

На правах рукописи

**МОХАММАД РАЗАЗИ БОРУДЖЕНИ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
СПЛАВОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ  
АЛЮМИНИЙ – ЛАНТАНОИДЫ (Ln-La, Ce, Pr и Nd)**

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized loops and a horizontal line. Below the signature, the initials "м.р." are written in a small, simple font.

Душанбе -2012

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и на кафедре «Общая и неорганическая химия» Таджикского технического университета имени академика М. С. Осими.

**Научный руководитель:** Кандидат химических наук,  
ведущий научный сотрудник  
**Эшов Бахтиёр Бадалович**

**Официальные оппоненты:** доктор технических наук,  
чл-корр.АН РТ, профессор  
**Одинаев Хайдар Одинаевич**

Кандидат химических наук,  
**Газизова Эльвира Рашидовна**

**Ведущая организация:** Государственное учреждение «Научно-исследовательский институт металлургии»  
ГУП «ТАЛКО»

Защита состоится 14 ноября в 12<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул.Айни, 299/2.

E-mail: [gulchera@list.ru](mailto:gulchera@list.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан 28 сентября 2012 г.

**Ученый секретарь**  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



**Касимова Г.Ф.**

### Общая характеристика работ

Обеспечение потребности научно – технического прогресса в новых материалах с полезными свойствами, порой уникальными, становится возможным при наличии фундаментальных знаний о характеристиках каждого отдельного компонента и их коллигативных воздействий в изучаемой системе.

**Актуальность работы.** Наличие достоверных сведений о физико – химических, термических и термодинамических свойствах металлических систем, основанных на электронном строении и индивидуальных особенностях компонентов, способствуют поиску и созданию материалов с заранее заданными свойствами. В теоретическом аспекте эти сведения важны для определения равновесия граничных состояний, фазового состава и структуры отдельных компонентов металлических систем.

Исследование металлических систем на основе алюминия с участием лантаноидов приобретает особую актуальность, связанное с широким их применением в современных отраслях техники и технологии. Алюминий является родоначальником элементов IIIA и IIIB подгрупп Периодической системы химических элементов.

С другой стороны, большой интерес исследователей и практиков к химии лантанидов (Ln) обусловлен многими факторами, в частности, их большим сырьевым запасом, возможностью разделения и получения с высокой степенью чистоты и особыми, порой уникальными свойствами соединений и сплавов.

Отсутствие и взаимно не согласованные отрывочные сведения о свойствах сплавов и интерметаллидов (ИМ) систем Al - Ln, не позволяют провести сравнительный анализ свойств сходных соединений. Такой анализ имеет особое значение для установления закономерности в изменениях практически полезных свойств веществ и получения материалов с предсказуемыми характеристиками.

Данная работа является составной частью совместных исследований, выполняемых в Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, в Таджикском техническом университете им. акад. М.С. Осими и в Открытом университете Маджлиси, г. Исфакон (Иран) на основе договора о сотрудничестве.

**Цель работы** - исследование структуры, физико – химических, термодинамических и теплофизических свойств сплавов и интерметаллидов систем алюминий – лантаноиды ( Ln –La, Ce, Pr и Nd). Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

- получены сплавы и ИМ систем алюминий – лантаноиды ( Ln – La, Ce, Pr и Nd), изучены их состав, структура и твердость;
- изучены кинетика и механизм процесса окисления твердых сплавов;
- определены температурная зависимость теплоемкости и другие термодинамические функции сплавов;

- определены энтальпии растворения, образования сплавов и интерметаллидов, закономерности их изменения в зависимости от содержания и природы лантаноидов;
- проведен анализ термических свойств интерметаллидов, образующихся в системах алюминий – лантаноиды. Определены и уточнены температуры плавления ИМ, установлены закономерности изменения этой характеристики ИМ в зависимости от содержания и природы лантаноидов;
- по термохимическому циклу определены величины энтальпии образования ИМ систем Al - Ln, ( Ln – Ce, Pr и Nd). Установлены закономерности их изменения в зависимости от состава ИМ и природы лантаноида.

**Научная новизна.** На основе экспериментальных исследований определены состав, структура и твердость сплавов систем Al - Ln ( Ln – La, Ce, Pr и Nd). Установлен механизм и кинетические параметры процесса окисления твердых сплавов систем Al - Ln. Определены температурная зависимость теплоемкости и другие термодинамические функции сплавов. Установлены закономерности изменения энтальпии растворения и образования сплавов и ИМ от содержания и природы лантаноидов. Определены и установлены закономерности изменения значения температуры плавления ИМ от состава и природы лантаноида всего ряда лантанидов с проявлением «тетрад – эффект»-а.

Установлено, что среди изученных ИМ систем Al-Ln ( Ln – La, Ce, Pr и Nd) интерметаллид состава Al<sub>2</sub>Ln имеет максимальную термическую, термодинамическую и химическую устойчивость.

#### **Практическая значимость работы:**

- сведения о структуре, устойчивости сплавов систем Al-Ln к окислению, их термической и термодинамической стабильности, способствуют научно – обоснованному поиску и синтезу сплавов с заранее заданными свойствами, также более широкому применению их в современных областях техники и технологии ;
- обобщенные сведения о термических и термодинамических характеристиках интерметаллических соединений систем Al - Ln являются наиболее полным справочным материалом и пополнят банк термодинамических величин химических веществ новыми данными ;
- результаты настоящей работы используются и могут быть применены в Институте химии АН Республики Таджикистан, в научно-производственных учреждениях и в учебном процессе Таджикского технического университета (ТТУ), Открытом университете г. Маджлиси (Исфахон) Исламской Республики Иран, Таджикском национальном университете (ТНУ), Таджикском аграрном университете (ТАУ) и других вузах.

#### **Основные положения, выносимые на защиту :**

- состав, структура и твердость сплавов системы алюминий – лантаноиды.
- зависимость кинетических и энергетических характеристик процесса

- окисления твердых сплавов от концентрации и температуры;
- температурная зависимость теплофизических свойств и термодинамических функции алюминиевых сплавов с церием, празеодимом и неодимом;
- энтальпии процесса растворения и образования сплавов и интерметаллидов изученных систем, и их зависимость от состава ИМ и природы лантаноида;
- определенные и уточненные величины температуры плавления соединений систем Al–Ln и закономерности их изменения в пределах всей группы.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на конференциях, совещаниях и семинарах:

а) –международных конференциях:

- int. conf. «Material Heat Treatment», Islamic Azad. University, Majlesi branch, Isfahan, Iran, May, 2010, 2011; - 4<sup>ая</sup> конф. «Перспективы развития науки и образования», Душанбе, ТТУ, май, 2010; -18<sup>th</sup>International Conference on chemical thermodynamics in Russia-2011; -«Гетерогенные процессы в обогащение и металлургии», «Абишевские чтения - 2011» Респ. Казахстан, Караганда, июнь; -5<sup>ая</sup> конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ», ТТУ, Душанбе, май 2011; -конф. «Эффективное использование биоклиматических факторов при выращивании сельскохозяйственных культур на пахотных землях», Душанбе, ТАУ, март, 2012;

б) – республиканских:

- научных семинарах факультета химической технологии и металлургии и научно-отчетных конференциях профессорско-преподавательского состава ТТУ и ТАУ, Душанбе, (2010 – 2012 гг.); - конф. «Профессионализм и техническое знание – основа подготовки кадров», Душанбе, ТАУ, май,2012; - конф. « Пути совершенствования технологической подготовки будущих учителей технологии» , ТГПУ им С.Айни, 2010; - конф. « Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», Душанбе, ТТУ, 2011; - конф., посвящ. 50 летию мех.-тех. факультета ТТУ, ноябрь 2011; - конф. « Проблемы современной координационной химии», Душанбе, ТНУ, 2011.

**Публикации .** По результатам исследований опубликовано 15 работ, в том числе – 1 монография, 7 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации и международных научных изданиях: «Доклады Академии наук Республики Таджикистан», «Известия АН РТ», «J. Science record, (USA)» (США), «J. Innova ciencia» (США), «J. Material Science Res.» (Индия), «Вестник ТТУ им. М. Осими» и 7 материалов международных и республиканских конференции.

**Вклад автора** в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоял в определении путей и методов решения поставленных задач, получении и обработке большинства экспериментальных данных,

анализе и обобщении результатов экспериментов и их публикации, формулировке основных выводов и положений диссертации.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, трёх глав, обсуждения результатов, общих выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 161 странице компьютерного набора, иллюстрирована 53 рисунками и содержит 46 таблиц. Список литературы включает 185 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели и задачи, научная и практическая значимость.

**В первой главе** приведены сведения об особенностях электронного строения атомов элементов III группы Периодической системы химических элементов, в том числе лантаноидов и о роли алюминия в проявлениях всех видов аналогий внутри группы. Изложены сведения о диаграмме состояния систем Al-Ln, о термических, термодинамических свойствах и коррозионной устойчивости сплавов и ИМ, образующихся в системах.

Обзор литературы свидетельствует об отсутствии и взаимно не согласованных отрывочных сведениях о теплофизических термических и термодинамических свойствах сплавов и ИМ систем Al - Ln. Эти сведения, имеющие как фундаментальный, так и прикладной характер, позволяют провести анализ свойств соединений по установлению закономерности в их изменениях. Такой анализ способствует получению материалов и веществ с заранее заданными характеристиками.

**Вторая глава** посвящена краткому описанию примененных экспериментальных методов исследования – микроструктурный, ИК – спектральный, гравиметрический и охлаждения для изучения температурной зависимости удельной теплоемкости, а также полученным результатам и их теоретической интерпретации.

Для синтеза сплавов использованы исходные металлы следующей квалификации: Al – А 99, La- Ла-Э 0 ОСТ 48-295-85, Ce – Це ЭО ТУ 48 – 295 -85, Pr – Пр М – 1 ТУ 48 – 4 – 215 – 72, Nd – Н М–2 ТУ 48 – 40 – 205 – 72. Сплавы весом 50 г получены в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16ИЗ в среде инертного газа под избыточным давлением 0,15 МПа в корундовых тиглях. В случае отклонения веса шихты от веса полученного сплава более чем на 1%, плавку повторяли. Предварительно были получены лигатуры с содержанием 10мас.% лантаноида. Элементный состав и структура сплавов (табл.1 и рис.1) исследованы в технологическом центре Открытого университета г. Маджлиси на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Корея) и микроскопе Canon (Япония).

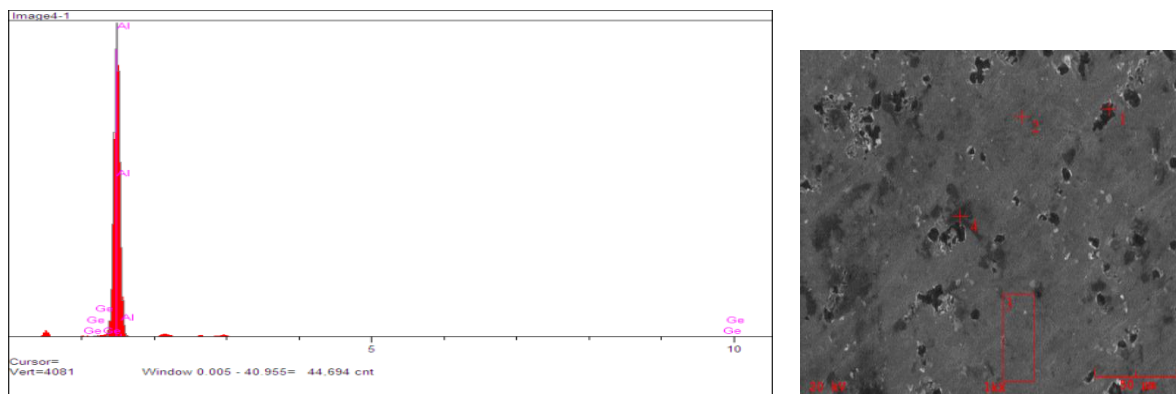


Рис.1. Интенсивность дифракционных линий компонентов алюминиевого сплава, содержащего 0,5 мас.% церия.

Таблица 1.

Химический состав сплавов

	Units	Conc	Error-2sig	Intensity( c/s)	Line	Elt
	wt%.	99,504	42.198	4,541.03	Ka	Al
	wt%.	0,496	0,991	1,27	Ka	Ce
Total	wt%.	100.0				

Структура сплавов имеет определенную направленность, мелкодисперсная и однородная, что свидетельствует о повышенных механических свойствах. В пределах исследованных составов структура сплавов состоит из твердого раствора  $\alpha$ -Al+эвт. ( $\alpha$ -Al+Al<sub>11</sub>Ln<sub>3</sub>). С ростом концентрации лантаноида доля включения указанной эвтектики в твердом растворе алюминия увеличивается.

Как видно из табл.1, незначительное расхождение заданных и полученных составов, что свидетельствует об их достоверности. Микроструктура сплавов показывает на однородность и монолитность сплавов.

Измерение твердости проведено по стандартной методике на установке COUPAL (Иран). Твердость сплавов (рис.2), рассчитанная по результатам более 3-х измерений, симбатно возрастает с повышением концентрации Ln в них.

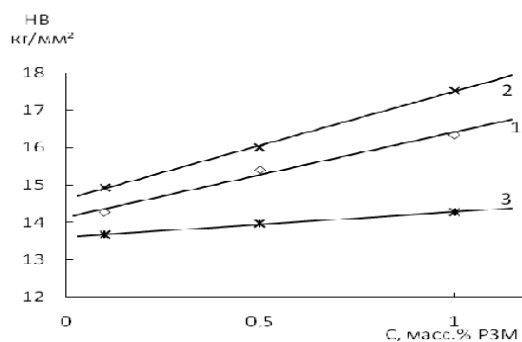


Рис.2. Кривые изменение твердости сплавов алюминия с церием, празеодимом и неодимом по Бринеллю, (1-Ce, 2-Pr, 3-Nd)

## Измерения теплоемкости алюминиевых сплавов с церием, празеодимом и неодимом

Измерение температурной зависимости теплоемкости металлов и сплавов произведено методом охлаждения на установке, представленной на рис. 2. В интервале температур 293-873К.

Электропечь (4) смонтирована на подставке, по которой она может перемещаться вправо и влево. Образец (5) (тоже может перемещаться) представляет собой цилиндр высотой 30 мм и диаметром 16 мм с высверленным каналом с одного конца, в который вставлена термопара (6). Термопары подведены к измерителю Digital Multimeter UT71B (7), который позволяет прямой фиксации результатов измерений на компьютере 8 в виде таблицы. Точность измерения температуры 0,1<sup>0</sup>С.

Печь включается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (2), при напряжении 30 В (DIGITALMULTIMETER DI 9208 L (1). По показаниям термометры, отмечается значение начальной температуры. Вдвигается образец в печь, и нагревается до определённой температуры, контролируя температуру по показаниям Digital Multimeter UT71B (7). Затем образец быстро выдвигается из печи. Фиксируя на компьютере (8) температуру и одновременно начиная отсчет времени через каждые 10 сек. при охлаждении образца (< 30<sup>0</sup>С).

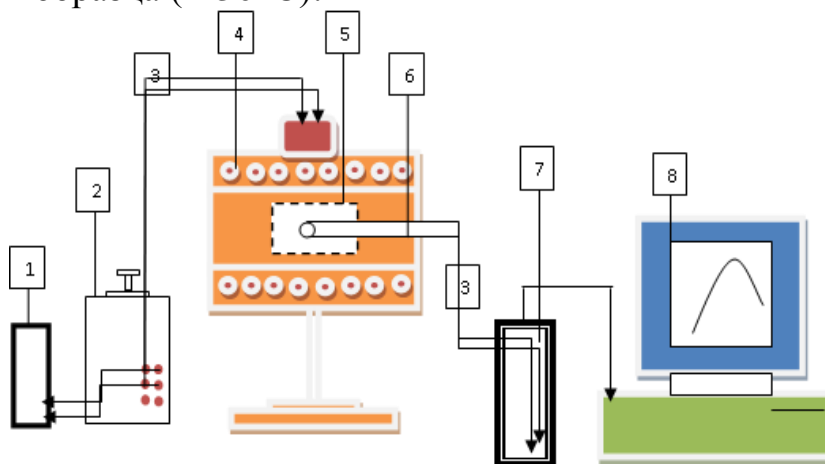


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для измерения теплоемкости металлов и сплавов методом охлаждения

Вся обработка результатов измерений производилась с помощью программы MS Excel. Графики строились с помощью программы Sigma Plot. Коэффициент регрессии составлял 0,998.

Температурная зависимость теплофизических свойств и термодинамических функции (табл.2) металлов и сплавов систем Al - Ln (Ln – Ce, Pr и Nd), исследованная методом охлаждения позволила составить уравнения температурной зависимости, которые в общем виде выражаются:

$$T = A * \exp. (-B\tau) + C \exp. (-D\tau) \text{ -кривые охлаждения;} \quad (1)$$



$$\alpha(T) = -A + BT + CT^2 - DT^3 - \text{коэффициент теплоотдачи} \quad (2)$$

$$c_p = A + BT + CT^2 + DT^3 - \text{удельная теплоемкость} \quad (3)$$

$$H_T = H_0 + AT + BT^2 + CT^3 + DT^4 - \text{температурная зависимость энтальпии} \quad (4)$$

$$S_T = A \ln T + BT + CT^2 + DT^3 - \text{температурная зависимость энтропии} \quad (5)$$

$$G_T = -A (\ln T - 1) - BT^2 - CT^3 - DT^4 - \text{температурная зависимость энергии Гиббса} \quad (6)$$

$$H = -A + BT + CT^2 + DT^3 - \text{энтальпия сплава} \quad (7)$$

$$S = A + BT - CT^2 + DT^3 - \text{энтропия сплава} \quad (8)$$

$$G_T = A - BT - CT^2 + DT^3 - \text{энергия Гиббса сплава} \quad (9)$$

В качестве примера в таблице 2 приведено значение коэффициентов для алюминия и алюминиево-цериевого сплава, содержащего 0,05 мас.% церия.

Таблица 2.

Уравнения температурной зависимости теплофизических и термодинамических свойств сплавов ( $T \leq 900 \text{ K}$ )

Сис- тема	Сос- тав	Урав- ние	Значения коэффициентов			
			A	B	C	D
1	2	3	4	5	6	7
Al		1	555,4775	-0,0028	340,1132	$-9,9815 \cdot 10^{-5}$
		2	822,4000	0,5000	0,0002	2,4310
		3	-11,5583	0,0396	$1,2468 \cdot 10^{-5}$	$-1,6252 \cdot 10^{-8}$
		4	22,1883	0,0067	$1,7987 \cdot 10^{-6}$	$1,3640 \cdot 10^{-9}$
		5	22,1883	0,0135	$2,698 \cdot 10^{-6}$	$2,1863 \cdot 10^{-9}$
		6	22,1883	0,0067	$8,993 \cdot 10^{-7}$	$5,4659 \cdot 10^{-10}$
Al-Ce	0,05	1	556,6776	-0,0031	345,5207	$-1,0545 \cdot 10^{-4}$
		2	822,0445	0,4999	$1,9973 \cdot 10^{-4}$	$2,4306 \cdot 10^{-7}$
		3	-8,4270	0,0202	$5,2914 \cdot 10^{-5}$	$-3,8848 \cdot 10^{-8}$
		4	22,22644	0,006758	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,64 \cdot 10^{-9}$
		5	22,22644	0,013516	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$2,19 \cdot 10^{-9}$
		6	-22,22644	0,006758	$-9 \cdot 10^{-7}$	$-5,48 \cdot 10^{-10}$
		7	-0,1142	0,0232	$3,8778 \cdot 10^{-6}$	$5,4370 \cdot 10^{-9}$
		8	96,2163	0,1504	-0,00013	$5,7009 \cdot 10^{-8}$
		9	3,6239	-0,1050	$-4,9357 \cdot 10^{-5}$	$1,1404 \cdot 10^{-8}$

Определены аналогичные значения коэффициентов уравнений (1 – 9) для систем Al - Ln (Ln – Ce, Pr и Nd при концентрации 0,05; 0,1 и 0,5 мас.%).

Теплоемкость сплавов характеризуется повышением значений с ростом температуры. Добавки церия, празеодима и неодима в пределах исследованных концентрации (0,5 мас.%) приводит к незначительному снижению значений удельной теплоемкости, энтальпии и энтропии сплавов.

**Исследование кинетики и продуктов процесса окисления твердых металлов и сплавов** были проведены методом термогравиметрии, основанном на непрерывном взвешивании образцов.

Метод ИКС, получивший в последнее время широкое распространение, позволяет с высокой точностью проводить исследование структуры оксидной пленки. ИК-спектры снимались на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR-20 в области  $400-4000 \text{ см}^{-1}$ .

Оксидную пленку тщательно истирали в вибраторе. Навеску  $0.02 \cdot 10^{-4} \text{ кг}$  перемешивали с бромистым калием марки <ЧДА>. Таблетку прессовали в специальной вакуумной пресс-форме при непрерывном откачивании под давлением. Готовую таблетку вместе с обечайкой помещали в спектрофотометр. Полученные спектры сопоставляли со спектрами стандартных образцов и, таким образом, определяли фазовый состав оксидной плёнки.

Окисление проведено в атмосфере воздуха при температурах 573, 673 и 773К. В работе использован алюминий марки А99, который является достаточно чистым, а примеси не влияют на результаты исследований.

В качестве примера на рис.3 приведены кривые окисления алюминия и его сплавов с лантаноидами. Окисление алюминия протекает по линейно-параболическому механизму. Это можно объяснить, по-видимому, образованием плотной пленки на начальных стадиях процесса окисления и небольшим приращением удельного веса образца. Окисление сплавов протекает по более сложному механизму. Здесь играют роль такие факторы как, растворимость легирующего компонента в исходном сплаве, природа компонентов составляющих сплав, их сродством к кислороду, свойства оксидной плёнки, нарушение в кристаллической структуре, температура, концентрация и др.

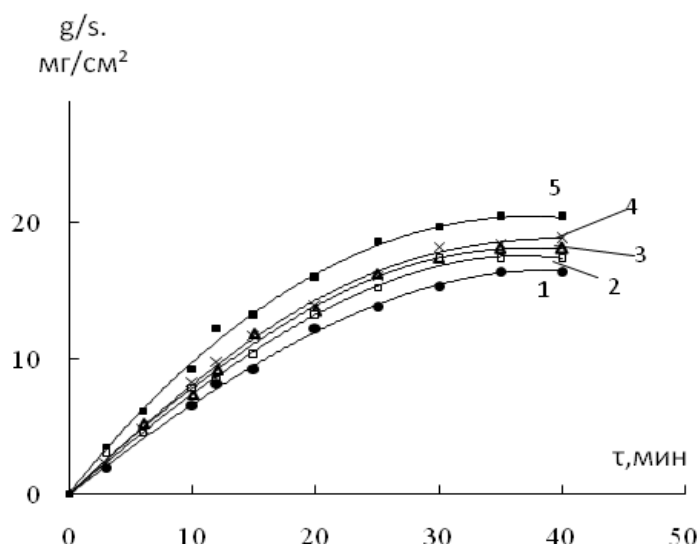


Рис.3. Кривые окисления алюминиевого сплава, содержащего 0,05 мас. %: 1-Nd; 2-Pr; 3-Ce; 4- 0 и 5-0.5 мас. La при температуре 573К. (Величина достоверности аппроксимации 0,997)

Таблица 3.

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов алюминия с лантаном.

Содержание лантана в сплаве, мас. %	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	2,11	97±8
	673	3,39	
	773	4,35	
0.05	573	-	84±6
	673	4,15	
	773	5,19	
0.1	573	3,64	67±5
	673	4,27	
	773	5,86	
0.5	573	4,23	43±5
	673	4,84	
	773	6,43	
1,0	573	5,21	29±5
	673	5,89	
	773	7,15	

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что процесс окисления протекает в диффузионном режиме. С ростом температуры независимо от состава наблюдается увеличение скорости окисления. Влияния состава характеризуется тем, что при содержании лантаноида (Ce, Pr, Nd) до 0,05 мас. % прослеживается незначительное понижение скорости окисления. Дальнейшее увеличение концентрации лантаноидов приводит к росту скорости окисления. Среди лантаноидов, использованных в работе, наиболее подверженными к окислению являются сплавы с участием лантана, церия и празеодима.

Согласно результатам ИК- спектроскопии продуктом окисления исследованных сплавов являются:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с полосами поглощения при 455, 491, 598, 630,  $1090\text{см}^{-1}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  – 640, 1380, 1480  $\text{см}^{-1}$ ,  $\text{CeO}_2$  – 1460, 2850  $\text{см}^{-1}$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  – 667, 1160  $\text{см}^{-1}$ . Также обнаружено несколько полос поглощения при 660, 680, 1080, 1100, 1390, 2348  $\text{см}^{-1}$  которые, по-видимому, относятся к моноалюминатам исследованных лантаноидов. Некоторые полосы из-за малой интенсивности идентифицировать не удалось.

#### Определение и сравнительный анализ температуры плавления соединений систем алюминий – лантаноиды

Известно, что в системе Al – Ln образуются интерметаллические соединения следующих составов:  $\text{-AlLn}_3$ ,  $\text{AlLn}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{Ln}_3$ ,  $\text{AlLn}$ ,  $\text{Al}_2\text{Ln}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ln}$ ,

$\alpha$ -  $Al_{11}Ln_3$  и  $\beta$  -  $Al_{11}Ln_3$ . В литературе сведения о температуре плавления ( $T_{пл}$ ) этих соединений отличаются или вовсе отсутствуют. Поэтому трудно провести сравнительный анализ этой важной прикладной характеристики ИМ и установить закономерность их изменения в пределах всего ряда сходных соединений.

В работе использован полуэмпирический метод, который учитывает вклад 4f - электронов ( $N_f$ ), спинового (S) - и орбитального (L) угловых моментов количества движений  $Ln^{3+}$  в рассматриваемое свойство (A) соединения. Расчет произведен по корреляционному уравнению

$$A_{in} = A_{ia} + N_f + \beta S + {}^1L_{1-6} ({}^II L_{8-13}) \quad (10)$$

Значения коэффициентов уравнения приведены в табл.4.

Таблица 4

Значения коэффициента корреляционного уравнения (10)

Коэффици- циент	интерметаллиды							
	$\alpha$ - $Al_{11}Ln_3$	$\beta$ - $Al_{11}Ln_3$	$Al_3Ln$	$Al_2Ln$	$AlLn$	$Al_2Ln_3$	$AlLn_2$	$AlLn_3$
$\alpha$	-6,43	-7,14	-6,43	8,93	28,71	26,86	34,14	22,85
$\beta$	0	1,43	0	16,41	0,31	0	0	11,41
$\gamma''$	12,01	3,48	-8,31	5,47	-9,72	-11,38	-12,22	-5,16
$\gamma''$	12,01	3,48	-2,99	-7,79	-12,41	-11,38	-13,26	-5,16

Полные сведения о температуры плавления ИМ систем Al–Ln, приведенные в табл.5, позволили установить закономерности в их изменениях в зависимости от состава (рис.4) и от природы лантаноидов (рис.5) в пределах всей группы лантаноидов.

Кривые зависимости  $T_{пл}$  ИМ от их состава имеют идентичный характер. С увеличением концентрации Ln в системе  $T_{пл}$  ИМ повышается (за исключением  $\beta$  -  $Al_{11}Ln_3$ ) и принимает максимальное значение для ИМ состава –  $Al_2Ln$ . В области более высоких концентраций лантаноида в исследуемых системах наблюдается понижение  $T_{пл}$  ИМ. При этом происходит четкое разделение ИМ на две подгруппы. Первая - состоящая из лантаноидов цериевой подгруппы, имеет более низкую температуру плавления, чем вторая - состоящая из лантаноидов иттриевой подгруппы.

Кривые зависимости изменения  $T_{пл}$  ИМ от природы лантаноидов имеют различные закономерности. Максимальную величину  $T_{пл}$  имеют ИМ состава  $Al_2Ln$  и они делят ИМ на две области. В области ИМ с богатым содержанием лантаноидов (составов  $AlLn$ ,  $Al_2Ln_3$ ,  $AlLn_2$  и  $AlLn_3$ ) наблюдается повышение  $T_{пл}$  ИМ с увеличением концентрации лантаноида в них. В области ИМ с

низким содержанием лантаноида (составов  $Al_3Ln$ ,  $\alpha - Al_{11}Ln_3$  и  $\beta - Al_{11}Ln_3$ ) наблюдается понижение величины  $T_{пл}$ .

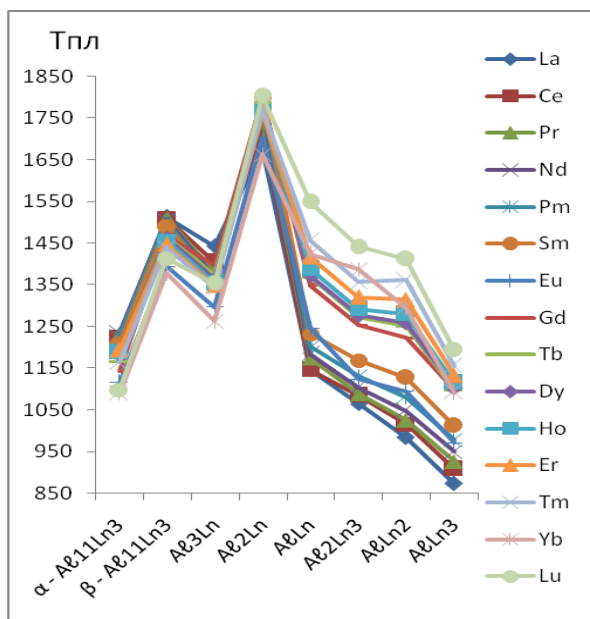


Рис. 4. Кривые зависимости температуры плавления от состава ИМ

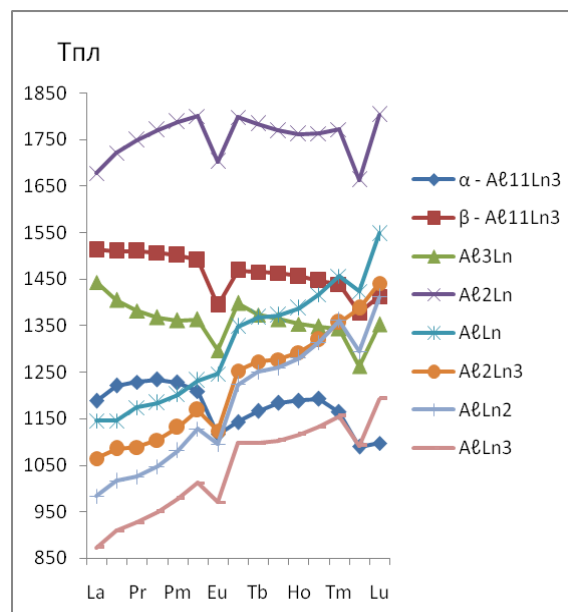


Рис. 5. Кривые зависимости температуры плавления ИМ от природы лантаноидов

Таблица 5

Температура плавления (К) ИМ систем Al – Ln

Ln	Состав соединений										
	$\alpha - Al_{11}Ln_3$	$\beta - Al_{11}Ln_3$	$Al_3Ln$		$Al_2Ln$		$AlLn$		$Al_2Ln_3$	$AlLn_2$	$AlLn_3$
	Расч.	Расч.	Лит.	Расч.	Лит.	Расч.	Лит.	Расч.	Расч.	Расч.	Расч.
La	1188	1513	1443	1443	1678	1678	1146	1146	1065	984	873
Ce	1221	1510	1408	1405	1753	1721	1118	1146	1085	1016	909
Pr	1229	1510	1348	1382	1753	1749	1178	1174	1089	1025	927
Nd	1234	1507	1478	1368	1733	1771	1213	1184	1104	1047	950
Pm	1228	1501	-	1361	-	1788	-	1202	1131	1081	978
Sm	1209	1491	1393	1363	1773	1800	-	1232	1169	1128	1012
Eu	1116	1394	-	1297	-	1703	-	1246	1124	1095	971
Gd	1143	1468	1398	1398	1798	1798	1348	1348	1253	1223	1098
Tb	1166	1465	-	1373	-	1784	-	1368	1273	1251	1098
Dy	1184	1463	1363	1364	1773	1769	-	1372	1277	1259	1103
Ho	1189	1456	1360	1354	1803	1762	1388	1388	1292	1280	1116
Er	1193	1447	1343	1348	1718	1763	1338	1417	1320	1314	1133
Tm	1164	1439	-	1344	-	1772	-	1457	1357	1361	1156
Yb	1090	1378	1253	1263	1633	1663	-	1424	1387	1295	1092
Lu	1098	1413	1353	1353	-	1803	-	1548	1441	1412	1193

### Энтальпии растворения и образования сплавов и интерметаллидов.

Калориметрическое исследование процессов растворения сплавов и ИМ систем Al-Ln проведено на модифицированной нами калориметрической установке с изотермической оболочкой. Объектами исследований выбраны сплавы и интерметаллиды систем Al-Ln, где лантаноиды – La, Ce, Pr и Nd.

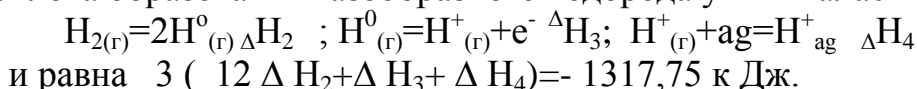
Наиболее оптимальным растворителем оказался 0,5М раствор соляной кислоты. Навески исследуемых веществ были очень малы  $(1 - 6) \cdot 10^{-3}$  моль по сравнению с количеством растворителя (150 см<sup>3</sup>). Можно считать, что процесс проходит при большом разбавлении порядка 1:1100. Теплота разбавления растворов кислоты учитывалась согласно справочным данным. Экспериментальные величины получены при усредненных значениях из серии трех (при хорошем совпадении) и пяти опытов.

В качестве побочной реакции проведено измерение теплоты растворения металлического алюминия, равное  $4601,0 \pm 70$ . Значение энтальпии образования гидратированных ионов  $Al_{ag}^{3+}$ , равное 529,6 кДж, определено по термохимическому циклу



и хорошо совпадает со справочным.

Теплота образования газообразного водорода учитывалась по схеме:



### Энтальпия растворения сплавов систем Al-Ln.

Результаты и условия процесса растворения сплавов систем алюминий – лантаноиды приведены в табл. 6.

Таблица 6

Теплота растворения сплавов системы алюминий – лантаноиды

Al-Ln	- $\Delta H_{\text{растворения}}$ , Дж*моль <sup>-1</sup>						
	Содержание Ln, % мас.						
	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0
<b>La</b>	9561±600	8598±300	8539±300	8800±300	7978.5±600	7314±300	7320±300
<b>Ce</b>	1396±100	1668±100	1792±90	1804±70	-	-	-
<b>Pr</b>	1567±140	1966±200	1401±50	1319±30	7058±500	6679.0±100	7457.7±600
<b>Nd</b>	1658±90	2003±40	1280±20	1602±70	-	-	-

При малых добавках лантана (от 0.05масс.%) к алюминию наблюдается резкое увеличение значения энтальпии растворения по сравнению с чистым алюминием и остается на одном уровне в пределах ошибки эксперимента, а в других системах наоборот, наблюдается двукратное уменьшение этой величины. При содержании лантаноидов более 2%мас. энтальпия растворения сплавов остается почти на одном уровне.

### Энтальпия растворения интерметаллидов систем алюминий – лантаноиды.

Величины энтальпии растворения интерметаллидов систем Al - Ln (Ln – Ce, Pr, Nd,) определены по аналогичной методике и условиям, использованным для исследования свойств сплавов. Результаты и условия процесса растворения ИМ системы Al-Ln приведены в табл.7.

Из данных табл.7 и рис.6 можно обнаружить, что наименьшее значение энтальпии растворения имеет ИМ состава  $Al_2Ln$  с увеличением концентрации церия в ИМ свыше эквимольного состава AlCe наблюдается резкое повышение величины их энтальпии растворения.

Таблица 7

Теплота растворения интерметаллидов системы алюминий – лантаноиды

Система Al - Ln	- $\Delta H_{\text{растворения}}$ , Дж*моль <sup>-1</sup>				
	Состав интерметаллидов				
	$Al_3Ln$	$Al_2Ln$	$AlLn$	$AlLn_2$	$AlLn_3$
Al - Ce	1504,4±50	1050,2±30	1439,8±10	3227,31±5	6527,7±10
Al - Pr	1463,2±40	1142,1±30	1338,1±10	2854,1±60	-
Al - Nd	-	1184,4±40	1354,3±30	2879,2±12	4359,4±8

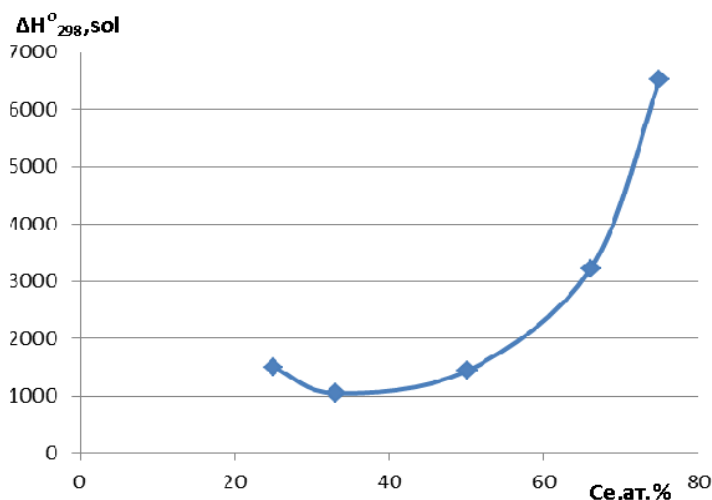
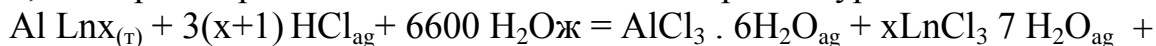


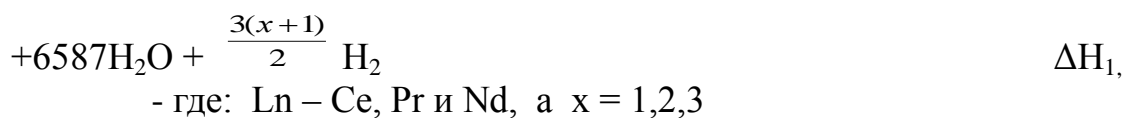
Рис.6. Зависимость энтальпии растворения ИМ от состава

### Энтальпия образования интерметаллидов систем Al–Ln (Ln–Ce, Pr, Nd )

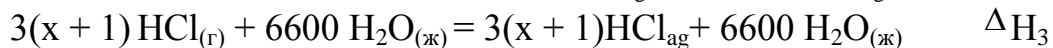
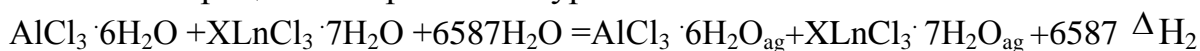
Полученные сведения об энтальпии растворения исследованных ИМ систем Al–Ln дали возможность рассчитать величины энтальпии образования искомым соединений по составленным нами термодимическим циклам. Погрешность рассчитываемой величины энтальпии образования ИМ оценена с учетом возможных ошибок.

Процесс растворения исследуемых интерметаллидов систем Al - Ln в 0,5 м в растворе соляной кислоты можно выразить уравнением:

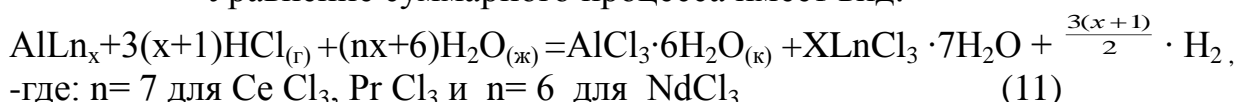




Побочные процессы выражаются уравнениями:



Уравнение суммарного процесса имеет вид:



Значения теплоты растворения смеси кристаллогидратов хлоридов алюминия и лантаноидов, определенные в условиях наших экспериментов, приведены в табл. 8.

Значения энтальпии процесса разбавления соляной кислоты определены графически и по справочным данным.

Значения энтальпии процессов превращения водорода равны:

$$3(1+x)(1/2 \Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_5 + \Delta\text{H}_6) = -1317,75(1+x) \text{ кДж}$$

и не зависят от природы лантаноида.

Таблица 8.

Теплота растворения смеси кристаллогидратов хлоридов

- $\Delta\text{H}_{298,50}^0$ кДж /моль	Смеси хлоридов						
	Al-Ce	Al-Ce <sub>2</sub>	Al-Ce <sub>3</sub>	Al-Pr	Al-Nd	Al-Nd <sub>2</sub>	Al-Nd <sub>3</sub>
	38,0±2	56,3±1	75,0±2	31,2±2	28,3±2	55,6±2	75,3±2

Используя значения вышеприведенных величин, рассчитаны энтальпии образования изученных интерметаллидов лантаноидов.

Расчет произведен по термохимическому циклу:

$$\Delta_f\text{H}_{298}^0 \text{AlLn}_x = \Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2 - \Delta\text{H}_3 + \Delta_f\text{H}_{\text{AlCl}_3}^0 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + x \Delta_f\text{H}_{\text{LnCl}_3}^0 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3(x+1) \left( \frac{1}{2} \Delta\text{H}_4 + \Delta\text{H}_5 + \Delta\text{H}_6 \right) - 3(x+1) \Delta_f\text{H}_{\text{HCl}_{(\text{r})}}^0 + 6 \Delta_f\text{H}_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^0 \quad (12)$$

Значения опорных величин стандартной энтальпии образования  $\text{HCl}_{(\text{r})}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  и  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  взяты из справочника.

Значения опорных величин энтальпий образования



равные – 3173,4; - 3174,7 и – 2860,1 кДж·моль<sup>-1</sup>, соответственно, взяты из справочника.

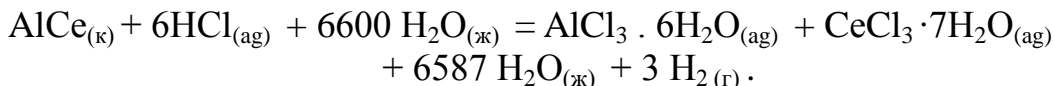
В качестве примера приведен расчет энтальпии образования ИМ состава AlCe, по термохимическому циклу (12) и уравнением суммарного процесса (11):



Таблица 9

Значение стандартной энтальпии образования ИМ систем Al- Ln

Состав ИМ	$-\Delta_f H^0_{298, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}$		$-\Delta_f H^0_{298, \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{атоме}}}$	
	Литература	Эксперимент	литература	Эксперимент
Система Al-Ce				
Al <sub>4</sub> Ce	145,72	-	29,15	-
Al <sub>11</sub> Ce <sub>3</sub>	186,11		39,60	
	163,22	-	34,65	-
	189,94		40,43	
Al <sub>3</sub> Ce <sub>(α)</sub>	163,74	-	40,92	-
Al <sub>3</sub> Ce <sub>(β)</sub>	153,82	140,72±10	38,45	35,18±3
Al <sub>2</sub> Ce	147,93		49,31	
	159,63	154,35±12	53,24	51,45±1
	163,24		54,46	
AlCe	65,01		32,51	
	94,42	72,09±12	47,23	36,05±6
AlCe <sub>2</sub>	63,65	64,10±15	21,29	21,37±4
	66,45		16,62	
AlCe <sub>3(α)</sub>	63,14		15,78	
	112,41	-	28,17	-
	92,05		23,04	
AlCe <sub>3(β)</sub>	60,05	58,05±11	15,01	14,51±3
Система Al- Pr				
Al <sub>4</sub> Pr	218,02 220,07	-	43,65 44,07	31,40
Al <sub>11</sub> Pr <sub>3</sub>	145,63	-	31,08	34,14
Al <sub>3</sub> Pr	-	136,8±11	-	41,20
Al <sub>2</sub> Pr	188,31	170,4±10	-	56,88
AlPr	-	76,0±10	-	37,97
AlPr <sub>2</sub>	-	73,05±10	-	24,53
AlPr <sub>3</sub>	-	-	-	16,97
Система Al- Nd				
Al <sub>4</sub> Nd	157,32	-	31,46	-
Al <sub>11</sub> Nd <sub>3</sub>	169,60 182,41		36,08 38,81	
β- Al <sub>3</sub> Nd	152,21	-	38,05	
	182,24		45,56	
α- Al <sub>3</sub> Nd	154,84	-	38,71	-
	161,10		53,70	
AlNd	79,19 103,62	79,70±6	39,60 51,81	39,85±3
AlNd <sub>2</sub>	79,98 111,33	81,06±13	26,66 37,11	27,07±4
AlNd <sub>3</sub>	107,72 108,40	93,07±10	26,93 27,16	23,27±3



Стандартная теплота растворения данного общего процесса (11) равна

$$\Delta H_4^0 = - 1439,8 \pm 10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Используя значения опорных величин по стандартной энтальпии образования компонентов системы и экспериментально определенное значение энтальпии растворения ИМ AlCe, нами рассчитано значение энтальпии его образования по следующей схеме:

$$\Delta_f H_{298}^0, \text{AlCe}_{(к)} = - \Delta H_1^0 + H_2^0 + 6\Delta H_3^0 - 6\Delta_f H_{\text{HCl}(г)}^0 - 13 \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(ж)}^0 + \Delta_f H_{\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^0 + \Delta_f H_{\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}^0 + 6\left(\frac{1}{2}\Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6\right)$$

Значение стандартной энтальпии образования ИМ состава AlCe равно

$$\Delta_f H_{\text{AlCe}(к)}^0 = - 72,09 \pm 12 \text{ кДж/моль}$$

Обобщенные результаты экспериментов и литературных сведений по энтальпии образования ИМ систем Al – Ln приведены в табл.9

### Обсуждение результатов

Сплавы, полученные в области с низким содержанием лантаноида (менее 1,0% мас.), образованы из твердого раствора  $\alpha$ -Al+эвтек ( $\alpha$ -Al+Ln<sub>3</sub>Al<sub>11</sub>). С ростом концентрации лантаноида доля включения указанной эвтектики в твердом растворе алюминия увеличивается. Наблюдается симбатное повышение твердости алюминиевых сплавов с увеличением концентрации лантаноида в них.

Влияние концентрации лантаноидов и температуры на процесс окисления твердых сплавов характеризуется тем, что с ростом температуры не зависимо от состава наблюдается повышение скорости окисления твердых сплавов. Добавки лантаноидов в пределах исследованных составов до 0,05% мас. незначительно снижают, а в дальнейшем увеличивают окисляемость алюминия. Наиболее подвержены окислению сплавы алюминия с лантаном и церием. Здесь имеют место влияние таких факторов как, растворимость легирующего компонента в исходном сплаве, природа компонентов составляющих сплав, их сродством к кислороду, свойства оксидной плёнки, нарушение в кристаллической структуре, температура, концентрация и др.

Наличие полных и достоверных сведений о термических характеристиках сплавов и интерметаллидов позволяет провести их сравнительный анализ и установить существующие закономерности среди этих сходных соединений. Выявление закономерности способствует поиску и синтезу материалов с заранее заданными свойствами.

Для проведения системного анализа термических характеристик интерметаллидов систем Al- Ln использован полуэмпирический метод, который учитывает особенности электронного строения лантаноидов и их влияние на исследуемые свойства сходных соединений.

Таким образом, определены и уточнены величины температуры плавления 120 ИМ, образующихся в системах Al-Ln. Полученные наиболее полные сведения по температуре плавления ИМ этих систем, позволило установить следующие закономерности в изменениях этой прикладной характеристики ИМ :

а) - кривые зависимости температуры плавления всех интерметаллидов от их состава являются идентичными. Кривые делятся на две области с пиком термостабильности для состава  $Al_2Ln$  (рис. 4) . В область ИМ, с низким содержанием лантаноида, по мере увеличения концентрации лантаноида в системе температура плавления ИМ повышается (за исключением  $\beta$  -  $Al_{11}Ln_3$ ) и принимает максимальное значение для ИМ состава –  $Al_2Ln$ . В области более высоких концентраций лантаноида в исследуемых системах наблюдается понижение температуры плавления ИМ. Данная область ИМ четко разделяется на две зоны. Первая зона ИМ лантаноидов цериевой подгруппы имеет более низкую температуру плавления, чем вторая - ИМ, состоящая из лантаноидов иттриевой подгруппы.

б) - кривые зависимости изменения температуры плавления изученных ИМ от природы лантаноидов имеют различный характер. (рис.5) Максимальную величину температуры плавления имеют ИМ-ы состава  $Al_2Ln$  и они делят ИМ-ов на две области. В области ИМ с богатым содержанием лантаноидов ( составов  $AlLn$ ,  $Al_2Ln_3$ ,  $AlLn_2$  и  $AlLn_3$ ) наблюдается повышение температуры плавления ИМ по мере увеличения концентрации лантаноида в них. В области ИМ-ов с низким содержанием лантаноида (составов  $Al_3Ln$ ,  $\alpha$  -  $Al_{11}Ln_3$  и  $\beta$  -  $Al_{11}Ln_3$ ) наблюдается понижение величины температуры плавления. На всех кривых наблюдается проявление «тетрад-эффект»-а.

Методом калориметрии определены величины энтальпии растворения сплавов и интерметаллидов систем Al - Ln, где Ln - La , Ce, Pr и Nd. Исследование процесса растворения проведено для сплавов систем Al- Ln с малыми добавками лантаноидов (до 6% мас.). Обобщенные результаты экспериментов по определению энтальпии процесса растворения сплавов приведены в табл. 10.

Из данных табл.10, видно, что в системе Al- La при малых добавках лантана (от 0.05мас.%) к алюминию наблюдается двукратное увеличение значений энтальпии растворения сплава по сравнению с чистым алюминием. Это, возможно, связано с растворимостью лантана в алюминии.

Таблица 10

Обобщенные данные процесса растворения сплавов

$-\Delta H_{298, \text{sol}}^0$ , кДж /моль	Al	Al- La	Al- Ce	Al- Pr	Al- Nd
	4,6	7,0-9,5	1,4-1,8	1,3-1,6* 7,0**	1,6-2,0
Конц. Ln, % мас.	0	$\leq 6,0$	$\leq 1,0$	$^* \leq 1,0$ $^{**} \geq 2 - \leq 6$	$\leq 1,0$

Из данных табл. 10 можно утверждать, что величины энтальпии растворения изученных ИМ систем Al - Ln, где Ln - Ce, Pr и Nd имеют близкие значения. По мере увеличения содержания лантаноида в составе ИМ наблюдается повышение энтальпии растворения интерметаллидов. Наименьшее значение энтальпии растворения соответствует ИМ состава  $Al_2Ln$ .

На основании экспериментальных и литературных значений энтальпий растворения ИМ и образования других компонентов по термодинамическому циклу определены энтальпии образования ИМ систем Al-Ln, где Ln- Ce, Pr, Nd. Обобщенные и наиболее полные сведения об энтальпии образования этих интерметаллидов приведены в табл.9. Эти сведения позволили провести системный анализ и установить закономерности в изменениях этой термодинамической характеристики от состава и природы лантаноидов для всех ИМ-ов.

Обобщая литературные и экспериментальные значения энтальпии образования ИМ систем Al-Ln проведен анализ концентрационной зависимости этой величины в пределах системы. Для иллюстрации на рис.7 – 11 приведена зависимость изменения энтальпии образования ИМ систем Al-Ln. Из этих рисунков видно, что площадь концентрационной зависимости энтальпии образования ИМ делится на две зоны. Точка разделения, с максимальным значением энтальпии образования ИМ всех систем Al-Ln, соответствует составу  $Al_2Ln$  при концентрации Ln, равной 33,3 % ат.

Обработка литературных и экспериментальных данных по энтальпии образования ИМ систем Al-Ln, для каждой зоны в отдельности, проведена на компьютере по программе Microsoft Excel позволила составить тип и уравнений концентрационной зависимости этой величины, которые приведены в табл.11.

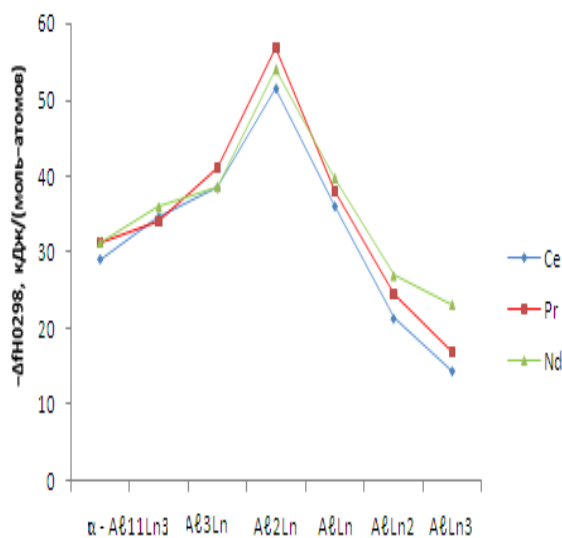


Рис.7. Зависимость энтальпии образования ИМ от их состава.

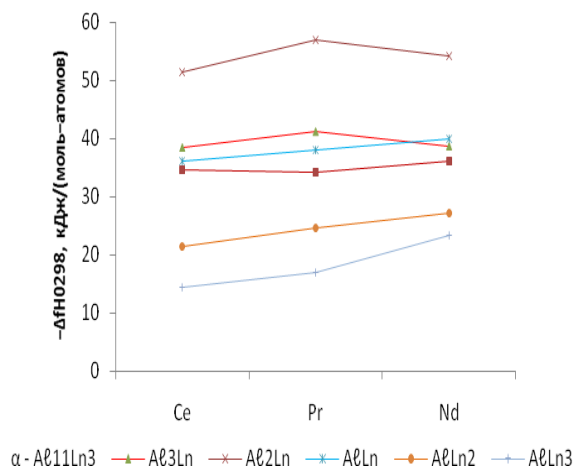


Рис.8. Зависимость энтальпии образования ИМ от природы лантаноидов.

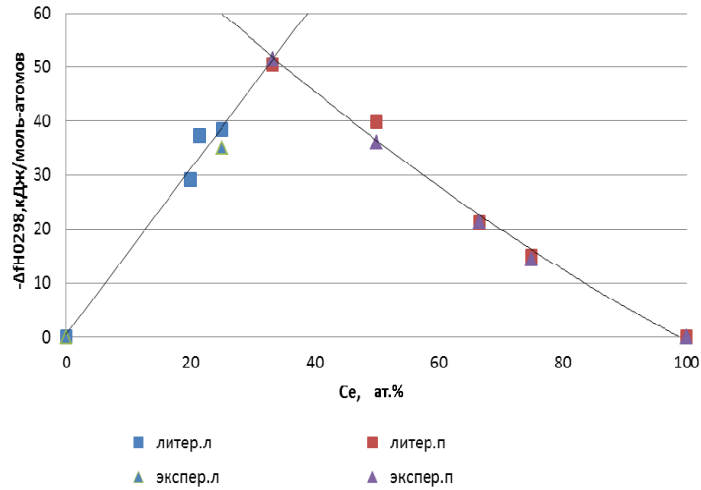


Рис.9. Концентрационная зависимость энтальпии образования ИМ Al- Ce от содержания Ce

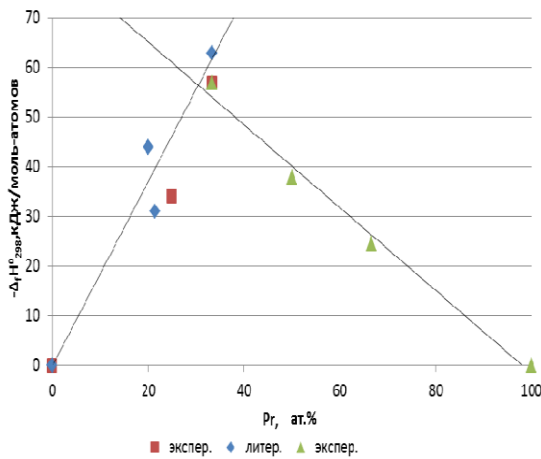


Рис.10. Концентрационная зависимость энтальпии образования ИМ Al-Pr от содержания Pr

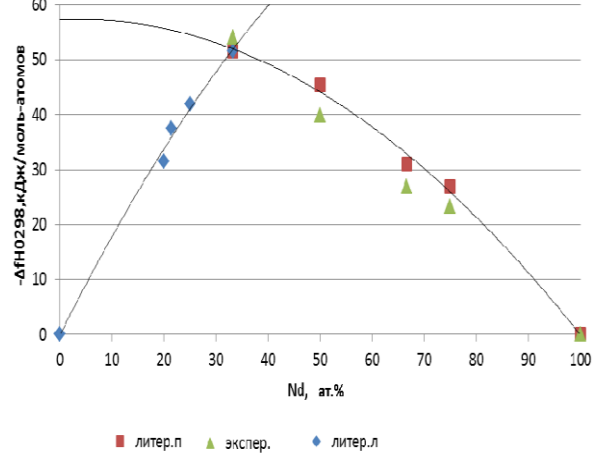


Рис.11. Концентрационная зависимость энтальпии образования ИМ Al- Nd от содержания Nd

Таблица 11

Уравнения концентрационной зависимости энтальпии образования (У) ИМ

Система Al-Ln	Зона	Уравнение (x - концентрация Ln, ат.%)	
		Тип	Выражение
Ce	1	Линейная	$y = 1,5318x + 0,5468$
	2	Полинома	$y = 0,0027x^2 - 1,1429x + 86,931$
Pr	1	Линейная	$y = 1,8575x - 0,2065$
	2	Линейная	$y = -0,8348x + 81,978$
Nd	1	Полинома	$Y = -0,0098x^2 + 1,8899x - 0,1013$
	2	Полинома	$y = -0,0062x^2 + 0,0498x + 57,24$

По характеру и расположению кривых зависимости энтальпии образования от состава (рис.7) и от природы лантаноидов ИМ (рис.8) можно обнаружить следующие закономерности:

1) ИМ состава  $Al_2 Ln$  имеет максимальное значение энтальпии образования и разделяет интерметаллиды на две подгруппы ;

2) Первая подгруппа состоит из ИМ, содержащие в составе лантаноидов меньше, чем интерметаллид состава  $Al_2 Ln$ . В этой подгруппе происходит симбатное увеличение энтальпии образования ИМ по мере нарастания концентрации лантаноидов в них. Среди сходных по составу ИМ наблюдается незначительное повышение энтальпии образования для соединения празеодима;

3) Вторая подгруппе состоит из ИМ с низким содержанием лантаноида по сравнению с составом  $Al_2 Ln$ . Наблюдается асимбатная зависимость между концентрацией лантаноида и энтальпией образования ИМ. По мере повышения концентрации лантаноида в ИМ наблюдается заметное понижение их энтальпии образования. Среди сходных по составу ИМ наблюдается почти линейное повышение энтальпии образования.

## ВЫВОДЫ

1. Методом калориметрии определены величины энтальпии растворения сплавов и интерметаллидов систем  $Al - Ln$ , где  $Ln - La, Ce, Pr$  и  $Nd$ .

В системе  $Al - La$  с малыми добавками лантана (0.05 масс.%) в сплаве наблюдается двукратное увеличение значений энтальпии растворения сплава по сравнению с чистым алюминием. При более высоких концентрациях лантана в сплавах значения энтальпии растворения остается на одном уровне в пределах ошибки эксперимента. В других системах при концентрациях лантаноида  $\leq 1,0\%$  масс. наблюдается, двукратное уменьшение величины энтальпии растворения сплавов по сравнению с чистым алюминием.

Величины энтальпии растворения изученных ИМ систем  $Al - Ln$ , где  $Ln - Ce, Pr$  и  $Nd$  имеют близкие значения. По мере увеличения содержания лантаноида в составе ИМ наблюдается повышение энтальпии растворения интерметаллидов. Наименьшее значение энтальпии растворения соответствует ИМ состава  $Al_2 Ln$ .

2. По термохимическому циклу определены величины энтальпии образования ИМ систем  $Al - Ln$ . Установлены следующие закономерности в изменениях энтальпии образования ИМ от состава и природы лантаноидов:

- площадь концентрационной зависимости энтальпии образования ИМ делится на две подгруппы. Точка разделение, с максимальным значением энтальпии образования ИМ всех систем  $Al - Ln$ , соответствует составу  $Al_2 Ln$ . Составлены уравнения концентрационной зависимости энтальпии образования ИМ каждой подгруппы;

- первая подгруппа состоит из ИМ, содержащей в составе лантаноидов меньше, чем интерметаллид состава  $Al_2 Ln$ . В этой подгруппе происходит симбатное увеличение энтальпии образования ИМ по мере нарастания концентрации лантаноидов в них. Среди сходных по составу ИМ

наблюдается незначительное повышение энтальпии образования для соединения празеодима;

- вторая подгруппе состоит из ИМ с низким содержанием лантаноида по сравнению с составом  $Al_2Ln$ . Наблюдается асимбатная зависимость между концентрацией лантаноида и энтальпией образования ИМ. По мере повышения концентрации лантаноида в ИМ наблюдается заметное понижение их энтальпии образования. Среди сходных по составу ИМ наблюдается почти линейное повышение энтальпии образования.

3. Полученные наиболее полные сведения по температуре плавления 120 ИМ, образующихся в системах Al- Ln, позволили установить следующие закономерности в изменениях этой характеристики ИМ :

а) - кривые зависимости температуры плавления интерметаллидов от состава для всех систем Al- Ln идентичны и делятся на две области с пиком термостабильности для состава  $Al_2Ln$ . В области ИМ, с низким содержанием лантаноида температура плавления ИМ повышается и принимает максимальное значение для ИМ состава  $Al_2Ln$ . В области ИМ с более высоким содержанием лантаноида наблюдается понижение температуры плавления. Данная область ИМ четко разделяется на две зоны: первая зона ИМ лантаноидов цериевой подгруппы имеет более низкую температуру плавления, чем вторая - ИМ, состоящая из лантаноидов иттриевой подгруппы.

б) - кривые зависимости изменения температуры плавления ИМ от природы лантаноидов имеют различный характер. На всех кривых наблюдается проявление «тетрад-эффект»-а.

4. По результатам изучения термических, химических, физических и термодинамических свойств наиболее устойчивым ИМ является состав  $Al_2Ln$ . Установленные закономерности в изменениях этих сплавов и ИМ позволяют вести направленный синтез сплавов и интерметаллических материалов определенного состава, исходя из условий эксплуатации и требований технологического процесса.
5. Структура сплавов, в пределах исследованных составов состоит из твердого раствора  $\alpha-Al+эвт.(\alpha-Al+R_3Al_{11})$ . С ростом концентрации лантаноидов доля эвтектики увеличивается. С ростом температуры скорость окисления независимо от состава увеличивается. Увеличение концентрации лантаноида до 0,05мас.% способствует понижению, а выше этого значения повышению скорости окисления алюминия, что связано с образованием продуктов окисления и их свойств. Основным продуктом окисления сплавов является  $\gamma-Al_2O_3$ . Обнаружено также моноалюминаты с участием лантаноидов.
6. Добавки лантаноидов приводят к повышению твердости сплавов, что связано с созданием препятствий для движения дислокаций и уменьшением скорости диффузионных перемещений атомов,

обусловленное разницей в размерах атомов взаимодействующих компонентов и образованием интерметаллической фазы.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

*Монография*

1. Амини Р.Н., Металлографический анализ. /**Разази М.Б.**, Ганде А. Душанбе, Изд-во «Пайванд», 2012. 213с.  
*Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации и международных научных изданиях*
2. Эшов Б.Б., Термодинамические характеристики интерметаллидов системы алюминий-неодим./**Разази М.Б.**, Сафаров А.М., Бадалов А.Б., Савриев С.О.//Вестник ТТУ, 1(9), 2010. – С.25-28.
3. Бадалов А., Закономерности изменения термических свойств интерметаллидов систем Cu-Ln./Нуриддинов Б.Ш., **Разази М.Б.**, Эшонкулов Х.И., Савриев С.О.// Вестник ТТУ, №2. (10), 2010. С.56-61
4. Эшов Б.Б., Энтальпии растворения сплавов и образования интерметаллидов систем алюминий – лантан и алюминий – церий. / **Разази М.Б.**, Бадалов А.Б. // Известия АН РТ. 2012.- №1(146).-С.92-99.
5. **Разази М.Б.**, Структура и термодинамические свойства алюминиевых сплавов с лантаном./Эшов Б.Б., Бадалов А.Б. // Доклады АН РТ, №4. 2012. С. 89-96.
6. **Razazi M.B.**, Physical - chemical and thermodynamic properties of aluminum alloys-neodymium. / Ishov B., Badalov A. //J. Materials science research. (India) №1. V.9. 2012. P.158-163.
7. **Razazi M.B.**, Preparation of physical and chemical and thermodynamic properties of aluminum alloys – cerium. /Ishov B., Badalov A. //J. Innova ciencia. V.4. iss.7. (USA), 2012. P.48-54.
8. **Razazi M.B.**, Physical - chemical and thermodynamic properties of aluminum alloys-neodymium. /Ishov B., Badalov A. //J. Science record, (USA), №7,V.4, jul. 2012. P.110-115.

*Материалы конференций*

- 9.Эшов Б.Б., Калориметрическое определение энтальпии образования интерметаллидов системы алюминий – церий./ **Разази М.Б.**, Мирзоев Ш.И., Сафаров А.М., Бадалов А.Б. //Матер. 1V междунар. научно- прак. конфр. «Перспективы развития науки и образования», Душанбе, ТТУ, 2010.- С.142-144.
10. Badalov A.B., Physical - chemical and thermodynamic properties of aluminum alloys-neodymium. /**Razazi M.B.**, Amini R., Ishov B.B. // Abst. book 1<sup>th</sup> International conf. on «Materials Heat Ireatment», 2010. Majlesi Bransh, Islamic Azad University, Isfahan, Iran. P.51



11. **Разази М.Б.**, Синтез и окисление интерметаллидов цериевой подгруппы./ Эшов Б.Б., Бадалов А.Б. //Матер. респ. научно - прак. конф. «Проблемы современной координационной химии», Душанбе, ТНУ. 2011.- с.43,44.
12. **Разази М.Б.**, Энтальпия образования интерметаллидов систем алюминий – церий./ Амини Р.Н., Эшов Б.Б., Бердиев А.Э., Бадалов А.Б.//Тез. докл.XV111 междунар. конф. «Химическая термодинамика в России», Самара, 2011. ч.11. – С.75.
13. Badalov A.B., Thermochemical properties of intermetallic compounds of aluminium-lanthanides and lanthanides-antimonide./ **Razazi M.B.**, Amini R., Ishov B.B.//Abst. book 2<sup>th</sup> International conf. on «Materials Heat Ireatment», 2011. Majlesi Bransh, Islamic Azad University, Isfahan, Iran. P.79
14. **Разази М.Б.**, Получение, температура плавления и энтальпия образования интерметаллидов систем алюминий- неодим. /Эшов Б., Бердиев А., Мирзоев Ш.//–Материалы междунар. научно- прак. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии», «Абишевские чтения-2011», Караганда, 2011. ХМИ им. Ж. Абишева, С.86
15. **Разази М.Б.**, Структура алюминиевых сплавов с некоторыми редкоземельными металлами. / Эшов Б.Б., Пулатов П.Р.// Матер.респуб.научно- технич.конф,повящ. 50-летию механико-технол. фак-та ТТУ., Душанбе. 2011. С.79-80

Разрешено к печати 26.09.2012. Сдано в набор 26.09.2012

Подписано в печать 27.09.2012.

Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16

Гарнитура литературная. Печать офсетная.

Усл.печ.л.1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 81

---

Отпечатано в типографии Издательства «Истеъдод»

734025, г.Душанбе, пр.Рудаки 36

(992 37) 22-19-543