

3. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск.: Металлургия, 1993.
4. Морачевский А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Металлургия, 1978.
5. Журавлев В.И., Волкович А.В.// Известия ТулГУ. Естественные науки. 2014. Вып. 1. Ч.2. с. 171.
6. Смирнов Б.Г. Электродные потенциалы в разбавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
7. Журавлев В.И., Волкович А.В.// Матер. докл. XVI Рос. конф.(с междун. участ.) Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. (16-20 сент. 2013 г.). Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. Т.1. С.85.
8. Журавлев В.И., Волкович А.В., Жиркова Ю.Н. // Там же Т.1. С.82.

УДК 669.721/725

ЗАКОНОМЕРНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В ТВЕРДОМ МАГНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.А. Лебедев ¹⁾, М.Ч. Ахмедов ²⁾

УрФУ, Екатеринбург ¹⁾

Таджикский технический университет имени академика М.С.Осими,

г.Душанбе ²⁾

Обобщены известные из литературы сведения о растворимости РЗМ в твердом магнии, установлена количественная взаимосвязь параметров растворимости с разницей металлических атомных радиусов РЗМ и магния.

Магний является одним из наиболее легких металлов. Его плотность (1,74 г/см³) в 1,5 раза меньше плотности алюминия в 2,5 раза меньше плотности титана, в 4,5 раза меньше плотности железа. При легировании удастся

существенно повысить прочностные свойства магния при сохранении малой плотности. Наиболее эффективными легирующими добавками являются редкоземельные металлы (РЗМ), повышающие прочностные свойства магния при повышенных температурах [1]. В основе действия легирующих добавок лежит образование и распад твердых растворов. Для организации и управления этим процессом необходимо располагать сведениями о растворимости РЗМ в твердом магнии и ее изменении с температурой. Эти данные необходимы так же для установления избыточных термодинамических характеристик твердых растворов РЗМ-Mg. В данной работе обобщены известные из литературы сведения о растворимости РЗМ в твердом магнии, установлена количественная взаимосвязь параметров растворимости с разницей металлических атомных радиусов РЗМ и магния.

Известные сведения о растворимости РЗМ в твердом магнии и металлических атомных радиусов (R) РЗМ [1] приведены в табл.1.

В зависимости от температуры и природы РЗМ величина растворимости изменяется на четыре порядка (от 0,002 ат.% для *La* при 400°C до 15,9 ат.% для *Sc* при 706°C). Наблюдается закономерное увеличение растворимости в ряду лантаноидов от *La* к *Lu*, а затем к *Sc*, по мере сближения металлических атомных радиусов РЗМ и магния (1,603Å). В координатах $\ln x - \frac{1000}{T}$ (рис.1) экспериментальные данные удовлетворительно укладываются на прямые линии $\ln x = A + B \cdot \frac{1000}{T}$. Коэффициенты *A* и *B*, а так же погрешности в их определении найдены обработкой данных табл.1 методом наименьших квадратов и приведены в табл.2.

Обращают на себя внимание значительные погрешности определения величин *A*, *B*, $\ln x$ для металлов цериевой подгруппы, что обусловлено, по видимому, малыми значениями их растворимости в твердом магнии. Существенно более точно описываются регрессионными уравнениями данные о растворимости в твердом магнии металлов иттриевой подгруппы.

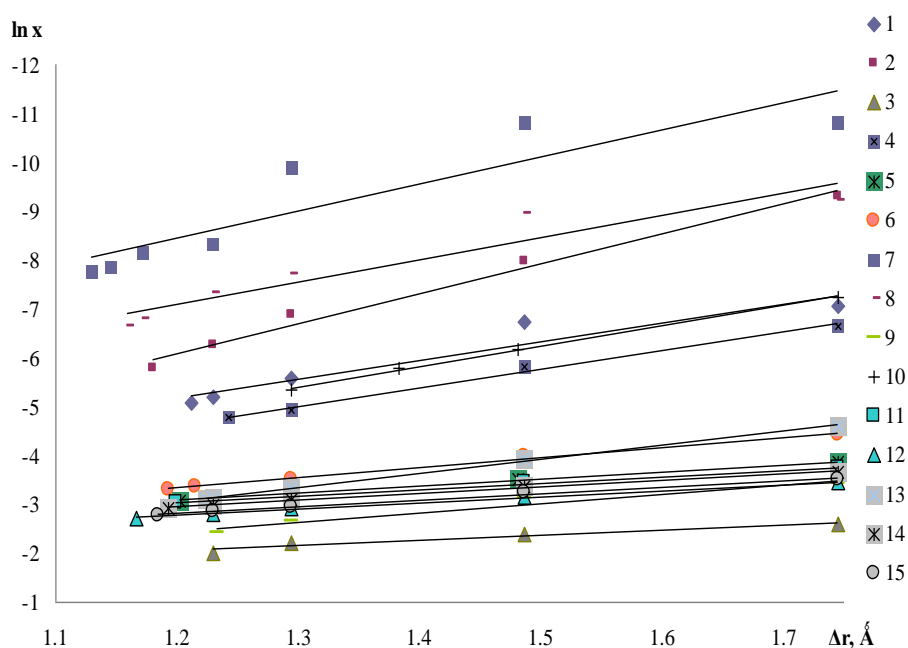


Рис.1. Зависимость растворимости РЗМ в твердом магнии от температуры:
1 – Nd; 2 – Pr; 3 – Sc; 4 – Sm; 5 – Tb; 6 – Y; 7 – La; 8 – Ce; 9 – Lu; 10 – Yb;
11 – Dy; 12 – Er; 13 – Gd; 14 – Ho; 15 – Tm.

Таблица 1

Растворимость РЗМ в твердом магнии

РЗМ	R, Å	Растворимость РЗМ (x, ат. доли · 10 ²), при температуре, °C							Источник
		x/ t, °C			540	500	400	300	
Sc	1,641	-	15,9/706	13,2/600	-	11,1	9,1	7,4	[3]
Y	1,801	-	3,61/565	3,44/550	-	2,95	1,87	1,19	[4]
La	1,877	0,042/612	0,039/600	0,029/580	0,024	0,005	0,002	0,002	[5]
Ce	1,825	-	0,13/590	0,11/580	0,066	0,045	0,013	0,01	[6]
Pr	1,828	-	-	0,31/575	0,19	0,104	0,034	0,009	[7,8]
Nd	1,821	-	-	0,63/552	0,55	0,38	0,12	0,087	[6,9]
Sm	1,802	-	-	0,84/532	-	0,72	0,30	0,13	[10]
Gd	1,802	-	-	4,53/544	4,41	3,54	1,97	0,98	[11]
Tb	1,782	-	-	4,61/559	4,31	3,91	2,98	2,08	[12]
Dy	1,773	-	-	4,83/561	4,65	4,18	3,13	2,37	[13]
Ho	1,766	-	-	5,44/565	5,05	4,50	3,43	2,55	[14]
Er	1,757	-	-	6,56/584	5,99	5,42	4,15	3,17	[15]
Tm	1,746	-	-	6,26/571	5,74	5,19	3,85	2,98	[16]
Yb ¹	1,940	-	-	-	-	1,2	0,7	-	[17]
Yb ²	1,940	-	-	0,31/450	-	0,48	0,21	0,071	[18]
Lu	1,734	-	-	-	8,8	6,95	4,43	3,27	[19]
Yb ¹ и Yb ² - методы определения, рентгеновский и электросопротивления, соответственно									

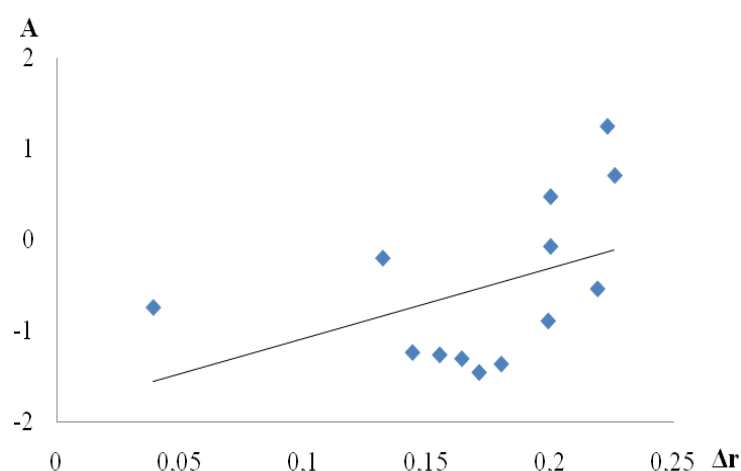
Результаты регрессионного анализа экспериментальных данных

Система	$\ln x = A + B \cdot 10^3/T$		$\ln x$ при T, K			
	$A \pm \Delta$	$B \pm \Delta$	673	773	835	$\pm \Delta$
Mg-Sc	-0,75±0,14	-1,082±0,1	-2,36	-2,15	-2,05	0,06
Mg-Y	-0,89±0,11	-2,040±0,08	-3,92	-3,53	-3,33	0,04
Mg-La	-1,88±1,59	-5,484±1,19	-10,03	-8,97	-8,45	0,66
Mg-Ce	1,25±0,39	-6,888±0,31	-8,98	-7,66	-7,00	0,08
Mg-Pr	0,71±0,53	-5,783±0,36	-7,88	-6,77	-6,22	0,15
Mg-Nd	-0,54±0,97	-3,862±0,69	-6,28	-5,54	-5,17	0,30
Mg-Sm	-0,07±0,31	-3,794±0,21	-5,71	-4,98	-4,61	0,09
Mg-Gd	0,47±0,11	-2,934±0,08	-3,89	-3,32	-3,04	0,03
Mg-Tb	-1,37±0,04	-1,438±0,03	-3,51	-3,23	-3,09	0,01
Mg-Dy	-1,46±0,09	-1,318±0,06	-3,42	-3,16	-3,04	0,03
Mg-Ho	-1,31±0,09	-1,365±0,07	-3,34	3,08	-2,94	0,03
Mg-Er	-1,27±0,06	-1,260±0,04	-3,14	-2,90	-2,78	0,02
Mg-Tm	-1,24±0,13	-1,320±0,09	-3,20	-2,95	-2,82	0,04
Mg-Yb ¹	-2,72±0,54	-1,400±0,32	-4,80	-4,53	-4,40	0,19
Mg-Yb ²	-1,93±0,77	-2,809±0,47	-6,10	-5,56	-5,29	0,31
Mg-Lu	-0,2±0,43	-1,881±0,3	-2,99	-2,63	-2,45	0,12

¹ и ² - метод определения растворимости Yb в Mg, рентгеновский и электросопротивления, соответственно

На рис. 2 и 3 показаны зависимости величин коэффициентов A и B уравнений табл.2 от разницы атомных радиусов РЗМ и магния. Выполненный регрессионный анализ позволил найти обобщающее уравнение, позволяющее оценивать величины $\ln x$ по Δr :

$$\ln x = (-1,854 \pm 0,855) + (7,746 \pm 4,755)\Delta r + \frac{(1,669 \pm 1,5 - (25,16 \pm 8,34)\Delta r)1000}{T}$$

Рис.2. Зависимость коэффициента A от Δr

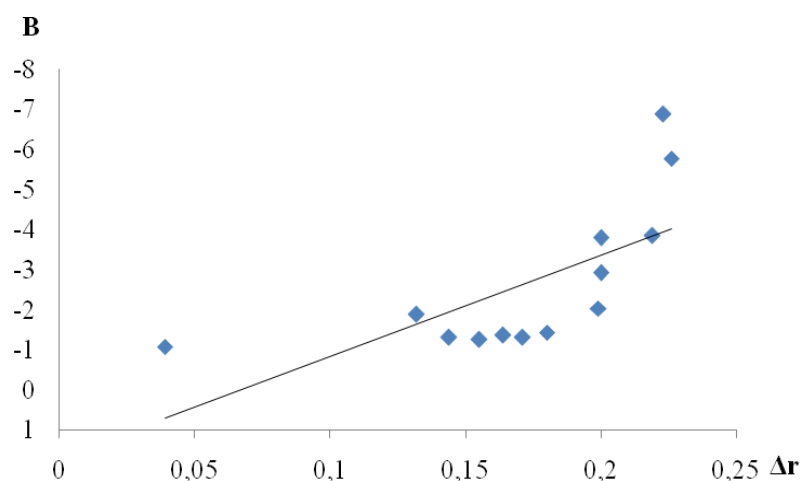


Рис.3. Зависимость коэффициента В от Δr

Коэффициенты детерминированности для A (0,441) и B (0,673) заметно отличаются от нуля, свидетельствуя о том, что данные величины растворимости РЗМ в твердом магнии и разности их атомных радиусов удовлетворительно коррелируют с приведенным уравнением. Такое заключение подтверждают и результаты сравнения экспериментальных данных (точки) для температур 540, 500 и 400 °С с рассчитанными по обобщающему уравнению (линии) (рис. 4).

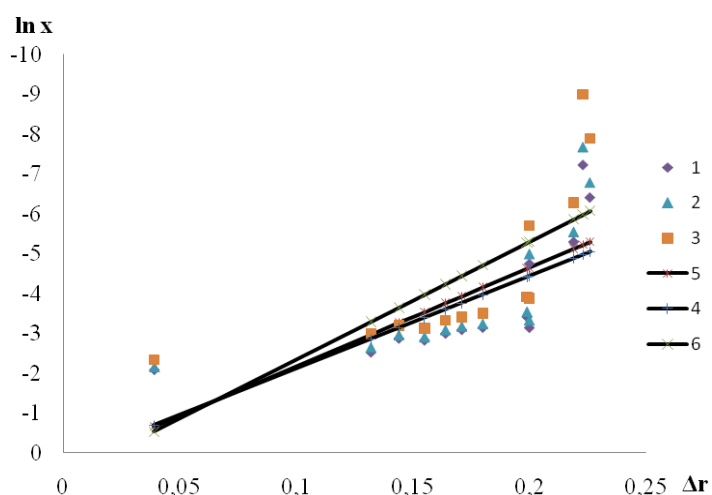


Рис.4. Сравнение зависимостей экспериментальных и рассчитанных данных растворимости РЗМ в твердом магнии от температуры:
1, 2, 3 – экспериментальные данные; 4, 5, 6 – рассчитанные данные при температурах 540, 500 и 400 °С соответственно

Е.М. Савицкий [21] впервые связал увеличение растворимости РЗМ в твердом магнии с увеличением их атомного номера, с уменьшением атомного радиуса (лантаноидное сжатие). Радиусы, атомов РЗМ уменьшаясь, приближаются к радиусу атома магния, что облегчает их растворимость в кристаллической решетке магниевом твердом растворе. Аномально низкие значения растворимости европия и иттербия находятся в соответствии их выпадающими очень высокими значениями металлических радиусов атомов. Так, расчет по обобщающему уравнению для европия ($\Delta r, \text{\AA} = 2,042 - 1,602$) дает значения растворимости $2,5 \cdot 10^{-5}$ и $4,1 \cdot 10^{-6}$ ат. доли при 500 и 400°C соответственно.

Литература

1. Рохлин Л.Л. Магниево-редкоземельные сплавы, содержащие редкоземельные металлы.— М.: Наука, 1980, с.192.
2. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов.— М.: Мир, 1977, Ч.1, 424 с.
3. Свидерская З.А., Никитина Н.И. Металловедение цветных металлов и сплавов: Сб. статей.— М.: Наука, 1972, с. 61-65.
4. Свидерская З.А., Падежнова Е.М. Фазовые равновесия в системах Mg – Y и Mg – Y – Mn. – Изв. АН СССР Металлы, 1968, №6, с. 183-190.
5. Joseph R.R., Gschneidner Jr., K.A. Solid solubility of magnesium in some Lanthanide Metals. –Trans. AIME. 1965, V. 233, №12, p. 2063-2069.
6. Рохлин Л.Л. Растворимость неодима и церия в магнии в твердом состоянии.— Изв. АН СССР Металлургия и топливо, 1962, №2, с. 126-130.
7. Рохлин Л.Л., Бочвар Н.Р. Металловедение цветных металлов и сплавов.— М.: Наука, 1972, с. 58-61.
8. Бочвар Н.Р. Структура и свойства легких сплавов.— М.: Наука, 1971, с.21-23.
9. Дриц М.Е., Свидерская З.А., Рохлин Л.Л. Металлургия, металловедение, физико-химические методы исследования: Сб. статей.— М.: Изд-во АН СССР, 1962, №2, с. 126-130.
10. Дриц М.Е., Рохлин Л.Л., Сирченко Н.П. Фазовые равновесия в системе Mg – Sm – Y.— Изв. Вузов Цветная металлургия, 1983, №6, с. 78-82.
11. Рохлин Л.Л., Никитина Н.И. Исследование растворимости гадолиния в магнии.— Изв. Вузов Цветная металлургия, 1977, №1, с. 167-168.
12. Дриц М.Е., Рохлин Л.Л., Падежнова Е.М., Гузей Л.С. Диаграмма состояния и механические свойства сплавов магний – тербий.— МиТОМ, 1978, №9, с. 70-73.
13. Рохлин Л.Л., Деева Л.П. Магниево-редкоземельные сплавы с диспрозием.— Технология легких сплавов, 1976, №12, с. 83-84.

14. Рохлин Л.Л., Деева Л.П. Исследование диаграммы состояния магний – гольмий.– Изв. АН СССР Металлы, 1978, №5, с. 219-221.
15. Рохлин Л.Л., Никитина Н.И., Золина З.К. Сплавы магния с эрбием.– МиТОМ, 1978, №7, 15-18.
16. Рохлин Л.Л. Исследование диаграммы состояния Mg – Tm в области, богатой магнием.– Изв. Вузов Металлы, 1977, №1, с. 181-183.
17. McMasters O.D., Gschneidner Jr., K.A. Ytterbium – magnesium system.– J. Less-Common Met., 1965, V.8, №5, p. 289-298.
18. Дриц М.Е., Рохлин Л.Л. Сплавы магния с иттербием.– Изв. Вузов Цветная металлургия, 1977, №1, 169-171.
19. Рохлин Л.Л. Диаграмма состояния Mg – Lu со стороны магния.– Изв. Вузов Цветная металлургия, 1977, №6, с. 142-144.
20. Yamamoto A.S., Rostoker W. Trans. ASM. 1958, V. 50, p. 1090.
21. Савицкий Е.М. Редкие металлы и сплавы. – М.: Дом техники, 1959, 84 с.

УДК 669.721/725

Оценка плотности расплавленного BeCl₂ в широком интервале температур

А. М. Потапов, А. Б. Салюлев

ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
г. Екатеринбург

К настоящему времени плотность расплавленного BeCl₂ изучена в узком диапазоне температур, всего 40 градусов (433 - 473 °С) [1]. Однако плотность - это важное свойство расплава и её знание в широком диапазоне температур требуется для многих теоретических и практических целей.

Согласно [1]:

$$d(\text{BeCl}_2) = 2.276 - 0.0011 \cdot T \quad \pm 2\% \quad t = 433 - 473 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (1)$$

За редким исключением плотность расплавленных солей представля-ют в виде линейных уравнений. Такие уравнения удобны для экстраполя-ций. Однако известно, что в широких температурных интервалах, особенно выше температуры кипения, плотность уменьшается быстрее, чем по линейному закону и представляет собой выпуклую вверх линию.