

УДК 532.73:669.88

Растворимость калия, рубидия и цезия в жидком литии при высоких температурах*

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

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

E-mail: kra@itp.nsc.ru

Методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения исследована растворимость тяжелых щелочных металлов в жидком литии при температурах от точки плавления Li до ~1200 К. Установлено, что даже при высоких температурах растворимость K, Rb и Cs в жидком литии очень незначительна. Содержание калия в фазе, богатой литием, составляет 0,2 ат. % при 850 К и 3,4 ат. % при 1212 К. Растворимость рубидия в жидком литии в пределах погрешности измерений равна нулю при температурах от 453 К (точка плавления Li) до 800 К и достигает всего лишь 0,5 ат. % при 1172 К. Цезий практически нерастворим в жидком литии вплоть до температуры 1150 К.

Ключевые слова: система литий–калий, система литий–рубидий, система литий–цезий, фазовое равновесие, расплав, гамма-метод.

Введение

Жидкий литий и ряд жидких сплавов лития рассматриваются в качестве перспективных теплоносителей для термоядерной и космической энергетики, а также в качестве рабочих тел для высокотемпературных тепловых труб [1]. В связи с этим актуальной задачей является получение надежных экспериментальных данных по фазовым диаграммам и теплофизическим свойствам сплавов лития с другими, в том числе щелочными металлами. Отличительной особенностью фазовых диаграмм бинарных систем «литий–щелочной металл» (где щелочной металл — Na, K, Rb, Cs) является наличие области несмешиваемости в жидком состоянии. Экспериментальные исследования фазовых равновесий в этих жидких системах ранее проводились методами термического анализа, измерения электросопротивления и плотности равновесных фаз, гамма-просвечивания, а также путем отбора и анализа проб [2–8]. Измерения составов равновесных жидких фаз в перечисленных работах были проведены в относительно узких интервалах температур: от точки плавления лития до 750–900 К. Лишь для системы Li–Na область несмешиваемости на фазовой диаграмме была определена полностью (для данной системы критическая температура кривой равновесия жидкость–жидкость составляет 577 К [2–4]). Для систем Li–K, Li–Rb и Li–Cs, как выяснилось, взаимная растворимость жидких компонентов даже при температурах порядка 750–900 К очень ограничена. Так, согласно [5], при 800 К растворимость лития в жидком калии составляет 3,8 ат. %, а растворимость калия в жидком литии — 0,12 ат. %. В жидких системах Li–Rb и Li–Cs растворимость

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-08-00389_a).

компонентов друг в друге оказалась практически равной нулю при максимальных температурах опытов [7, 8]. В связи с этим целью представленной работы стало экспериментальное изучение фазовых равновесий в расслаивающихся жидких системах Li–K, Li–Rb и Li–Cs в широких интервалах температур (до 1150–1210 К).

В представленной работе исследования фазовых равновесий в расплавах выполнялись методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения (гамма-метод). Ранее этот метод успешно использовался для определения области несмешиваемости в ряде расслаивающихся жидкометаллических систем [9–11]. Измерения проводились на сканирующем гамма-плотнере ГП-2, подробно описанном в работе [12]. В качестве источника гамма-квантов использовалась ампула с изотопом цезий-137, активность которого составляет около $1,5 \cdot 10^{11}$ Бк, энергия фотонов — 662 кэВ. В экспериментах по исследованию негомогенных многокомпонентных расплавов измерительная ячейка перемещается в вертикальном направлении относительно пучка гамма-квантов, что позволяет определять зависимость интенсивности прошедшего через жидкий образец излучения от координаты x (высоты прохождения пучка относительно дна тигля). Закон ослабления гамма-излучения в бинарном расплаве с компонентами A и B может быть записан в следующем виде [11]:

$$\frac{S_A X(x) + S_B [1 - X(x)]}{V[X(x)]} = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{J_0}{J(x)} \right], \quad (1)$$

где $J_0, J(x)$ — интенсивности пучка излучения, прошедшего через пустую и заполненную (с образцом) измерительную ячейку соответственно, d — длина ослабления излучения (внутренний диаметр тигля с поправкой на конечный диаметр пучка), $X(x), V[X(x)]$ — содержание компонента A (в атомных долях) и мольный объем расплава в месте прохождения пучка излучения соответственно, $S_i = \mu_i \cdot M_i$ ($i = A, B$) — сечения ослабления излучения компонентов, где M_i — атомные массы компонентов, μ_i — массовые коэффициенты ослабления излучения компонентов. При известной концентрационной зависимости мольного объема $V(X)$ уравнение (1) разрешается относительно концентрации. Передвигая тигель в вертикальном направлении, можно определить распределение компонентов по высоте столба расплава $X(x)$, а для расслоившейся системы — составы находящихся в равновесии жидких фаз. Для жидкометаллических систем, компоненты которых не испытывают сильного химического взаимодействия (это, в частности, справедливо для систем с фазовыми диаграммами монотектического и эвтектического типов), концентрационная зависимость мольного объема $V(X)$ очень слабо (не более 1–2 %) отклоняется от правила аддитивности для идеальных растворов [9–11, 13]. В связи с этим для описания концентрационно-температурной зависимости мольного объема жидкого сплава авторы использовали следующее выражение:

$$V(X, T) = V_{\text{ЩМ}}(T) \cdot X + V_{\text{Li}}(T) \cdot (1 - X), \quad (2)$$

здесь T — температура, К, $V_{\text{ЩМ}}$ — мольный объем щелочного металла (калия, рубидия или цезия), V_{Li} — мольный объем лития. Данные по сечениям ослабления гамма-излучения и термическим свойствам чистых жидких металлов взяты из работ [14–17]. Согласно оценкам, дополнительные погрешности определения концентрации, связанные с приближенным характером соотношения (2), не превышали 0,05 ат. %.

Измерительные ячейки для образцов изготавливались из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Ячейка состояла из цилиндрического тигля высотой 60 мм, имеющего внутренний диаметр 41 мм, и крышки с тонкостенной гильзой для термодпары (тип К). Для приготовления образцов использовались калий, рубидий и цезий чистотой 99,9 вес. %, а также литий чистотой 99,95 вес. %. Операции по приготовлению образцов и заполнению измерительных ячеек проводились в перчаточном боксе с высокочистым арго-

ном (99,992 об. %), оснащенном аппаратом электрической дуговой сварки и электронными аналитическими весами. Массы навесок металлов, необходимые для расчета состава образца, измерялись с погрешностью 2–3 мг. Металлы помещались в измерительную ячейку, после чего крышка герметично приваривалась к тиглю. Давление аргона в герметичных ячейках при комнатной температуре по оценкам составляло ~ 0,8 бар. Масса образцов Li–K, Li–Rb и Li–Cs равнялась 19,845, 33,15 и 38,296 г, а содержание лития в образцах составляло 80, 83 и 86 ат. % соответственно. Выбор составов осуществлялся из соображений, чтобы объемы, занимаемые двумя жидкими фазами, были примерно одинаковы.

В экспериментах по исследованию фазовых равновесий ячейка с образцом помещалась в печь гамма-плотномера и нагревалась до температуры порядка 1200 К. При этой температуре проводилась длительная изотермическая выдержка (10–12 часов) для установления равновесия в образце. Предпринимались также попытки гомогенизировать жидкие образцы путем встряхивания ячейки. Однако просвечивание расплавов пучком гамма-излучения на разных высотах показало, что все три образца оставались неомогенными, с четкой границей раздела между двумя жидкими фазами. К концу изотермической выдержки состав каждой из фаз в пределах случайной погрешности измерений был постоянным по высоте и не менялся со временем. Для определения составов жидких фаз в зависимости от температуры измерения коэффициента ослабления излучения в двухфазном расплаве проводились при пошаговом охлаждении образца. После охлаждения до заданной температуры расплав выдерживался 15–20 минут. Затем в течение 500 с измерялась и усреднялась интенсивность проходящего через расплав гамма-излучения на высотах выше и ниже межфазной границы. Составы жидких фаз рассчитывались согласно формулам (1), (2). Исследования фазовых равновесий выполнялись вплоть до температуры кристаллизации лития.

В таблице и на рис. 1 представлены экспериментальные данные по растворимости калия, рубидия и цезия в жидком литии в зависимости от температуры. Согласно оценкам, общая погрешность определения концентрации, включающая случайную и систематическую составляющие, не превышает 0,1–0,15 ат. %. Как видно, даже при максимальных температурах, достигнутых в проведенных опытах, растворимость щелочных металлов в литии очень незначительна. В частности, равновесное содержание калия в фазе, богатой литием, составляет ~ 0,2 ат. % при 850 К и 3,4 ат. % при 1212 К. Растворимость рубидия достигает всего лишь 0,5 ат. % при 1172 К. Ниже 800 К растворимость K и Rb в Li равна нулю в пределах погрешности измерений. Что касается цезия, то он практически нерастворим в жидком литии во всем исследованном температурном интервале. При максимальной температуре измерений (1151 К) содержание Cs в Li составляет $0,13 \pm 0,1$ ат. %.

Таблица
Экспериментальные данные по составам жидких фаз, богатых литием,
в системах Li–K, Li–Rb и Li–Cs

Система Li–K		Система Li–Rb		Система Li–Cs	
T, К	X, ат. % K	T, К	X, ат. % Rb	T, К	X, ат. % Cs
1212,2	3,35	1172,2	0,52	1151,2	0,13
1203,1	3,20	1125,3	0,37	–	–
1186,4	3,05	1074,1	0,26	–	–
1168,8	2,65	1021,1	0,21	–	–
1144,7	2,35	907,9	0,11	–	–
1112,3	1,75	819,6	0,06	–	–
1078,3	1,60	–	–	–	–
1043,9	1,27	–	–	–	–
1009,3	0,90	–	–	–	–
968,9	0,69	–	–	–	–
921,2	0,64	–	–	–	–
875,1	0,41	–	–	–	–
848,5	0,17	–	–	–	–

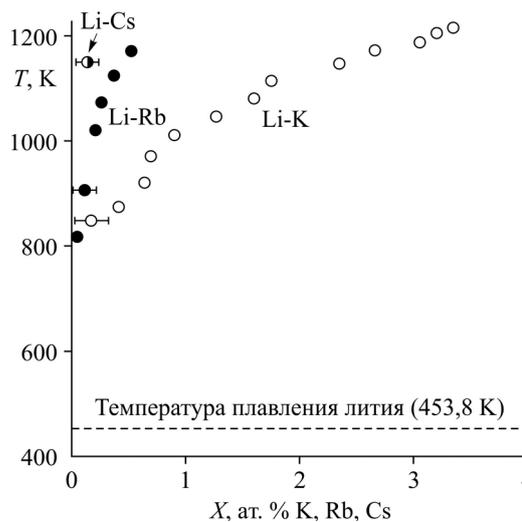


Рис. 1. Экспериментальные данные по составам жидких фаз, богатых литием, в системах Li–K, Li–Rb и Li–Cs.

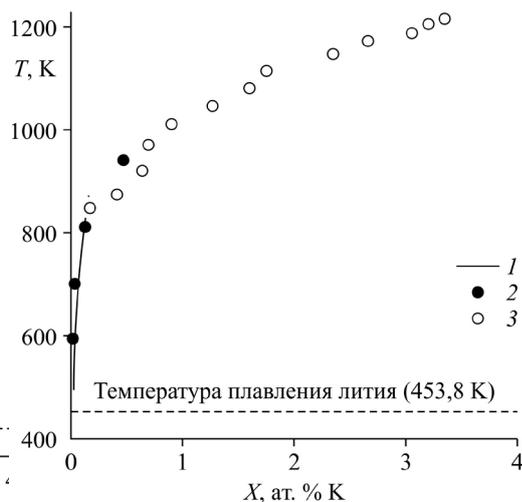


Рис. 2. Линия равновесия жидкость–жидкость на фазовой диаграмме системы Li–K, в области, богатой литием. Данные работ [5] (1), [6] (2) и настоящей работы (3).

На рис. 2 представлено сопоставление полученных в работе данных по растворимости калия в жидком литии с результатами Дотсона и Хэнда, полученными в 1970 году (цитируется по [6]), и Смита [5]. Эти авторы исследовали систему литий–калий при температурах до 873–939 К. Как видно, в пересекающемся интервале температур результаты настоящей работы неплохо согласуются с литературными данными. Кроме того, данные работы [6] и представленного здесь исследования свидетельствуют о том, что растворимость калия в жидком литии начинает заметно возрастать только при температурах выше 850 К.

Во всех проведенных экспериментах в пределах чувствительности метода не обнаружено признаков растворения лития в жидких калии, рубидии и цезии даже после 10–12 часов выдержки образцов при максимальной температуре (~ 1200 К). При этом, согласно исследованиям [5, 6], содержание лития в фазе, богатой калием, достигает 3,8–6,0 ат. % уже при 800 К. Причина этих расхождений до конца не ясна. Следует отметить, что в настоящих опытах исследование фазовых равновесий в жидких системах проводилось в присутствии газовой фазы, состоящей, в основном, из смеси аргона и паров тяжелого щелочного металла (K, Rb, или Cs). При температуре ~ 1200 К давление насыщенных паров этих металлов достигает 5–6 бар [18] (парциальное давление аргона составляет 3–3,5 бар). Это позволяло относительно быстро насытить жидкий литий вторым компонентом до равновесного состояния. В то же время, растворение лития в жидких калии, рубидии или цезии может происходить только за счет его диффузии в нижележащий слой расплава тяжелого щелочного металла. Поскольку температура в проводимых опытах была ниже критической температуры расслоения, то процесс диффузии должен был протекать очень медленно (в критической точке коэффициент взаимной диффузии равен нулю), что, по-видимому, не позволяло насытить щелочной металл литием за приемлемое время.

Список литературы

1. Субботин В.И., Арнольдов М.Н., Ивановский М.Н., Мосин А.А., Тарбов А.А. Литий. М.: ИздАТ, 1999. 262 с.
2. Feitsma P.D., Hallers J.J., Werff F.V.D., van der Lugt W. Electrical resistivities and phase separation of liquid lithium–sodium alloys // Physica B+C (Amsterdam). 1975. Vol. 79. P. 35–52.

3. **Jost J., Heydt D., Spehr J., Ruppertsberg H.** The density and heat capacity of liquid Li/Na alloys // *J. Phys. Condens. Matter.* 1994. Vol. 6. P. 321–326.
4. **Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V.** Phase equilibria and mutual diffusion in liquid lithium–sodium alloys // *J. Eng. Thermophys.* 2019. Vol. 28. P. 472–483.
5. **Smith F.J.** The limits of miscibility in the lithium–potassium system // *J. Less–Common Met.* 1974. Vol. 35. P. 147–151.
6. **Bale C.W.** The K–Li (potassium–lithium) system // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1989. Vol. 10. P. 262–264.
7. **Bale C.W.** The Li–Rb (lithium–rubidium) system // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1989. Vol. 10, Iss. 3. P. 268–269.
8. **Bale C.W.** The Cs–Li (cesium–lithium) system // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1989. Vol. 10. P. 232–233.
9. **Khairulin R.A., Stankus S.V.** Phase equilibria in the lead–copper (Pb–Cu) liquid system // *J. Phase Equilib.* 1999. Vol. 20. P. 148–152.
10. **Khairulin R.A., Stankus S.V.** Application of a γ attenuation technique for the study of phase equilibria in binary liquid systems with a miscibility gap // *High Temp. — High Press.* 2000. Vol. 32, No. 2. P. 193–198.
11. **Khairulin R.A., Stankus S.V., Sorokin A.L.** Determination of the two-melt phase boundary and study of the binary diffusion in liquid Bi–Ga system with a miscibility gap // *J. Non-Cryst. Solids.* 2002. Vol. 297. P. 120–130.
12. **Станкус С.В., Хайрулин Р.А.** Измерение термических свойств платины в интервале температур 293 К–2300 К методом проникающего излучения // *Теплофизика высоких температур.* 1992. Т. 30, № 3. С. 487–494.
13. **Станкус С.В., Хайрулин Р.А.** Плотность сплавов системы олово–свинец в твердом и жидком состояниях // *Теплофизика высоких температур.* 2006. Т. 44, № 3. С. 393–400.
14. **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.
15. **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. Article No. 23. 10 p.
16. **Stankus S.V., Abdullaev R.N., Khairulin R.A.** Density of rubidium–bismuth melts // *High Temp. — High Press.* 2018. Vol. 47. P. 403–415.
17. **Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V.** Volume contraction in liquid caesium–bismuth alloys // *Phys. Chem. Liq.* 2020. Vol. 58. P. 143–149.
18. **Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Тоцкий Е.Е. Тимрот Д.Л., Фомин В.А.** Теплофизические свойства щелочных металлов. М.: Издательство стандартов, 1970. 487 с.

*Статья поступила в редакцию 14 сентября 2020 г.,
после доработки — 22 сентября 2020 г.,
принята к публикации 7 октября 2020 г.*