

УДК 536.412:669.45'882'884

Плотность и тепловое расширение жидкого сплава LiK_3Pb_4 *

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

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

E-mail: scousekz@gmail.com

Впервые измерены плотность и объемный коэффициент термического расширения тройного сплава LiK_3Pb_4 (12,5 ат. % Li; 37,5 ат. % K; 50,0 ат. % Pb) в жидком состоянии. Исследования термических свойств проводились гамма-методом в интервале от температуры ликвидуса 812 до 990 К. Известно, что твердый сплав LiK_3Pb_4 является интерметаллическим соединением. Проведенный термический анализ сплава при его охлаждении из жидкого состояния показал, что данное соединение, вероятно, образуется по перитектической реакции при 789 К. На основании полученных экспериментальных результатов разработана таблица рекомендуемых значений термических свойств расплава LiK_3Pb_4 в исследованном температурном интервале.

Ключевые слова: плотность, тепловое расширение, сплав литий–калий–свинец, расплав, гамма-метод.

Введение

Жидкие сплавы щелочных металлов (ЩМ) со свинцом относятся к уникальному классу веществ, так называемых ионных расплавов, в которых, помимо металлического типа межатомного взаимодействия, в значительной степени проявляется ионная (или ионно-ковалентная) связь [1–4]. Отличительной особенностью этих расплавов является существенное отклонение концентрационных зависимостей тепло- и электрофизических свойств от поведения, характерного для обычных жидкометаллических систем [5–16]. Это явление объясняется тенденцией к формированию в таких расплавах химического ближнего порядка в виде ассоциированных комплексов, в которых оказывается запертой значительная часть валентных электронов. По мнению авторов [1–4], это обусловлено тем, что разница в электроотрицательности между ЩМ и Pb оказывается достаточной для частичного смещения валентных электронов щелочных металлов к атомам Pb. Предполагается, что в жидких сплавах свинца с легкими щелочными металлами (Li и Na) преобладают «октетные» ионные комплексы вида $\text{ЩМ}_4^+\text{Pb}^{4-}$. В жидких сплавах свинца с тяжелыми щелочными металлами (K, Rb и Cs) формируются полианионные тетраэдрические кластеры $[\text{Pb}_4]^{4-}$ с общим зарядом –4, вокруг которых кулоновскими

* Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-79-10095), <https://rscf.ru/project/23-79-10095/>.

силами удерживаются четыре катиона ЦМ^+ . Подобные кластеры в литературе именуются ионами Цинтля (Zintl) [1–4]. Однако, если для бинарных расплавов $\text{ЦМ}-\text{Pb}$ имеется обширная экспериментальная информация по многим структурно-чувствительным параметрам [5–16], для трехкомпонентных жидких систем типа $\text{A}-\text{B}-\text{Pb}$ (A, B — соответственно легкий и тяжелый ЦМ) практически отсутствуют какие-либо сведения. Особый интерес представляет тройная система $\text{Li}-\text{K}-\text{Pb}$, в которой могут образовываться как октетные комплексы $\text{Li}_4^+\text{Pb}^{4-}$, так и полианионные структуры $\text{K}_4^+[\text{Pb}_4]^{4-}$. При этом известно, что литий и калий практически нерастворимы друг в друге как в твердом, так и в жидком состояниях (вплоть до 1200 К) [17].

В литературе нам удалось найти лишь одну экспериментальную работу [18], посвященную изучению тройной системы $\text{Li}-\text{K}-\text{Pb}$. В этой работе методом дифракции рентгеновских лучей исследовалась кристаллическая структура твердого сплава LiK_3Pb_4 (12,5 ат. % Li ; 37,5 ат. % K ; 50,0 ат. % Pb). Согласно [18], этот сплав является интерметаллическим соединением с частично ионным характером межатомного взаимодействия, а его кристаллы содержат изолированные полианионы Цинтля $[\text{Pb}_4]^{4-}$, окруженные катионами K^+ и Li^+ . Плотность интерметаллида при комнатной температуре, рассчитанная из параметров кристаллической решетки, составляет 5401 кг/м^3 , мольный объем $V = 2,206 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$, относительный избыточный мольный объем $V_{\text{ex}} = (V - V_{\text{id}})/V_{\text{id}}$ (V_{id} — мольный объем идеального раствора того же состава) равен 20,7 %. Столь значительное уменьшение объема по сравнению с идеальным раствором подтверждает высокую степень ионности химической связи в соединении, которая приводит к уменьшению межатомных расстояний [19]. Данных по термическим свойствам жидких сплавов литий–калий–свинец в литературе не обнаружено.

Цель настоящей работы — измерение плотности и объемного коэффициента термического расширения сплава LiK_3Pb_4 в жидком состоянии.

Экспериментальная техника и методика измерений

Основные сложности при экспериментах с расплавами, содержащими щелочные металлы, связаны с их высокими химической активностью и давлением паров. Для решения этих проблем желательно использовать бесконтактные методы исследований и герметичные измерительные ячейки. В настоящей работе измерения термических свойств сплава LiK_3Pb_4 были проведены бесконтактным методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения (гамма-методом). Экспериментальная установка и методика измерений плотности расплавов гамма-методом подробно описаны в работах [20, 21]. Плотность расплава ρ рассчитывалась по формуле

$$\rho(T) = \frac{\ln[J_0(T)/J(T)]}{\mu l_{293} [1 + \bar{\alpha}(T)(T - 293)]}, \quad (1)$$

которая вытекает из экспоненциального закона ослабления гамма-излучения. Здесь T — температура, К; $J_0(T)$ и $J(T)$ — интенсивности пучка излучения, прошедшего через пустую и заполненную (с образцом) измерительную ячейку соответственно, с^{-1} ; l_{293} — длина ослабления излучения при 293 К (внутренний диаметр тигля с поправкой на диаметр пучка излучения), м; $\bar{\alpha}(T)$ — средний линейный коэффициент теплового расширения материала тигля, К^{-1} ; μ — массовый коэффициент ослабления излучения для исследуемого материала, $\text{м}^2/\text{кг}$. Для сплавов он рассчитывается из массовых коэффициентов

ослабления излучения для компонентов по правилу аддитивности: $\mu = \sum_i \mu_i C_i$, где μ_i —

массовые коэффициенты ослабления излучения Li, K, Pb и C_i — массовые доли компонентов в образце.

В качестве источника гамма-квантов (662 кэВ) использовалась ампула с изотопом цезий-137 активностью около 100 ГБк. Измерительная ячейка была изготовлена из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Ячейка состояла из цилиндрического тигля высотой 60 мм и внутренним диаметром 38 мм и крышки с тонкостенной гильзой для хромель-алюмелевой термопары (тип К). Градуировка термопар проверялась по точкам кристаллизации лития, свинца, алюминия и магния. Отклонения измеренных температур затвердевания металлов от справочных данных не превышали 0,3–1,0 К.

Для изготовления сплава использовались свинец марки С00 чистотой не менее 99,9985 вес. %, литий чистотой не менее 99,95 вес. % и калий чистотой не менее 99,9 вес. %. Операции по приготовлению образца сплава и заполнению измерительной ячейки производились в атмосфере высокочистого аргона (99,999 об. %) внутри перчаточного бокса, оснащенного аппаратом электрической дуговой сварки и электронными аналитическими весами. Поверхности исходных слитков металлов механически очищались от пленок окислов и гидроокислов. Массы навесок лития, калия и свинца, необходимые для расчета состава сплава, измерялись с погрешностью 2–3 мг. Металлы помещались в измерительную ячейку, после чего крышка герметично приваривалась к тиглю. Фактическое содержание компонентов в образце составило: $X_{Li} = (12,52 \pm 0,04)$ ат. %, $X_K = (37,49 \pm 0,02)$ ат. % и $X_{Pb} = (49,99 \pm 0,02)$ ат. %.

Массовые коэффициенты ослабления излучения компонентов находились по методике [21]. Величины μ_{Li} и μ_{Pb} измерялись на специально изготовленных твердых образцах металлов с известными геометрическими размерами. Плотность образцов при комнатной температуре, необходимая для расчета μ , определялась методом Архимеда (по взвешиванию в силиконовой жидкости и на воздухе). Коэффициент μ_K измерялся на образце, заплавленном в тигле с известным внутренним диаметром. Плотность твердого калия при комнатной температуре была взята из обзора [22]. Согласно оценкам, погрешность измерения μ_{Pb} , μ_K и μ_{Li} не превышала 0,15, 0,2 и 0,4 % соответственно.

Перед измерениями герметичная измерительная ячейка с образцом устанавливалась в печь гамма-плотномера, печь вакуумировалась и заполнялась аргоном до давления 0,1 МПа. В ходе эксперимента образец плавился, нагревался до ~ 1000 К и выдерживался при этой температуре несколько часов с целью гомогенизации. Однородность расплава контролировалась его сканированием, т.е. измерением коэффициента ослабления пучка гамма-излучения в образце на различных высотах от дна ячейки. Затем в ходе охлаждения со скоростью 2–3 К/мин определялась зависимость плотности жидкого сплава от температуры.

Результаты и обсуждение

Было проведено два эксперимента по измерению плотности жидкого сплава LiK_3Pb_4 . Сканирование расплава пучком гамма-излучения после изотермической выдержки при ~ 1000 К показало, что величина $\mu\rho$ по высоте образца меняется не более чем на 0,2 %, т.е. жидкий сплав был достаточно однородным по составу и плотности. Можно сделать вывод, что сильное химическое взаимодействие между свинцом

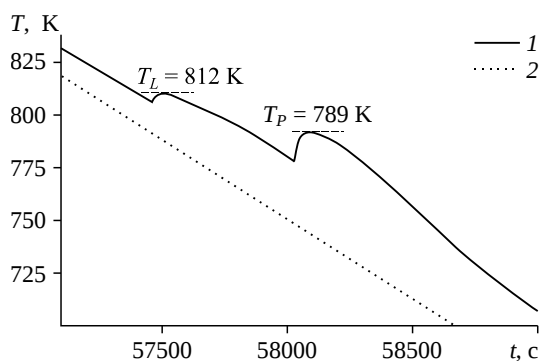


Рис. 1. Термограмма охлаждения LiK_3Pb_4 в области кристаллизации.

1 — температура образца,
2 — температура печи;
 t — время от начала опыта.

и щелочными металлами подавляет тенденцию к расслоению, которое наблюдается в расплавах литий – калий [17].

В первом эксперименте в ходе охлаждения одновременно с измерением плотности расплава проводился термический анализ образца (рис. 1).

Было обнаружено два заметных тепловых эффекта, причем оба сопровождалось переохлаждением (5 и 13 K соответственно). Максимальная температура саморазогрева образца при первом тепловом эффекте ($811,9 \pm 1,0$) K была принята за температуру ликвидуса T_L . Второй тепловой эффект сопровождался саморазогревом образца до температуры $T_P = (789,0 \pm 1,0)$ K. Ниже этой температуры (вплоть до 293 K) не было обнаружено заметных тепловых эффектов как при охлаждении, так и при последующем нагреве сплава. Такое поведение образца указывает на то, что твердое интерметаллическое соединение LiK_3Pb_4 , обнаруженное в работе [18], образуется по перитектической реакции при температуре T_P .

На рис. 2 представлены первичные данные по плотности ρ жидкого сплава LiK_3Pb_4 в интервале температуры от T_L до 990 K. Плотность измерялась на высоте, равной половине высоты столба расплава. В этой точке в ходе изотермической выдержки образца при 1000 K величина $\mu\rho$ практически не менялась со временем, т.е. локальный состав расплава оставался неизменным и, очевидно, был равен среднему составу образца.

Как видно на рис. 2, экспериментальные данные, полученные в двух циклах охлаждения, хорошо согласуются между собой. Температурная зависимость плотности оказалась слабонелинейной. Первичные данные по плотности аппроксимировались полиномом второй степени:

$$\rho(T) = 4937,5 - 0,864 \cdot (T - 811,9) - 5,447 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 811,9)^2, \quad (2)$$

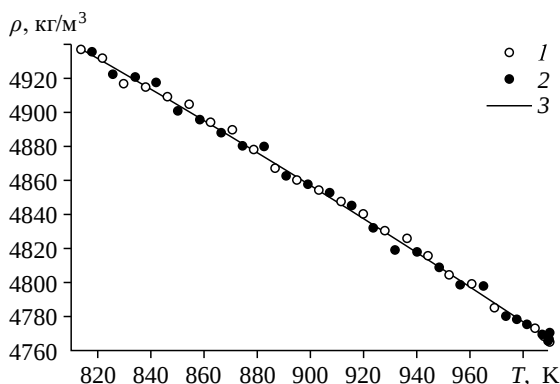


Рис. 2. Зависимость плотности расплава LiK_3Pb_4 от температуры.

1, 2 — экспериментальные данные, полученные в первом и втором опытах соответственно;
3 — аппроксимация экспериментальных данных уравнением (2).

Таблица
Термические свойства сплава LiK_3Pb_4 в жидком состоянии

T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-4} \text{K}^{-1}$	$\delta\rho, \%$	$\delta\beta, \%$
811,9	4938	1,75	0,6	7
850	4904	1,85	0,6	5
900	4857	1,98	0,7	4
950	4808	2,11	0,7	4
1000	4756	2,25	0,8	6

где ρ измеряется в кг/м^3 , T — в К. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от сглаживающей зависимости (2) не превышает 0,06 %.

В таблице приведены рекомендуемые значения плотности и объемного коэффициента термического расширения $\beta = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}$ расплава LiK_3Pb_4 вместе с оцениваемыми погрешностями $\delta\rho$ и $\delta\beta$ в интервале температуры от T_L до 1000 К. Значения β были рассчитаны путем дифференцирования аппроксимирующей зависимости (2). Величины $\delta\rho$ и $\delta\beta$ включают случайные погрешности (0,02–0,05 и 1,4–7,0 %) и неисключенные систематические ошибки, основной вклад в которые вносили неопределенности массовых коэффициентов ослабления излучения щелочных металлов.

Как было отмечено во введении, поведение физических свойств бинарных расплавов ЩМ–Pb указывает на тенденцию к формированию химического ближнего порядка в жидком состоянии, которая, в частности, приводит к уменьшению количества свободных электронов и межатомных расстояний. Последнее проявляется в том, что мольный объем V жидкого сплава ЩМ–Pb оказывается значительно (до нескольких десятков процентов) меньше мольного объема V_{id} идеального раствора того же состава [5, 7–9]. Этот эффект иногда называют эффектом «химического сжатия». В частности, для бинарных жидких систем Li–Pb и K–Pb максимальное объемное сжатие наблюдается в сплавах, содержащих соответственно 20 и 50 ат. % Pb [7, 8], когда концентрация комплексов $\text{Li}_4^+\text{Pb}^{4-}$ и $\text{K}_4^+[\text{Pb}_4]^{4-}$ достигает максимума [1–4]. Значение относительного избыточного мольного объема V_{ex} для этих составов составляет –16,5 % [7] и –27 % [8] соответственно. Для трехкомпонентного расплава LiK_3Pb_4 также наблюдается эффект «химического сжатия»: величина относительного избыточного мольного объема составляет –25...–26 % в интервале от T_L до 1000 К, что близко к значению V_{ex} для расплава K–Pb эквиатомного состава. Этот факт, а также результаты исследования структуры твердого интерметаллида LiK_3Pb_4 [18] позволяют предположить, что в жидкой системе Li–K–Pb также имеется тенденция к образованию ионных комплексов, состоящих из полианионов Цинтля $[\text{Pb}_4]^{4-}$, окруженных катионами K^+ и Li^+ . Интересно отметить, что эффект химического сжатия для сплава LiK_3Pb_4 в жидком состоянии проявляется значительно сильнее, чем в твердом (как отмечено выше, для твердого интерметаллида при комнатной температуре $V_{\text{ex}} = -20,7 \%$).

Заключение

Проведено экспериментальное исследование термических свойств тройного сплава LiK_3Pb_4 в жидком состоянии от температуры ликвидуса $T_L = 812 \text{ K}$ до 990 К. Данные по плотности и тепловому расширению получены впервые и на настоящий момент

являются единственными. Эксперименты показали, что расплав LiK_3Pb_4 не испытывает тенденции к расслоению, несмотря на то что жидкие литий и калий нерастворимы друг в друге при этих температурах. Твердое интерметаллическое соединение LiK_3Pb_4 , вероятно, образуется по перитектической реакции при температуре $T_p = 789$ К. Отрицательное и аномально большое по абсолютной величине значение избыточного мольного объема расплава LiK_3Pb_4 указывает на наличие химического ближнего порядка в жидком состоянии.

Список литературы

1. van der Lugt W. Zintl ions as structural units in liquid alloys // Phys. Scr. 1991. Vol. 39. P. 372–377.
2. van der Lugt W. Polyanions in liquid ionic alloys: a decade of research // J. Phys. Condens. Mat. 1996. Vol. 8, No. 34. P. 6115–6138.
3. Saboungi M.L., Geertsma W., Price D.L. Ordering in liquid alloys // Annu. Rev. Phys. Chem. 1990. Vol. 41, No. 1. P. 207–244.
4. Гантмахер В.Ф. Химическая локализация // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172, № 11. С. 1283–1293.
5. Khairulin R.A., Stankus S.V., Abdullaev R.N. Density, thermal expansion and binary diffusion coefficients of sodium–lead melts // High Temp. – High Press. 2013. Vol. 42, No. 6. P. 493–507.
6. Абдуллаев Р.Н., Хайрулин Р.А., Станкус С.В. Взаимная диффузия в расплавах системы калий–свинец в широком интервале концентраций // Теплофизика и аэромеханика. 2014. Т. 21, № 3. С. 365–372.
7. Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V., Agazhanov A.S., Savchenko I.V. Volumetric properties of lithium–lead melts // Int. J. Thermophys. 2017. Vol. 38, No. 2. Article No. 23. 10 p.
8. Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Абдуллаев Р.Н. Термические свойства жидких сплавов системы К–Pb // Теплофизика и аэромеханика. 2015. Т. 22, № 3. С. 359–364.
9. Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V. Volumetric properties of the liquid Cs–Pb system // Phys. Chem. Liq. 2021. Vol. 59, No. 1. P. 162–168.
10. Agazhanov A.Sh., Khairulin A.R., Abdullaev R.N., Stankus S.V. Thermophysical properties of liquid K–Pb alloys // J. Engng Thermophys. 2021. Vol. 30, No. 3. P. 365–373.
11. Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Stankus S.V., Khairulin A.R. Thermal conductivity of the Cs–Pb system liquid alloys // Phys. Chem. Liq. 2023. Vol. 61, No. 4. P. 253–263.
12. Nguyen V.T., Enderby J.E. The electronic structure of lithium–based liquid semiconducting alloys // Philos Mag. 1977. Vol. 35, No. 4. P. 1013–1019.
13. Calaway W.F., Saboungi M.-L. Electrical resistivity of the Na–Pb system: measurements and interpretation // J. Phys. F: Met. Phys. 1983. Vol. 13, No. 6. P. 1213–1223.
14. Meijer J.A. Geertsma W., van der Lugt W. Electrical resistivities of liquid alkali–lead and alkali–indium alloys // J. Phys. F: Met. Phys. 1985. Vol. 15, No. 4. P. 899–910.
15. Meijer J.A., Vinke G.J.B., van der Lugt W. Resistivity of liquid Rb–Pb and Cs–Pb alloys // J. Phys. F: Met. Phys. 1986. Vol. 16, No. 7. P. 845–851.
16. Saboungi M.L., Leonard S.R., Ellefson J. Anomalous behavior of liquid K–Pb alloys: excess stability, entropy, and heat capacity // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 85, No. 10. P. 6072–6081.
17. Хайрулин Р.А., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В. Растворимость калия, рубидия и цезия в жидком литии при высоких температурах // Теплофизика и аэромеханика. 2021. Т. 28, № 1. С. 157–161.
18. Bobev S., Sevov S.C. Isolated deltahedral clusters of lead in the solid state: synthesis and characterization of Rb_4Pb_9 and $\text{Cs}_{10}\text{K}_6\text{Pb}_{36}$ with Pb_9^{4-} , and $\text{A}_3\text{A}'\text{Pb}_4$ ($\text{A} = \text{Cs, Rb, K}$; $\text{A}' = \text{Na, Li}$) with Pb_4^{4-} // Polyhedron. 2002. Vol. 21, No. 5–6. P. 641–649.
19. Franz J.R., Brouers F., Holzhey C. Metal–non-metal transition in liquid alloys with polyvalent components // J. Phys. F: Met. Phys. 1982. Vol. 12, No. 11. P. 2611–2623.
20. Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Кошелева А.С. Взаимная диффузия в расплавах системы олово–свинец эвтектического и околоэвтектического составов // ТВТ. 2008. Т. 46, № 2. С. 239–245.
21. 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.
22. Мельникова Т.Н. Термические свойства щелочных металлов в твердой фазе // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТАН СССР, 1988. № 6 (74). С. 48–117.

*Статья поступила в редакцию 21 февраля 2024 г.,
после доработки — 21 февраля 2024 г.,
принята к публикации 11 апреля 2024 г.*