Теплофизика и аэромеханика, 2024, том 31, № 6

УДК 536.41:669.884`891

Термические свойства интерметаллического сплава Li_2Ca в твердом и жидком состояниях*

Р.Н. Абдуллаев, Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус, А.Ш. Агажанов

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: abdullaev.rasul88@gmail.com

Методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения проведены измерения плотности и коэффициентов теплового расширения интерметаллического сплава Li_2Ca в интервале температур 284 – 906 K твердого и жидкого состояний, также измерен скачок плотности интерметаллида Li_2Ca при фазовом переходе твердое тело – жидкость. Данные по термическим свойствам сплава выше комнатной температуры получены, по-видимому, впервые. Представлена таблица рекомендуемых значений термических свойств сплава Li_2Ca во всем интервале измерений и оценены их погрешности. Подтверждено, что расплав Li – Ca с содержанием кальция 33,33 ат. % является практически идеальным раствором.

Ключевые слова: гамма-метод, интерметаллический сплав Li_2Ca, плотность, тепловое расширение, твердое состояние, жидкое состояние, фазовый переход.

Интерметаллическое соединение Li_2Ca является единственной промежуточной фазой на диаграмме состояния металлической системы Li – Ca [1, 2], имеет структуру фаз Лавеса [3]. Измерение параметров его кристаллической решетки при комнатной температуре проводилось в работах [3, 4]. В литературе практически отсутствует какая-либо информация об экспериментальных исследованиях других физических свойств сплава Li_2Ca. В то же время это соединение входит в состав ряда рассматриваемых в последние десятилетия перспективных конструкционных материалов [5, 6], биосовместимых и биоразлагаемых сплавов [7], материалов-абсорбентов водорода [8] и других материалов [9]. Отсутствие надежной экспериментальной информации о физических свойствах сплава Li_2Ca (в том числе по термическим свойствам) затрудняет анализ перспектив применения данных материалов. Цель настоящей работы — исследование плотности и теплового расширения сплава Li_2Ca в интервале температур 284 – 906 K, включающем твердое и жидкое состояния, а также измерение скачка плотности сплава при фазовом переходе твердое тело – жидкость.

Главными трудностями при исследовании щелочных и щелочноземельных металлов и их сплавов являются высокое давление их паров в жидком состоянии, значительная

* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-79-10025, https://rscf.ru/project/20-79-10025/.

© Абдуллаев Р.Н., Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Агажанов А.Ш., 2024

химическая активность и недостаточная чистота исходных образцов. В настоящей работе указанные проблемы решены путем использования чистых лития (с чистотой не хуже 99,95 вес. %) и дистиллированного кальция (с чистотой не хуже 99,65 вес. %), бесконтактного метода исследования термических свойств веществ (гамма-метода), а также герметичной ячейки из молибдена марки МЧВП. Согласно исследованиям [10], литий и кальций практически не взаимодействуют с молибденом до 950 K. Операции по приготовлению сплава Li_2Ca проводились в боксе, заполненном чистым аргоном (99,992 об. %), и имели следующий порядок. Поверхности исходных слитков металлов очищались от окисных и нитридных пленок. Навески лития (массой 8,037 г) и кальция (массой 23,202 г) взвешивались на аналитических весах с точностью $2-3$ мг и помещались в молибденовый тигель. Тигель закрывался молибденовой крышкой, в которую была вварена защитная гильза под термопару типа K. Поверка и корректировка градуировки термопары выполнялись по температурам кристаллизации высокочистых металлов, некоторые из которых являются первичными или вторичными реперными точками температурной шкалы МТШ-90 (натрий, олово, свинец, висмут, магний, алюминий). Герметизация собранной молибденовой ампулы с образцом Li_2Ca осуществлялась аргонно-дуговой сваркой непосредственно в инертной атмосфере бокса.

Плотность ρ_r интерметаллида Li_2Ca при комнатной температуре $T_r = 293{,}15$ K была рассчитана по данным о параметрах его кристаллической решетки, приведенных в работах [3, 4]. Полученные значения составили $1036{,}3 \pm 2{,}7$ кг/м^3 [3] и $1030{,}8 \pm 0{,}8$ кг/м^3 [4]. Средневзвешенная величина $\rho_r = 1031{,}2 \pm 0{,}8$ кг/м^3 далее была использована в качестве опорной для построения политермы плотности Li_2Ca во всем исследованном интервале температур.

Термические свойства сплава Li_2Ca и изменение его плотности при кристаллизации исследовались методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения (гамма-метод). Экспериментальная установка и методика измерений подробно описывались в работах [11–13]. Молибденовая ячейка с образцом устанавливалась в печь гамма-плотномера. Печь вакуумировалась и заполнялась аргоном до давления 0,1 МПа. После плавления образец нагревался до максимальной температуры, достигаемой в экспериментах (906 K), и выдерживался при этой температуре несколько часов с целью гомогенизации. Однородность образца в жидком и твердом (после кристаллизации) состояниях контролировалась с помощью его сканирования, т.е. путем измерения коэффициента ослабления пучка гамма-излучения в образце на различных высотах. В ходе охлаждения определялась температурная зависимость плотности сплава в жидком и твердом состояниях, а также скачок плотности при фазовом переходе. Скорость охлаждения составляла $2-3$ K/мин в однофазных областях и не более 0,3 K/мин в области кристаллизации. Было проведено два эксперимента, результаты измерений представлены в табл. 1 и на рисунке.

Плотность ρ_c поликристаллического интерметаллида Li_2Ca рассчитывалась по формуле для относительного варианта гамма-метода [11]:

$$\rho_c(T) = \rho_r \cdot \left[\frac{\ln[J_0(T)/J(T)]}{\ln[J_0(T_r)/J(T_r)]} \right]^{3/2}, \qquad (1)$$

здесь J_0, J — интенсивности пучка излучения, прошедшего через пустую и заполненную (с образцом) измерительную ячейку соответственно. Экспериментальные данные по плотности твердого образца в интервале $284-506{,}7$ K аппроксимировались линейной температурной зависимостью

Таблица 1

Результаты измерений термических свойств интерметаллического сплава Li_2Ca в твердом, жидком состояниях и в области кристаллизации

Измеряемые параметры	$\beta_m(T_f)$, 10^{-5} K^{-1}	$\beta_c(T_r)$, 10^{-5} K^{-1}	$\delta\rho_f$,%
Эксперимент 1	14,16 ± 0,26	10,16 ± 2,29	1,68 ± 0,19
Эксперимент 2	15,33 ± 0,23	9,02 ± 0,62	1,73 ± 0,09
Средневзвешенное значение	14,81 ± 0,37	9,11 ± 0,82	1,7 ± 0,2

*Для измеренных величин приведена случайная погрешность, для средневзвешенных – общая; доверительная вероятность — 95 %; β_m, β_c — объемные коэффициенты теплового расширения жидкого и твердого сплава соответственно.

$$\rho_c(T) = 1031{,}2 - 0{,}094\cdot(T - T_r),\ \text{кг/м}^3, \qquad (2)$$

здесь T — температура в K.

Кристаллизация расплава Li_2Ca начиналась из переохлажденного на 2 – 2,5 K состояния и после рекалесценции протекала практически при постоянной температуре. Максимальная температура рекалесценции составила T_f = 506,7 ± 1,5 K и была принята авторами за температуру ликвидуса. Величина T_f на 2,5 – 3,2 K превышает значения температур плавления сплава Li_2Ca, приведенные в обзорных работах [1, 2]. Относительное изменение плотности интерметаллида при затвердевании $\delta\rho_f$ определялось с помощью соотношения [11]

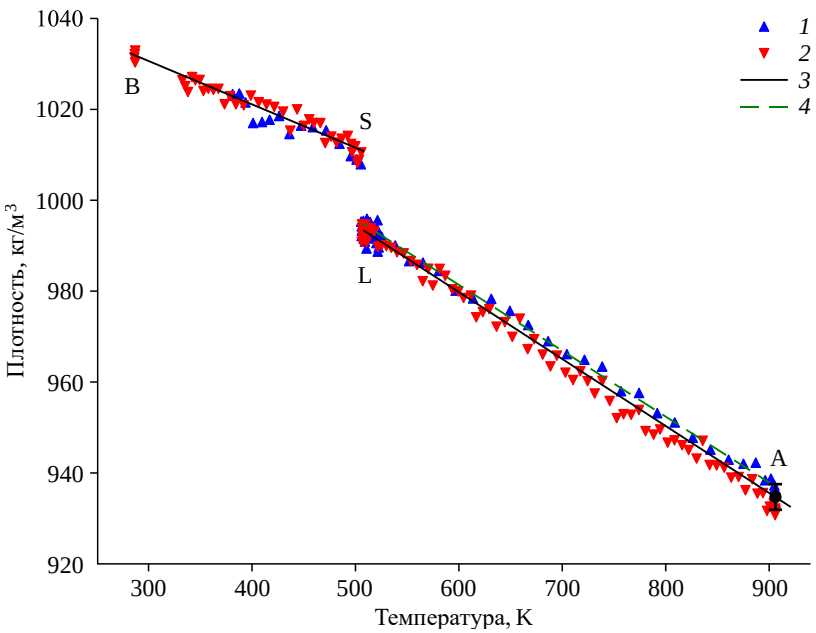

Рисунок. Температурная зависимость плотности интерметаллического сплава Li_2Ca в твердом (BS) и жидком (LA) состояниях.

1, 2 — результаты первого и второго экспериментов соответственно, *3* — аппроксимационные зависимости (2) и (5) для твердого и жидкого Li_2Ca, *4* — температурная зависимость плотности для жидкого идеального раствора Li–Ca с содержанием кальция 33,33 ат. %.

$$\delta\rho_{\mathrm{f}} = \frac{\rho_{\mathrm{c}}(T_{\mathrm{f}}) - \rho_{\mathrm{m}}(T_{\mathrm{f}})}{\rho_{\mathrm{c}}(T_{\mathrm{f}})} = \frac{\ln\left[J_{\mathrm{m}}(T_{\mathrm{f}})/J_{\mathrm{c}}(T_{\mathrm{f}})\right]}{\ln\left[J_0(T_{\mathrm{f}})/J_{\mathrm{c}}(T_{\mathrm{f}})\right]}. \qquad (3)$$

Здесь нижние индексы m и c относят соответствующие величины к твердому и жидкому состояниям. Измеренные в двух экспериментах значения $\delta\rho_{\mathrm{f}}$ представлены в табл. 1. Видно, что результаты совпадают друг с другом в пределах случайных погрешностей. Средневзвешенное значение скачка плотности составило $\delta\rho_{\mathrm{f}} = (1{,}7 \pm 0{,}2)$ %. Эта величина в пределах неопределенностей совпадает со значением $\delta\rho_{\mathrm{f}}$ для чистого лития [14].

Плотность расплава Li_2Ca при температуре плавления $\rho_{\mathrm{m}}(T_{\mathrm{f}}) = 993{,}7 \pm 2{,}8$ кг/м^3 была рассчитана из сглаженного значения $\rho_{\mathrm{c}}(T_{\mathrm{f}})$ и средневзвешенного значения $\delta\rho_{\mathrm{f}}$. Величина $\rho_{\mathrm{m}}(T_{\mathrm{f}})$ использовалась в качестве опорной для расчета плотности интерметаллида в жидком состоянии по формуле [11]:

$$\rho_{\mathrm{m}}(T) = \rho_{\mathrm{m}}(T_{\mathrm{f}}) \cdot \left\{\frac{\ln[J_0(T)/J(T)]}{\ln[J_0(T_{\mathrm{f}})/J(T_{\mathrm{f}})]}\right\} \cdot \left\{\frac{1+\bar{\alpha}_g(T_{\mathrm{f}})\cdot(T_{\mathrm{f}}-T_{\mathrm{r}})}{1+\bar{\alpha}_g(T)\cdot(T-T_{\mathrm{r}})}\right\}, \qquad (4)$$

здесь $\bar{\alpha}_g$ — средний линейный коэффициент теплового расширения материала тигля. Экспериментальные данные по плотности жидкого образца в интервале 506,7 – 906 K аппроксимировались линейной температурной зависимостью:

$$\rho_{\mathrm{m}}(T) = 993{,}7 - 0{,}1472\cdot(T - T_{\mathrm{f}}),\ \text{кг/м}^3. \qquad (5)$$

В табл. 2 приведены сглаженные температурные зависимости плотности и объемного коэффициента теплового расширения ($\beta = -(d\rho/dT)/\rho$) интерметаллического сплава Li_2Ca в твердом и жидком состояниях вместе с их оцениваемыми неопределенностями. Полученные экспериментальные данные по термическим свойствам сплава Li_2Ca могут применяться в качестве справочных.

С использованием полученных авторами ранее зависимостей $\rho_{\mathrm{m}}(T)$ для расплавов

Таблица 2

Термические свойства интерметаллического сплава Li_2Ca

Параметры / Фазы	T, K	β, 10^{-5} K^{-1}	ρ, кг/м^3	$\varphi(\beta)^*$, %	$\varphi(\rho)^*$, %
Твердая	284	9,1	1032,1	9,0	0,08
	293,15	9,1	1031,2	9,0	0,08
	300	9,1	1030,6	9,0	0,08
	350	9,2	1025,9	9,0	0,09
	400	9,2	1021,2	9,0	0,12
	450	9,2	1016,5	9,0	0,15
	500	9,3	1011,8	9,0	0,19
	506,7	9,3	1011,2	9,0	0,20
Жидкая	506,7	14,8	993,7	2,5	0,28
	550	14,9	987,4	2,5	0,28
	600	15,0	980,0	2,5	0,28
	650	15,1	972,6	2,5	0,29
	700	15,2	965,3	2,5	0,29
	750	15,4	957,9	2,5	0,30
	800	15,5	950,6	2,5	0,30
	850	15,6	943,2	2,5	0,31
	900	15,7	935,8	2,5	0,32
	906	15,7	935,0	2,5	0,32

$^*\varphi(x)$ — относительная погрешность величины x; доверительная вероятность 95 %.

чистых лития [15] и кальция [16] была рассчитана плотность жидкого идеального раствора литий−кальций с содержанием 33,33 ат. % Ca (см. рисунок). Видно, что отклонение расчетных значений от зависимости (5) не превышает 0,2 %, что лежит в пределах неопределенностей выполненных измерений (см. табл. 2). Данный результат подтверждает предположение, выдвинутое в работе [1], о том, что поведение термодинамических свойств жидкой системы Li−Ca с высокой точностью описывается законами для идеальных растворов. Однако подобный вывод нельзя сделать для твердого состояния, поскольку плотность (твердого) идеального раствора при комнатной температуре отклоняется от $\rho_{\text{т}}$ для интерметаллида более чем на 0,5 %.

Список литературы

1. **Bale C.W., Pelton A.D.** The Ca-Li (calcium-lithium) system // J. Phase Equilibria. 1987. Vol. 8, No. 2. P. 125–127.
2. **Okamoto H.** Supplemental literature review of binary phase diagrams: Ag-Li, Ag-Sn, Be-Pu, C-Mn, C-Si, Ca-Li, Cd-Pu, Cr-Ti, Cr-V, Cu-Li, La-Sc, and Li-Sc // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2017. Vol. 38, No. 1. P. 70–81.
3. **Hellner E., Laves F.** Die kristallstrukturen von $SrMg_2$, $BaMg_2$ und $CaLi_2$ // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. 1943. Vol. 105. P. 134–143.
4. **Nesper R., Miller G.J.** A covalent view of chemical bonding in Laves phases $CaLi_xAl_{2-x}$ // J. Alloys and Compounds. 1993. Vol. 197, No. 1. P. 109–121.
5. **Gröbner J., Schmid-Fetzer R., Pisch A., Colinet C., Pavlyuk V.V., Dmytriv G.S., Kevorkov D.G., Bodak O.I.** Phase equilibria, calorimetric study and thermodynamic modeling of Mg–Li–Ca alloys // Thermochimica Acta. 2002. Vol. 389, No. 1–2. P. 85–94.
6. **Song G.S., Kral M.V.** Characterization of cast Mg–Li–Ca alloys // Materials Characterization. 2005. Vol. 54, No. 4-5. P. 279–286.
7. **Xia D., Liu Y., Wang S., Zeng R.-C., Liu Y., Zheng Y., Zhou Y.** In vitro and in vivo investigation on biodegradable Mg-Li-Ca alloys for bone implant application // Sci. China Mater. 2019. Vol. 62, No. 2. P. 256–272.
8. **Al S., Yortanlı M., Mete E.** Lithium metal hydrides (Li_2CaH_4 and Li_2SrH_4) for hydrogen storage; mechanica Li metal // Intern. J. Hedrogen Energy. 2020. Vol. 45, No.38. P. 18782–18788.
9. **Miyazaki R., HiraiT., Hihara T.** Ionic conductivity of Ca^{2+} doped nai-lii solid electrolyte and its stability with Li metal // Materials Transactions. 2022. Vol. 63, No. 9. P. 1266–1272.
10. **Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L., Massalski T.B.** Binary alloy phase diagrams. 2-nd ed. Ohio, USA: ASM International, Materials Park, 1990. 3589 p.
11. **Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Попель П.С.** Методика экспериментального определения плотности твердых и жидких материалов гамма-методом. Методика ГСССД МЭ 206–2013. М.: Стандартинформ, 2013. 54 с.
12. **Хайрулин Р.А., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В., Мешалкин А.Б.** Термические свойства жидких и твердых смесей LiF–KF // Теплофизика и аэромеханика. 2023. Т. 30, № 4. С. 789–797.
13. **Абдуллаев Р.Н., Хайрулин Р.А., Станкус С.В.** Плотность и тепловое расширение жидких солей LiF и LiF–NaF // Теплофизика и аэромеханика. 2023. Т. 30, № 1. С. 141–145.
14. **Станкус С.В.** Изменение плотности элементов при плавлении. Методы и экспериментальные данные // Препринт № 247-91. Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1991. 80 с.
15. **Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V., Agazhanov A.S., Savchenko I.V.** Volumetric properties of lithium–lead melts // Intern. J. Thermophysics. 2017. Vol. 38. P. 23-1–23-10.
16. **Абдуллаев Р.Н., Хайрулин Р.А., Агажанов А.Ш., Хайрулин А.Р., Козловский Ю.М., Самошкин Д.А.** Плотность, тепловое расширение, энтальпия, теплоемкость и теплопроводность кальция в интервале температур 720–1290 K // Журнал неорганической химии. 2023. Т. 68, № 2. С. 158–166.

Статья поступила в редакцию 27 февраля 2024 г.,
после доработки — 13 марта 2024 г.,
принята к публикации 11 апреля 2024 г.