



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **377**

(51)) **МПК C01F**

17/00; C01G 29/00; 30/00

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1000494

(22) 15.07.2010

(46) Бюл.59 (3), 2010

(71) Абулхаев В.Ч. (ТJ); Назаров Х.Х. (ТJ); Убайдов С.О. (ТJ).

(72) Абулхаев В.Ч. (ТJ); Назаров Х.Х. (ТJ); Убайдов С.О. (ТJ).

(73) Абулхаев В.Ч. (ТJ); Назаров Х.Х. (ТJ); Убайдов С.О. (ТJ).

(54) **ТВЕРДЫЙ РАСТВОР НА ОСНОВЕ АНТИМОНИДА ГАДОЛИНИЯ И ВИСМУТИДА ПРАЗЕОДИМА**

(56) 1. Абдусаломова М.Н., Абулхаев В.Д., Чечерников В.И. Магнитные свойства антимонидов РЗЭ состава M_5Sb_3 //Изв АН СССР. Неорганические материалы. 1981, Т.17, №12, с. 2271-2273.

2. Abdusaljamova M.N., Abulhaev V.D. at. All. Physical and chemical properties of the rare earth antimonides Ln_5Sb_3 //J. of the Less-Common Metals. 1986, V.120, P. 281-285.

3. Холов Н.Ш., Абулхаев В.Д., Ганиев И.Н.,

Назаров Х.Х. Синтез, электрофизические и магнитные свойства твердых растворов системы $Gd_4Bi_3-Pr_4Bi_3$ //Вестник технического университета им. Академика М.С.Осими. 2008, №3, стр. 25-29.

(57) Изобретение относится к новым химическим соединениям, а именно к твердым растворам на основе антимонида $Gd_{5-x}Sb_3$ и висмутида Pr_5Bi_3 с общей формулой $Gd_{5-x}Sb_3-yPr_xBi_y$, где ($x= 0.5-4.5$; $y= 0.3-2.7$). Они могут быть использованы как магнитные материалы в криогенной технике.

Твердые растворы получают смешиванием порошка антимонида $Gd_{5-x}Sb_3$ и висмутида Pr_5Bi_3 в молярном соотношении (0.9-01):(0.1-0.9). Смесь прессуют в таблетку и проводят ее нагрев до 1623 ± 50 К в вакууме при остаточном давлении $1.33\cdot 10^{-2}$ Па с выдержкой в течение 2-3 ч.

Твердые растворы кристаллизуются в гексагональной сингонии типа Mn_5Si_3 . Парамагнитная температура Кюри твердых растворов составляет 13-206 К.

Изобретение относится к новым химическим соединениям, а именно к твердым растворам на основе антимонида Gd_5Sb_3 и висмутида Pr_5Bi_3 с общей формулой $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$ ($x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$). Они могут быть использованы как магнитные материалы в криогенной технике.

Среди соединений редкоземельных элементов с сурьмой, проявляющие магнитные свойства, наиболее высокую парамагнитную температуру Кюри (265 К [1,2]) имеет Gd_5Sb_3 . Висмутид - Pr_5Bi_3 также проявляет магнитные свойства. Однако, определенным недостатком Pr_5Bi_3 , объясняемым его физико-химической природой является то, что он по сравнению с антимонидом Gd_5Sb_3 имеет относительно низкую парамагнитную температуру Кюри (13 К [3]).

Целью изобретения является получение на основе антимонида Gd_5Sb_3 и висмутида Pr_5Bi_3 твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$ ($x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) - магнитных материалов, парамагнитная температура Кюри которых была бы выше, чем у Pr_5Bi_3 .

Для достижения цели на основе антимонида Gd_5Sb_3 и висмутида Pr_5Bi_3 готовят твердые растворы состава $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$ ($x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$). Антимонид Gd_5Sb_3 и висмутид Pr_5Bi_3 являются изоструктурными соединениями и кристаллизуются в кубической сингонии типа NaCl (табл. 1).

Для получения однородных твердых растворов указанных составов порошки антимонида Gd_5Sb_3 и висмутида Pr_5Bi_3 смешивают в стехиометрическом соотношении, (0.9-0.1): (0.1-0.9), прессуют в таблетку и помещают в герметичный молибденовый тигель. Затем тигель с веществом подвергают нагреву в вакуумированной среде (до $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па) от комнатной температуры до 1623 ± 50 К и при этой температуре выдерживают 2-3 ч. После этого печь выключают и тигель с веществом охлаждают до комнатной температуры.

Скорость нагрева и охлаждения печи составляет 80 град/мин. Установлено, что скорость нагрева и охлаждения не играет существенной роли при синтезе твердых растворов. Существенное значение при синтезе имеют конечная температура синтеза и время выдержки реакционной смеси при этой температуре. Так, при продолжительности менее 2 ч. не достигается полной гомогенизации продукта, а продолжительность синтеза более 3 ч не имеет смысла, поскольку дальнейшее продолжение времени синтеза не влияет на фазовый состав полученного однородного продукта. Проводить синтез твердых растворов при температуре

выше 1623 ± 50 К нежелательно, так как при этом возможно частичное диспропорционирование Gd_5Sb_3 .

Твердые растворы составов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$ ($x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) синтезируются при одном и том же температурном и временном режиме, т.е. при 1623 ± 50 К и времени выдержки 2-3 ч.

Получение твердых растворов иллюстрируется следующими примерами:

Пример 1. При получении твердого раствора состава $Gd_{4.0}Sb_{2.4}Pr_{1.0}Bi_{0.6}$ в количестве 10 г, в соотношении мольных долей Gd_5Sb_3 и Pr_5Bi_3 как 0.8:0.2, 7.758 г порошка Gd_5Sb_3 смешивают с 2.242 г порошка Pr_5Bi_3 . Затем смесь прессуют в таблетку и загружают в герметичный тигель из молибдена. Нагрев тигля с таблеткой от комнатной температуры до 1623 ± 50 К осуществляют в вакууме $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па и выдерживают при этом 2-3 ч. После этого печь и тигель с таблеткой охлаждают до комнатной температуры.

Пример 2. При получении твердого раствора состава $Gd_{3.0}Sb_{1.8}Pr_{2.0}Bi_{1.2}$ в количестве 15 г, в соотношении мольных долей Gd_5Sb_3 и Pr_5Bi_3 как 0.6:0.4, 8.471 г порошка Gd_5Sb_3 смешивают с 6.529 г порошка Pr_5Bi_3 . Затем смесь прессуют в таблетку и загружают в герметичный тигель из молибдена. Нагрев тигля с таблеткой от комнатной температуры до 1623 ± 50 К осуществляют в вакууме $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па и выдерживают при этом 2-3 ч. После этого печь и тигель с таблеткой охлаждают до комнатной температуры.

Пример 3. При получении твердого раствора состава $Gd_{1.5}Sb_{0.9}Pr_{3.5}Bi_{2.1}$ в количестве 20 г, в соотношении мольных долей Gd_5Sb_3 и Pr_5Bi_3 как 0.3:0.7, 5.40 г порошка Gd_5Sb_3 смешивают с 14.60 г порошка Pr_5Bi_3 . Затем смесь прессуют в таблетку и загружают в герметичный тигель из молибдена. Нагрев тигля с таблеткой от комнатной температуры до $1450-1550^\circ\text{C}$ осуществляют в вакууме $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па и выдерживают при этом 2-3 ч. После этого печь и тигель с таблеткой охлаждают до комнатной температуры.

Кристаллохимические характеристики полученных твердых растворов приведены в табл. 1. Установлено, что Gd_5Sb_3 и Pr_5Bi_3 образуют между собой непрерывный ряд изоструктурных твердых растворов замещения, кристаллизующихся в кубической сингонии типа NaCl. Как видно из данных табл. 2, парамагнитная температура Кюри твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$ ($x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) выше температуры Кюри Pr_5Bi_3 . При этом наибольшее значение температуры Кюри (340 К) показывает твердый раствор $Gd_{4.5}Sb_{2.7}Pr_{0.5}Bi_{0.3}$.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Твердый раствор на основе антимонида гадо-
линия и висмутида празеодима формулы $Gd_{5-x}Sb_3-y}Pr_xBi_y$ где ($x=0.5-4.5$; $y=0.3-2.7$) в качестве
магнитного материала.

Таблица 1

Кристаллохимические свойства соединений и твердых растворов
 $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$ ($x=0.5-4.5$; $y=0.3-2.7$)

№	Индивидуальные соединения и твердые растворы	Содержание антимонида и висмутида, мол. %		Параметр элементарной ячейки ± 0.0005 нм		Плотность, $кг/м^3$	Микротвердость, МПа
		Gd_5Sb_3	Pr_5Bi_3	a	c		
1.	Gd_5Sb_3	100		0.8972	0.6384	8663	5200
2.	$Gd_{4.5}Sb_{2.7}Pr_{0.5}Bi_{0.3}$	90	10	0.9016	0.6402	8668	5500
3.	$Gd_{4.0}Sb_{2.4}Pr_{1.0}Bi_{0.6}$	80	20	0.9064	0.6414	8691	5700
4.	$Gd_{3.5}Sb_{2.1}Pr_{1.5}Bi_{0.9}$	70	30	0.9112	0.6432	8703	6000
5.	$Gd_{3.0}Sb_{1.8}Pr_{2.0}Bi_{1.2}$	60	40	0.9160	0.6448	8721	5650
6.	$Gd_{2.5}Sb_{1.5}Pr_{2.5}Bi_{1.5}$	50	50	0.9212	0.6464	8770	5450
7.	$Gd_{2.0}Sb_{1.2}Pr_{3.0}Bi_{1.8}$	40	60	0.9260	0.6480	8743	5320
8.	$Gd_{1.5}Sb_{0.9}Pr_{3.5}Bi_{2.1}$	30	70	0.9308	0.6498	8750	4900
9.	$Gd_{1.0}Sb_{0.6}Pr_{4.0}Bi_{2.4}$	20	80	0.9354	0.6514	8765	4780
10.	$Gd_{0.5}Sb_{0.3}Pr_{4.5}Bi_{2.7}$	10	90	0.9404	0.6530	8783	4500
11.	Pr_5Bi_3		100	0.9454	0.6530	8798	4300

Таблица 2

**Магнитные свойства соединений и твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$
($x=0.5-4.5$; $y=0.3-2.7$) при 298 К**

№	Индивидуальные соединения и твердые растворы	Молярная магнитная восприимчивость, $\chi_m \cdot 10^6$	Парамагнитная температура Кюри, θ_p , К	Эффективный магнитный момент, $\mu_B \times 10^{24}$
1.	Gd_5Sb_3	237575.7	265	73.45
2.	$Gd_{4.5}Sb_{2.7}Pr_{0.5}Bi_{0.3}$	74021.7	206	68.44
3.	$Gd_{4.0}Sb_{2.4}Pr_{1.0}Bi_{0.6}$	44307.6	168	62.97
4.	$Gd_{3.5}Sb_{2.1}Pr_{1.5}Bi_{0.9}$	30722.8	132	63.75
5.	$Gd_{3.0}Sb_{1.8}Pr_{2.0}Bi_{1.2}$	22960	102	55.64
6.	$Gd_{2.5}Sb_{1.5}Pr_{2.5}Bi_{1.5}$	16347.8	68	50.82
7.	$Gd_{2.0}Sb_{1.2}Pr_{3.0}Bi_{1.8}$	13093.2	62	46.09
8.	$Gd_{1.5}Sb_{0.9}Pr_{3.5}Bi_{2.1}$	11178.8	52	43.49
9.	$Gd_{1.0}Sb_{0.6}Pr_{4.0}Bi_{2.4}$	9230.7	38	40.62
10.	$Gd_{0.5}Sb_{0.3}Pr_{4.5}Bi_{2.7}$	6985.2	26	36.16
11.	Pr_5Bi_3	5544	13	32.92

Компьютерный набор: Назарова Дж.Д.

Заказ

Тираж

Подписное

Национальный патентно-информационный центр РТ
734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14а.