

Н.Е. Стручева, В.А. Новоженков

ТЕРМОХИМИЯ СПЛАВОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С АЛЮМИНИЕМ

Двойные диаграммы состояния систем редкоземельных металлов с алюминием достаточно хорошо изучены, большинство фазовых границ в системах построены пятнадцать и более лет назад и не всегда отражают действительный характер взаимодействия компонентов. Более того, в вышедших в последние годы обзорных работах опубликованы противоречивые данные о числе построенных диаграмм состояния. По данным работы [1], существует 10 полных и 4 частично изученных систем Al-РЗМ.

Диаграммы фазовых равновесий РЗМ-Al отражают сложный характер взаимодействия между компонентами, характеризуются большим числом интерметаллических соединений, малой взаимной растворимостью в твердом и неограниченной растворимостью в жидком состоянии. В большинстве систем, кроме эвтектик со сторон чистых компонентов, установлено еще по одной эвтектике между интерметаллическими соединениями.

Для систем РЗМ-Al характерно энергичное взаимодействие компонентов, о чем свидетельствует образование 5 и более интерметаллических соединений. Образование алюминидов сопровождается значительным экзотермическим эффектом, уменьшением избыточной энергии и свободной энергии Гиббса.

Сведения о термодинамических свойствах интерметаллических соединений ограничены. В работах [2-7] хронопотенциометрическим методом изучены фазовые составы сплавов лантана, иттрия, церия, гадолиния, празеодима, неодима с алюминием в интервале 673-873 К. Авторами указанных работ приводятся термодинамические характеристики образования алюминидов при 800 К из твердых РЗМ и алюминия.

В работах [8-9] рассчитаны активности, парциальные и интегральные энергии Гиббса расплавов при 1700 и 1900 К для систем

Gd-Al и 1650-1750 К для систем Tb-Al. В работах [10-13] для систем Nd-Al, Dy-Al, Tm-Al, Y-Al определены энтальпии образования сплавов методом калориметрии при 298 К. В работе [14] определены энтальпии образования интерметаллических соединений алюминия с неодимом с использованием дифференциального калориметра при 300 К. Величины энтальпий образования равны (в кДж/г-ат):

$$\begin{aligned} & -27,5 \pm 2 \text{ (Nd}_3\text{Al)}; -36,5 \pm 2 \text{ (Nd}_2\text{Al)}; \\ & -50,0 \pm 2 \text{ (NdAl)}; -53,0 \pm 2 \text{ (NdAl}_2\text{)}; \\ & -45,0 \pm 2 \text{ (NdAl}_3\text{)}; \\ & -41,0 \pm 2 \text{ (NdAl}_4\text{)}. \end{aligned}$$

Целью нашей работы было исследование сплавов РЗМ с алюминием при различном соотношении компонентов.

Сплавы были приготовлены из металлов следующей чистоты: Y, La, Ce, Nd, Gd, Ho, Dy, Tb, Yb (99,95% чистого металла), алюминий (99,99% Al).

Исследование условий взаимодействия металлов приводили в вакуумированных ($1 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст.) кварцевых ампулах на дриветографе системы F.Paylik-J.Paylik-L.Erdey фирмы MOM (Венгрия) при скорости нагрева печи 5-10 град/мин, в качестве эталона использовали Al_2O_3 . Анализ термограмм показал, что взаимодействие металлов происходит при 860-953 К и сопровождается большими экзотермическими эффектами.

Сплавы РЗМ с алюминием для дальнейших исследований готовили непосредственным сплавлением тонко измельченных металлов в вакуумированных кварцевых ампулах в муфельной печи при температуре 973 К с последующим гомогенизирующим отжигом при 673-773 К в течение 240 час.

Для определения фазового состава были сняты рентгенограммы сплавов на установке ДРОН-2,0 с медным излучением. Как показал рентгенофазовый анализ (РФА), в сис-

темах образуются интерметаллические соединения различного состава, рентгенограммы и параметры решеток которых совпадают с литературными данными. При малых концентрациях РЗМ обнаружены металлиды типа RAI_3 ($R = Y, La, Ce, Nd, Gd, Ho, Dy, Tb, Yb$). По мере возрастания концентрации РЗМ образуется металлид RAI_3 , основные линии которого смещены. Видимо, в системах образуется твердый раствор RAI_3 в алюминии.

В пределах концентраций от 30 до 40 ат% РЗМ металлид RAI_2 образует твердый раствор с RAI_3 .

Согласно литературным данным растворимость РЗМ в алюминии незначительна. РФА сплавов, проведенный нами, подтвердил это. На рентгенограммах также наблюдается закономерное смещение линий алюминия, связанное с образованием твердого раствора РЗМ в алюминии.

Термодинамические характеристики способствуют пониманию природы сплавов и соединений металлов. Однако такие данные при низких температурах отсутствуют.

Методом калориметрии растворения в соляной кислоте нами были определены теплоты растворения и рассчитаны энтальпии образования сплавов и интерметаллических соединений при 298 К. Теплоты растворения сплавов имеют большие отрицательные значения и увеличиваются от теплоты растворения алюминия ($-528,41$ кДж/моль) до теплоты растворения РЗМ (от $-686,6$ до $-674,9$ кДж/моль для иттрия и иттербия соответственно). По мере приближения состава сплава к составу металлида RAI_2 скорость растворения несколько уменьшается. Сплавы, содержащие более 35 ат% РЗМ, растворяются в соляной кислоте с большой скоростью.

Энтальпии образования также имеют отрицательные значения и растут по мере приближения состава сплава к составу металлида с конгруэнтной точкой плавления RAI_2 . Эти же соединения имеют наибольшую тем-

пературу плавления в системах. Значения энтальпий образования равны (кДж/г · ат):

$-41,8 \pm 0,2$ (YAl_2); $-50,2 \pm 0,8$ ($CeAl_2$);
 $-50,2 \pm 0,1$ ($LaAl_2$); $-68,9 \pm 0,3$ ($NdAl_2$);
 $-52,5 \pm 0,3$ ($GdAl_2$); $-61,6 \pm 0,3$ ($TbAl_2$);
 $-41,5 \pm 0,2$ ($DyAl_2$); $-35,6 \pm 0,2$ ($HoAl_2$);
 $35,6 \pm 0,2$ ($TmAl_2$);
 $-41,4 \pm 0,3$ ($YbAl_2$).

На основании полученных данных построены и исследованы зависимости энтальпий образования металлидов от разности радиусов РЗМ-Al, различия электроотрицательностей и теплот сублимации РЗМ.

Достаточно стройной зависимости энтальпий образования металлидов от разности радиусов РЗМ-Al в системах Ln-Al не наблюдается. С увеличением разности электроотрицательности Ln и Al увеличивается энтальпия образования металлидов. Полученные результаты приведены в таблице.

Выводы

1. Проведено исследование сплавов РЗМ с алюминием при различных соотношениях компонентов методами термического анализа, РФА и калориметрии.

2. Установлено, что взаимодействие алюминия с РЗМ начинается при 860-953 К и сопровождается большим экзотермическим эффектом.

3. Определены теплоты растворения сплавов в соляной кислоте при 298 К в исследуемой области концентраций. Растворение сопровождается значительным выделением тепла.

4. Из данных по теплотам растворения сплавов и чистых металлов рассчитаны энтальпии образования исследуемых систем. Энтальпии образования имеют большие отрицательные значения.

5. Наибольшую энтальпию образования имеют металлиды с конгруэнтной точкой плавления RAI_2 .

Термодинамические свойства сплавов РЗМ с алюминием

Состав, N _{Ln} , ат. доля	- ΔH _{обр.} , кДж/г - ат метод э.д.с. при 800 К	- ΔH _{обр.} , кДж/г - ат метод калори- метрии при 298 К	Состав, N _{Ln} , ат. доля	- ΔH _{обр.} , кДж/г - ат метод э.д.с. при 800 К	- ΔH _{обр.} , кДж/г - ат метод калори- метрии при 298 К
Иттрий	[3]	[13]	Лантан	[2]	
0,25	45,2 ± 0,2	29,3 ± 0,2	0,20	42,7 ± 0,2	
0,33	57,7 ± 0,3	41,8 ± 0,2	0,25	52,3 ± 0,3	
0,50	76,6 ± 0,6	36,5 ± 0,2	0,33	66,9 ± 1,0	50,2 ± 0,1
0,60	87,9 ± 0,8		0,50	83,3 ± 1,2	
0,66	79,9		0,75	49,4 ± 2,9	
Гадолиний	[4]		Церий	[5]	
0,25	46,4 ± 0,1	31,6 ± 0,2	0,20	40,0 ± 0,5	33,4 ± 0,5
0,33	63,6 ± 0,1	52,5 ± 0,3	0,25	48,2 ± 0,7	47,1 ± 0,7
0,50	86,6 ± 0,2	43,2 ± 0,2	0,33	50,0 ± 0,8	50,2 ± 0,8
0,60	98,3 ± 0,4		0,50	77,6 ± 1,5	47,8 ± 0,6
0,66	89,5 ± 0,5		0,75	76,6 ± 2,4	43,5 ± 0,6
Празеодим	[6]		Неодим	[7]	[10]
0,21	46,2 ± 1,2		0,21	47,8 ± 0,5	44,4 ± 1,0
0,25	53,8 ± 1,4		0,25	55,4 ± 0,7	56,8 ± 0,4
0,33	71,0 ± 1,8		0,33	71,3 ± 0,9	68,9 ± 0,3
0,50	99,2 ± 0,3		0,50	95,8 ± 3,8	99,4 ± 0,3
0,67	110,8 ± 6,3		0,67	107,8 ± 5,0	30,8 ± 0,9
0,75	99,4 ± 10,4		0,75	88,2 ± 5,6	
Гольмий			Тулий		[12]
0,25		30,4 ± 0,2	0,10		17,7 ± 0,2
0,33		35,6 ± 0,2	0,17		22,7 ± 0,2
			0,33		39,7 ± 0,1
Диспрозий		[11]	0,56		36,5 ± 0,1
0,25		31,7 ± 0,4	0,70		26,1 ± 0,3
0,33		41,5 ± 0,2			
0,50		31,7 ± 0,4	Иттербий		
0,75		31,5 ± 0,2	0,11		18,1 ± 0,5
			0,21		28,9 ± 0,9
Тербий			0,25		39,8 ± 0,2
0,25		30,8 ± 0,3	0,33		41,4 ± 0,3
0,30		50,0 ± 1,7	0,50		39,8 ± 0,7
0,33		61,6 ± 0,3	0,60		34,6 ± 0,8
0,50		50,8 ± 0,3	0,75		25,4 ± 0,5

ЛИТЕРАТУРА

1. Яценко С.П., Федорова Е.Г. РЗМ: взаимодействие с р-элементами. М., 1990.
2. Кобер В.И., Ничков И.Ф., Распопин С.П., Науман В.А. Фазовый состав и термодинамические свойства сплавов La-Al // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1977. №5.
3. Кобер В.И., Ничков И.Ф., Распопин С.П., Науман В.А. Фазовый состав и термодинамические свойства соединений системы Y-Al // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1979. №5.
4. Кобер В.И., Ничков И.Ф., Распопин С.П., Науман В.А. Фазовый состав и термодинамические свойства сплавов гадолия с алюминием // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1979. №1.
5. Кобер В.И., Ничков И.Ф., Распопин С.П., Кондратов А.С. Термодинамические свойства соединений церия с алюминием // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1982. №5.
6. Кобер В.И., Ничков И.Ф., Распопин С.П., Богданов А.А. Термодинамические свойства соединений системы Pr-Al // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1983. №3.
7. Кобер В.И., Ничков И.Ф., Распопин С.П., Освальд А.Г. Термодинамические свойства алюминидов неодима // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1984. №5.
8. Звиададзе Г.Н., Емекеев С.В., Петров А.А., Казенас Е.К. Термодинамика жидких растворов алюминий-гадолиний // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1984. №1.
9. Звиададзе Г.Н., Емекеев С.В., Петров А.А. Термодинамика взаимодействия металлических расплавов в системе тербий-алюминий // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1985. №5.
10. Новоженев В.А., Берсенева Е.Е. Взаимодействие неодима с алюминием. Барнаул, 1988. Деп. в ОНИИТЭХИМ. №474-ХП88.
11. Новоженев В.А., Бауэр Л.А. Исследование взаимодействия диспрозия с алюминием. Барнаул, 1988. Деп. в ОНИИТЭХИМ. №384-ХП88.
12. Новоженев В.А., Лялюк Г.В. Исследование взаимодействия тулия с алюминием и цинком. Барнаул, 1988. Деп. в ОНИИТЭХИМ. №386-ХП89.
13. Новоженев В.А., Котенко С.И. Исследование взаимодействия иттрия с алюминием. Барнаул, 1988. Деп. в ОНИИТЭХИМ. №385-ХП89.
14. Borzone G., Cardibale A. M., Cacciamani G., Ferro R. On the Thermochemistry of the Nd-Al Alloys // Z. Metallk. 1993. №9.