

М.Ч. Чаманова<sup>1</sup>, Б. Ш. Рахмонов<sup>1</sup>, Ш.И. Мирзоев<sup>2</sup>, Б.Б. Эшов<sup>3</sup>

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИЗМЕНЕНИЯХ ТЕМПЕРАТУРЫ И ЭНТАЛЬПИИ ПЛАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ ЛАНТАНОИДЫ (Ln) – АЛЮМИНИЙ (Al)

<sup>1</sup>Таджикский Технический Университет им. акад. М.С. Осими,

<sup>2</sup>Таджикский аграрный университет им. Ш. Шотемур

<sup>3</sup>Государственное научно-исследовательское учреждение «Центр инновационных технологий» при АН РТ

Алюминиевые сплавы, допированные редкоземельными металлами, проявляют особые физико-химические характеристики, которые необходимы для удовлетворения растущей потребности современных областей техники и технологии. Многочисленными исследованиями диаграмм состояния двойных систем установлено, что в системах алюминий (Al) - лантаноиды (Ln) образуются ряд интерметаллидов (ИМ) составов  $AlLn_3$ ,  $AlLn_2$ ,  $Al_2Ln_3$ ,  $AlLn$ ,  $Al_2Ln$ ,  $Al_3Ln$  и  $Al_{11}Ln_3$ . В литературе имеются сведения о температуре плавления всех ИМ и энтальпии образования некоторых ИМ цериевой подгруппы – церия, празеодима и неодима. Сведения об энтальпии плавления ИМ этих систем отсутствуют.

Данная работа является продолжением исследований, посвящённых изучению термических и термодинамических характеристик интерметаллических систем с участием редкоземельных элементов. В данной работе приведены результаты исследования по определению и/или уточнению температуры плавления ( $T_{пл}$ ), энтальпии плавления ( $\Delta H_{пл,T}$ ) ИМ систем алюминий-лантаноиды составов  $Al_2Ln$ ,  $AlLn$  и  $Al_2Ln_3$ .

Методами сравнительного расчёта Карапетьянца М.Х. и разностей Киреева В.А. определены неизвестные в литературе значения температуры плавления и энтальпии плавления ИМ для лантана (La)\* и (Lu)\*. Эти данные являются базисными для проведения системного анализа искомых характеристик ИМ всего ряда лантаноидов.

Системный анализ температуры и энтальпии плавления интерметаллидов систем алюминий и всего ряда лантаноидов проведен с помощью полуэмпирического метода, разработанного Полуэктовым Н.С. с сотрудниками. Метод учитывает индивидуальные особенности электронного строения атомов лантаноидов (Ln) и их влияние на искомую характеристику А (где А -  $T_{пл}$  и  $\Delta H_{пл}$ ) интерметаллидов. Расчёт (Расчёт1) произведён по корреляционному уравнению

$$A_{(AlxLn_y)} = A_{(AlxLn_y)} + \alpha N_f + \beta S + \gamma L_{(Ce - Eu)} \gamma'' L_{(Tb - Yb)} \quad (1)$$

где коэффициенты:  $\alpha$  - учитывает доленое влияние  $4f$  – электронов,  $\beta$  – спиновых (S) – и  $\gamma$  - орбитальных (L) моментов движения атомов лантаноидов на значения искомой характеристики ИМ. Значения величины коэффициентов уравнения (1) приведены в таблице 1.

Полученные, таким образом, наиболее полные сведения по температуре плавления и энтальпии плавления ИМ составов  $Al_2Ln$ ,  $AlLn$  и  $Al_2Ln_3$ , которые приведены в таблице 2. Эти сведения позволили провести системный анализ указанных характеристик ИМ с помощью полуэмпирического метода по уравнению (1) (Р-1) и установить закономерности их изменения в зависимости от природы лантаноидов и от состава интерметаллидов.

Таблица 1

Коэффициенты корреляционного уравнения (1)

Вещество	Свойство	A	B	$\gamma'$	$\gamma''$
Al <sub>2</sub> Ln	T <sub>пл.</sub> , К	8,93	16,4	5,47	-7,79
	$\Delta H^0_{пл.,к}$ Дж/моль-атомов	0,23	0	-0,24	-0,33
AlLn	T <sub>пл.</sub> , К	28,71	0,31	-9,72	-12,41
	$\Delta H^0_{пл.,к}$ Дж/моль-атомов	0,23	0,33	-0,37	-0,17
Al <sub>2</sub> Ln <sub>3</sub>	T <sub>пл.</sub> , К	26,86	0	11,38	11,31
	$\Delta H^0_{пл.,к}$ Дж/моль-атомов	0,01	0,44	-0,12	-0,05

Таблица 2

Температура плавления (К) интерметаллидов

Сост ав	Ln	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		Al <sub>2</sub> Ln	AlLn	Al <sub>2</sub> Ln <sub>3</sub>												
Al <sub>2</sub> Ln	Лит-ра	1678	1753	1753	1733	-	1773	-	1798	-	1773	1803	1718	-	1633	-
	P-1	1678	1721	1749	1771	1788	1800	1703	1798	1784	1769	1762	1763	1772	1663	1803
AlLn	P-1	1146	1146	1174	1184	1202	1232	1246	1348	1368	1372	1388	1417	1457	1424	1548
	Лит-ра	1146	1118	1178	1213	-	-	-	1348	-	-	1388	1338	-	-	-
Al <sub>2</sub> Ln <sub>3</sub>	P-1	1065	1085	1089	1104	1131	1169	1124	1253	1273	1277	1292	1320	1357	1387	1441
	Лит-ра	-	-	-	-	-	-	-	1253	-	1286	1267	1333	-	-	-

Из данных таблицы 2 можно заметить симбатное возрастание величины температуры плавления ИМ изученных составов с ростом порядкового номера лантаноидов. Закономерность изменения температуры плавления ИМ состава Al<sub>2</sub>Ln в пределах подгрупп лантаноидов имеет различный характер. В цериевой подгруппе наблюдается постепенное повышение температуры плавления с максимумом для ИМ Sm<sub>2</sub>Ln. В иттриевой подгруппе наблюдается незначительное понижение температуры плавления ИМ с минимумом для соединения гольмия.

#### XIV Нумановские чтения

«Вклад молодых учёных в развитие химической науки»

Интерметаллиды европия и иттербия явно выпадают из общей закономерности. Отличие обусловлено их электронным строением – частичным (для атома европия) или полным заполнением (для атома иттербия) 4f –орбителей электронами.

Полученные значения температуры плавления ИМ позволили рассчитать величину энтальпии плавления ИМ ( $\Delta H_{пл,Т}^0$ ) по известной формуле (Расчет-2):

$\Delta H_{пл,Т}^0 Al_nLn_m = T_{пл}^{им} (n\Delta H_{пл,Т}^{Ln} / T_{пл}^{Ln} + m\Delta H_{пл,Т}^{Me} / T_{пл}^{Me}) / (n+m)$ . Результаты расчётов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Энтальпия плавления ( $\Delta H_{пл,Т}^0$ , кДж/моль-атомов) интерметаллидов

Состав	Al <sub>2</sub> Ln		AlLn		Al <sub>2</sub> Ln <sub>3</sub>	
	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2
Ln						
La	19,64	19,64	12,77	12,77	8,20	8,20
Ce	17,50	17,49	11,29	11,95	8,68	8,29
Pr	19,49	19,48	11,94	11,60	8,99	8,73
Nd	19,59	20,12	11,92	12,87	8,90	8,72
Pm	19,82	19,39	12,31	12,68	9,23	-
Sm	20,17	20,03	13,13	9,99	9,70	9,84
Eu	18,42	18,39	12,66	13,06	10,86	10,81
Gd	21,23	21,23	15,23	15,23	10,48	10,48
Tb	19,60	19,56	14,82	14,68	10,94	10,59
Dy	20,57	20,00	15,05	14,85	11,14	10,88
Ho	20,34	21,37	14,94	15,77	11,66	13,46
Er	20,09	20,24	15,01	15,07	12,51	14,78
Tm	19,93	19,49	15,24	15,71	13,69	13,76
Yb	18,42	18,53	14,02	14,12	12,67	12,78
Lu	19,75	19,75	16,04	16,04	16,43	16,43

Полученные сведения пополняют банк термодинамических характеристик химических веществ, в том числе металлических систем, новыми сведениями и позволяют предсказать условия получения материалов с заданными свойствами.