

Właściwości termodynamiczne stopów Li-Pb-Sb

Thermodynamic properties of Li-Pb-Sb alloys

Sylwia Terlicka

Streszczenie

Głównym celem niniejszej pracy było wyznaczenie właściwości termodynamicznych stopów z układów Li-Sb oraz Li-Pb-Sb. Rozprawa została podzielona na dwa etapy. Pierwszy polegał na wyznaczeniu właściwości termodynamicznych układu dwuskładnikowego z wykorzystaniem dwóch technik pomiarowych: kalorymetrycznej oraz pomiaru sił elektromotorycznych ogniw stężeniowych. Entalpie tworzenia faz międzymetalicznych występujących w układzie Li-Sb określono za pomocą metody bezpośredniej reakcji (DRC). Pomiary te wykonano w temperaturze 942 K dla fazy Li_3Sb oraz 820 K dla fazy Li_2Sb . Wyniki entalpii tworzenia fazy Li_2Sb zostały otrzymane po raz pierwszy w skali światowej metodami kalorymetrycznymi. Ponadto w tej części pracy doktorskiej zaprezentowano zmierzone po raz pierwszy wartości entalpii mieszania stopów z układu Li-Sb metodą kalorymetryczną w czterech różnych temperaturach (820 K, 922 K, 942 K, 1024 K) w szerokim zakresie stężeń. Wartości te były ujemne w całym mierzonym zakresie stężeń z minimum korespondującym ze stężeniem wysokotemperaturowej fazy Li_3Sb . Co więcej w pierwszej części rozprawy doktorskiej zostały wyznaczone wartości takich funkcji termodynamicznych jak aktywność Li, cząstkowe entalpie i entropie Li i energie swobodne Gibbisa oraz nadmiarowe entropie i energie swobodne Gibbisa Li w ciekłych stopach z układu Li-Sb za pomocą pomiarów sił elektromotorycznych ogniw stężeniowych. Wartości aktywności Li w ciekłej fazie układu Li-Sb prezentują silne ujemne odstępstwa od prawa Raoult'a w całym zmierzonym zakresie stężeń. Dodatkowo cząstkowe entalpie Li oraz cząstkowe i nadmiarowe energie swobodne Gibbisa Li wyznaczone tą techniką miały ujemne wartości w całym badanym zakresie stężeń. Wartości cząstkowej entropii Li zmieniają się z dodatnich na ujemne dla stopu o zawartości $X_{\text{Li}} = 0,20$ co jest zgodne z zaobserwowaną zmianą nachylenia krzywej siły elektromotorycznej od temperatury. Wszystkie uzyskane w pomiarach sił elektromotorycznych wyniki zostały porównane i były w zbliżone do danych literaturowych.

Druga część rozprawy doktorskiej zawiera oryginalne wyniki pomiarów kalorymetrycznych entalpii mieszania ciekłych stopów z układu Li-Pb-Sb w szerokim zakresie temperatury w dwóch wybranych temperaturach. Materiałem wyjściowym dla każdej z piętnastu serii pomiarowych był ciekły w temperaturze pomiaru, stop dwuskładnikowy wytworzony bezpośrednio w kalorymetrze. Później dodawano odpowiedni trzeci składnik by utworzyć końcowy stop. Otrzymane wartości entalpii mieszania w układzie Li-Pb-Sb były ujemne w całym mierzonym zakresie stężeń, wykazując silne chemiczne oddziaływania pomiędzy składnikami. Ponadto wartości entalpii mieszania w tym układzie trójskładnikowym, gdzie stopami wyjściowymi były te z układów Li-Pb lub Pb-Sb malały wraz z dodatkiem trzeciego składnika. Z drugiej strony dla stopów gdzie stopem wyjściowym były te z układu Li-Sb wartości entalpii mieszania rosły wraz z dodatkiem trzeciego składnika. Kształt krzywej zależności entalpii mieszania od stężenia XSb lub XLi, gwałtowny spadek wartości tych entalpii mieszania najprawdopodobniej sugerują tworzenie się asocjatów w fazie ciekłej. Zaobserwowane nieciągłości w wartościach cząstkowych molowych entalpii Li oraz Sb oraz występujące minima funkcji entalpii mieszania od stężenia Sb oraz Li wskazują na tworzenie się fazy stałej i tym samym przekroczenie linii likwidus w układzie Li-Pb-Sb w badanych temperaturach i zakresie stężeń.

Abstract

The main aim of the present work was to determine the thermodynamic properties of Li-Sb and Li-Pb-Sb system. The dissertation is divided into two stages. In the first stage, the thermodynamic properties of binary system were investigated with the use of calorimetry and electromotive force measurements techniques. The values of the formation enthalpy of intermetallic phases existing in Li-Sb system were measured by a direct reaction calorimetry (DRC) method. The experiments for the Li₃Sb and Li₂Sb phase were performed at 942 K and 820 K, respectively. The results of these measurements for Li₂Sb were obtained, for the first time, by the calorimetric method. Moreover, this part of the thesis presents the mixing enthalpy of Li-Sb alloys, measured for the first time, with the use of a drop calorimetry method at four different temperatures (820 K, 922 K, 942 K, 1024 K) in a wide range of concentrations. These values were negative in an entire measured concentration, with the minimum corresponding to the high melting Li₃Sb phase. Furthermore, in first part of experimental work, the values of the thermodynamic quantities, such as activity of Li, partial enthalpy of Li, partial and excess Gibbs energy and entropy of Li of liquid Li-Sb alloys were calculated basing on obtained from the electromotive force measurements (EMF) of concentration cells temperature dependence of EMF. It was shown that the activity of Li in the liquid phase of Li-Sb system has strong negative deviations from Raoult's law in the entire measured concentration range. In addition, the partial enthalpy of Li and the partial and excess energy of Gibbs Li, determined by this technique, were

negative throughout the entire studied range of concentrations. The values of the partial entropy of Li change from positive to negative for $X_{Li} = 0.20$, which is consistent with the recorded change in the slope of EMF(T) curves. All obtained electrochemical results were compared and agree well with the available literature data.

The second stage of this work included the original calorimetric measurements of mixing enthalpy of Li-Pb-Sb alloys in a wide range of concentrations for two selected temperatures. The starting materials of each of the fifteen conducted series were a liquid, at the measurements temperature, binary alloys produced directly during the calorimetric experiments. Then, the corresponding third component was added and the final alloys were formed. The values of mixing enthalpy of Li-Pb-Sb alloys, obtained calorimetrically for the first time, were negative in the whole measured range of concentrations, indicating strong chemical interactions between the components. The integral mixing enthalpy of ternary alloys where the starting points were pure Li-Pb or Pb-Sb alloys, decreases with the addition of the third ingredient (Sb or Li). On the other hand, for alloys, where starting alloys were from Li-Sb system, the integral mixing enthalpy increases with the addition of the third component (Pb). The shape of the dependence of the integral mixing enthalpy of Sb or Li concentration and rapidly decreasing values of the integral mixing enthalpy of X_{Sb} or X_{Li} can probably be attributed to the formation of associates, in the liquid phase, of high-temperature phases existing in the Li-Sb system. The jumps in the partial molar enthalpy of Sb and Li and the occurring minima of the integral mixing enthalpy indicate a formation of the solid phase and denote crossing of the liquidus line.

[Recenzja - Prof. B. Onderka](#)

[Recenzja - Prof. J. Romanowska](#)