4601		4.86	3224.7	
	5	0.3911		4.04	3228.0	
AlCe ₃	1	0.5398	447.34	7.86	6524.9	6526.7±9
	2	0.5992		8.62	6535.5	
	3	0.5289		7.69	6519,8	
	4	0,4894		7,34	6601,3	

Полученные экспериментальные данные теплоты растворения ИМ системы алюминий – празеодим и условия проведения опытов, приведённые в таблице 3.15, показывают, что с повышением концентрации празеодима в сплаве наблюдается резкое, почти двукратное увеличение энтальпии растворения среды интерметаллидов составов AlPr и AlPr₂.

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

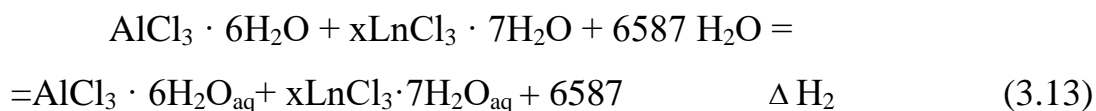
Состав ИМ	№ опытов	Масса навески, г	Молярная масса, г/моль	Теплота растворения, Дж	Энтальпия растворения, ($-\Delta H^0_{298,рас.}$) Дж /моль	Усредненное значение ($-\Delta H^0_{298,рас.}$) Дж /моль
AlPr	1	0.2936	167.89	2.33	1334.7	1338.1±10
	2	0.5406		4.41	1336.0	
	3	0.6598		5.27	1342.3	
	4	0.4840		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	

Процесс растворения изученных ИМ систем Al-Ce и Al-Pr в растворе соляной кислоты, можно выразить следующим уравнением:



где: $x = 1, 2, 3$.

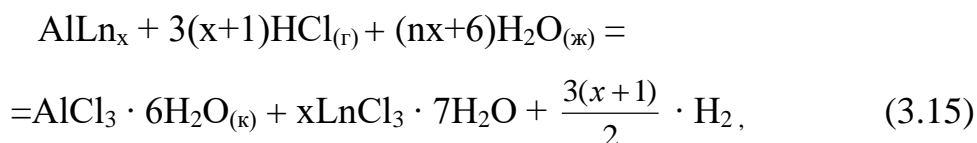
Совместная теплота разбавления водных растворов хлоридов алюминия и лантанида в условиях эксперимента, выражается схемой



Теплота разбавления водного раствора соляной кислоты в условиях эксперимента выражается схемой



Суммарный процесс выражается уравнением:



где: $n = 7$ для CeCl_3 и PrCl_3 .

Значение теплоты образования газообразного водорода, согласно данными [8], равно $3\left(\frac{1}{2} \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4\right) = -1317,75$ к Дж [3.11] и не зависят от природы лантанидов.

Экспериментальные значения теплоты растворения смеси хлоридных кристаллогидратов приведены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Теплота растворения смеси кристаллогидратов хлоридов

Теплота растворения	Смеси хлоридов			
	Al-Ce	Al-Ce ₂	Al-Ce ₃	Al-Pr
$-\Delta H_{298, \text{рас.}}^0$ КДж /моль	36.0±2	55.3±1	73.0±2	29.2±2

Расчет энтальпии образования изученных интерметаллидов лантанидов произведен по суммарному термохимическому циклу:

$$\Delta fH_{298}^0 \text{ AlLn}_x = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta fH_{\text{AlCl}_3}^0 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + x \Delta fH_{\text{LnCl}_3}^0 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3(x+1) \left(\frac{1}{2} \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 \right) - 3(x+1) \Delta fH_{\text{HCl}(\text{r})}^0 + 6\Delta fH_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0$$

При расчётах использованы литературные [208-210] значения стандартной энтальпии образования $\text{HCl}_{(\text{r})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, которые равны - 92.3; - 285.8 кДж.моль⁻¹, соответственно. Для $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ значение этой характеристики равно - 2691.8, а для $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ равны - 3173.4; - 3174.7, соответственно.

Обобщенные экспериментальные и литературные значения энтальпии образования ИМ систем Al-Ln, приведены в таблицах 3.17 и 3.18.

Таблица 3.17 – Значение стандартной энтальпии 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.
Al ₁₁ Ce ₃	39.60	[158]	-	AlCe	32.51	[153]	34.01±6
	34.65	[149]	-		47.23	[158]	
	34.65	[153]	-	AlCe ₂	21.29	[153]	20.57±4
	40.43	[162]	-		16.62	[158]	

α -Al ₃ Ce	40.92	[153]	-	α -AlCe ₃	15.78	[153]	-
β -Al ₃ Ce	38.45	[153]	37.11±3		28.17	[158]	-
Al ₂ Ce	44.61	[149]	52.63±1		23.04	[149]	-
	53.24	[91]		β -AlCe ₃	15.01	[153]	14.82±3
	54.46	[149]					

Таблица 3.18 – Значение стандартной энтальпии образования ИМ систем Al-Pr

ИМ	$-\Delta fH^0_{298, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}$			$-\Delta fH^0_{298, \frac{\text{кДж}}{\text{моль-атомов}}}$	
	Литер.	Источ.	Экспер.	Литер.	Экспер.
Al ₄ Pr	218.02	[10]	165,65	43.65	33.13
	220.07	[32]	-	44.07	
Al ₁₁ Pr ₃	145.63	[149]	-	31.08	35.04
Al ₃ Pr	-	-	144.79±11	-	36.20
Al ₂ Pr	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 Al – Ln (где Ln – Ce и Pr)

Изучение процесса окисления полученных сплавов систем Al-Ln (Ln – Ce, Pr) проведено с целью определения их устойчивости к окислению, выявления механизма и установления кинетических параметров процесса окисления. Исследование проведено методом термогравиметрии. 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. Полученные результаты экспериментов представлены в таблицах 3.19, 3.20 и 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. Наименьшим значением энергии окисления обладают сплавы систем алюминий-церий.

Таблица 3.19 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминия и сплавов системы Al-Ce

Содержание церия 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
-	573	2.03	96±5
	673	3.28	
	773	4.26	
0.05	573	2.06	104±6
	673	3.09	
	773	4.15	
0.1	573	3.04	75±5
	673	4.09	
	773	5.11	
0.5	573	4.01	55±6
	673	4.71	
	773	6.08	
1.0	573	4.70	39±6
	673	5.31	
	773	6.83	

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	

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].

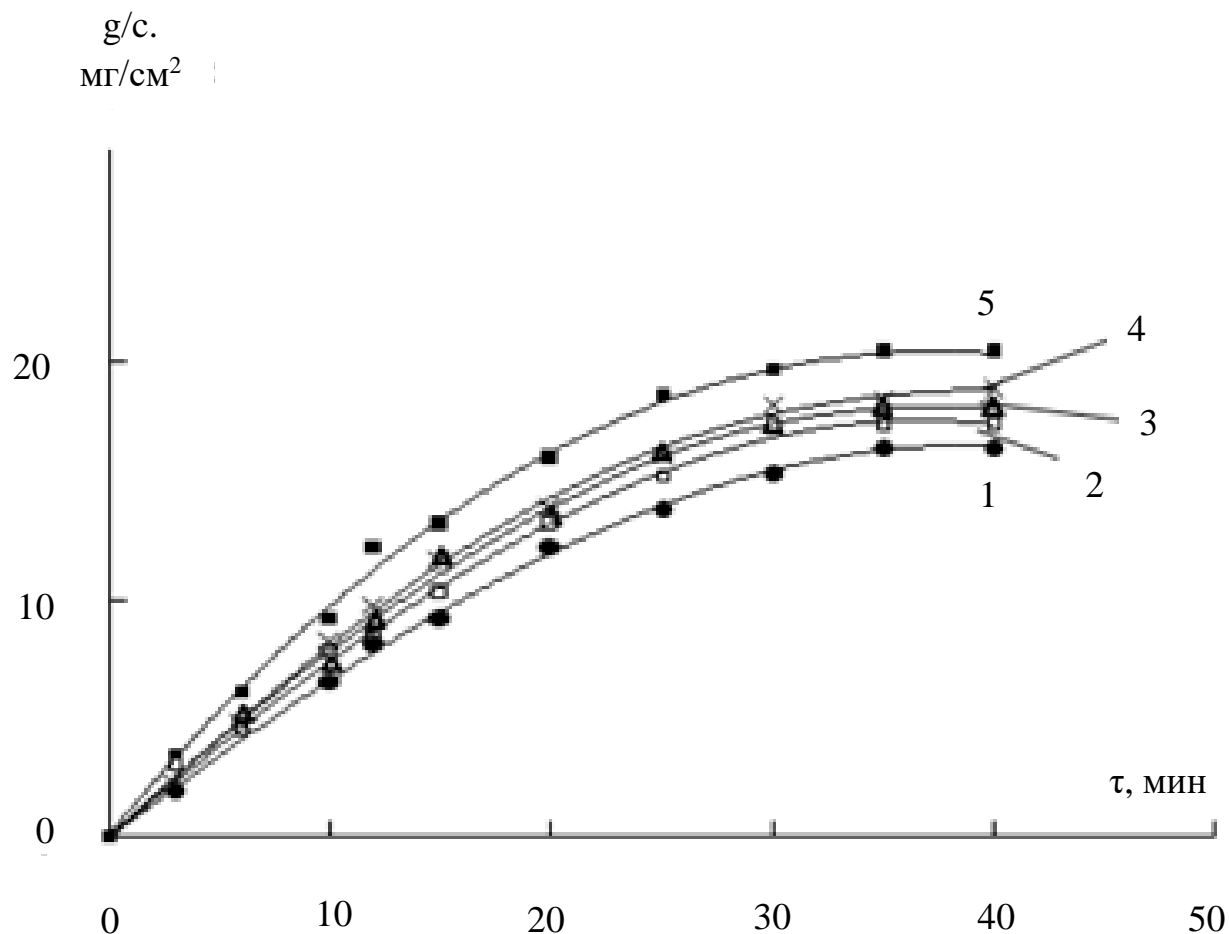


Рисунок 3.13 – Кривые окисления алюминиевых сплавов, содержащих 0,05 масс.‰: 1-Nd; 2-Pr; 3-Ce; 4-La и 0,5 масс.‰: 5-La, при температуре 573К.

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

Зависимость константа скорости (y) процесса окисления сплавов от температуры (x), в исследованном интервале, имеет линейный характер (рисунок 3.14). Уравнения прямых линий приведены в таблице 3.22.

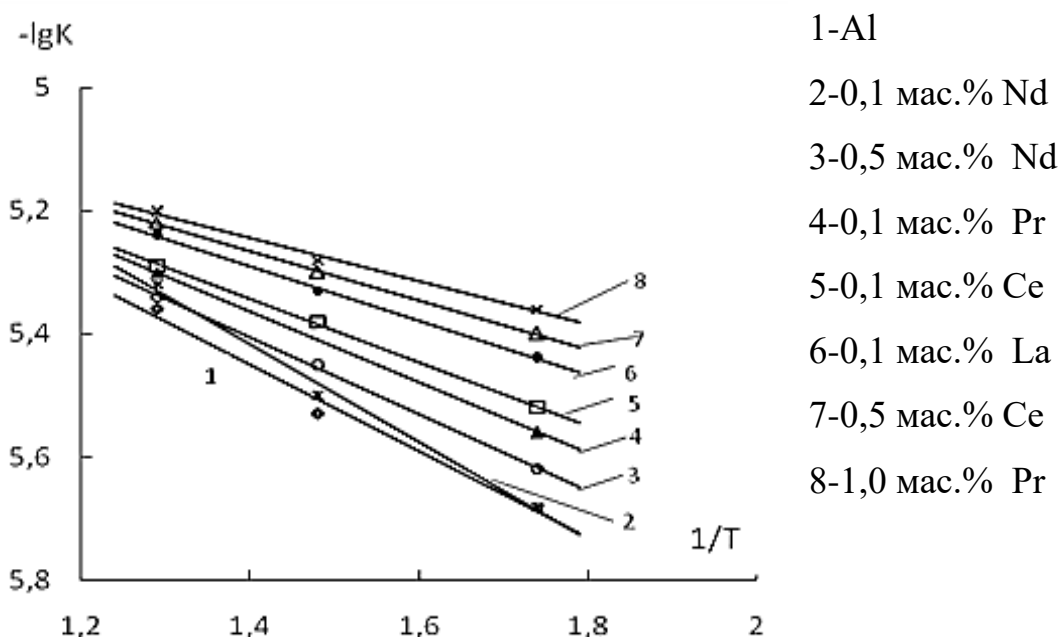


Рисунок 3.14 – Зависимость lgK-1/T для сплавов систем Al-Ln

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, сведения позволяют сделать вывод, что процесс окисления ИМ протекает в диффузионной области. По результатам, полученным методами РФА и спектрального анализа, основным продуктом окисления исследованных сплавов являются оксид алюминия модификации γ - Al_2O_3 и моноалюминаты лантанидов.

Заключение и выводы

Анализ литературных сведений по термохимическим свойствам сплавов систем Al-Ln показывает, что термические и термодинамические характеристики сплавов некоторых составов систем Al-La, Al-Ce и Al-Pr изучены недостаточно подробно, и полученные значения отличаются. Поэтому, 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.

Методом термогравиметрии изучен процесс окисления сплавов систем Al-La, Al-Ce и Al-Pr. Установлено, 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 энтальпию образования сплавов. В системе Al-Pr, при содержании более 2.0% масс. празеодима, в сплаве наблюдается повышение значения энтальпии растворения сплава.

Выводы:

1. Алюминиевые сплавы, легированные лантанидами, имеют большую твёрдость, по сравнению с исходным алюминием.
2. Определено значение теплоёмкости сплавов систем системы Al-Pr и рассчитаны термодинамические характеристики сплавов.
3. Добавки лантанидов приводят к усилению скорости коррозии алюминиевых сплавов.
4. Определены энтальпии 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. СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ Al – Ln, БОГАТЫХ ЛАНТАНИДОМ, МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ИЗМЕНЕНИЯ

Результаты многочисленных работ, посвящённых изучению диаграммы состояния систем алюминий - лантаниды, обобщены в фундаментальном справочнике [35]. Установлено, что наряду с образованием интерметаллидов составов $AlLn_3$, $AlLn_2$, Al_2Ln_3 , $AlLn$, Al_2Ln , Al_3Ln , $\alpha-Al_{11}Ln_3$ и $\beta-Al_{11}Ln_3$, имеет место и эвтектические превращения. 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 энтальпии плавления интерметаллидов и эвтектических сплавов систем Al-Ln, в области богатой лантанидом. Системный анализ указанных характеристик эвтектических сплавов проведен с помощью полуэмпирического [187, 188] и расчётных методов [205, 206], описанных в подразделе 2.7. Полуэмпирический метод, который учитывает характерные особенности электронного строения атомов лантанидов, является основным при проведении системного анализа свойств сплавов.

Проведённый нами системный анализ свойств объектов, позволил определить и/или уточнить значения изученных характеристик интерметаллидов и эвтектических сплавов систем Al-Ln, в области богатой лантанидом. На основе полученных, взаимосогласованных данных, установлены закономерности изменения изученных свойств сплавов, в зависимости от природы лантанидов и от их состава. Проведено моделирование этих закономерностей с применением стандартных программ, адаптированных к исследованным системам.

4.1. Системный анализ температуры и энтальпии плавления эвтектических сплавов систем Al – Ln, в области богатой лантанидом

Имеющие сведения о температуре плавления эвтектических сплавов 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. Для сплавов эвтектического состава, в области богатой лантанидом систем Al-Eu, Al-Tb и Al-Tm частично, для Al-Pm, Al-Lu полностью, эти сведения отсутствуют. В системах Al-La, Al-Ce, Al-Sm, Al-Dy и Al-Er обнаружены три эвтектических превращений, для которых имеющиеся сведения по температуре плавления носят приближённый характер. Энтальпия 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. Отсутствующая величина температуры плавления виртуального эвтектического сплава системы Al-Lu, рассчитана нами методами сравнительного расчёта и разностей. Расчёт основан на прямолинейном характере зависимости изменения температуры плавления ($T_{пл}$) эвтектических сплавов для системы Al-La, Al-Gd и Al-Lu от порядкового номера (N) лантанидов. Установленная зависимость выражается уравнением $y = 32,357x - 923,86$ при степени достоверности $R^2=1$.

Применённый подход к установленной зависимости основан на аналогичном строении внешних электронных орбиталей ($6s^25d^1$) лантана, гадолиния и лютеция, относительной устойчивости 4f-орбитали ($4f^0$; $4f^7$; $4f^{14}$) и других факторов, которые оказывают существенное влияние на свойства атомов лантанидов и их соединений [26, 167, 168, 211-213]. Значение оценённых величин приведено в таблице 4.1 и обозначено (*).

Системный анализ величины температуры плавления (Тпл.) эвтектических сплавов систем Al-Ln, в области богатой лантанидом, проведен полуэмпирическим методом с помощью следующего корреляционного уравнения

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

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

В таблице 4.1 приведены литературные и полученные величины температуры плавления, области и типы эвтектических превращений в системах Al-Ln.

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	918	920
	Ж=(Ce)+βAlCe ₃	89,0	853	
Al-Pr	AlPr ₂ +αPr	82	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	
Al-Ho	AlHo ₂ +Ho	76,0	1249	1273
	Al ₂ Ho ₃ +Al ₂ Ho		1257	
Al-Er	-	88,0	1278	1305
	-	58,0	1318	

Продолжение таблицы 4.1

Al-Tm	-	-	-	1338
Al-Yb	-	-	930	1150
Al-Lu	-	-	-	1373*

На рисунке 4.1 изображён график закономерности изменения температуры плавления сплавов эвтектического состава систем Al-Ln, богатых лантанидом, в зависимости от природы лантанидов.

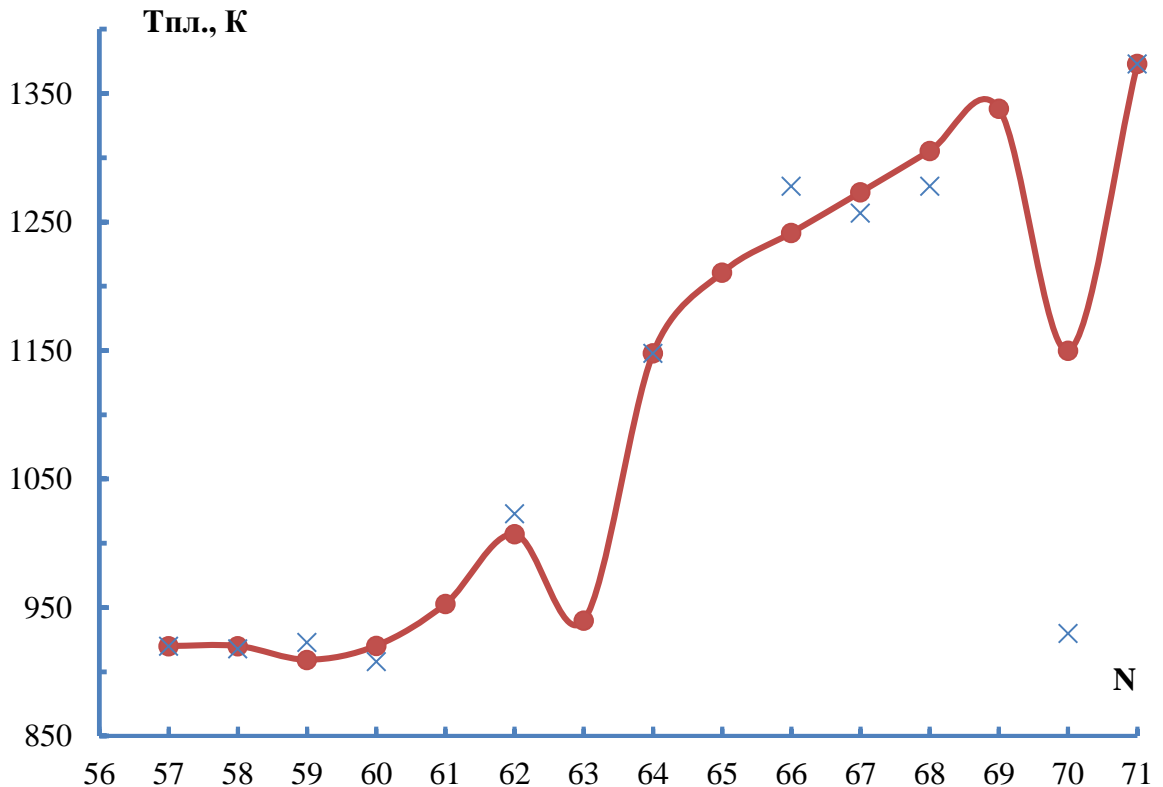


Рисунок 4.1 – График закономерности изменения температуры плавления эвтектики систем Al-Ln, богатых лантанидом, от природы лантанидов: x – литература; • – расчёт

Из рисунка 4.1, видно хорошее совпадение литературных и расчётных величин, что свидетельствует о достоверности полученных результатов, за исключением системы Al-Yb. График показывает проявление «тетрад-эффекта» в закономерности изменения температура плавления эвтектик систем Al-Ln, в зависимости от природы лантанидов:

- с повышением порядкового номера лантанидов, наблюдается значительный рост температуры плавления сплавов эвтектических составов. В

пределах группы лантанидов от лантана до лютеция, этот резкий рост составляет около $\Delta T=450$ градусов;

- четкое разделение закономерности по подгруппам лантанидов: - цериевой и иттриевой;

- выпадение характеристики для систем Al-Eu и Al-Yb из общей закономерности, обусловленное их электронным строением;

- для систем Al-Ln цериевой подгруппе (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 систем Al-Ln иттриевой подгруппы (Al-Gd – Al-Lu), закономерность имеет почти прямолинейный характер, с симбатным повышением температуры плавления эвтектик в пределах $\Delta T_{пл.} = 225$ К.

Имеющиеся или уточнённые величины температуры и энтальпии плавления лантанидов [166, 208], алюминия [208] и рассчитанные нами температуры плавления эвтектик систем Al-Ln, в области богатой лантанидом (таблица 4.1), позволили рассчитать их энтальпию плавления ($\Delta H^0_{пл.}$, кДж/моль-атомов) по уравнению, предложенным автором работы [146] (расчёт -1)

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

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

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

Коэффициенты уравнения [4.3] близки между собой, равные $\alpha=0,5543$, $\beta=0,4543$ $\gamma'=-0,4432$ и $\gamma''=-0,6034$. Близкие значения коэффициентов указывают об одинаковых влияниях $4f$ – электронов, – спин (S) – и орбитальных (L) –

моментов движения атомов лантанидов на закономерности изменения энтальпии плавления эвтектических сплавов, в пределах группы лантанидов.

Результаты расчётов значений энтальпии 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 – Энтальпия плавления эвтектики в системах Al-Ln:

(а) – расчёт-1, (б) – расчёт-2

Система	Эвтектические превращения	% ат. Ln	$\Delta H_{пл.г.}$, кДж/моль-атомов	
			(а)	(б)
Al-La	La+AlLa ₃		6,22	6,22
Al-Ce	Ж=βAlCe ₃ Ж=(Ce)+βAlCe ₃	70		5,73
		89,0	6,41	
Al-Pr	AlPr ₂ +αPr	82	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		9,69
		61,0	9,66	
Al-Ho	AlHo ₂ +Ho Al ₂ Ho ₃ +Al ₂ Ho	76,0		10,23
			10,19	
Al-Er	-	88,0		10,78
		58,0	10,94	
Al-Tm	-	-	11,91	11,98
Al-Yb	-	-	9,33	9,33
Al-Lu	-	-	13,98	13,98

Полученные полные сведения по энтальпии плавления эвтектик систем Al-Ln, богатых лантанидом (таблица 4.2), позволили определить закономерность изменения данной характеристики эвтектик, в зависимости от природы лантанидов, график которой приведен на рисунке 4.2.

Из данных таблицы 4.2 и рисунка 4.2, видно хорошее совпадение расчётных величин полученных результатов двумя методами, которые

отражают особенности изменения электронного строения атомов лантанидов и их влияния на закономерности изменения энтальпии плавления эвтектики систем Al-Ln, богатых лантанидом.

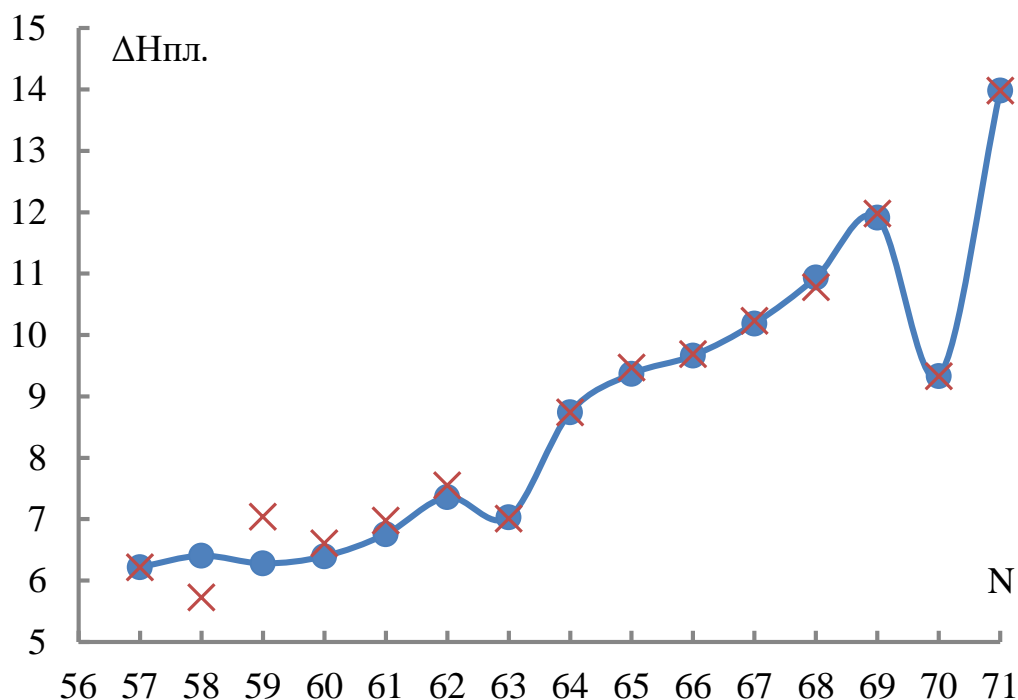


Рисунок 4.2 – График закономерности изменения энтальпии плавления эвтектики систем Al-Ln, богатых лантанидом, в зависимости от природы лантанидов: x – расчёт-1; ●- расчёт-2

4.2. Определение и системный анализ температуры и энтальпии плавления интерметаллидов систем Al – Ln, богатых лантанидом

Приведённые в работах [134-144] и уточнённые нами значения температуры плавления ИМ систем Al-Ln, в области богатой лантанидом, (таблица 4.2) позволили рассчитать энтальпию плавления ($\Delta H_{\text{пл.}}^0$, кДж/моль-атомов) ИМ систем Al-Ln, богатых лантанидом, по следующему уравнению (расчёт - 1):

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

Результаты расчёта значений энтальпии плавления ИМ составов AlLn_3 , AlLn_2 , Al_2Ln_3 и AlLn , проведённых по формуле [4.4], приведены в таблице 4.3.

Для сопоставления, значения энтальпии плавления ИМ рассчитаны также полуэмпирическим методом, по следующему уравнению (расчёт-2):

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

При расчётах использованы уточнённые значения термодимических 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 – Термодимические характеристики ИМ систем Al-Ln в области богатой лантанидом (Т_{пл.}, К; ΔH⁰_{пл.}, кДж/моль-атомов)

Вещество			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
Лантаниды	Т _{пл.}	Р-2	1193	1198	1208	1245	1301	1385	1099
		Лит.	1191	1071	1204	1294	1315	1347	1095
	ΔH ⁰ _{пл.}	Р-2	6,20	6,38	6,91	7,20	7,75	8,56	9,21
		Лит.	6,20	5,46	6,89	7,14	7,62	8,62	9,21
AlLn	Т _{пл.}	Р-2	1146	1146	1174	1184	1202	1232	1246
		Лит.	1146	1118	1178	1213	-	-	-
	ΔH ⁰ _{пл.}	Р-1	9,53	9,60	10,07	10,19	10,45	10,85	12,34
		Р-2	9,53	9,85	9,86	10,03	10,38	10,90	10,11
Al ₂ Ln ₃	Т _{пл.}	Р-2	1065	1085	1089	1104	1131	1169	1124
		Лит.	-	-	-	-	-	-	-
	ΔH ⁰ _{пл.}	Р-1	8,19	8,43	8,72	8,88	9,21	9,68	10,79
		Р-2	8,19	8,57	8,61	8,80	9,13	9,60	9,11
AlLn ₂	Т _{пл.}	Р-2	984	1016	1025	1047	1081	1128	1095
		Лит.	-	-	-	1008	1068	-	-
	ΔH ⁰ _{пл.}	Р-1	7,16	7,48	7,81	8,03	8,41	8,95	10,29
		Р-2	7,16	7,62	7,71	7,94	8,32	8,85	7,11

AlLn ₃	T _{пл.}	P-2	873	909	927	950	978	1012	971	
		Лит.	823	928	903	948	-	-	-	
	$\Delta H^0_{пл.}$	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	
Вещество			Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Лантаниды	T _{пл.}	P-2	1585	1629	1683	1722	1770	1830	1094	1928
		Лит.	1586	1629	1685	1747	1802	1818	1092	1936
	$\Delta H^0_{пл.}$	P-2	10,04	10,79	11,11	11,89	13,15	14,87	7,66	18,83
		Лит.	10,04	10,79	11,06	17,00	19,92	16,86	7,66	22,00
AlLn	T _{пл.}	P-2	1348	1368	1372	1388	1417	1457	1424	1548
		Лит.	1348	-	-	1388	1338	-	-	-
	$\Delta H^0_{пл.}$	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 ₂ Ln ₃	T _{пл.}	P-2	1253	1273	1277	1292	1320	1357	1387	1441
		Лит.	1253	-	1286	1267	1333	-	-	-
	$\Delta H^0_{пл.}$	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	5,03
AlLn ₂	T _{пл.}	P-2	1223	1251	1259	1280	1314	1361	1295	1412
		Лит.	1223	-	1413	1291	1303	-	-	-
	$\Delta H^0_{пл.}$	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 _{пл.}	P-2	1098	1098	1103	1116	1133	1156	1092	1193
		Лит.	-	-	-	-	-	-	-	-
	$\Delta H^0_{пл.}$	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_{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
Лантаниды	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	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	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	28,71	0,31	-9,72	-12,41	-
	$\Delta H_{\text{пл.}}^0, \text{кДж/моль-атомов}$	0,49	-0,28	-0,17	-0,27	$\gamma'_{\text{Ce}}=-0,26; \gamma'_{\text{Eu}}=0,075$
Al ₂ Ln ₃	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	26,86	0	-11,38	-11,38	-
	$\Delta H_{\text{пл.}}^0, \text{кДж/моль-атомов}$	0,48	-0,32	-0,14	-0,27	$\gamma'_{\text{Eu}}=0,043; \gamma''_{\text{Yb}}=-0,9$
AlLn ₂	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	34,14	0	-12,2	-13,26	-
	$\Delta H_{\text{пл.}}^0, \text{кДж/моль-атомов}$	0,52	-0,29	-0,14	-0,26	$\gamma'_{\text{Eu}}=0,1; \gamma''_{\text{Yb}}=-1,14$
AlLn ₃	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	22,85	11,41	-5,16	-5,16	-
	$\Delta H_{\text{пл.}}^0, \text{кДж/моль-атомов}$	0,46	-0,15	-0,07	-0,24	$\gamma'_{\text{Eu}}=0,14; \gamma''_{\text{Yb}}=-1,07$

Характерные особенности закономерности изменения температуры плавления ИМ в зависимости от природы и содержания лантанидов в сплавах изображены на графиках, приведённых на рисунках 4.3 и 4.4, соответственно.

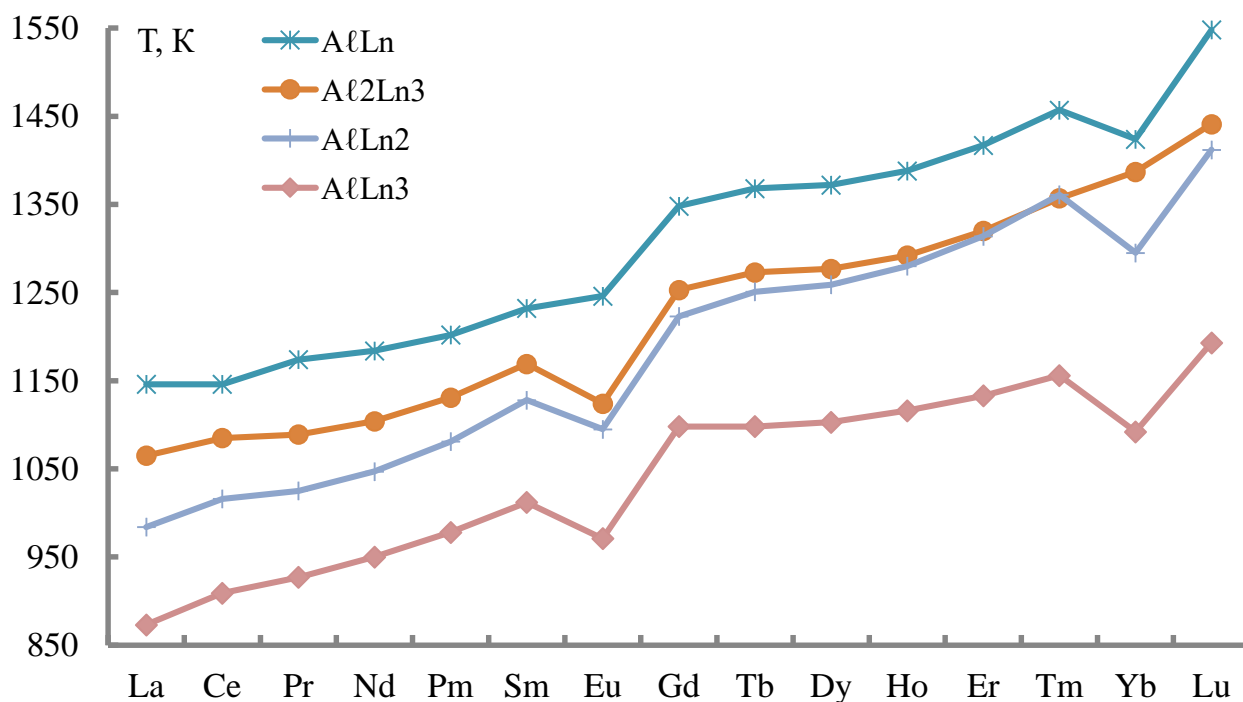


Рисунок 4.3 – Кривые зависимости температуры плавления ($T_{пл}$) ИМ систем Al-Ln, богатых лантанидом, от природы лантанидов

Из рисунка 4.3 видно, что графики закономерности изменения температуры плавления ИМ систем Al-Ln, богатых лантанидом от природы лантанидов, имеют идентичный характер. В целом, с ростом порядкового номера лантанидов, наблюдается симбатное повышение температуры плавления ИМ. При этом, в пределах подгрупп лантанидов, наблюдается незначительное понижение температуры плавления ИМ с пиком в середине группы, с последующим её повышением.

На рисунке 4.4, приведены графики закономерности изменения температуры плавления интерметаллидов систем Al-Ln, в области богатой лантанидом, в зависимости от содержания лантанида в сплаве. Установлено, что с ростом содержания добавки лантанида в ИМ, температура плавления сплавов уменьшается.

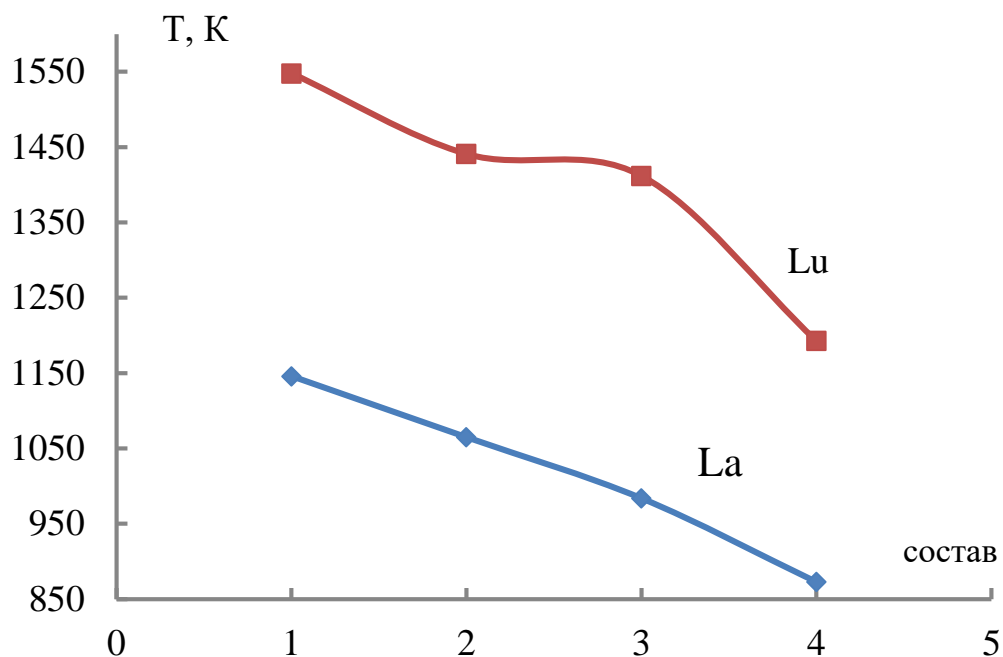


Рисунок 4.4 – Графики зависимости изменения температуры плавления (T_{пл}) ИМ систем Al-Ln, богатых лантанидом от состава: 1 – AlLn; 2 – Al₂Ln₃; 3 – AlLn₂; 4 – AlLn₃

На рисунках 4.5 – 4.8 изображены графики закономерности изменения энтальпии плавления ИМ в зависимости от природы лантанидов.

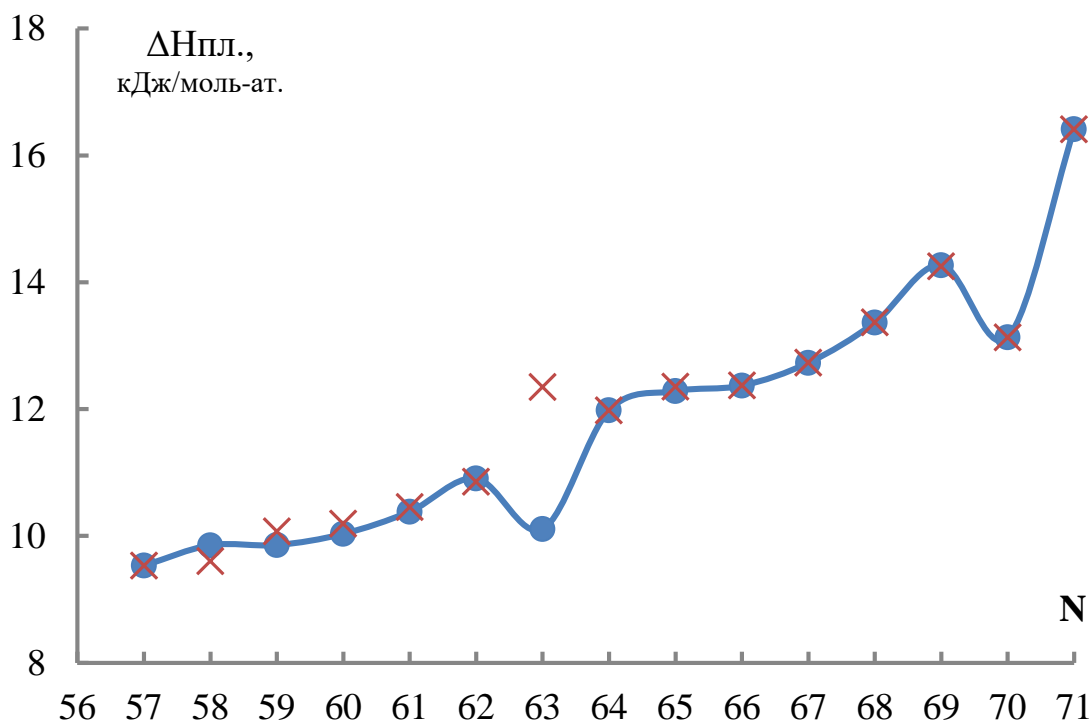


Рисунок 4.5 – График изменения энтальпии плавления ИМ состава AlLn, от природы лантанидов: x – расчёт-1; • – расчёт-2

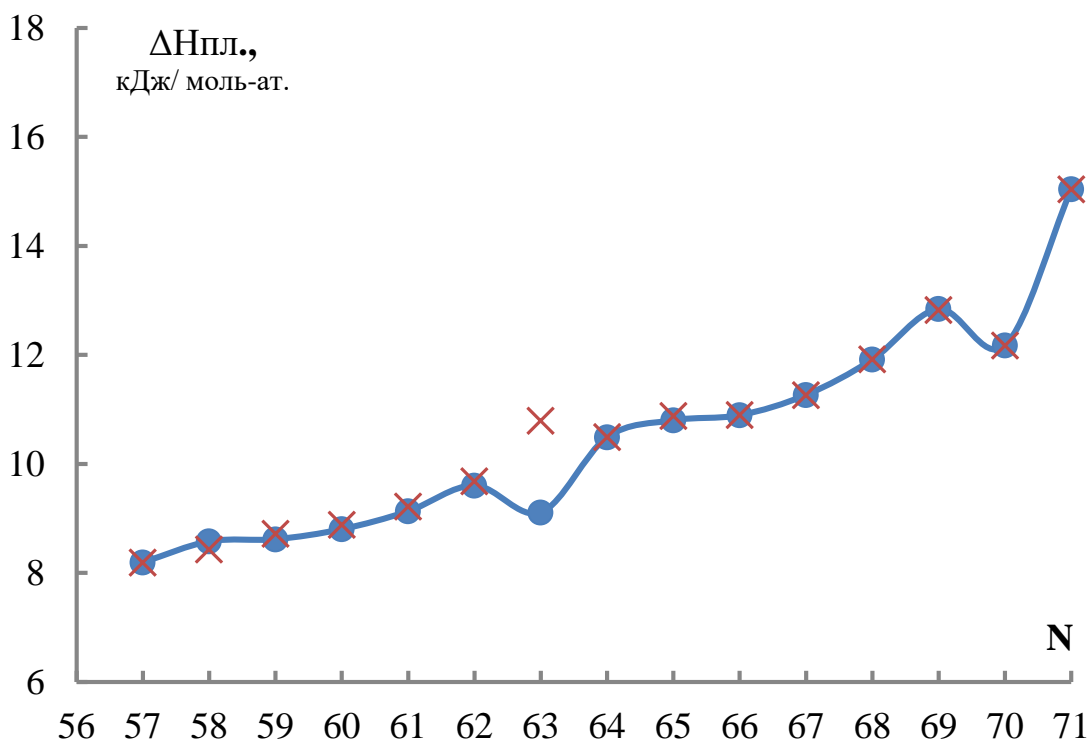


Рисунок 4.6 – График изменения энтальпии плавления ИМ состава Al₂Ln₃, от природы лантанидов: x – расчёт-1; ● – расчёт-2

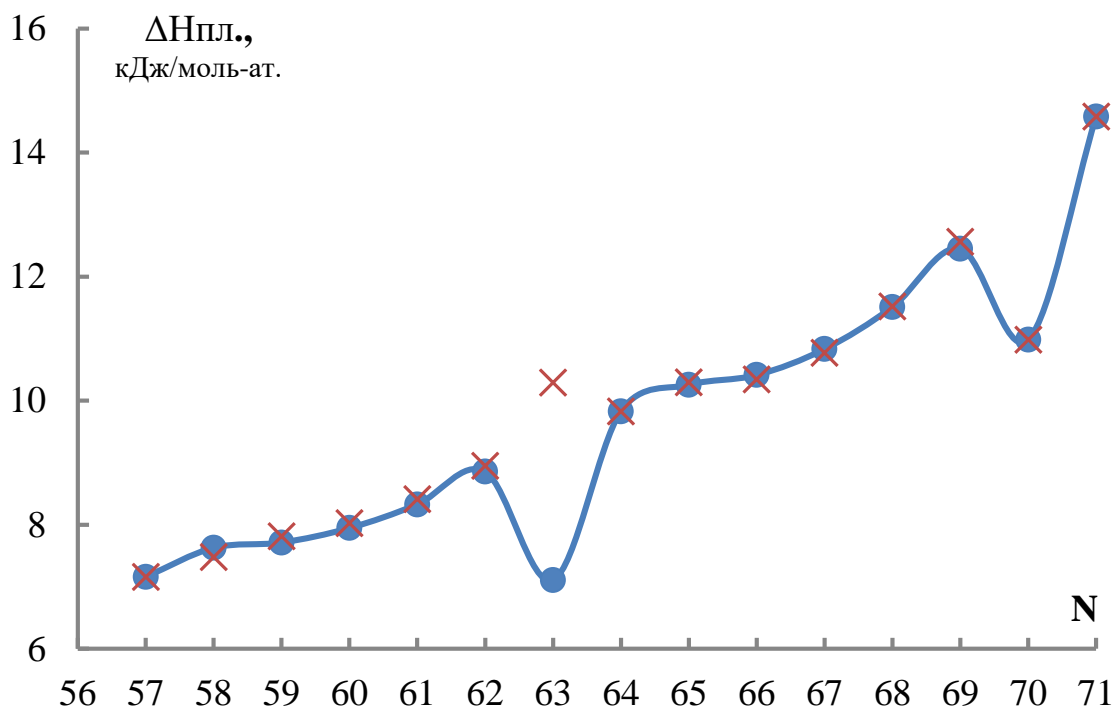


Рисунок 4.7 – График изменения энтальпии плавления ИМ состава AlLn₂, от природы лантанидов: x – расчёт-1; ● – расчёт-2

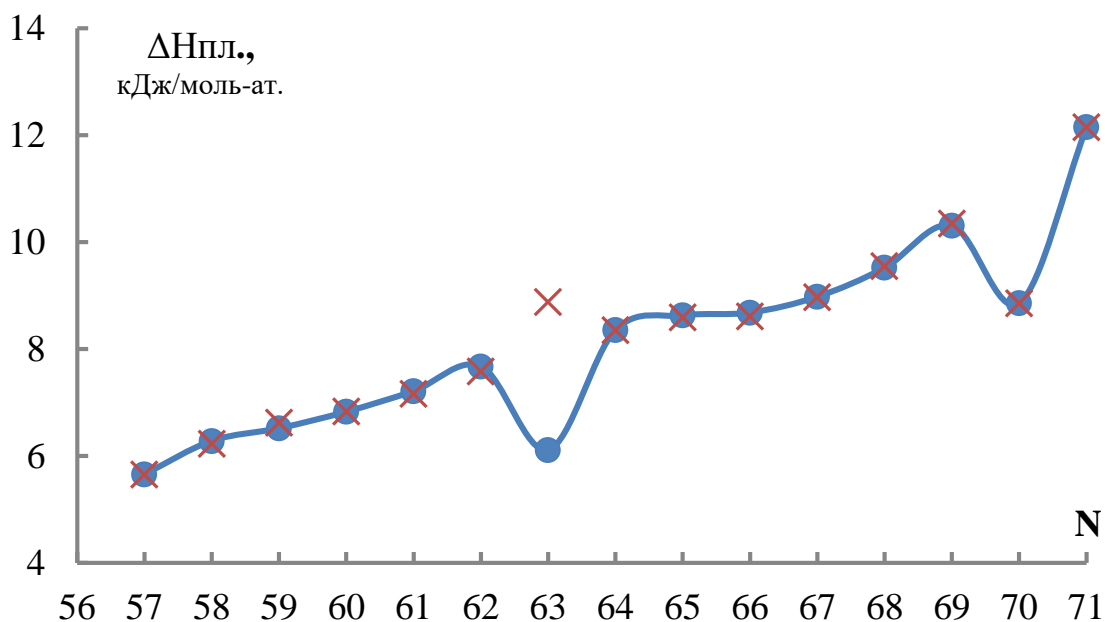


Рисунок 4.8 – График изменения энтальпии плавления ИМ состава $AlLn_3$, от природы лантанидов: x – расчёт-1; • – расчёт-2

Закономерности изменения энтальпии плавления ИМ изученных составов системы Al-Ln, в зависимости от природы лантанидов, имеют аналогичный характер, с разделением по подгруппам лантанидов. В целом, с увеличением порядкового номера лантанидов (N), наблюдается пропорциональный рост величины энтальпии плавления ИМ.

4.3. Моделирование закономерности изменения термических характеристик эвтектики и интерметаллидов систем Al – Ln, богатых лантанидом, в зависимости от состава и природы лантанидов

Полученные, в данной работе, наиболее полные и взаимосогласованные величины температуры и энтальпии плавления сплавов эвтектического состава и ИМ систем Al-Ln, позволили провести математическое моделирование закономерности их изменения, в зависимости от природы лантанидов. Математические уравнения рассчитаны по стандартной программе MICROSOFT EXCEL. Исходя из разного характера закономерностей в изменениях исследованных свойств, обработка данных проведена отдельно для цериевой и иттриевой подгруппы лантанидов. При расчётах не учтены значения характеристик для ИМ европия и иттербия, так как они выпадают из общих

закономерностей. Отличие обусловлено особенностями электронного строения атомов данных металлов.

Таблица 4.5 – Уравнения зависимости изменения термических характеристик лантанидов и ИМ систем Al-Ln, от природы лантанидов

Вещество	Функция	Вид уравнений	ЛТ	R ^{2*}
Лантаниды	T _{пл.}	(а) $y = -7x^3 + 1262x^2 - 75750x + 2E + 06$	П	0,897
		(б) $y = 49,078x - 1559,9$	Л	0,998
	$\Delta H^0_{пл.}$	(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
Эвтектика	T _{пл.}	(а) $y = 8,0291x^2 - 939,84x + 28410$	П	0,996
		(б) $y = -2,4886x^2 + 367,21x - 12154$	П	0,995
	$\Delta H^0_{пл.}$	(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
	$\Delta H^0_{пл.}$	(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
	$\Delta H^0_{пл.}$	(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
	$\Delta H^0_{пл.}$	(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
	$\Delta H^0_{пл.}$	(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

Примечание: (а) – цериевой; (б) – иттриевой подгруппы; R² – степень достоверности; x – порядковый номер лантанида; y – соответствующая характеристика веществ, ЛТ – линия тренда, П – полиномиальная, Л – линейная.

Математическим моделированием получены уравнения (таблица 4.5), которые с высокой достоверностью выражают установленные закономерности по подгруппам лантанидов.

В качестве примера, на рисунках 4.9 – 4.18 изображены линии тренда закономерностей. Линии чётко описывают характер закономерности изменения температуры и энтальпии плавления ИМ, в зависимости от порядкового номера лантанидов, рассмотренных по их подгруппам. Из рисунков видно, что линия тренда с высокой точностью описывает закономерности изменения изученных характеристик интерметаллидов, в пределах групп лантанидов.

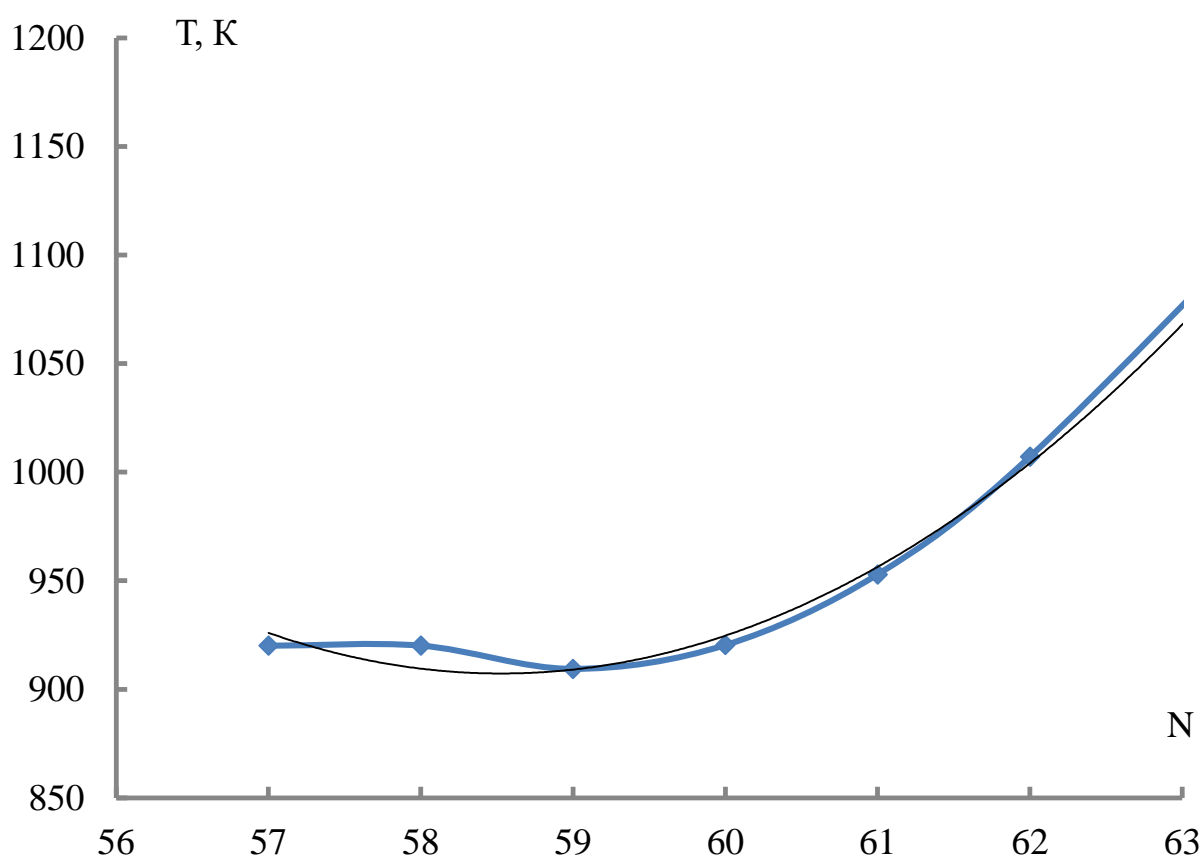


Рисунок 4.9 – Линия тренда (—) изменения температуры плавления эвтектики, в области богатой лантанидом, от порядкового номера (N) лантанидов цериевой подгруппы: ◆ – расчёт (2)

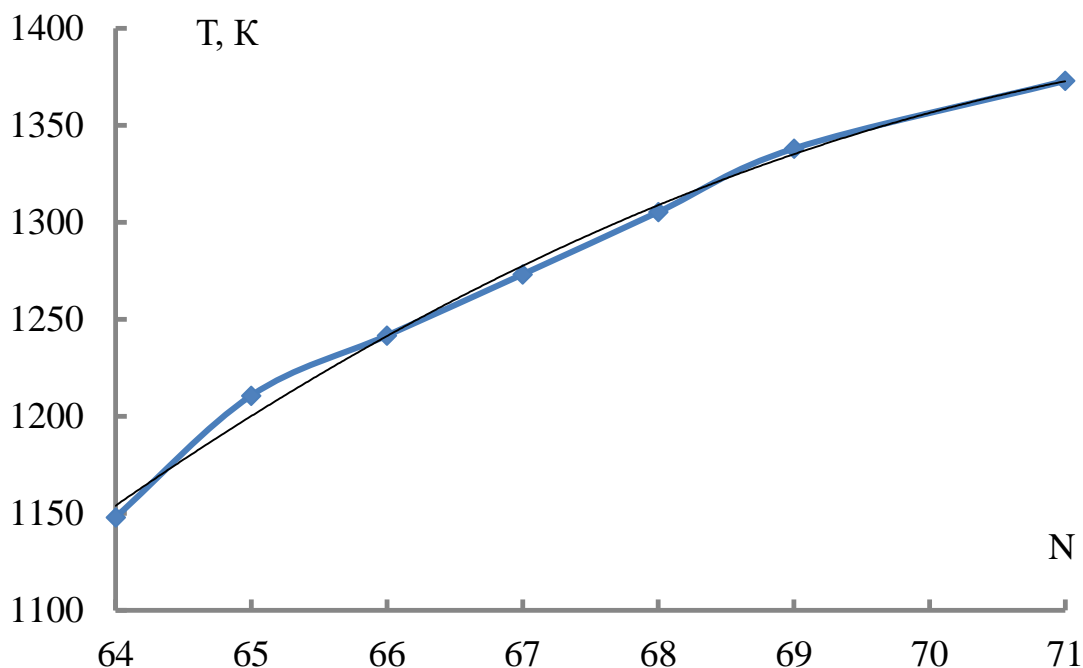


Рисунок 4.10 – Линия тренда (—) изменения температуры плавления эвтектики, в области богатой лантанидом, от порядкового номера (N) лантанидов иттриевой подгруппы: \blacklozenge – расчёт (2)

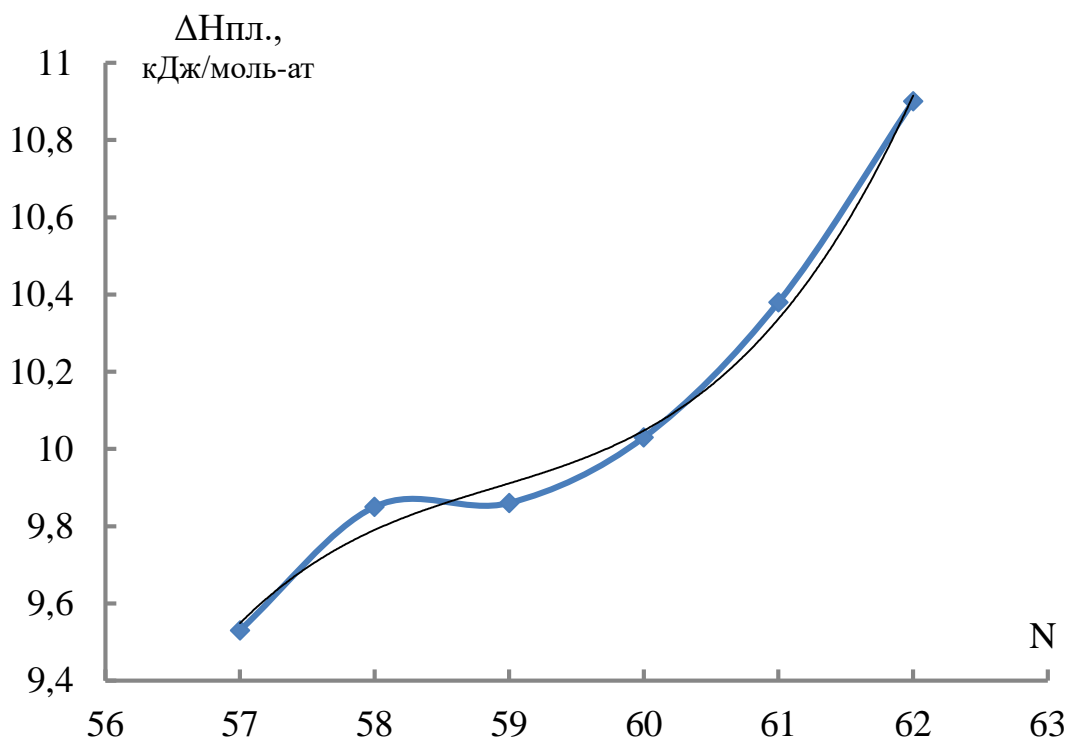


Рисунок 4.11 – Линия тренда (—) изменения энтальпии плавления ИМ состава $\Delta H_{пл.}$, в области богатой лантанидом, от порядкового номера (N) лантанидов цериевой подгруппы: \blacklozenge – расчёт (2)

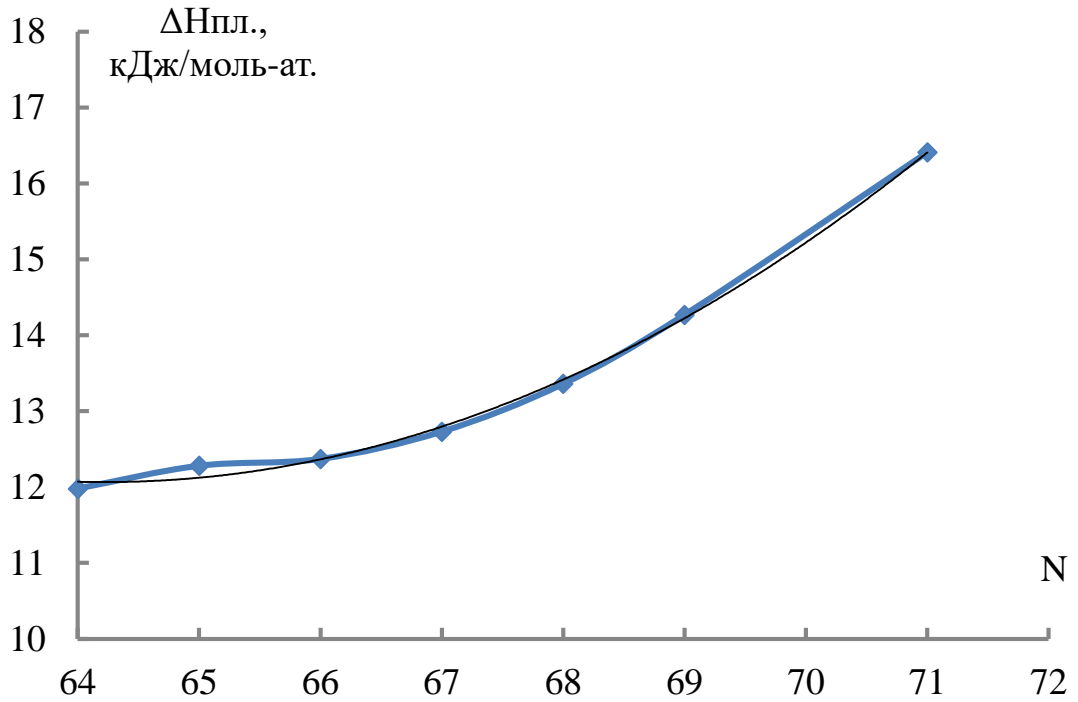


Рисунок 4.12 – Линия тренда (—) изменения энтальпии плавления ИМ состава AlLn , в области богатой лантанидом, от порядкового номера (N) лантанидов иттриевой подгруппы: \blacklozenge – расчёт (2)

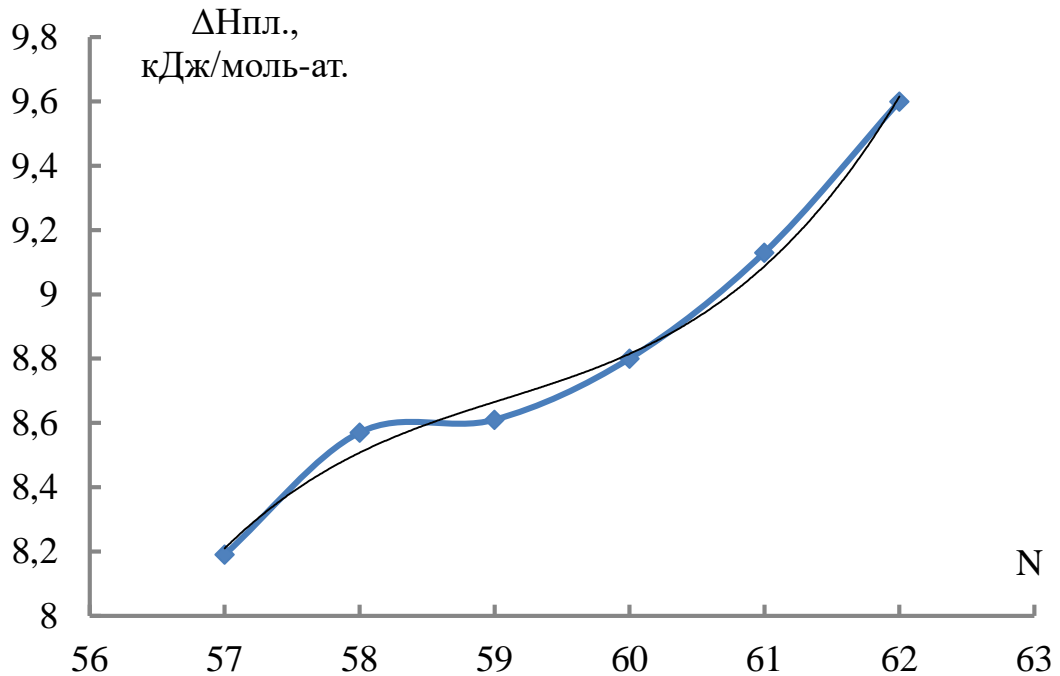


Рисунок 4.13 – Линия тренда (—) изменения энтальпии плавления ИМ состава Al_2Ln_3 , в области богатой лантанидом, от порядкового номера (N) лантанидов цериевой подгруппы: \blacklozenge – расчёт (2)

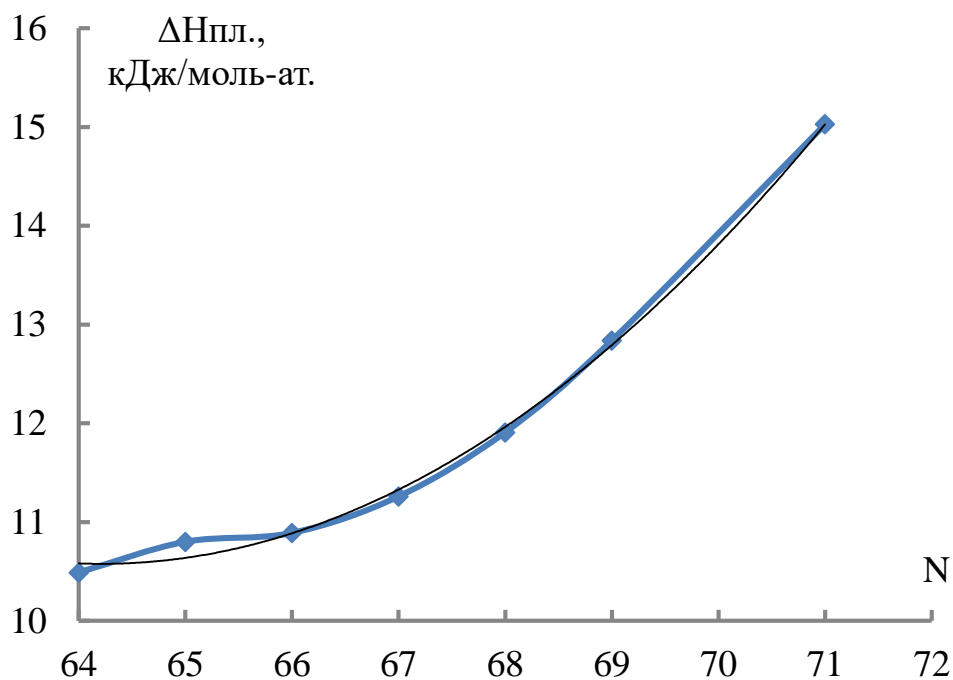


Рисунок 4.14 – Линия тренда (—) изменения энтальпии плавления ИМ состава Al_2Ln_3 , в области богатой лантанидом, от порядкового номера (N) лантанидов иттриевой подгруппы: \blacklozenge – расчёт (2)

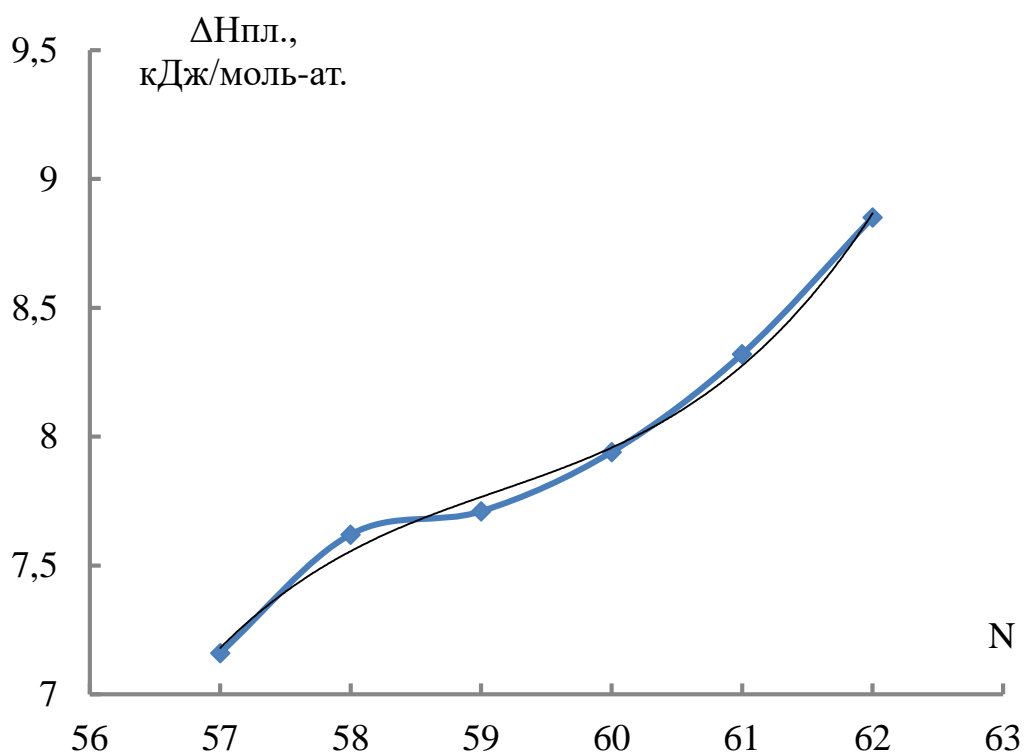


Рисунок 4.15 – Линия тренда (—) изменения энтальпии плавления ИМ состава $AlLn_2$, в области богатой лантанидом, от порядкового номера (N) лантанидов цериевой подгруппы: \blacklozenge – расчёт (2).

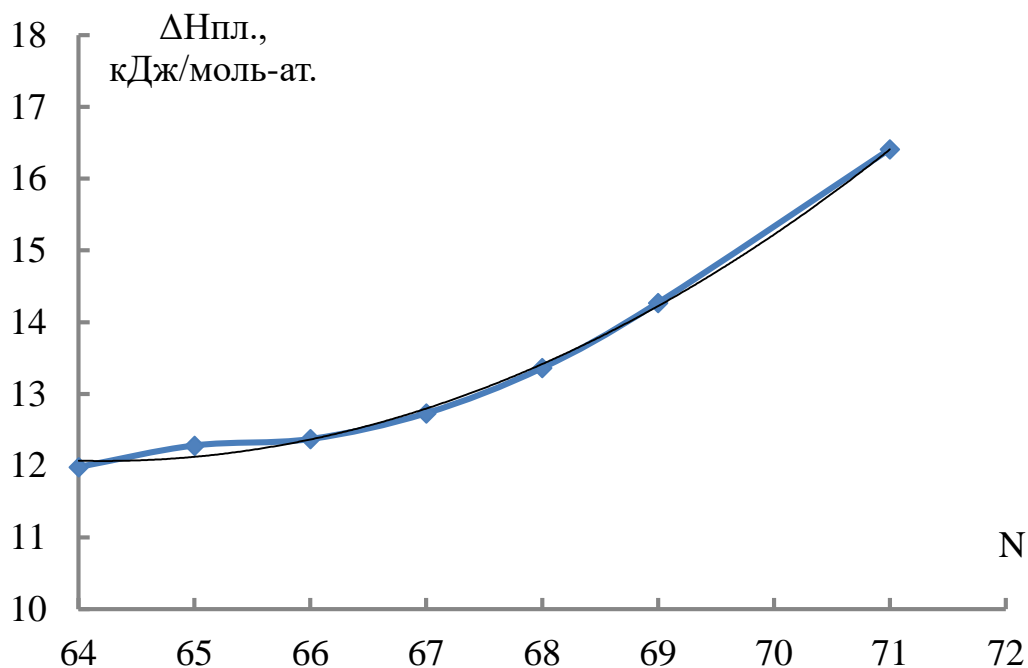


Рисунок 4.16 – Линия тренда (—) изменения энтальпии плавления ИМ состава $AlLn_2$, в области богатой лантанидом, от порядкового номера (N) лантанидов иттриевой подгруппы: \blacklozenge – расчёт (2)

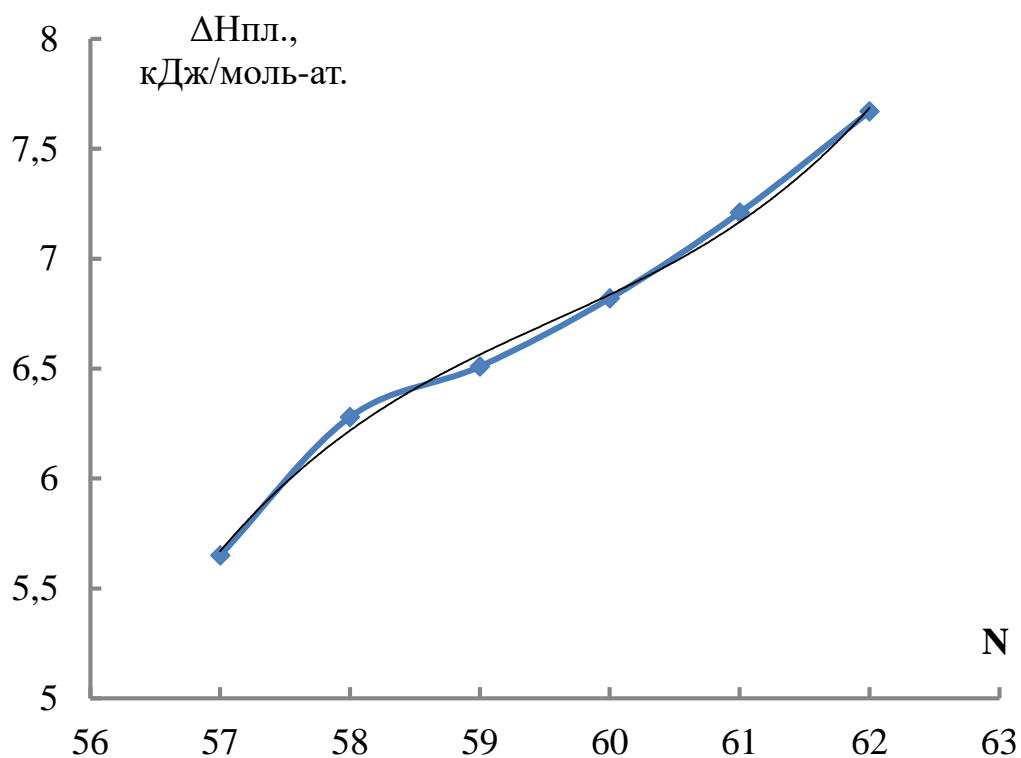


Рисунок 4.17 – Линия тренда (—) изменения энтальпии плавления ИМ состава $AlLn_3$, в области богатой лантанидом, от порядкового номера (N) лантанидов цериевой подгруппы: \blacklozenge – расчёт (2)

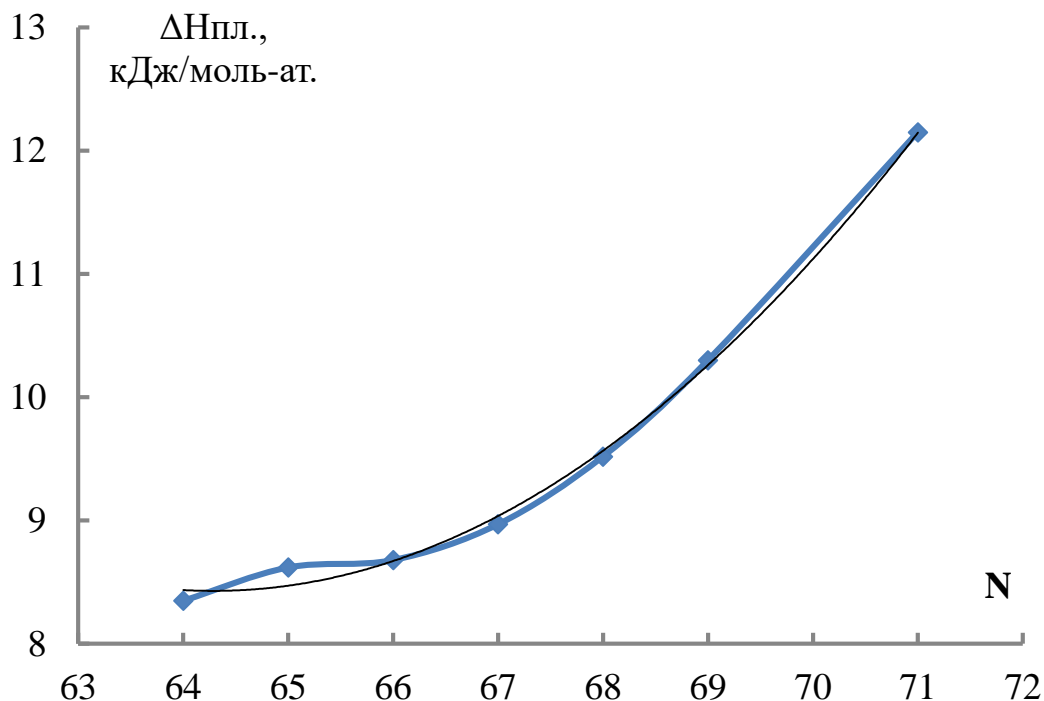


Рисунок 4.18 – Линия тренда (—) изменения энтальпии плавления ИМ состава $AlLn_3$, в области богатой лантанидом, от порядкового номера (N) лантанидов иттриевой подгруппы: \blacklozenge – расчёт (2)

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 энтальпии плавления ИМ, в области богатой лантанидом. Анализируя рисунки 4.9 – 4.18, можно подтвердить, что в диапазоне порядковых номеров от 57 до 63 цериевой подгруппы, значение энтальпии 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 энтальпии названных составов ($\Delta H_{пл}$) $AlLn$, Al_2Ln_3 , $AlLn_2$, $AlLn_3$ изменялось соответственно 12-16.3, 10.4-15, 7.2-8.7 и 8.3-12.2.

Заключение и выводы

Применением полуэмпирических и расчётных методов получены наиболее полные сведения о термодимических свойствах - температуре и энтальпии плавления лантанидов, интерметаллидов и эвтектических сплавов систем Al-

L_n , составов богатых лантанидом. Проведён системный анализ термодимических свойств - температуры и энтальпии плавления отмеченных веществ, с учётом определённых и/или уточнённых данных. Анализ позволил установить характерные особенности закономерности изменения термодимических свойств ИМ и сплавов эвтектического состава, в зависимости от порядкового номера и от содержания лантанидов в составе сплавов, в области богатой лантанидом.

Общее, в установленных закономерностях изменения характеристик лантанидов, ИМ и сплавов эвтектического состава систем Al- L_n (в области богатой лантанидом), заключается в проявлении «тетрад-эффект»-а в ряде лантанидов, в четком разделении их по цериевой и иттриевой подгруппам. 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.

Для всего ряда индивидуальных лантанидов, с ростом их порядкового номера, наблюдается значительное повышение температуры плавления L_n на ($\Delta T=775$ K), в пределах всего ряда лантанидов. Наблюдается незначительное повышение температуры плавления в первой половине каждой подгруппы лантанидов, в зависимости от природы лантанидов.

Полученные и/или уточнённые сведения по температуре плавления эвтектических сплавов, позволили установить закономерность, что с ростом порядкового номера лантанидов наблюдается повышение температуры их плавления.

Закономерности изменения величины температуры и энтальпии плавления изученных ИМ систем Al- L_n , в зависимости от природы L_n , являются идентичными. В них ярко проявляются индивидуальные особенности электронного строения лантанидов и их доминирующее влияние на свойства ИМ систем Al- L_n изученных составов. В целом, с ростом порядкового номера

лантанидов, наблюдается симбатное повышение температуры плавления ИМ. В пределах подгрупп лантанидов, наблюдается незначительное понижение температуры плавления ИМ, с пиком в середине группы, с последующим её повышением.

Графики закономерности изменения температуры плавления ИМ показывает, что с повышением содержания лантанида в ИМ, температура плавления сплавов уменьшается.

Проведено математическое моделирование установленных закономерностей изменения температуры и энтальпии плавления эвтектических сплавов и ИМ систем Al-Ln, в области богатой лантанидами. Полученные математические уравнения, с высокой достоверностью описывают установленные закономерности в пределах подгрупп и, в целом, групп лантанидов.

Выводы:

1. Получены наиболее полные сведения о термодимических свойствах - температуры и энтальпии плавления лантанидов, интерметаллидов и эвтектических сплавов систем Al-Ln, составов богатых лантанидом.

2. Установленные закономерности изменения термодимических свойств интерметаллидов и эвтектических сплавов систем Al-Ln, составов богатых лантанидом, в зависимости от природы Ln, имеют сложный характер с проявлением «тетрад-эффект»-а. С ростом порядкового номера лантанидов, наблюдается повышение температуры и энтальпии плавления эвтектических сплавов и ИМ.

3. С повышением содержания лантанида в составе ИМ, наблюдается понижение температуры и энтальпии 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 о неполноте сведений по диаграммам состояний некоторых систем алюминий - лантаниды и физико-химических свойств ИМ и эвтектических сплавов, образующихся в этих системах. При отсутствии достоверных сведений, невозможно проводить системный анализ и установить закономерности изменения термодинамических свойств отмеченных сплавов систем алюминий - лантаниды, в зависимости от природы лантанидов. На основании вышеизложенных сведений, определены цель и задачи настоящей диссертационной работы.

Физико - химические и термические свойства сплавов систем Al-Ln изучены с применением ряда прецизионных экспериментальных и расчётных методов. Системный анализ свойств 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 структуру алюминиевого сплава. На приборе COUPAL (Иран) установлено, что твердость алюминиевых сплавов зависит от природы лантанидов: в ряду La→Ce→Pr→Nd возрастает от La→Ce→Pr и при переходе Pr→Nd – уменьшается. Методом охлаждения,

определена теплоемкость, и получены уравнения температурной зависимости термодинамических характеристик сплавов систем Al-Pr.

Исследование процесса окисления сплавов систем Al-Ln (Ln – Ce, Pr) проведено методом 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 энтальпии растворения и на их основе, по термохимическому циклу, рассчитано значение энтальпии образования сплавов систем Al-Ln (где Ln – Ce и Pr). Показано, что с ростом содержания лантанида, в сплавах пропорционально повышается значение их энтальпии 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 энтальпии плавления интерметаллидов и эвтектических сплавов систем Al-Ln, в области богатой лантанидом. Получены наиболее полные сведения о температуре и энтальпии плавления эвтектических сплавов, и интерметаллидов систем Al-Ln, в области богатой лантанидом. Установлена закономерность изменения термических характеристик ИМ и эвтектических сплавов систем Al-Ln, в области богатой лантанидом, в зависимости от природы и состава сплавов, в пределах всего ряда лантанидов. Характерная особенность закономерностей заключается в проявлении «тетрад-эффект»-а, в четком разделении и разного характера изменений свойств эвтектических сплавов, и интерметаллидов – в цериевой и иттриевой подгруппах лантанидов. Для европия и иттербия и их сплавов наблюдается отклонение от общей закономерности, характерной для сплавов других лантанидов. Установлено, что с ростом порядкового номера лантанидов, наблюдается резкое повышение температуры плавления эвтектических сплавов систем Al-Ln, в области богатой лантанидом. Показано,

что с ростом порядкового номера лантанидов, наблюдается симбатное повышение температуры плавления ИМ. В пределах подгрупп лантанидов, наблюдается незначительное понижение температуры плавления ИМ, с пиком в середине группы, с последующим её повышением. С повышением содержания лантанида в ИМ температура плавления сплавов уменьшается.

Полученные математические уравнения, с высокой достоверностью описывают установленные закономерности изменения температуры и энтальпии плавления эвтектических сплавов и ИМ систем Al-Ln, в области богатой лантанидами, в зависимости от природы лантанидов, в рамках их подгрупп.

Рекомендации по практическому использованию результатов:

-получены сплавы на основе алюминия, с улучшенными эксплуатационными характеристиками, могут быть применены в различных наукоёмких областях техники и материаловедении;

-полученные сведения теплофизических и термодинамических характеристик алюминиевых сплавов с добавками лантанидов, в области богатой лантанидом, являются справочным материалом и пополняют банк термодинамических свойств металлических сплавов новыми данными;

-установленные закономерности изменения теплофизических и термодинамических свойств алюминиевых сплавов в зависимости от природы и содержания лантанидов, позволяют получать сплавы с заранее заданными характеристиками.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Анализ литературных сведений о диаграмме состояний некоторых систем Al-Ln и термических свойств ИМ и эвтектических сплавов, особенно в области богатой лантанидом, указывает о их недостаточной изученности. [1-А], [4-А].

2. 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] - [4-А].

3. Методом охлаждения, определена теплоемкость и получены уравнения температурной зависимости термодинамических характеристик сплавов систем Al-Pr.

4. 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.

5. Методом калориметрии растворения, определены значения энтальпии растворения и, по ним рассчитана величина энтальпии образования сплавов систем Al-Ln (где Ln – Ce и Pr). С ростом содержания лантанида в сплавах, пропорционально повышаются значения их энтальпии образования.

6. Полуэмпирическими и расчётными методами, получены наиболее полные сведения о температуре и энтальпии плавления эвтектических сплавов и интерметаллидов систем Al-Ln, в области богатой лантанидом. Закономерности изменения указанных характеристик ИМ и эвтектик систем Al-Ln, в зависимости от природы лантанидов, протекает с проявлением «тетрад-эффект»-а, в четком разделении и разного характера изменений свойств в пределах всего ряда лантанидов.

7.С ростом порядкового номера лантанидов, наблюдается симбатное повышение температуры плавления ИМ. В пределах подгрупп лантанидов наблюдается незначительное понижение температуры плавления ИМ, с пиком в середине подгруппы, с последующим её повышением. С повышением содержания лантанида в ИМ, температура плавления сплавов уменьшается.

8.Математические уравнения, с высокой достоверностью описывают установленные закономерности изменения температуры и энтальпии плавления эвтектических сплавов и ИМ систем Al-Ln, в области богатой лантанидами, в зависимости от природы лантанидов в пределах их подгрупп.

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. – 127 с.
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. Яцимирский, К.Б. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / К.Б. Яцимирский, Н.А. Костромина, З.А. Шека [и др.]. – Киев: Наук. думка, 1966. – 493 с.
16. Костромина, Н.А. Комплексоны редкоземельных элементов / Н.А. Костромина. – М.: Наука, 1980. – 219 с.
17. Бандуркин, Г.А. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов / Г.А. Бандуркин, Б.Ф. Джурицкий, 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. – 240 с.
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, – P. 25-34.
29. Sinha S.P. // *Systematics and the properties of the lanthanides* dordrecht: Reidel, 1983, – P. 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. Massaiski, T.V. Binary alloy phase diagrams / T.V. Massaiski // 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. – P. 337-348.
37. Gschneidner, Jr., K.A., Galderwood F.W. // *Bull. alloy phase diagrams.* 1988. – V. 9. – № 6. – P. 686-689.
38. Gjmes de Mesquita A.K, Buschow K.H.J. // *Acta. crystallogr.* 1967. – V. 22. – № 4. – P. 497-501.
39. Iandelli, A. / A. Iandelli // *The physical chemistry of metallic solutions and intermetallic compounds.* London: H.M. Station office, 1959. – V. 1. – P. 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. // Physics 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., Gordon 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. Metallkunde, 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. Gschneider, Jr.K.A., Calderwood F.W. // Bull alloy phase diagrams, 1989. – V. 10. – № 1. – P. 47-49.
80. Lavis, F. Eduard Zintl's Arbeiten 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 La_3In_5 and Y_3In_5 . La_3In_5 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 $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ / J.D. Corbett // Chem. Rev. 1985. – V. 85 (5). – P.383-397.

87. Brown, Shawna R. High-temperature thermoelectric studies of $A_{11}Sb_{10}$ (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 $Eu_{13}AMnSb_{11}$ (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., Grubulju V.B. // *J. Phys. chem. solids*, 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 // – Черногловка: 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., Crolt M. // Ibid, – P. 279-282.
101. King H.E., Placa S.Ja., Penney T. // Ibid, – P. 333-337.
102. Pettilor 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 Fransis, 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 20170008132A1 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. – 512 с.

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, Coatings and Nanostructured Materials, Barcelona-Spain, 2008. – P. 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: LAB LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG Heinrich-Bucking-Str. 6-8, 66121 Saarbrocken, 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. Анодные 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. – 284 с.

132. Анодное 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 междун. н.-пр. 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 термодинамических 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 энтальпии 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, Новокузнецк, 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 энтальпии 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. Ямщиков. – Изд.: Челябинск: Metallurgy. Челябинское отделение, 1989. – 336 с.

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

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

151. Ямщиков, Л.Ф. Тез. докл. III Все- союзн. совещ. по термодинамике металлических сплавов / Л.Ф. Ямщиков, 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. Thermodynamic 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. Metallkunde., 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. Shitlet, 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 энтальпии образования интерметаллидов состава AB_3 с участием ЦЗМ / 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. Ямщиков, 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. Analysis of aluminium based alloys by calorimetry: quantitative analysis of reactions and reaction kinetics / M.J. Starink // Internat. 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 термодинамических характеристик интерметаллидов состава $Al_{11}Ln_3$ и лантаноидов (Ln) / М.Ч. Чаманова, Тсюан Тингжи, Ш.И. Мирзоев*, А.Б. Бадалов // Вестник ТГУ, № 3 (35), 2016, – С. 38-45.

167. Чаманова М.Ч. Закономерности изменения термодимических 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 энтальпия 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. Судацова В.С., Иванов М.И., Березуцкий В.В., Кудин В.Г., Шевченко М.А. Энтальпия 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. Киташев, 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. Головкин – Киев.: Науково Думка, 1980. – 285 с.
179. Trombe, F. Oxidation of rare earth metals / F. Trombe // *Rev. metall.*, 1956. – V. 53. – P. 792. Yorges K.S., Euxing L. – // *Rare earths 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. Гудшаница, 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. – P. 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. – P. 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. Mirsaidov, 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: Современ. 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 standard 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:

[1-А]. Ахмедов, Ш.А. Установление закономерности изменения термодинамических 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 энтальпии 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. Зоиров, 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.

Публикации в материалах научной конференций:

[11-А]. **Ахмедов, Ш.А.** Моделирование закономерности изменения энтальпии 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.

[12-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.

[13-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.

[14-А]. **Ахмедов, Ш.А.** Закономерность изменения энтальпии 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.

[15-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.

[16-А]. Ахмедов, Ш.А. Закономерности изменения температуры и энтальпии 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.

[17-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.

[18-А]. Ахмедов, Ш.А. Получение и теплофизические свойства сплавов систем алюминий – лантаниды (лантаниды – Се, 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.

[19-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.

П Р И Л О Ж Е Н И Я



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.Шотемур Ахмедов Ш.А., с одной стороны, и главный инженер ГУП «Коргохи мошинасози» Мираков Х.С., главный технолог ГУП «Коргохи мошинасози» Ходиев Д.М., начальник алюминиевого участка ГУП «Коргохи мошинасози» Хафизов З., начальник химической лаборатории Меликоев Э.Р., с другой стороны, заключили настоящий акт о том, что в ГУП «Коргохи мошинасози» проведены опытно-промышленные испытания, и принят к внедрению в промышленность двухкомпонентный сплав системы Al-Ln, богатый лантанидом.

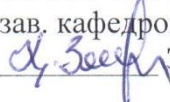
Были проведены испытания сплавов системы алюминий – лантан, богатой лантанидом составов $AlLn$, Al_2Ln_3 , $AlLn_2$ и $AlLn_3$.


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

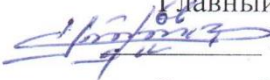
Наибольшую антикоррозионную стойкость проявляет сплав состава $AlLn$.

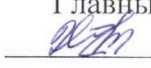
Выявленные и полученные сплавы системы алюминий – лантан, богатый лантанидом с улучшенными эксплуатационными характеристиками, могут быть применены в различных областях техники и материаловедении.

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
 Зоиров Х.А.

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

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

Главный технолог
 Ходиев Д.М.

Нач. алюминиевого участка
 Хафизов З.

Нач. химической лаборатории
 Меликоев Э.Р.



«УТВЕРЖДАЮ»
 Директор НЦИТМСХ при
 Таджикской АСХН
 Сафаров М.
 «17» _____ 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 Шириншоҳ Шотемур,



д.т.н., профессор

Б.Р. Ахмадов

2021 г.

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 Шириншоҳ 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 теплофизическим 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.