ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 2, № 3 (1998) с. 331–334

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 2, No. 3 (1998) p. 331–334

ПОЛІАНІОННІ СТРУКТУРНІ КОМПЛЕКСИ І БЛИЖНІЙ ПОРЯДОК РОЗПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЛІТІЮ

С. І. Мудрий
Львівський державний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 290005, Україна
(Отримано 15 квітня 1997 р.; в остаточному вигляді — 18 лютого 1998 р.)

Вивчено можливість існування поліаніонних комплексів у біляевтектичних розплавах систем Li–Sn та Li–Pb. Використовуючи експериментальні структурні дані, розраховано парціяльні структурні фактори для поліаніонних комплексів Цінтля в припущенні адитивного наближення для інтенсивности. Результати досліджень показали, що в розплавах системи Li–Pb мікронеоднорідність структури визначається мікрообластями типу Li_4Pb та поліаніонними комплексами, а в системі Li–Sn існують лише асоціяти Li_3Sn.

Ключові слова: розплав, структурний фактор, мікронеоднорідність, ближній порядок, літій.

PACS number(s): 61.25.–f

Розплави на основі літію привертають увагу дослідників як з погляду фундаментальних проблем фізики рідин, так і у зв'язку з їх широким практичним застосуванням. Для розплавів літію з полівалентними елементами є характерною значна частка йонного зв'язку, який приводить до формування хемічно впорядкованого розподілу атомів, що своєю чергою пов'язано з багатьма його фізичними характеристиками не тільки в рідкому стані, а й після кристалізації. Таким чином, літієві розплави суттєво змінюють взаємодію між йонами різного сорту, що повинно привести і до змін в структурі ближнього порядку. Відображенням такої взаємодії є існування стійких хемічних сполук на діяграмах фазової рівноваги, які утворюються не в результаті хемічних реакцій з участю твердої фази, а прямо з рідини [1–3]. Також характерною особливістю є те, що лінія ліквідус проявляє гострий максимум при такій стехіометрії, для якої характерними є максимально виражене перенесення заряду від літію до полівалентного елемента. Тому важливо дослідити ближній порядок у таких розплавах і порівняти з загальними особливостями будови розплавлених хемічних сполук, структура яких значною мірою характеризується, крім топологічного, і хемічним ближнім порядком. Часто максимум на лінії ліквідус не збігається з положенням синґулярної точки на концентраційних залежностях фізичних властивостей, однак питання про існування бертолідних фаз розвинуто лише для твердого стану і не має аналогічних представлень для рідкої фази.

Однією з характерних особливостей структури рідких сплавів подвійних систем з хемічними сполуками є мікронеоднорідність їхнього ближнього порядку, яка пов'язана насамперед з неповною дисоціяцією хемічних сполук після плавлення. Ми провели дослідження можливостей існування поліаніонних комплексів Цінтля в розплавах систем Li–Pb і Li–Sn в околі існування евтектик на діяграмі стану [4]. Незважаючи на те, що розплави системи Li–Pb виявляють найбільшу хемічну впорядкованість при концентрації, що відповідає стехіометрії хемічної сполуки Li_4Pb, у біляевтектичних розплавах хемічний ближній порядок також є чітко вираженим, і одними із структурних одиниць є атомні мікроугруповання типу Li_4Pb [5–8]. Другим структурним елементом у цих розплавах є мікрообласті на основі чистого свинцю з ближнім порядком, характерним для цього елемента. Для того, щоб оцінити можливість існування в розплавах поліаніонних комплексів Цінтля, розрахуємо парціяльний структурний фактор, який відповідатиме цим структурним одиницям, і знехтуємо дифракцією на межі між ними. Таке наближення часто використовують при розгляді різних моделей мікронеоднорідної будови рідин [9]. Виходячи з адитивности інтенсивности дифрагованого рентґенівського випромінювання, отримаємо такий вираз для структурного фактора подвійної системи $A - B$, де B — полівалентний елемент:

$$a_{\text{експ.}}(k) = \frac{a_A(k) f_A^2(k)}{C_A f_A^2(k) + C_B f_B^2(k)} + \frac{a'(k) f_B^2(k)}{C_A f_A^2(k) + C_B f_B^2(k)} + \frac{a_B(k) f_B^2(k)}{C_A f_A^2(k) + C_B f_B^2(k)}.$$

Беручи експериментальні значення структурних факторів $a_A(\mathrm{k})$, $a_B(k)$ і $a_{\text{експ.}}(k)$ і атомні фактори розсіяння $f_A(k)$, $f_B(k)$, розраховані структурні фактори $a'(k)$, що відповідають розсіянню від поліаніонних комплексів Цінтля.

Дослідження проводили в атмосфері високоочищеної суміші гелію та водню, а тигель, у якому знаходився розплав, був виготовлений з нержавіючої сталі. Використовували Cu–$K\alpha$ випромінювання, монохроматизоване за допомогою монохроматора LiF, що дало змогу отримати криву інтенсивности розсіяного рентґенівського випромінювання в межах 1–8 Å^{-1}.

Методом дифракції рентґенівського випромінювання досліджували розплав Li–Pb із умістом 17 ат.% Li та рідкі сплави системи Li–Sn, що містили 95 (евтектика), 90 та 80 ат.% Sn.

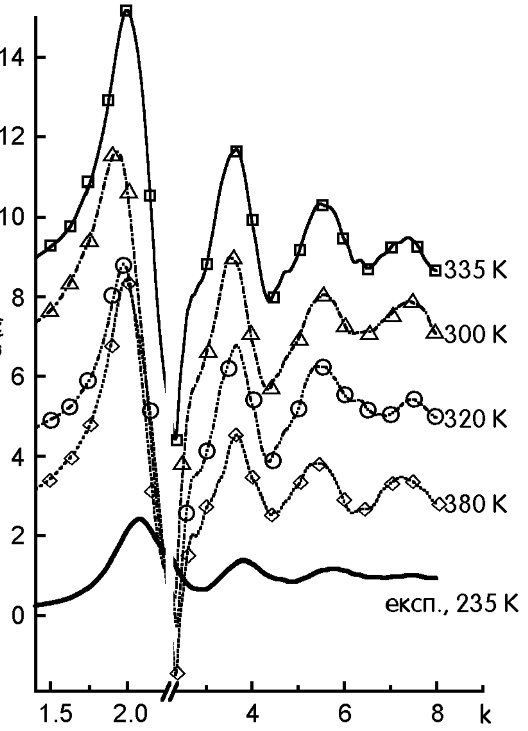

Рис. 1. Результати розрахунку $a'(k)$ для евтектичного розплаву системи Li–Pb

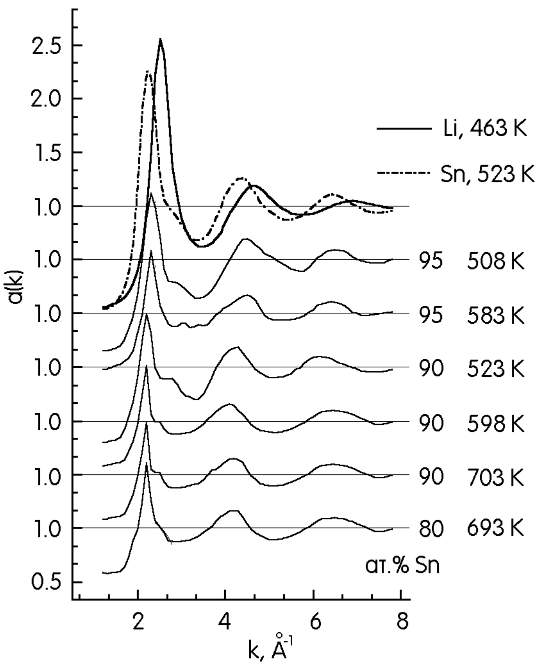

Рис. 2. Структурні фактори розплавів системи Li–Sn

На рис. 1 зображені результати розрахунку $a'(k)$ для евтектичного розплаву системи Li–Pb. Видно, що отримана крива в основному відображає форму типового структурного фактора. Важливою особливістю є те, що максимуми чіткіші, а перший максимум вищий від середнього значення 2.5, характерного для більшості розплавлених металів та сплавів [10]. Положення головного максимуму $a'(k)$ зсунуте вліво порівняно з відповідним максимумом чистого Pb. Це вказує на те, що в поліаніонних комплексах середня міжатомна віддаль є більшою, ніж у мікрообластях на основі чистого свинцю. Отриманий структурний фактор можна було б використати для розрахунку радіяльної бінарної функції розподілу, однак невідоме значення густини в таких структурних одиницях. Для перевірки можливости існування структурних комплексів такого типу в системі Li–Sn проводили її рентґенографічне дослідження.

На рис. 2 зображені структурні фактори розплавів системи Li–Sn, а основні параметри (k_I, $k_{\text{поб}}$, k_{II}, k_{III} — положення першого, побічного, другого та третього максимумів $a(k)$; r_1 — радіус першої координаційної сфери; $Z_{\text{експ.}}$, $Z_{\text{стат.}}$, $Z_{\text{кв.евт.}}$ — експериментальні та модельні значення площі під першим максимумом радіяльної функції розподілу атомів) зведено в таблиці. Видно, що додавання Li до олова суттєво трансформує його ближній порядок. Для евтектичного розплаву, який містить усього 5 ат.% Li, зростання положення першого максимуму є значним і не може бути спричинене лише заміщенням атомів олова атомами літію чи формуванням окремих мікрообластей на основі чистого літію. Про це свідчать дані модельної інтерпретації радіяльних функцій розподілу атомів, зокрема порівняння модельних значень площі під першим координаційним максимумом $Z_{\text{стат.}}$ та $Z_{\text{кв.евт.}}$ (для середньостатистичного та квазіевтектичного розподілів, відповідно) з експериментальним значенням $Z_{\text{експ.}}$. Видно, що обидві моделі дають значне відхилення від експериментальних значень. Аналогічну ситуацію спостерігаємо і в заевтектичних розплавах з концентрацією 90 та 80 ат.% Sn. Незважаючи на те, що концентрація літію зростає, положення головного максимуму залишається практично без змін. Своєю чергою побічний максимум і решта основних більше реаґують на зміну концентрації в околі евтектичної точки. Це свідчить про те, що в межах найближчих сусідів ближній порядок суттєво змінився порівняно зі структурою чистого олова, але в околі евтектичної точки при зміні концентрації мало трансформується. На рівні більших міжатомних віддалей атомний розподіл чутливіший до зміни складу компонент, і тому можна вважати, що в біляевтектичних розплавах відбуваються структурні зміни в межах дальніх координаційних сфер. Отже, імовірно, що тут також можуть існувати поліаніонні тетраедричні комплекси Цинтля. Розрахунок за вказаним вище співвідношенням показав, що $a'(k)$ не відтворює основних рис структурного фактора, а характеризується лише невеликими осциляціями. Такі криві отримують для різних концентрацій і температур. Отже, імовірність існування комплексів Цінтля в системі Li–Sn в евтектичній частині діяграми стану дуже мала. Таким чином, залишається припустити, що значний вплив літію на структурний стан олова супроводжується формуванням хемічно впорядкованих мікрообластей. У роботі [11] проведено аналіз температурної залежности експериментальних термодинамічних величин та виконано модельні розрахунки. Установлено, що існує тенденція до відокремлення атомів олова, а в інтервалі концентрації $0.33 < C_{\rm Li} < 1$ ближній порядок визначається гетерокоординацією, яка максимально виражена при 25 ат.% Sn. У зв'язку з цим формування ближнього порядку в біляевтектичних розплавах відбувається на основі мікрообластей з чистим оловом та структурних одиниць типу Li_3Sn.

Таким чином, у системі Li–Pb максимальна взаємодія атомів відповідає концентрації Li_4Pb, хоча діяграма фазової рівноваги є практично такою самою, як у системі Li–Sn. Отже, в обох системах виявляється сильна взаємодія між атомами різного сорту, що приводить до формування хемічного ближнього порядку з гетерокоординацією атомів Li та полівалентного елемента. Також можна стверджувати, що біляевтектичні розплави системи Li–Pb є більш схильні до формування поліаніонних комплексів Цінтля, ніж такі самі розплави системи Li–Sn. Цілком імовірно, що в цьому випадку суттєву роль відіграють відмінності структур рідких свинцю та олова, які відрізняються як щільністю атомного розподілу, так і тим, що після плавлення Sn частково зберігає направлені хемічні зв'язки. Можливість існування поліаніонних комплексів Цінтля в розплавах лужних металів з полівалентними елементами також підтверджують розрахунки методом молекулярної динаміки [12].

ат. %Sn	$T_{\text{досл.}}$, K	Параметри структурних факторів та радіяльних функцій розподілу							
		k_I, Å^{-1}	$k_{\text{поб.}}$, Å^{-1}	k_{II}, Å^{-1}	k_{III}, Å^{-1}	r_1, Å	$Z_{\text{експ.}}$	$Z_{\text{стат.}}$	$Z_{\text{кв.евт.}}$
100	505	2.21	2.95	4.25	6.55	3.25	8.30		
95	508	2.35	3.10	4.40	6.35	3.20	8.10	8.30	8.30
евт.	583	2.32	3.05	4.50	6.55	3.20	8.10		
90	523	2.25	2.95	4.30	6.15	3.30	7.80	8.40	8.35
	598	2.25	2.90	4.20	6.20	3.25	7.60		
	703	2.23	2.80	4.35	6.80	3.20	7.10		
80	693	2.34	2.80	4.30	6.10	3.25	8.10	8.50	8.40

Таблиця 1. Структурні параметри розплавів системи Li–Sn.

[1] М. Хансен, К. Андерко, *Структура двойных сплавов, т. I, II* (Металлургиздат, 1962).

[2] Р. П. Эллиот, *Структуры двойных сплавов, т. I, II* (Металлургия, Москва, 1970).

[3] *Binary alloys phase diagrams, v. 1, 2*, edited by T. Massalsky (Ohio: Amer. Soc. for Metals Park, 1988).

[4] У. Пирсон. *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов, т. I* (Мир, Москва, 1977).

[5] R. J. Bowles, M. Silbert, J. Phys. F **15**, L105 (1985).

[6] V. van der Lugt, Physica Scripta **39**, 372 (1991).

[7] H. Ruppersberg, H. Reiter, J. Phys. F **12**, 7 (1982).

[8] С. И. Мудрый, В. П. Гальчак, С. В. Прохоренко, Ю. С. Стребков, Г. М. Калинин, Вопросы атомной науки и техники. Термоядерный синтез **2**, 63 (1992).

[9] А. Г. Ильинский, Л. Е. Михайлова, А. В. Романова, Магнитные и электронные свойства материалов **2**, 75 (1990).

[10] Е. И. Харьков, В. И. Лысов, В. Е. Федоров, *Физика жидких металлов* (Вища школа, Київ, 1979).

[11] R. N. Singh and F. Sommer, J. Phys.: Cond. Matt. **4**, 5345 (1992).

[12] J. Hafner, J. Non–Cryst. Solids **117/118**, 64 (1990).

POLYANIONIC COMPLEXES AND SHORT RANGE ORDER IN LIQUID Li–BASED ALLOYS

S. Mudry
The Ivan Franko State University of Lviv, Physics of Metals Department,
8 Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, UA–290005, Ukraine

The possibility of polyanionic cluster existence in liquid Li–Sn and Li–Pb alloys has been studied. Using the experimental structure factors the partial ones have been calculated in assumption of additive law for the intensity scattered from each structural unit. It is shown that in liquid near–eutectic Li–Pb alloys the tetrahedral polyanionic clusters, as well as chemically ordered atomic groups of Li_4Pb, can be responsible for the micrononhomogeneous structure in liquid state. Liquid Li–Sn alloys are characterized only by the influence of the chemically ordered Li_3Pb associates in near–eutectic alloys. The probability to form the tetrahedral complexes in molten alloys of these systems is significantly less in comparison with the Li–Pb melts.