

УДК 532.72:669.45'884

Взаимная диффузия в расплавах системы литий–свинец*

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 исследована взаимная диффузия в расплавах системы литий–свинец, содержащих 10,0, 15,0, 18,1, 20,0, 25,1, 30,2, 38,2, 40,1, 43,1, 46,7; 50,2, 60,2 и 70,0 ат. % Pb при температурах от 720 до 1030 К. Установлено, что концентрационная зависимость коэффициента взаимной диффузии имеет максимум в районе 20 ат. % Pb. Показано, что эта особенность связана с тенденцией к формированию ближнего порядка в жидких сплавах литий–свинец.

Ключевые слова: диффузия, расплав, система литий–свинец, гамма-метод.

Введение

Жидкие сплавы Li–Pb относятся к системам, в которых, помимо металлического типа химической связи, в той или иной степени проявляется ионная связь. Концентрационные зависимости термодинамических свойств жидкой системы литий–свинец демонстрируют сильные отклонения от законов идеального раствора вблизи 20 ат. % Pb [1, 2]. При этом же составе наблюдается гигантский пик на концентрационной зависимости удельного электросопротивления [3]. Согласно современным представлениям полагается, что эти эффекты связаны с существованием в расплаве комплексов Li_4Pb с частично ионным характером связи [4, 5]. Концентрация таких комплексов максимальна в сплавах с составами, близкими к 20 ат. % Pb. Аналогичные аномалии обнаружены на концентрационных зависимостях свойств жидких сплавов щелочных металлов с оловом, индием, висмутом [5]. Теория данного явления, называемого иногда «концентрационный переход металл–неметалл», в настоящее время разработана недостаточно полно. В первую очередь это обусловлено отсутствием подробных и надежных экспериментальных данных по многим структурно-чувствительным, в том числе переносным свойствам жидких сплавов, в которых проявляется ионный характер межатомного взаимодействия. В частности, по сведениям авторов, коэффициенты вязкости и взаимной диффузии жидких сплавов Li–Pb до настоящего времени не измерялись.

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-08-00275_a).

Целью представленной работы являлось экспериментальное исследование взаимной диффузии в расплавах литий–свинец с содержанием Pb от 10 ат. % до 70. На основании полученных результатов построена концентрационная зависимость коэффициента взаимной диффузии для жидкой системы.

Методика и экспериментальная техника

Кинетика гомогенизации жидких сплавов исследовалась методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения. Экспериментальная установка подробно описана в работах [6, 7]. 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 с внутренним диаметром 35–50 мм и крышки с тонкостенной гильзой для хромель-алюмелевой термопары. Градуировка термопар проверялась по точкам кристаллизации чистых лития, олова, свинца и алюминия. Отклонения измеренных температур затвердевания металлов от справочных данных не превышали 0,3–1,0 К.

Для приготовления образцов сплавов использовались свинец марки С0, соответствующий ГОСТу 3778–98 (его чистота составляла не менее 99,992 масс. %), и природный литий производства Новосибирского завода химических концентратов (с чистотой 99,95 масс. %). Операции по приготовлению сплавов проводились в боксе, заполненном чистым аргоном (99,99 об. %). Поверхности слитков металлов механически очищались от пленок окислов и нитридов. Массы навесок лития и свинца, необходимые для расчета среднего состава сплавов, измерялись на аналитических весах с точностью 2–3 мг. Составной образец помещался в тигель так, что свинец располагался в его нижней части. Тигель закрывался крышкой. Защитная гильза термопары погружалась в образец и практически упиралась в дно тигля. Это позволяло обеспечивать постоянство площади горизонтального сечения столба расплава по высоте и реализовать одномерный процесс массопереноса в диффузионных опытах. Ячейка устанавливалась в печь гамма-плотномера, контакт образца с воздухом при этом не допускался. Печь вакуумировалась и заполнялась аргоном до давления 0,1 МПа.

Техника эксперимента основана на непосредственной регистрации профилей концентрации и плотности в негомогенных жидких образцах и их эволюции во времени. Образец плавился и нагревался до необходимой температуры, при которой проводился диффузионный опыт. В ходе изотермической выдержки перепады концентрации и плотности в жидком сплаве постепенно уменьшались со временем за счет диффузии. Профили концентрации и плотности восстанавливались из измерений коэффициента ослабления излучения в расплаве на различных высотах. Из полученных данных находились коэффициенты взаимной диффузии D . Методика определения коэффициентов диффузии кратко описана ниже.

Закон ослабления гамма-излучения в бинарном расплаве с компонентами A и B (в нашем случае это Pb и Li) может быть записан в следующем виде [7]:

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

где x — координата, соответствующая высоте прохождения оси пучка гамма-излучения относительно дна тигля; $J(x)$ и J_0 — интенсивности излучения после прохождения тигля с образцом и без образца соответственно, d — длина ослабления излучения, равная внутреннему диаметру тигля с поправкой на конечный диаметр пучка; $X(x)$ и $V[X(x)]$ — мольная концентрация компонента A и мольный объем расплава в месте прохождения пучка излучения, S_i ($i = A, B$) — сечения ослабления гамма-излучения для компонентов.

При известной концентрационной зависимости молярного объема $V(X)$ уравнение (1) позволяет определять локальную концентрацию расплава в месте прохождения пучка. Передвигая тигель в вертикальном направлении, можно определить распределение компонентов по высоте столба расплава $X(x)$ и его изменение со временем. Изотермы $V(X)$ строились по данным исследования термических свойств расплавов литий–свинец [2], полученных авторами ранее. В этой же работе были определены сечения ослабления гамма-излучения для Li и Pb.

Одномерное уравнение нестационарной диффузии выглядит следующим образом [8]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n}{\partial x} \right), \quad (2)$$

где t — время, $n = X/V$ — молярная плотность компонента A в сплаве. Для диффузии на конечном отрезке L (в нашем случае L — высота столба бинарного расплава) с граничными условиями $(\partial n / \partial x)_{x=0, L} = 0$ (источники и стоки на концах отрезка L отсутствуют) и для $D = \text{const}$ общее решение уравнения (2) имеет вид [9]

$$n - n_{\infty} = \sum_{k=1}^{\infty} C_k \exp \left[-\frac{k^2 \pi^2 D t}{L^2} \right] \cos \frac{k \pi x}{L}, \quad (3)$$

здесь n_{∞} — молярная плотность компонента в расплаве после его полной гомогенизации. По истечении времени зависимость молярной плотности от x и t описывается первым членом ряда (3). Соответственно, зависимости $\ln|n - n_{\infty}|$ от t при больших временах в любой точке расплава должны быть линейными и иметь одинаковый наклон (см. рис. 1). Коэффициент взаимной диффузии определяется из угла наклона φ прямолинейного участка данной зависимости по формуле $D = (\text{tg } \varphi) \cdot (L/\pi)^2$.

Подробное описание методики измерений и обработки первичных экспериментальных данных диффузионных опытов приведено в работах [6, 7, 10, 11]. Время одного эксперимента составляло 5–6 ч. Опыт начинался при перепаде концентрации по высоте

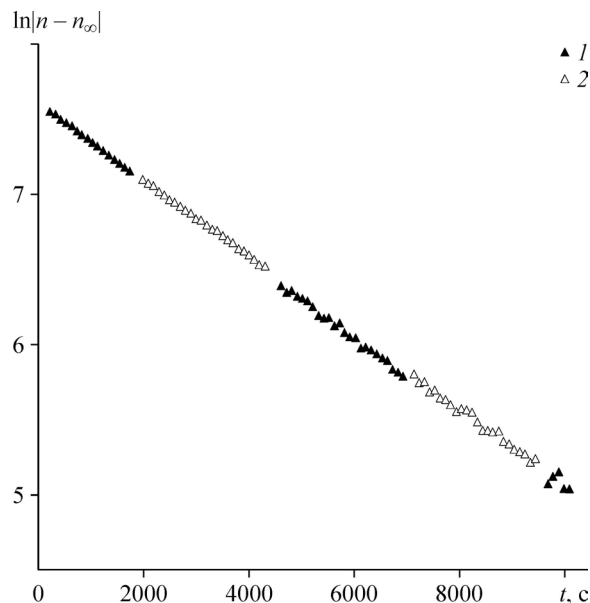


Рис. 1. Релаксация молярной плотности Pb в негомогенном жидком сплаве литий–свинец на расстояниях 23,2 (1) и 4,7 (2) мм от дна тигля.

Температура расплава — 974,6 К, высота столба расплава — 27,4 мм, средняя концентрация — 10,0 ат. % Pb.

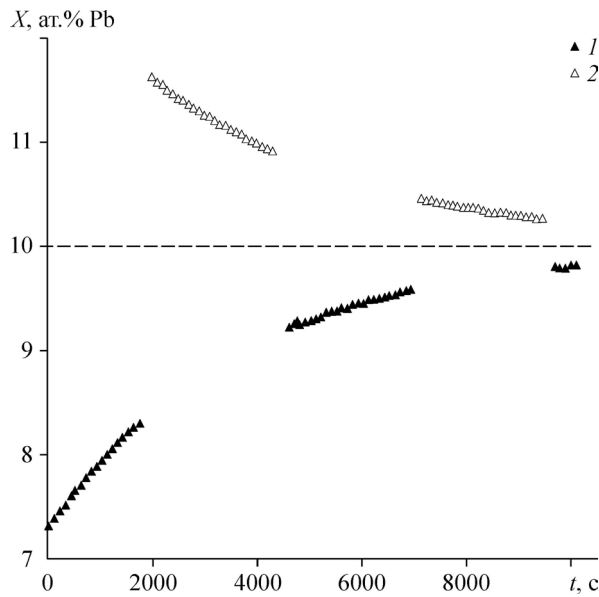


Рис. 2. Изменение со временем локальной концентрации Pb в неомогенном жидком сплаве литий–свинец на расстояниях 23,2 (1) и 4,7 (2) мм от дна тигля. Температура расплава — 974,6 К, высота столба расплава — 27,4 мм, средняя концентрация — 10,0 ат. % Pb.

образца 1–5 ат. % и длился до тех пор, пока перепад не уменьшался до 0,2–0,7 ат. % (рис. 2). Если состав исследуемого сплава заметно отличался от составов промежуточных соединений и эвтектик в системе Li–Pb, то после кристаллизации и последующего плавления такого образца в расплаве за счет эффектов ликвации снова возникали значительные перепады концентрации и плотности. Это позволяло проводить на одном и том же образце несколько диффузионных опытов при различных температурах.

Результаты и обсуждение

Результаты измерений коэффициентов взаимной диффузии представлены в таблице. Погрешность значений D (обозначаемую далее ΔD) оценивалась по методике [10]. Основной вклад в ΔD вносят случайные ошибки измерения интенсивности излучения, связанные со статистическим характером радиоактивного распада и взаимодействия гамма-квантов с веществом, а также ошибки определения высоты столба расплава. Случайные ошибки были особенно велики для данных, полученных в интервале концентраций 18–25 ат. % Pb. Связано это с тем, что из-за высоких значений коэффициента взаимной диффузии в этой области составов уже в начале диффузионного опыта перепад концентрации по высоте столба расплава не превышал 1 ат. %, а к концу измерений перепад уменьшался до 0,2–0,3 ат. %. В то же время, тот факт, что исследования диффузии проводились при очень малых перепадах концентрации в образце, позволяет утверждать, что приближение $D = \text{const}$, используемое при выводе уравнения (3), вполне оправдано и не вносит заметного вклада в погрешность измерений даже при сильной зависимости коэффициента взаимной диффузии от концентрации. В некоторых случаях значительный вклад в ΔD вносили методические погрешности, связанные с тем, что в течение диффузионного опыта в расплаве не успевал сформироваться косинусообразный профиль плотности, и зависимости $\ln|n - n_\infty|$ от t , снятые на различных высотах, имели заметные различия в наклоне даже при больших временах.

Таблица

**Экспериментальные данные по коэффициентам взаимной диффузии
в расплавах системы литий–свинец**

Состав, ат. % Pb	Температура, К	$D, 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$	Состав, ат. % Pb	Температура, К	$D, 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
10,0	871,9	$13,2 \pm 0,6$	38,2	976,2	$27,7 \pm 6,2$
10,0	925,1	$16,3 \pm 0,8$	40,1	814,8	$16,8 \pm 5,4$
10,0	974,6	$19,5 \pm 0,8$	40,1	916,5	$21,0 \pm 5,0$
15,0	924,9	$24,4 \pm 1,7$	40,1	993,9	$26,6 \pm 2,7$
15,0	961,7	$29,5 \pm 2,3$	43,1	994,4	$24,1 \pm 3,9$
15,0	1001,0	$33,6 \pm 2,4$	46,7	780,8	$8,4 \pm 4,5$
18,1	935,3	$48,2 \pm 3,4$	46,7	981,5	$15,1 \pm 1,4$
18,1	980,2	$52,8 \pm 3,3$	50,2	967,5	$16,6 \pm 6,5$
20,0	987,6	$78,2 \pm 12,5$	60,2	762,8	$7,4 \pm 1,0$
25,1	1003,6	$52,2 \pm 9,5$	60,2	875,5	$11,0 \pm 1,0$
25,1	1028,2	$57,2 \pm 5,4$	60,2	978,5	$17,2 \pm 2,1$
30,2	946,4	$32,6 \pm 5,4$	70,0	723,7	$7,3 \pm 1,0$
30,2	985,7	$34,8 \pm 2,7$	70,0	859,9	$10,9 \pm 0,5$
38,2	856,0	$18,2 \pm 1,3$	70,0	994,7	$12,8 \pm 2,5$
38,2	914,8	$23,5 \pm 3,3$			

На рис. 3 показана зависимость коэффициента взаимной диффузии жидкой системы Li–Pb от концентрации, построенная по данным таблицы. Чтобы построить изотерму $D(X)$, экспериментальные данные для каждого состава аппроксимировались линейной температурной зависимостью, которая использовалась для нахождения значения D при 988 К. Ярко выраженный максимум на зависимости $D(X)$ при $X \sim 20$ ат. % Pb (0,2 атомной доли Pb) свидетельствует о существенном изменении структуры расплавов в этой области составов.

Для определения особенностей структуры жидких сплавов и растворов широко используется так называемая функция стабильности Даркена (Darken), $S = (\partial^2 \Delta G / \partial X^2)_{p, T}$, где ΔG — свободная энергия смешения Гиббса [12]. Положение максимумов на концентрационной зависимости функции стабильности указывает на вероятный состав ассоциированных комплексов в расплавах, а величина пиков характеризует сравнительную устойчивость комплексов. Зависимость $S(X)$ для жидкой системы Li–Pb при 932 К была построена в работе [1] из экспериментальных данных по термодинамической активности лития в расплавах. На этой зависимости наблюдается максимум в районе 20 ат. % Pb, что косвенно подтверждает наличие ближнего порядка в расплавах (наличие комплексов состава Li_4Pb).

Коэффициент взаимной диффузии связан с функцией стабильности соотношением [13]

$$(D/D_{\text{id}}) = (RT)^{-1} X(1-X)S. \quad (4)$$

Здесь D_{id} — коэффициент взаимной диффузии в гипотетическом идеальном растворе с теми же самыми компонентами: $D_{\text{id}} = XD_{\text{Li}} + (1-X)D_{\text{Pb}}$, где D_{Li} , D_{Pb} — коэффициенты самодиффузии атомов компонентов в (реальной) системе. Как правило, коэффициенты самодиффузии и, соответственно, D_{id} являются монотонными функциями состава, за исключением жидких систем с особенностями на концентрационной зависимости вязкости. Тогда, как видно из соотношения (4), поведение зависимости $D(X)$ должно коррелировать с поведением $S(X)$. Таким образом, можно утверждать, что экспериментально обнаруженный пик на изотерме $D(X)$ для жидкой системы Li–Pb является новым независимым подтверждением наличия ассоциатов Li_4Pb в структуре расплавов с составами, близкими к 20 ат. % Pb.

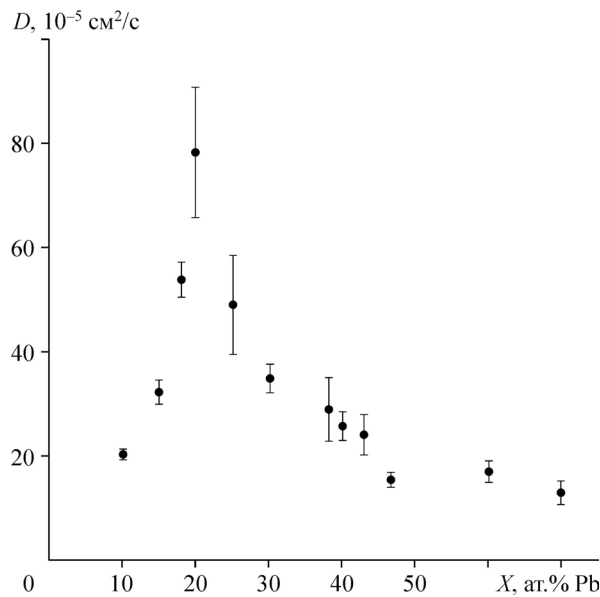


Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициента взаимной диффузии для жидкой системы Li–Pb при 988 К.

Заключение

Впервые получены экспериментальные данные по коэффициентам взаимной диффузии для жидкой системы Li–Pb в широких интервалах концентраций и температур. Анализ полученных результатов подтверждает существующие представления о расплавах литий–свинец как об ассоциированных растворах.

Список литературы

1. Saboungi M.-L., Marr J., Blander M. Thermodynamic properties of a quasi-ionic alloy from electromotive force measurements: the Li–Pb system // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 68. P. 1375–1384.
2. 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.
3. Nguyen V.T., Enderby J.E. The electronic structure of lithium–based liquid semiconducting alloys // Philos. Mag. 1977. Vol. 35. P. 1013–1019.
4. Van der Lugt W. Zintl ions as structural units in liquid alloys // Phys. Scripta. 1991. Vol. T39. P. 372–377.
5. Van der Lugt W. Polyanions in liquid ionic alloys: a decade of research // J. Phys. Condens. Mat. 1996. Vol. 8. P. 6115–6138.
6. 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.
7. 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.
8. De Groot S.R., Mazur P. Nonequilibrium Thermodynamics. Amsterdam: North-Holland, 1962. 510 p.
9. Jost W. Diffusion in solids, liquids, gases. N. Y.: Academic Press, 1960. 558 p.
10. Khairulin R.A., Stankus S.V., Bezverkhy P.P. Study of the binary diffusion in liquid Sn–Pb and Al–Ge alloys by measurement of the melt concentration // J. Alloys Compd. 2000. Vol. 312. P. 211–218.
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. Морачевский А.Г. Физико-химические свойства, структура и электрохимическое поведение жидких сплавов системы натрий–свинец (обзор) // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70, № 7. С. 1057–1071.
13. Soltwisch M., Quitmann D., Ruppertsberg H., Suck J.B. Dynamics of concentration fluctuations in a heterocoordinated binary liquid alloy // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 28. P. 5583–5598.

Статья поступила в редакцию 9 марта 2017 г.,
после доработки — 28 марта 2017 г.