

УДК 536.41:669.45'882

Термические свойства жидких сплавов системы К–Pb*

Р.А. Хайрулин¹, С.В. Станкус¹, Р.Н. Абдуллаев²

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет

E-mail: kra@itp.nsc.ru

Методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения измерены плотность и коэффициенты теплового расширения жидких сплавов калий–свинец (30,01, 39,99, 50,00, 66,66, 84,40 и 90,70 ат. % Pb) в интервале температур от линии ликвидуса до 975 К. Погрешность измерения плотности оценивается в $\pm 0,2\text{--}0,4\%$. Проведено сопоставление полученных результатов с литературными данными. Построены и проанализированы температурные и концентрационные зависимости термических свойств жидкой системы К–Pb.

Ключевые слова: сплавы калий–свинец, расплав, плотность, тепловое расширение.

Введение

Концентрационные зависимости теплофизических и электрофизических свойств расплавов системы К–Pb демонстрируют ярко выраженные экстремумы в районе эквипотенциального состава [1–4]. В частности, теплоемкость C_p , кинематическая вязкость и удельное электрическое сопротивление достигают максимума, а избыточная энтропия смешения — минимума, при атомной концентрации $X \approx 50$ ат. % Pb. Электросопротивление жидкого сплава $K_{50}Pb_{50}$ примерно в сорок раз выше, чем у расплава чистого калия. Согласно современным представлениям, эти явления связаны с существованием в жидких сплавах калий–свинец комплексов K_4Pb_4 с частично ионным характером связи [5, 6]. Предполагается, что эти комплексы (структурные единицы Зинтля (Zintl)) представляют из себя тетраэдры $(Pb_4)^{4-}$, окруженные четырьмя положительно заряженными ионами калия K^+ . Часть валентных электронов локализуется в данных комплексах и не участвует в электрической проводимости [6]. Концентрация структурных единиц Зинтля максимальна в расплавах с составами, близкими к 50 ат. % Pb. Исследования структуры расплавов калий–свинец методом дифракции нейтронов косвенно подтверждают наличие комплексов Зинтля в жидком состоянии [7, 8].

Термические свойства жидких сплавов калий–свинец экспериментально исследовались в работах [1, 9, 10]. Результаты этих работ по плотности жидкостей вблизи ликвидуса

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-08-00192_a).

согласуются в пределах 1–3,5 %, однако расхождения по коэффициентам теплового расширения достигают 300 %. В связи с этим было невозможно построить надежную концентрационную зависимость коэффициента теплового расширения и выявить возможные особенности ее поведения, связанные с существованием ближнего порядка в жидкой системе К–Pb.

Целью настоящей работы являлось получение надежных экспериментальных данных по плотности и тепловому расширению жидких сплавов калий–свинец в широком интервале концентраций при температурах от ликвидуса до ~975 К. На основании полученных результатов построены температурные и концентрационные зависимости термических свойств жидкой системы К–Pb.

Методика и экспериментальная техника

Термические свойства расплавов измерялись методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения. Экспериментальная установка и методика измерений подробно описаны в работах [11–13]. Плотность расплава ρ рассчитывается по формуле

$$\rho(T) = \frac{\ln[J_0(T)/J(T)]}{\mu d(T)},$$

которая вытекает из экспоненциального закона ослабления гамма-излучения. Здесь T — температура, К; $J(T)$ и $J_0(T)$ — интенсивности пучка излучения, прошедшего через пустую и заполненную (с образцом) измерительную ячейку соответственно, с^{-1} ; $d(T)$ — длина ослабления излучения (внутренний диаметр тигля с поправкой на конечный диаметр пучка), м; μ — массовый коэффициент ослабления излучения для исследуемого материала (для сплавов он рассчитывается из массовых коэффициентов ослабления излучения для компонентов с помощью правила аддитивности), $\text{м}^2/\text{кг}$. Значения μ калия и свинца были определены экспериментально на специально изготовленных для этой цели твердых образцах металлов с хорошо известными геометрическими размерами.

В качестве источника гамма-квантов (662 кэВ) использовалась ампула с изотопом цезий-137 активностью около 50 ГБк. Измерительные ячейки для образцов изготавливались из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Ячейка состояла из цилиндрического тигля высотой 60 мм, внутренним диаметром 25–50 мм (в зависимости от плотности расплава) и крышки с тонкостенной гильзой для хромель-алюмелевой термопары. Градуировка термопар проверялась по точкам кристаллизации чистых натрия, олова и сурьмы. Отклонения измеренных температур затвердевания металлов от справочных данных не превышали 0,3–1 К.

Свинец (чистота 99,99 %), использовавшийся для приготовления сплавов, первоначально переплавлялся в атмосфере чистого аргона (99,992 об. %). После этого поверхность слитков очищалась от пленок окислов. Калий (чистота 99,8 %) подвергался дополнительной очистке методом дистилляции в вакууме. Массы навесок калия и свинца (20–120 г), необходимые для расчета среднего состава сплавов, измерялись на аналитических весах с точностью до 2–3 мг. Составной образец помещался в тигель так, что свинец располагался в его нижней части. Все эти операции проводились в атмосфере аргона. Затем тигель эвакуировался и герметизировался. Ячейка устанавливалась в печь гамма-плотномера. Печь также вакуумировалась и заполнялась аргоном до давления 0,1 МПа. Образец плавился, нагревался до 950–975 К и выдерживался при этой температуре несколько часов с целью гомогенизации. Гомогенность расплава контролировалась по измерениям коэффициента ослабления гамма-излучения в образце на различных высотах. При необходимости проводилось дополнительное перемешивание расплава встряхиванием ячейки. Затем в ходе охлаждений и нагревов определялась температурная зависимость плотности жидкого сплава. Скорость нагрева–охлаждения

составляла 2–3 К/мин. Согласно оценкам, ошибка измерения плотности не превышала 0,2 % вблизи линии ликвидуса и 0,4 % — при максимальной температуре измерений. Эти оценки подтверждаются сопоставлением полученных авторами ранее экспериментальных результатов для жидких свинца и натрия с литературными данными [14, 15].

Результаты и обсуждение

На рис. 1, в качестве примера, представлены экспериментальные данные по плотности расплава калий–свинец (39,99 ат. % Pb). Плотность жидких сплавов, содержащих 30,01, 39,99, 50,00 ат. % Pb, слабо нелинейно зависит от температуры. Для остальных исследованных составов температурная зависимость плотности в пределах погрешностей измерений является линейной. Экспериментальные данные аппроксимировались полиномами первой или второй степени:

$$\rho(T) = \rho(T_L) + A(T - T_L) + B(T - T_L)^2, \quad (1)$$

где T_L — температура ликвидуса. Коэффициенты полиномов (1) приведены в таблице.

На рис. 2 представлена концентрационная зависимость мольного объема V жидкой системы K–Pb, построенная по результатам настоящей работы и данным [14, 16] для расплавов чистых свинца и калия. Для сравнения на этом же графике приведены

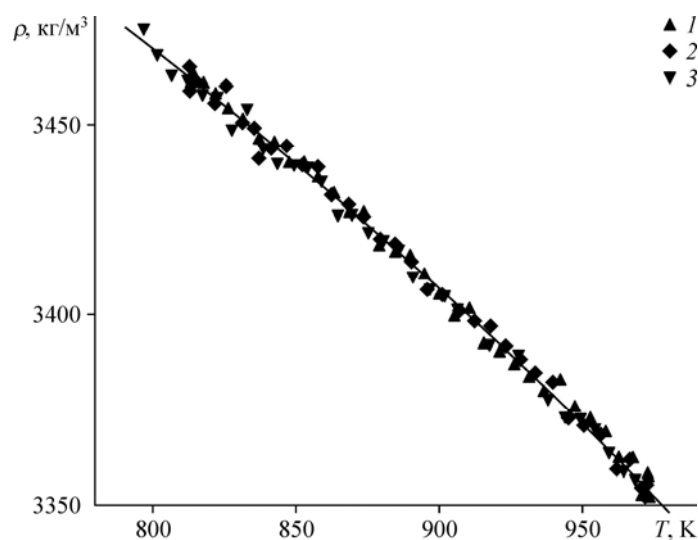


Рис. 1. Температурная зависимость плотности жидкого сплава калий–свинец, содержащего 39,99 ат. % Pb.

Символы — экспериментальные данные настоящей работы: 1 — охлаждение, 2 — нагрев, 3 — охлаждение; линия — аппроксимация экспериментальных точек полиномом (1).

Таблица

Данные по плотности жидких сплавов K–Pb

Состав, ат. % Pb	T_L , K	$\rho(T_L)$, кг·м ⁻³	$-A$, кг·м ⁻³ ·K ⁻¹	$-B$, 10 ⁻⁴ кг·м ⁻³ ·K ⁻²
30,01	693,2	2617	0,506	2,13
39,99	789,7	3476	0,574	4,86
50,00	862,2	4453	0,924	1,78
66,66	712,9	6479	1,140	0
84,40	583,3	8686	1,223	0
90,70	545,3	9631	1,277	0

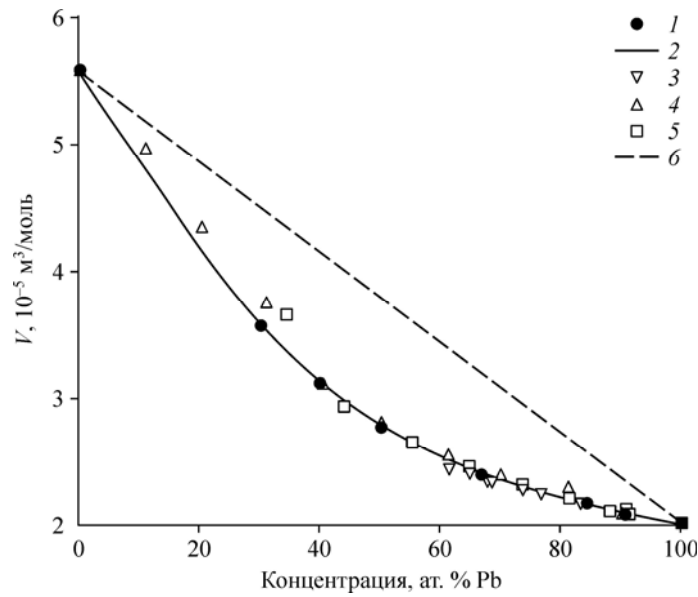
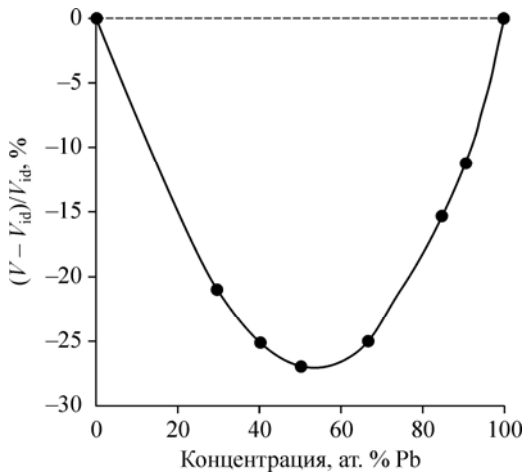


Рис. 2. Концентрационная зависимость мольного объема жидкой системы К–Рb при 880 К. Результаты настоящей работы для сплавов и данные работ [14, 16] для чистых свинца и калия (1), сплайн-аппроксимация точек 1 (2), данные работ [9] (3), [1] (4), [10] (5), концентрационная зависимость мольного объема для идеальной системы (6).

литературные данные [1, 9, 10] по мольным объемам жидких сплавов калий–свинец. Для расплавов с содержанием свинца 40–100 ат. % результаты всех работ хорошо согласуются между собой: разброс полученных значений V практически для всех составов не превышает 1,5 %. Расхождение данных для сплавов с меньшим содержанием Рb значительнее. В частности, величина мольного объема расплава с 34,3 ат. % Рb, измеренная в работе [10], отличается от представленной на графике зависимости $V(X)$ более чем на 9 %. Тем не менее, результаты всех работ свидетельствуют о том, что экспериментальные значения V очень сильно отклоняются от правила аддитивности для идеальных растворов. В районе эквипомного состава относительная величина избыточного мольного объема жидкой системы К–Рb достигает –27 % (рис. 3). Столь значительное уменьшение объема косвенно подтверждает наличие заметной ионной связи между атомами свинца и калия [17].



Концентрационная зависимость объемного коэффициента термического расширения $\beta = -(\partial\rho/\partial T)/\rho$ для жидкой системы К–Рb приведена на рис. 4. Как видно из рисунка, литературные данные по коэффициентам расширения расплавов очень сильно расходятся между собой. Так, значения β для жидких сплавов с содержанием Рb ~35 ат. %, полученные

Рис. 3. Концентрационная зависимость относительного избыточного мольного объема жидкой системы К–Рb при 880 К, построенная по результатам настоящей работы. V_{id} — мольный объем идеальной системы.

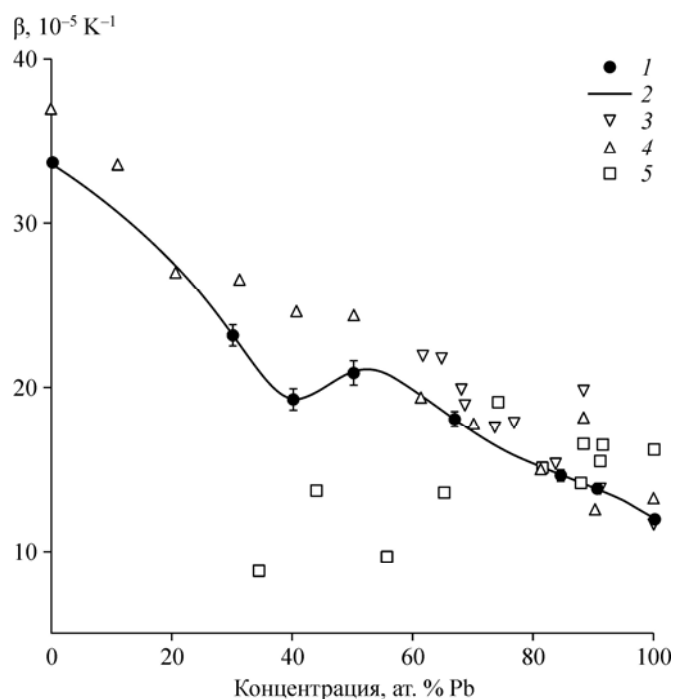


Рис. 4. Концентрационная зависимость объемного коэффициента термического расширения жидкой системы K–Pb при 880 К.

Результаты настоящей работы для сплавов и данные работ [14, 16] для чистых свинца и калия (1), сплайн-аппроксимация точек 1 (2), данные работ [9] (3), [1] (4), [10] (5).

в работах [1, 10], различаются в три раза. Кроме того, согласно исследованиям [10], коэффициент расширения нерегулярным образом меняется с концентрацией. Такое поведение β никак не коррелирует с концентрационными зависимостями других теплофизических и электрофизических свойств расплавов и с фазовой диаграммой системы K–Pb. Очевидно, что «аномалии» на зависимости $\beta(X)$, наблюдающиеся в работе [10], есть результат значительных ошибок измерений.

Согласно полученным здесь данным, на концентрационной зависимости объемного коэффициента термического расширения имеются особенности: локальный минимум в районе 40 ат. % Pb и локальный максимум в районе 50 ат. % Pb. Как установлено в работе [3], примерно в этом же интервале составов (от 30 до 70 ат. % Pb) температурный коэффициент электросопротивления расплавов (ТКС) становится отрицательным (см. рис. 5), что необычно для жидкометаллических систем. Минимального значения ТКС достигает вблизи 47 ат. % Pb, то есть, примерно там же, где имеется максимум на зависимости $\beta(X)$. В литературе имеются

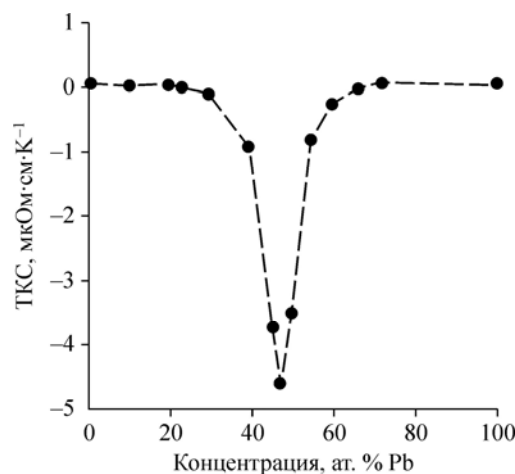


Рис. 5. Концентрационная зависимость температурного коэффициента удельного электросопротивления для жидкой системы K–Pb при $T = 850 \text{ K}$ (из работы [3]).

различные объяснения этого явления. В ряде работ предполагается, что основной причиной является постепенная диссоциация ионных комплексов K_4Pb_4 с ростом температуры [18, 19]. Это объяснение согласуется с обнаруженной авторами настоящей работы особенностью в поведении зависимости $\beta(X)$, поскольку разрушение ближнего порядка в расплавах должно не только приводить к росту электрической проводимости, но и давать дополнительный вклад в тепловое расширение. Следует отметить, что ранее в работах [15] и [20] были экспериментально обнаружены аналогичные аномалии на концентрационных зависимостях коэффициента расширения для жидких систем Na–Pb и Li–Pb соответственно.

Заключение

Получены новые надежные данные по плотности и тепловому расширению жидкой системы K–Pb в широких интервалах концентраций и температур. Анализ полученных результатов и литературных данных по теплофизическим и электрофизическим свойствам расплавов калий–свинец подтверждает существование ближнего порядка в жидком состоянии, который постепенно разрушается с увеличением температуры.

Список литературы

1. Saar J., Ruppertsberg H. Specific heat of liquid K/Pb alloys calculated from $(\partial p/\partial T)_S$ and $\rho(T)$ data // Z. Phys. Chem. Neue Fol. 1988. Vol. 156. P. 587–591.
2. 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. P. 6072–6081.
3. 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. P. 899–910.
4. Морачевский А.Г. Физико-химические, структурные и технологические исследования жидких сплавов калия со свинцом // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65, № 6. С. 1201–1218.
5. Van der Lugt W. Zintl ions as structural units in liquid alloys // Phys. Scripta. 1991. Vol. 39. P. 372–377.
6. Гантмахер В.Ф. Химическая локализация // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172, № 11. С. 1283–1293.
7. Saboungi M.-L., Blomquist R., Volin K.J., Price D.L. Structure of liquid equiatomic potassium–lead alloy: a neutron diffraction experiment // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 87. P. 2278–2281.
8. Reijers H.T.J., van der Lugt W., van Dijk C. Structure of liquid K–Pb alloys // Physica B & C. 1987. Vol. 144. P. 404–406.
9. Буссе-Мачукас В.Б., Морачевский А.Г. Плотность жидких сплавов систем свинец–натрий и свинец–калий // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 1986. № 4. С. 33–36.
10. Tumidajski P.J. Densities of liquid K–Pb alloys by a dilatometric method // Can. Metall. Quart. 1991. Vol. 30. P. 271–273.
11. Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Кошелева А.С. Взаимная диффузия в расплавах системы олово–свинец эвтектического и околоэвтектического составов // Теплофизика высоких температур. 2008. Т. 46, № 2. С. 239–245.
12. Станкус С.В., Хайрулин Р.А. Измерение термических свойств платины в интервале температур 293–2300 К методом проникающего излучения // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30, № 3. С. 487–494.
13. Stankus S.V., Tyagel'sky P.V. Thermal properties of Al_2O_3 in the melting region // Int. J. Thermophys. 1994. Vol. 15. P. 309–316.
14. Khairulin R.A., Stankus S.V. The concentration dependences of molar volume, thermal expansion coefficient, and interdiffusion coefficient for liquid lead–magnesium system // J. Nucl. Mater. 2008. Vol. 377. P. 501–505.
15. 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. P. 493–507.
16. Теплофизические свойства щелочных металлов / Э.Э. Шпильрайн, К.А. Якимович, Е.Е. Тоцкий и др. М.: Издательство стандартов, 1970. 487 с.
17. Franz J.R., Brouers F., Holzhey C.J. Metal–non-metal transition in liquid alloys with polyvalent components // J. Phys. F.: Met. Phys. 1982. Vol. 12. P. 2611–2623.
18. Van der Lugt W. Polyanions in liquid ionic alloys: a decade of research // J. Phys. Condens. Mat. 1996. Vol. 8. P. 6115–6138.
19. Saboungi M. –L., Geertsma W., Price D.L. Ordering in liquid alloys // Annu. Rev. Phys. Chem. 1990. Vol. 41. P. 207–244.
20. Saar J., Ruppertsberg H. Calculation of $C_p(T)$ for liquid Li/Pb alloys from experimental $\rho(T)$ and $(\partial p/\partial T)_S$ data // J. Phys. F.: Met. Phys. 1987. Vol. 17. P. 305–314.

Статья поступила в редакцию 24 октября 2014 г.