

ПОЛІАНІОННІ СТРУКТУРНІ КОМПЛЕКСИ І БЛИЖНІЙ ПОРЯДОК РОЗПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЛІТІЮ

С. І. Мудрий

Львівський державний університет імені Івана Франка,
бул. 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 біляєвтектических розплавах систем Li-Sn та Li-Pb. Використовуючи експериментальні структурні дані, розраховано парціальні структурні фактори для поліаніонних комплексів Цінтля в припущені адитивного наближення для інтенсивності. Результати дослідження показали, що в розплавах системи Li-Pb мікронеоднорідність структури визначається мікрообластями типу Li_4Pb та поліаніонними комплексами, а в системі Li-Sn існують лише асоціати Li_3Sn .

Ключові слова: розплав, структурний фактор, мікронеоднорідність, близький 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 близького порядку. Відображенням такої взаємодії є існування стійких хемічних сполук на діаграмах фазової рівноваги, які утворюються не в результаті хемічних реакцій з участию 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 максимальне виражене перенесення заряду від літію до полівалентного елемента. Тому важливо дослідити близький порядок у таких розплавах і порівняти з загальними особливостями будови розплавлених хемічних сполук, структура яких значною мірою характеризується, крім топологічного, і хемічним близьким порядком. Часто максимум на лінії ліквідус не збігається з положенням сингулярної точки на концентраційних залежностях фізичних властивостей, однак питання про існування бертолідніх 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 близького порядку, яка пов'язана насамперед з неповною дисоціацією 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 діаграмі стану

[4]. Незважаючи на те, що розплави системи Li-Pb виявляють найбільшу хемічну впорядкованість при концентрації, що відповідає стехіометрії хемічної сполуки Li_4Pb , у біляєвтектических розплавах хемічний близький 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 близьким порядком, характерним для цього елемента. Для того, щоб оцінити можливість існування в розплавах поліаніонних комплексів Цінтля, розрахуємо парціальний структурний фактор, який відповідатиме цим структурним одиницям, і зневажуємо дифракцією на межі між ними. Таке наближення часто використовують при розгляді різних моделей мікронеоднорідної будови рідин [9]. Виходячи з адитивності інтенсивності дифрагованого рентгенівського 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 $a_A(k)$, $a_B(k)$ 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 Си- $K\alpha$ випромінювання, монохроматизоване за допомогою монохроматора LiF, що дало змогу отримати криву інтенсивності роз-

сіяного рентгенівського випромінювання в межах $1 - 8 \text{ \AA}^{-1}$.

Методом дифракції рентгенівського 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.

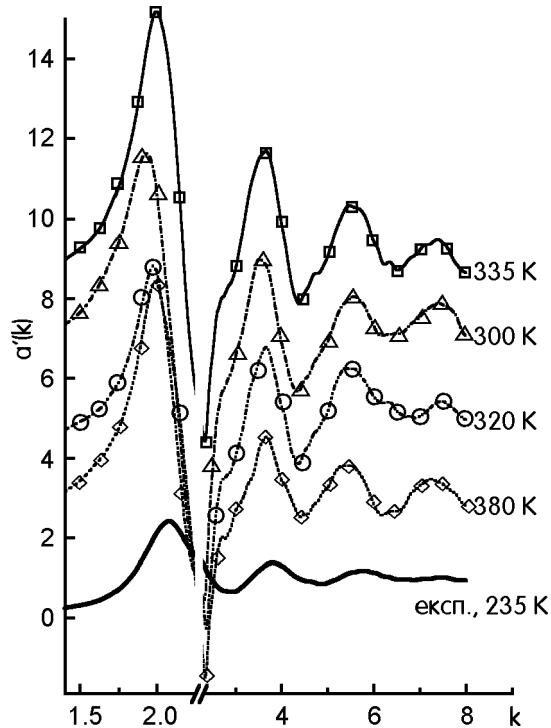


Рис. 1. Результати розрахунку $a'(k)$ для евтектичного розплаву системи Li-Pb

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. Важливо 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 віддала є більшою, ніж у мікрообластях на основі чистого свинцю. Отриманий структурний фактор можна було використати для розрахунку радіяльної бінарної функції розподілу, однак невідоме значення густини в таких структурних одиницях. Для перевірки можливості існування структурних комплексів такого типу в системі Li-Sn проводили її рентгенографічне 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 координатної сфери; $Z_{\text{експ.}}$, $Z_{\text{стат.}}$, $Z_{\text{кв.евт.}}$ — експеримен-

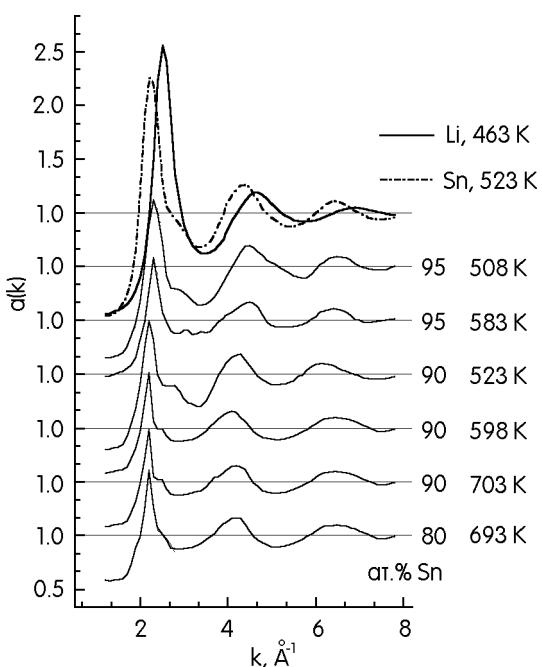


Рис. 2. Структурні фактори розплавів системи Li-Sn

тальні та модельні значення площин під першим максимумом радіяльної функції розподілу атомів) зведені в таблиці. Видно, що додавання Li до олова суттєво трансформує його більшій 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 площин під першим координатним максимумом $Z_{\text{стат.}}$ та $Z_{\text{кв.евт.}}$ (для середньостатистичного та квазievтектичного розподілів, відповідно) з експериментальним значенням $Z_{\text{експ.}}$. Видно, що обидві моделі дають значне відхилення від експериментальних значень. Аналогічну ситуацію спостерігаємо і в заevтектичних 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 реагують на зміну концентрації в околі евтектичної точки. Це свідчить про те, що в межах найближчих сусідів більшій 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 біляєвтектичних розплавах відбуваються структурні зміни в межах дальних координатних сфер. Отже, імовірно, що тут також можуть існувати поліаніонні тетраедричні комплекси Цінтля. Ро-

зрахунок 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 діаграми 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 залежності експериментальних термодинамічних величин та виконано модельні розрахунки. Установлено, що існує тенденція до відокремлення атомів олова, а в інтервалі концентрації $0.33 < C_{\text{Li}} < 1$ близький порядок визначається гетерокоординацією, яка максимально виражена при 25 at.% Sn. У зв'язку з цим формування близького порядку в біляєвтектичних 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 діаграма 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 близького порядку з гетерокоординацією атомів Li та полівалентного елемента. Також можна стверджувати, що біляєвтектичні 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 направлених 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 _{досл.} , К	Параметри структурних факторів та радіальних функцій розподілу						
		k _I , Å ⁻¹	k _{поб.} , Å ⁻¹	k _{II} , Å ⁻¹	k _{III} , Å ⁻¹	r ₁ , Å	Z _{експ}	Z _{стат.}
100	505	2.21	2.95	4.25	6.55	3.25	8.30	
95 евт.	508	2.35	3.10	4.40	6.35	3.20	8.10	8.30
	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
	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. Ruppertsberg, 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.