

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ СВИНЕЦ – ЛАНТАНИДЫ

*Рахмонов Б.Ш. – соискатель, ассистент кафедры физики ТТУ
им. М.С. Осими*

*Хайдаров А.М. – соискатель, старший преподаватель кафедры БЖД и Э ТТУ
им. М.С. Осими*

*Эшов Б.Б. – д.т.н., директор ГНУ «Центр исследований инновационных технологий»
при АН РТ*

Бадалов А. – д.х.н., профессор ТТУ им. М.С. Осими

Фундаментальные сведения о физико-химических свойствах, в частности температуре и энтальпии плавления металлических сплавов, установление закономерности их изменения в зависимости от природы компонентов позволяют подбору оптимальных условий получения сплавов с заранее заданными характеристиками.

Имеющиеся сведения по диаграмме состояния металлических систем свинец (Pb)-лантаниды (Ln), обобщённые в фундаментальном справочнике [1], указывают об образовании многочисленных интерметаллидов (ИМ) следующих составов Pb_3Ln , Pb_2Ln , Pb_4Ln_3 , $PbLn$, $Pb_{10}Ln_{11}$, Pb_4Ln_5 , Pb_3Ln_5 , $PbLn_2$ и $PbLn_3$. Сведения по температуре плавления ИМ, полученных разными авторами, показывает их заметное отличие, что затрудняет проведение их системного анализа в пределах группы лантанидов.

Настоящая работа является продолжением серии наших исследований [2-6], по изучению термических и термодинамических свойств металлических сплавов с участием лантанидов. В ней приведены результаты системного анализа температуры плавления ИМ составов $PbLn$, Pb_4Ln_5 и Pb_3Ln_5 .

Системный анализ проведён полуэмпирическим методом [7,8] (расчет1). Расчет произведен по следующему корреляционному уравнению

$$A_{Pb(x)Ln(y)} = A_{Pb(x)La(y)} + \alpha N_f + \beta S + \gamma' S (Ce - Eu) (\gamma'' L(T_b - Y_b)) \quad (1)$$

Коэффициенты уравнения (1) учитывают влияние: - α – 4f – электронов, β - и γ – спин (S) – и орбитальных (L) – моментов движения атомов и ионов лантаноидов на определяемую величину; (A) – температуры плавления ($T_{пл.}$) и энтальпии плавления ИМ ($\Delta H_{пл.}^0$). Коэффициент γ' - относится к лантанидам цериевой подгруппы, γ'' – к металлам иттриевой подгруппы. Метод нами успешно применён для аналогичных металлических систем [2-6] и гидридных соединений лантанидов [9,10].

Отсутствующие в литературе значения температуры плавления указанных составов ИМ для лантана (La), гадолиния (Gd) и лютеция (Lu), которые являются базовыми для данного метода, определены методами сравнительного расчёта [11] и разностей [12]. Такой подход основан на сходстве электронного строения внешних электронных орбиталей ($6s^25d^1$) и доминирующем влиянии имеющихся электронов 4f-орбитали ($4f^0$; $4f^7$; $4f^{14}$) на свойства атомов элементов и их соединений. При расчётах были исправлены величины температуры плавления некоторых ИМ, которые обозначены (*) в таблице 1, которые явно выпадали из установленной общей закономерности. Закономерности изменения температуры плавления ($T_{пл.}$) ИМ La, Gd и Lu в зависимости от их порядкового номера (N) имеют линейный характер. Математическая обработка данных позволила составить уравнения этих закономерностей, которые приведены в таблице 1.

Таблица 1. Температура плавления (К) интерметаллидов лантанидов

Состав ИМ	№	Лантаниды				
		La	Gd	Lu	Вид уравнений	R ²
PbLn	1	1519	1583	1647	$y = 2,5714x + 1272,4$	0,96
Pb ₄ Ln ₅	3	1642	1733	1823*	$y = -17,357x + 2352,5$	1,0
Pb ₃ Ln ₅	4	1918*	1943	1968	$y = 3,5714x + 1714,4$	1,0

Примечание: * - определённые и/или уточнённые нами величины, R² – степень достоверности.

Полученные сведения о температуре плавления ИМ систем Pb–Ln позволили рассчитать значения коэффициентов уравнения (1) по формулам, приведённым в работах [7,8]. Величины коэффициентов уравнения (1), приведенные в таблице 2, позволяют установить долевое участие каждого компонента уравнения (1) в величинах определяемой характеристики ИМ.

Таблица 2. Значения коэффициентов корреляционного уравнения (1)

ИМ	Параметр	α	β	γ'	γ''
PbLn	T _{пл.} , К	9,14	0	-16,67	21,52
Pb ₄ Ln ₅	T _{пл.} , К	12,86	0	9,29	11,28
Pb ₃ Ln ₅	T _{пл.} , К	3,57	0	-32,11	2,88

Наиболее полные сведения по температуре плавления ИМ, изученных составов систем Pb-Ln приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3. Температура (T_{пл.}, К) плавления интерметаллидов цериевой подгруппы

Состав		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	
PbLn	T _{пл.}	P-1	1519	1497	1463	1456	1465	1490	1353
		Лит.	1519	-	-	-	-	-	1353
Pb ₄ Ln ₅	T _{пл.}	P-1	1643*	1697	1728	1750	1763	1767	1664
		Лит.	1643	-	1728	-	-	1733	-
Pb ₃ Ln ₅	T _{пл.}	P-1	1918*	1829	1768	1739	1743	1779	1620
		Лит.	1918	-	1768	-	-	1853	1418

Таблица 4. Температура (T_{пл.}, К) плавления интерметаллидов иттриевой подгруппы

Состав		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
PbLn	T _{пл.}	P-1	1583	1666	1718	1748	1758	1745	1389	1647
		Лит.	-	-	1718	-	-	-	1389	-
Pb ₄ Ln ₅	T _{пл.}	P-1	1733	1793	1828	1852	1865	1867	1717	1823
		Лит.	1733	-	1828	-	-	-	-	1823
Pb ₃ Ln ₅	T _{пл.}	P-1	1943	1959	1968	1974	1978	1979	1820	1968
		Лит.	1943	-	1968	-	-	-	-	1968

Примечание: * - величины оценённые нами.

На рисунках (1-3), где: x–литературные данные.; ●–рассчитанные нами данные) видны особенности закономерностей изменения температуры плавления ИМ в зависимости от природы лантанидов. Наблюдается разделение кривых по подгруппам лантанидов.

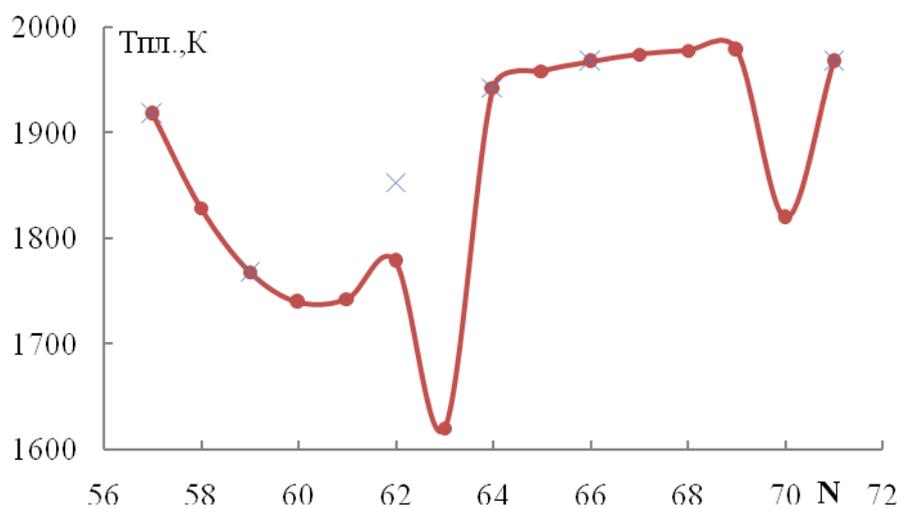


Рисунок 1. График зависимости изменения температуры плавления ИМ состава Pb_3La_5 от природы лантанидов (N).

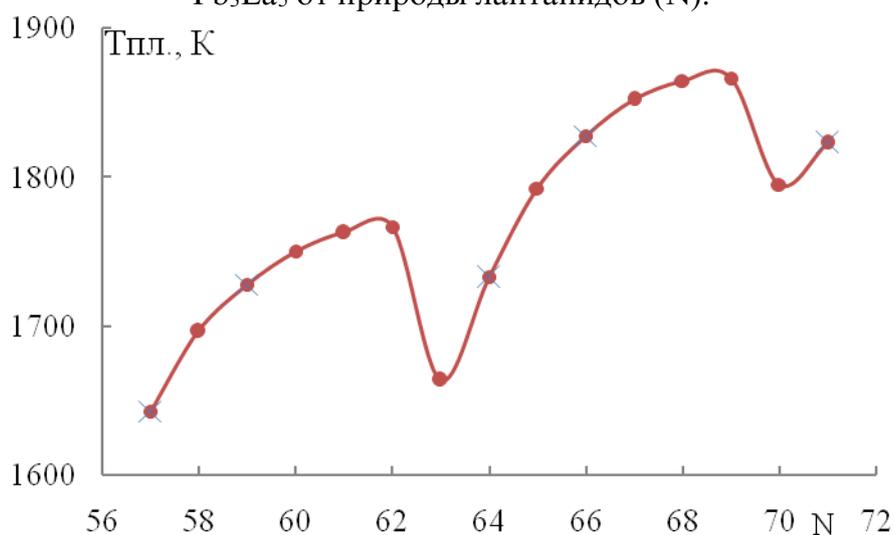


Рисунок 2. График зависимости изменения температуры плавления ИМ состава Pb_4La_5 от природы лантанидов (N).

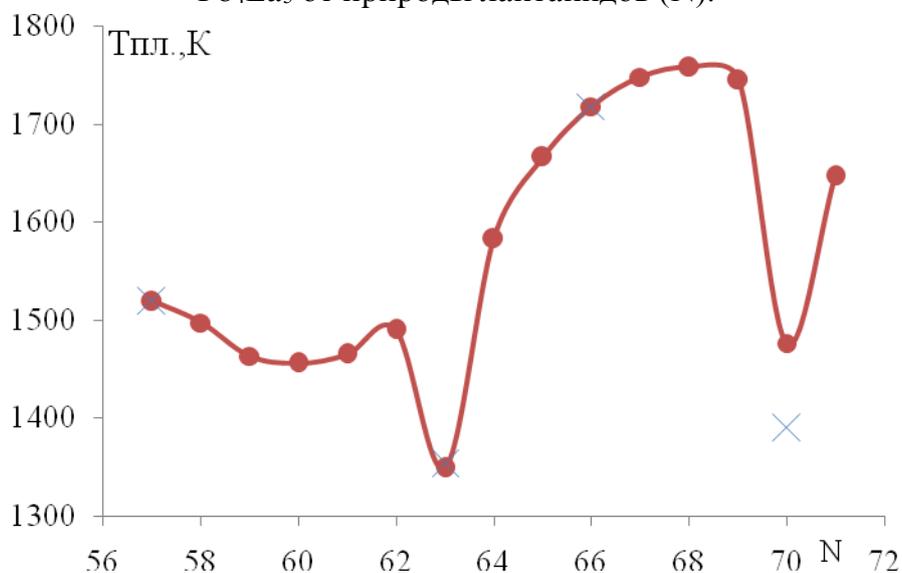


Рисунок 3. График зависимости изменения температуры плавления ИМ состава $PbLa$ от природы лантанидов (N).

ЛИТЕРАТУРА

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. акад. РАН Н. П. Лякишева.–М.: Машиностроение, 1996, 1997, 2001, Т.1-3, 992, 1024, 1320 с.
2. Моделирование закономерности изменения термохимических свойств интерметаллидов систем магний – лантаноиды, богатых магнием / И.Р. Исмоилов [и др.] // Политехнический вестник. Серия Инженерные исследования. №1 (41) - 2018, С. 104 - 113.
3. Чаманова М. Закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем алюминий – лантаноиды, богатых алюминием / М. Чаманова, А.Бадалов // Политехнический вестник. Серия Инженерные исследования. №2(38) - 2017, с. 48 - 56.
4. Ходжаев Ф.К. Закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем свинец – лантаноиды, богатых свинцом / Ф.К. Ходжаев, Б.Б. Эшов, А.Бадалов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2017.Т.17, №3.- С.21-27.
5. Чаманова М., Ахмедов Ш.А., Нажмутдинов Ш. З., Бадалов А. Установление закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем алюминий – лантаноиды составов $Al_{11}Ln_3$ и Al_3Ln .- Горные науки и технологии. Россия, Москва, МИСиС, нац. иссл. технол. универс. 2018
6. Ходжаев Ф.К. Моделирование закономерности изменения термохимические характеристики интерметаллидов систем свинец – лантаноиды, богатых свинцом / Ф.К. Ходжаев, Б.Б.Эшов, А.Бадалов // Известия СПб государ. технолог. института (технический универ.). Химия и химич. технология. - 2017, №41(67). - С.27 - 33.
7. Корреляционный анализ в физико-химии соединений трёхвалентных ионов лантаноидов / Н.С. Полуэктов [и др.]// Докл. АН СССР. – 1982. - Т. 266, №5, С.1157 – 1159.
8. Гадолиниевый излом в ряду трехвалентных лантаноидов / З.Б. Мешкова [и др.] // Коорд. хим. - 1986, Т. 12, вып. 4, С. 481 – 484.
9. Mirsaidov U.M. , Gafurov B.A. , Mirsaidov I.U. , Badalov A. Energy Change Regularities of Crystal Lattice of Lanthanide Borohydrides. - Universal Journal of Chemistry, 2016.
10. Термохимические характеристики борогидридных соединений лантаноидов / Б.А. Гафуров [и др.]// Журн. физ. Химии.- 2014, Т.88, №7-8, С.1103 - 1107.
11. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчёта физико-химических свойств / М.Х. Карапетьянц. - М.: Наука, 1963.- 403 с.
12. Киреев В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. - М.: Химия, 1975. - 536 с.

МОДЕЛКУНОНИИ ҚОНУНИЯТИ ТАҒИРЁБИИ ҲАРОРАТИ ГУДОХТАШАВИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДҲОИ СИСТЕМАҲОИ СУРБ – ЛАНТАНИДҲО

Натиҷаи таҳлили систематикӣ ҳарорати гудохташавии интерметал-лидҳои (ИМ) системаи сурб - лантанидҳои таркибашон Pb_3Ln_5 , $PbLn_2$ ва $PbLn_3$ оварда шудааст. Таҳлил бо усули нимэмпирикӣ коркарди Н.С. Полуэктов бо ҳамкоронаш, ки хусусиятҳои сохти электронии лантанидҳо ва таъсири онҳо ҳосияти ИМ ба эътибор мегирад, гузаронида шудааст.

Ҳарорати муайян ва ё аниқ қарда шудаи ИМ имконият додан, ки қонунияти тағирёбии онҳо вобаста аз табиати лантанидҳо дарк шуда, модели риёзии онҳо тартиб дода шаванд.

Калимаҳои калидӣ: таҳлили систематикӣ, ҳарорати гудохташавӣ, интерметаллидҳо, сурб – лантанидҳо, қонунияти тағирёбӣ, модели риёзӣ.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ СВИНЕЦ – ЛАНТАНИДЫ

В работе приведены результаты системного анализа температуры плавления интерметаллидов (ИМ) систем свинец – лантанидов составов Pb_3Ln_5 , $PbLn_2$ и $PbLn_3$. Анализ проведён полуэмпирическим методом, разработанным Н.С. Полуэктовым с сотрудниками, который учитывает особенности электронного строения лантанидов и их влияние на свойства ИМ. Определенные и/или уточненные температуры плавления ИМ указанных составов позволили установить закономерности их изменения в зависимости от природы лантанидов, и составить их математические модели.

Ключевые слова: системный анализ, температура плавления, интерметалл-лид, свинец - лантаниды, закономерность изменения, математическая модель.

MODELING THE PATTERNS OF CHANGE THE MELTING TEMPERATURE OF SOME INTERMETALLIC COMPOUNDS OF THE SYSTEM LEAD – LANTHANIDES

The paper presents the results of a system analysis of the melting temperature of intermetallic compounds (IM) systems of lead – lanthanide compositions Pb_3Ln_5 , $PbLn_2$ and $PbLn_3$. The analysis was carried out by the semi-empirical method developed by N. S. Poluektovym with employees, which takes into account the features of the electronic structure of lanthanides and their influence on the properties of them. Certain and / or refined melting temperatures OF these compounds allowed them to establish patterns of change depending on the nature of lanthanides.

Key words: system analysis, melting point, intermetallic compound, lead - lanthanides, changes in regularity, mathematical model.

Сведения об авторах: *Бадалов Абдулхайр* – Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими, профессор кафедры общей и неорганической химии. **Адрес:** 734042, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. акад. Раджабовых 10. **Тел.:** (+992) 935 71 21 25. **E-mail:** badalovab@mail.ru

Рахмонов Бахтовар Шохусинович – Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими, ассистент кафедры физики. **Адрес:** 734042, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. акад. Раджабовых 10. **Тел.:** (+992) 935 88 84 83, **E-mail:** bakha_09_91@mail.ru

Эшов Бахтиёр Бадалович – ГНУ Центр исследований инновационных технологий при Академии наук Республики Таджикистан, директор. **Адрес:** 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айна – 299/3. **Тел.:** (+992) 934 88 48 76. **E-mail:** ishov1967@mail.ru

Хайдаров Ашрофхон Маруфхонович – Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими, старший преподаватель кафедры «БЖД и Э». **Адрес:** 734042, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. акад. Раджабовых 10. **Тел.:** (+992) 935 44 03 05, **E-mail:** ashrofzoda@mail.ru

Information about the authors: *Badalov Abdulkhir* – Tajik technical University named after academician M. S. osimi, Professor of the chair "General and inorganic chemistry". **Address:** 734042, Republic of Tajikistan, Dushanbe, PR. Rajabovs 10. **Tel:** (+992) 935 71 21 25. **E-mail:** badalovab@mail.ru

Rakhmonov Bakhtovar Shohusinovich – Tajik technical University named after academician M. S. osimi, assistant, Department "physics". **Address:** 734042, Republic of Tajikistan, Dushanbe, PR. Rajabovs 10. **Tel:** (+992) 935 88 84 83, **E-mail:** bakha_09_91@mail.ru

Ishow Bakhtiyor Bodlovich – SSI "research Center of innovative technologies" at the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Director. **Address:** 734063, Republic of Tajikistan, Dushanbe, Aini street-299/3. **Tel:** (+992) 934 88 48 76. **E-mail:** ishov1967@mail.ru

Haydarov Agraphon Maruffjonov – Tajik technical University named after academician M. S. osimi, senior lecturer of the Department "life Safety and ecology". **Address:** 734042, Republic of Tajikistan, Dushanbe, PR. Rajabovs 10. **Tel:** (+992) 935 44 03 05, **E-mail:** ashrofzoda@mail.ru

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3$$

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0) = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4)$$