

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ ЛАНТАНИДЫ - СВИНЕЦ

¹Рахмонов Б.Ш., ²Эшов Б.Б., ¹Хайдаров А.М., ¹Бадалов А. ¹Коризода М.М.

¹Таджикский технический университета им. М.С. Осими, Душанбе
²ГНУ «Центр исследований инновационных технологий» НАНТ, Душанбе
E-mail: badalovab@mail.ru

Аннотация. Полуэмпирическим методом определено и/или уточнено температура плавления интерметаллидов составов Pb_3Ln , Pb_2Ln , Pb_4Ln_3 , $PbLn$, $Pb_{10}Ln_{11}$, Pb_4Ln_5 и Pb_3Ln_5 . Установлено закономерности изменения свойства ИМ в зависимости от природы лантанидов. Закономерности имеют сложный характер с проявлением «тетрад-эффекта». Разработаны математические модели закономерностей.

Металлические сплавы, в том числе на основе свинца, легированные лантанидами проявляют важные прикладные характеристики и широко применяются в качестве конструкционных и технологических материалов в современных областях техники и технологии: атомная энергетика, полупроводниковая, лазерная, люминофорная и военных отраслях производства, для получения конструкционных, магнитных и сверхпроводящих материалов, в медицине и аграрной промышленности.

Нами проводятся исследований, посвящённых термическим и термодинамическим свойствам двухкомпонентных металлических систем с участием лантанидов [1-3]. Данная работа посвящена изучению термических свойств интерметаллидов (ИМ) систем лантаниды (Ln) - свинец (Pb).

Согласно литературным сведениям, обобщённым в фундаментальном справочнике [4] по диаграммам состояния металлических систем в системе Ln - Pb образуются многочисленные интерметаллиды составов $LnPb_3$, $LnPb_2$, Ln_3Pb_4 , $LnPb$, $Ln_{11}Pb_{10}$, Ln_5Pb_4 , Ln_5Pb_3 , Ln_2Pb и Ln_3Pb . Анализ показывает, что имеющиеся значения важной прикладной характеристики ИМ – температуры плавления ($T_{пл.}$) заметно отличаются между собой. Для ИМ некоторых систем данные по температуре плавления вовсе отсутствуют.

Нами проведено системный анализ температуры плавления всех ИМ систем Ln – Pb, уточнены и/или определены значение данной характеристики для некоторых ИМ полуэмпирическим методом, разработанным авторами работы [5] по уравнению

$$T_{пл. Ln(x)Pb(y)} = T_{пл. La(x)Pb(y)} + \alpha N_f + \beta S + \gamma S (C_e - E_u) (\gamma'' L(\gamma_b - \gamma_y)) \quad (1).$$

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 и разностей [6]. Такой подход основан на сходство электронного строения внешних электронных орбиталей ($6s^25d^1$) и доминирующее влияние имеющихся электронов 4f-орбитали ($4f^0$; $4f^7$; $4f^{14}$) на свойства атомов элементов и их соединений. При расчётах исправлены величины температуры плавления ($T_{пл.}$) некоторых ИМ, которые явно выпадают из общей закономерности, обозначены (*) в таблице 1. Математические модели закономерности изменения $T_{пл.}$ ИМ La, Gd и Lu в зависимости от их порядкового номера (N) имеют линейный характер.

Наиболее полные сведения по температуре плавления ИМ изученных составов систем Pb-Ln, рассчитанные по уравнению (1), позволили установить закономерности их изменения в зависимости от природы лантанидов. Общей характерной особенностью установленных закономерностей является четкое разделение по подгруппам лантанидов с проявлением «тетрад-эффекта»-а и выпадение ИМ европия и иттербия, обусловленное их электронным строением. Характер кривых закономерностей по подгруппам лантанидов отличаются.

Таблица 1. Температура плавления (К) интерметаллидов базовых лантанидов

Состав ИМ	№ линии	Лантаниды				
		La	Gd	Lu	Вид уравнений	R ²
Pb ₃ Ln	1	1363	1242	1120	$T_{пл.} = 12,929N + 905,24$	1,0
Pb ₂ Ln	2	1392	1283	1258, 1203*	$T_{пл.} = 11N + 954$	1,0
Pb ₄ Ln ₃	3	1421	1433	1457	$T_{пл.} = 9,1429N + 997,86$	1,0
PbLn	4	1519	1583	1647	$T_{пл.} = 2,5714N + 1272,4$	0,96
Pb ₁₀ Ln ₁₁	5	1581*	1498, 1658*	1735*	$T_{пл.} = -13,5N + 2156,7$	0,99
Pb ₄ Ln ₅	6	1642*	1733	1823	$T_{пл.} = -17,357N + 2352,5$	1,0
Pb ₃ Ln ₅	7	1918*	1943	1968	$T_{пл.} = 3,5714 N + 1714,4$	1,0

Математическое моделирование закономерности изменения температуры плавления ИМ систем Ln - Pb в зависимости от природы лантанидов проведено по стандартной программе MICROSOFT EXCEL для каждой подгруппы лантанидов в отдельности. При расчётах не учтены значения для ИМ европия и иттербия. Полученные уравнения приведены в таблице 2.

Таблица 2. Уравнения закономерности изменения температуры плавления (T_{пл.}) ИМ от природы лантанидов (N)

Состав ИМ	Цериевая подгруппа		Иттриевая подгруппа	
	Вид уравнений	R ²	Вид уравнений	R ²
Pb ₃ Ln	$T_{пл.} = -9,3214N^2 + 1111,2N - 31693$	0,99	$T_{пл.} = 5,1675N^2 - 714,53N + 25802$	1,00
Pb ₂ Ln	$T_{пл.} = -0,3571N^2 + 27,843N + 963,6$	1,00	$T_{пл.} = 4,6569N^2 - 632,02N + 22656$	1,00
Pb ₄ Ln ₃	$T_{пл.} = -2,6071N^2 + 318,31N - 8251,4$	1,00	$T_{пл.} = -0,7005N^2 + 97,659N - 946,3$	0,97
PbLn	$T_{пл.} = 7,2679N^2 - 871,96N + 27612$	0,96	$T_{пл.} = -11,523N^2 + 1564,4N - 51342$	1,00
Pb ₁₀ Ln ₁₁	$T_{пл.} = -0,9821N^2 + 129,45N - 2604$	0,99	$T_{пл.} = -0,947N^2 + 138,54N - 3327,6$	0,99
Pb ₄ Ln ₅	$T_{пл.} = -5,8393N^2 + 719,02N - 20367$	1,00	$T_{пл.} = -6,75N^2 + 923,75N - 29736$	1,00
Pb ₃ Ln ₅	$T_{пл.} = 15,732N^2 - 1900,2N + 59114$	1,00	$T_{пл.} = -1,756N^2 + 240,49N - 6256,1$	1,00

Полученные сведения пополняют банк термодинамических характеристик металлических систем новыми данными, способствуют моделированию физико-химических и технологических свойств сплавов, и получению на их основе материалов с заранее заданными эксплуатационными характеристиками

ЛИТЕРАТУРА

[1]. Исмоилов И.Р., Ахмедов Ш.А., Зоиров Х.А. Бадалов А. Моделирование закономерности изменения термохимических свойств интерметаллидов систем магний – лантаноиды, богатых магнием. ТГУ, Политехнический вестник. Серия Инженерные исследования. №1 (41) – 2018, с.104 – 113.

[2]. Чаманова М., Бадалов А. Закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем алюминий – лантаноиды, богатых алюминием. - ТГУ, Политехнический вестник. Серия Инженерные исследования. №2(38) – 2017, с.48-56.

[3]. Ходжаев Ф.К., Эшов Б.Б., Бадалов А. Закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем свинец – лантаноиды, богатых свинцом

.- Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2017.Т.17. №3. С.21-27.DOI:10.14529/met170303.

[4]. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. акад. РАН Н.П.Лякишева.–М.:Машиностроение,1996, 1997, 2001,т.1-3, 992, 1024, 1320 с.

[5]. Мешкова, З.Б., Полуэктов Н.С., Топилова З.М., Данилкович М.М. Гадо-линиевый излом в ряду трехвалентных лантаноидов. – Коорд. хим., 1986, Т. 12, вып. 4, с. 481 – 484.

[6]. Киреев В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1975, 536 с.