

УДК 536.41+532.72

Термические свойства и коэффициенты взаимной диффузии жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом*

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

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

E-mail: kra@itp.nsc.ru

В данной обзорной работе на примере расплавов АМ-Рb и АМ-Bi (АМ — щелочной металл) кратко изложены современные представления о природе химического ближнего порядка в жидкометаллических системах с частично ионным характером межатомного взаимодействия. Проведены обобщение и анализ полученных авторами экспериментальных данных по термическим свойствам и взаимной диффузии в жидких сплавах щелочных металлов со свинцом и висмутом. Показано, что поведение этих свойств в целом согласуется с существующими простыми моделями, предполагающими наличие в расплавах ионных комплексов, которые постепенно разрушаются с ростом температуры. В то же время подтверждено, что структура полианионных комплексов в жидких системах АМ-Bi нуждается в уточнении.

Ключевые слова: жидкие сплавы щелочных металлов со свинцом и висмутом, химический ближний порядок, термические свойства, взаимная диффузия.

Современные представления о структуре жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом

Результаты проведенных различными авторами исследований термодинамических и электрофизических характеристик жидких сплавов щелочных металлов со свинцом, оловом, висмутом, золотом и некоторыми другими металлами и полуметаллами, имеющими высокую электроотрицательность, демонстрируют одну общую особенность — существенное отклонение концентрационных зависимостей изученных свойств от поведения, характерного для идеальных растворов, и наличие на этих зависимостях очень значительных экстремумов вблизи определенных стехиометрических составов [1–4]. Наибольшее число экспериментальных данных было получено для жидких систем АМ-Рb и АМ-Bi (АМ — щелочной металл).

На рис. 1, 2 представлены концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления $\rho_{el}(X)$ и температурного коэффициента электросопротивления (ТКС)

* Работа выполнена в рамках государственного задания ИТ СО РАН № 121031800219-2.

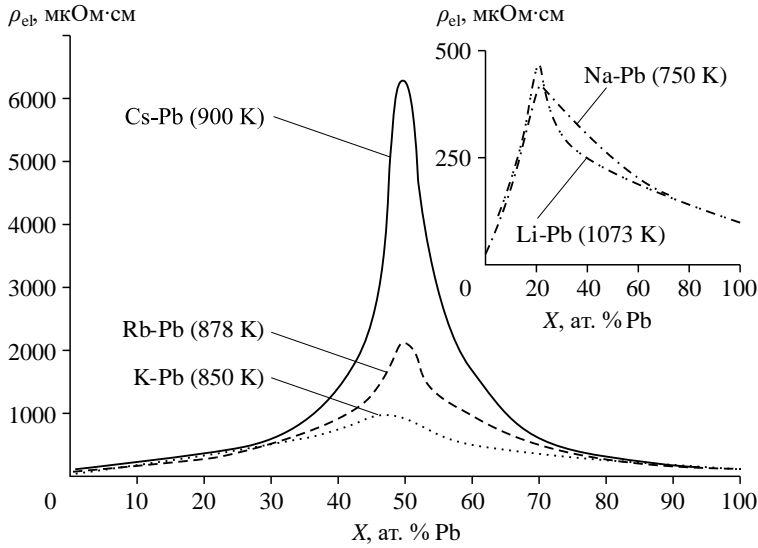


Рис. 1. Концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления жидких сплавов щелочных металлов со свинцом (по данным работ [5–8]).

$\alpha(X) = \frac{1}{\rho_{el}} \frac{\partial \rho_{el}}{\partial T}$ (X — концентрация, T — температура) для расплавов АМ-Pb [5–8]. Как

видно из рис. 1, на изотермах $\rho_{el}(X)$ имеется пик вблизи 20 ат. % Pb (системы Li-Pb и Na-Pb) или вблизи 50 ат. % Pb (системы K-Pb, Rb-Pb и Cs-Pb). Электросопротивление жидких сплавов в районе максимумов в несколько раз (а для систем Rb-Pb и Cs-Pb — в несколько десятков раз) превышает сопротивление жидкого свинца. Вблизи этих же концентраций ТКС расплавов становится отрицательным (см. рис. 2), что необычно для жидкометаллических систем.

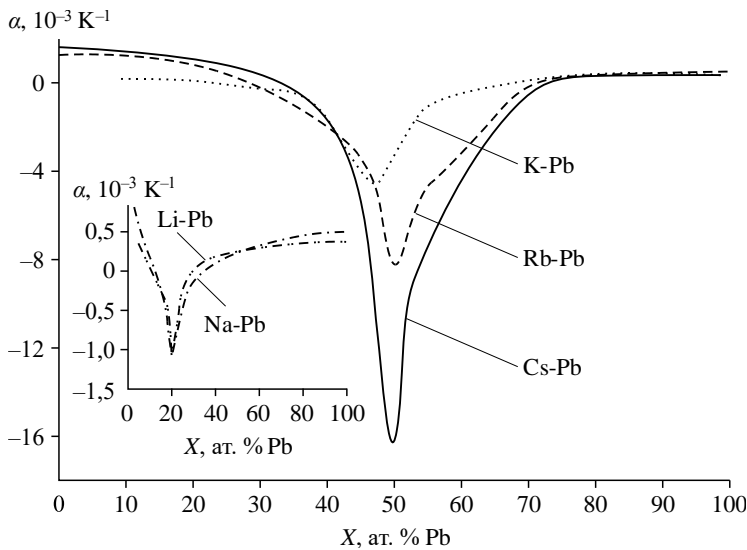


Рис. 2. Концентрационные зависимости температурных коэффициентов электросопротивления жидких сплавов щелочных металлов со свинцом (по данным работ [5–8]).

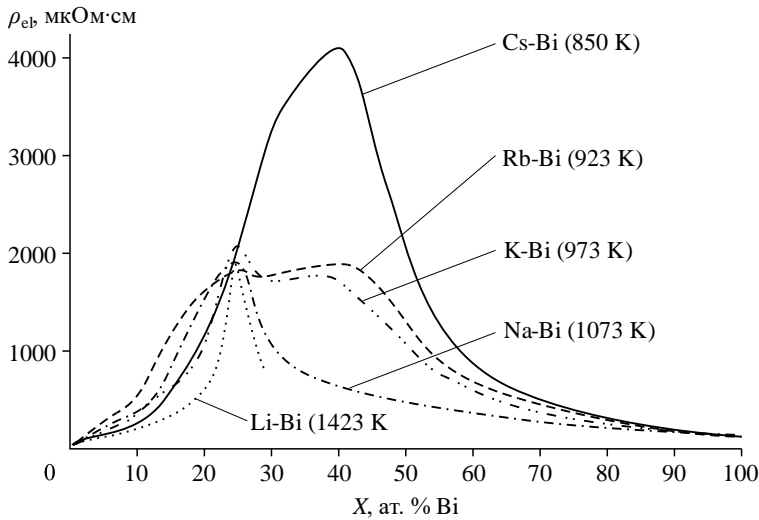


Рис. 3. Концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления жидких сплавов щелочных металлов с висмутом (по данным работ [9 – 11]).

На рис. 3, 4 показаны изотермы $\rho_{el}(X)$ и $\alpha(X)$ для жидких систем АМ-Ві [9 – 11]. Как видно, концентрационные зависимости электросопротивления и ТКС для расплавов Li-Bi и Na-Bi похожи на соответствующие зависимости для жидких сплавов Li-Pb и Na-Pb, однако экстремумы на кривых теперь находятся в районе 25 ат. % Ві. Электрофизические свойства расплавов K-Bi и Rb-Bi показывают более сложное поведение. Зависимость $\rho_{el}(X)$ для системы калий-висмут имеет максимум вблизи 25 ат. % Ві и «плечо» вблизи 40 ат. % Ві, а для системы рубидий-висмут — два максимума вблизи этих же составов. Зависимости $\alpha(X)$ для этих систем демонстрируют по два минимума. Положение первых минимумов совпадает между собой и находится в районе 25 ат. % Ві.

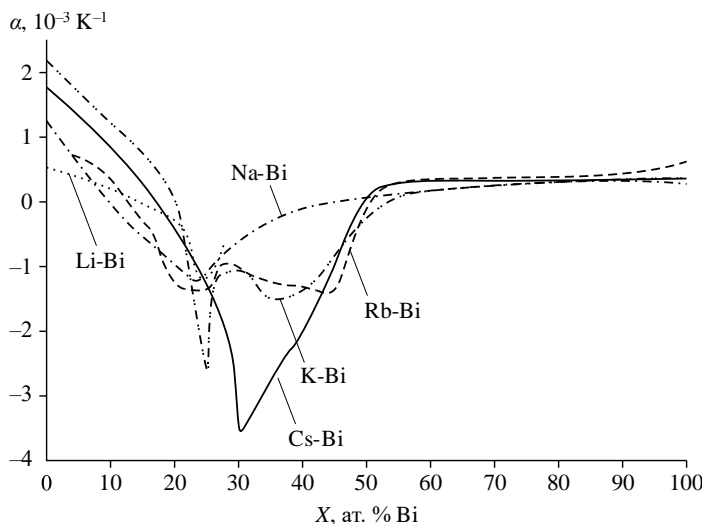


Рис. 4. Концентрационные зависимости температурных коэффициентов электросопротивления жидких сплавов щелочных металлов с висмутом (по данным работ [9 – 11]).

Второй минимум для системы калий-висмут расположен вблизи 35 ат. % Вi, а для системы рубидий-висмут — вблизи 45 ат. % Вi. Здесь, впрочем, следует отметить, что в вышеупомянутых работах [9–11] данные по электросопротивлению и ТКС для расплавов АМ-Вi представлены в основном в графической форме и на рисунках очень малого размера. Погрешность данных по электросопротивлению достигает 30 % [9], а погрешность ТКС, как правило, не указана. По нашему мнению, фактически можно лишь утверждать, что зависимости $\rho_{el}(X)$ и $\alpha(X)$ для систем К-Вi и Rb-Вi имеют широкие максимумы и минимумы в интервале концентраций 25–40 ат. % Вi. Для системы Cs-Вi концентрационные зависимости электросопротивления и ТКС снова демонстрируют ярко выраженные экстремумы вблизи определенных составов, но их положение не совпадает между собой (~ 40 и ~ 30 ат. % Вi соответственно).

Отмеченные выше аномалии поведения электрофизических свойств жидких систем АМ-Рb и АМ-Вi указывают на сильное взаимодействие между компонентами расплава и наличие химического ближнего порядка [3]. Для описания структуры подобных систем была предложена простая модель [1–3], согласно которой полагается, что часть атомов жидкого сплава связана в ассоциированных комплексах определенного стехиометрического состава, причем химическая связь в этих комплексах из-за большой разницы в электроотрицательности компонентов имеет частично ионный характер. Использование такого подхода позволяет дать качественное объяснение особенностям на концентрационных и температурных зависимостях физико-химических свойств жидкостей с химическим ближним порядком. Положение максимумов на зависимостях $\rho_{el}(X)$ для жидких сплавов легких щелочных металлов (литий и натрий) со свинцом указывает на наличие ионных комплексов с соотношением компонентов 4:1 (рис. 5). В расплавах К-Рb, Rb-Рb и Cs-Рb преобладают комплексы с соотношением компонентов 1:1 (рис. 6). По аналогии с твердыми сплавами АМ-Рb (для которых наличие таких структурных единиц достоверно подтверждено) предполагается, что эти комплексы представляют собой четыре иона свинца, образующие с помощью ковалентных связей тетраэдр (так называемый «полианион Цинтля (Zintl)» $[\text{Pb}_4]^{4-}$) с суммарным зарядом 4–, окруженный четырьмя катионами щелочного металла. Концентрация комплексов первого и второго типов достигает максимума в расплавах с составами, близкими соответственно к 20 и 50 ат. % Рb. Значительная часть валентных электронов оказывается запертыми

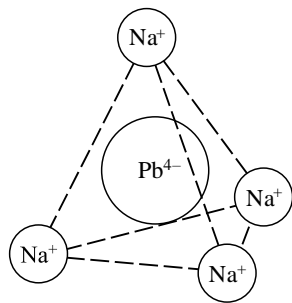


Рис. 5. Ионные комплексы в жидких сплавах лития и натрия со свинцом (из работы [4]).

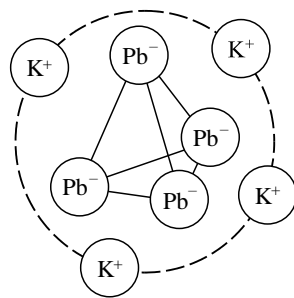


Рис. 6. Полианионные структуры в жидких сплавах калия, рубидия и цезия со свинцом (из работы [4]).

в этих структурах, что и приводит к появлению гигантских максимумов на концентрационных зависимостях электросопротивления вблизи указанных составов [4].

Наличие максимумов в районе 25 ат. % Bi (см. рис. 3) на концентрационных зависимостях электросопротивления для жидких сплавов щелочных металлов с висмутом указывает на тенденцию к образованию комплексов вида $AM_3^+Bi^{3-}$ в расплавах [1, 10]. Что касается полианионных комплексов, то их структура на настоящий момент не ясна. Авторы работ [10, 11] предположили, что полианионы представляют собой цепочки из отрицательных ионов висмута, причем средняя длина цепочек зависит от состава жидкого сплава. Анионы висмута соединены между собой ковалентными связями, а с катионами щелочного металла — ионными связями. Например, комплекс $AM_6^+[Bi_4]^{6-}$ (40 ат. Bi, стехиометрическое соотношение 3:2) содержит четыре аниона в цепочке. В расплавах Li-Bi и Na-Bi в основном образуются «простые» комплексы $AM_3^+Bi^{3-}$. В расплавах K-Bi и Rb-Bi существуют как простые, так и полианионные структуры. В жидкой системе Cs-Bi, у которой на зависимости $\rho_{el}(X)$ имеется ярко выраженный пик в районе 40 ат. % Bi, вероятно преобладают полианионные комплексы $Cs_6^+[Bi_4]^{6-}$ [11].

Результаты экспериментов по дифракции нейтронов в расплавах AM-Pb и AM-Bi косвенно подтверждают существующие представления о структуре этих систем [1, 12–14]. В частности, установлено, что функции радиального распределения для жидких сплавов Na-Pb, K-Pb, Rb-Pb и Cs-Pb эквиатомного состава имеют пик на расстоянии, равном расстоянию между атомами свинца в тетраэдрах Цинтля для твердых сплавов [12]. Аналогично, положение первого пика на функции радиального распределения для расплавов цезий-висмут оказалось близким к наименьшим расстояниям между атомами висмута в твердых фазах [14]. По мнению авторов [14], это свидетельствует о существовании одиночных анионов Bi^{3-} и коротких полианионных цепочек в жидком состоянии. Следует, однако, отметить, что до настоящего времени не проводились нейтронографические или рентгенографические исследования парциальных функций радиального распределения для жидких сплавов щелочных металлов со свинцом или висмутом (и другими металлами с большой электроотрицательностью, упомянутыми в начале раздела), которые могли бы уточнить природу химического ближнего порядка в этих системах.

Среди литературных данных по термодинамическим свойствам жидких систем AM-Pb и AM-Bi следует выделить результаты экспериментальных исследований избыточной функции стабильности Даркена $ES = (\partial^2 \Delta G_{ex} / \partial X^2)_{P,T}$ (ΔG_{ex} — избыточная свободная энергия смешения Гиббса). Поведение концентрационной зависимости избыточной функции стабильности позволяет выявить особенности структуры жидких сплавов и растворов [15]. В частности, наличие ярко выраженных пиков на зависимости $ES(X)$ указывает на тенденцию к образованию ассоциированных комплексов в расплаве, а положение и высота максимумов позволяют оценить вероятный стехиометрический состав этих комплексов и их сравнительную устойчивость [3].

Зависимости $ES(X)$ для жидких систем Li-Pb, Na-Pb, K-Pb и Rb-Pb были построены в работах [16–19] на основе экспериментальных данных по активности щелочных металлов в расплавах. Как видно из рис. 7, поведение избыточной функции стабильности для расплавов литий-свинец, калий-свинец и рубидий-свинец коррелирует с поведением электросопротивления для этих систем, что подтверждает тенденцию к образованию комплексов с соотношением компонентов 4:1 (Li-Pb) и 1:1 (K-Pb и Rb-Pb). Для системы натрий-свинец зависимость $ES(X)$ имеет два максимума: острый пик вблизи 20 ат. % Pb

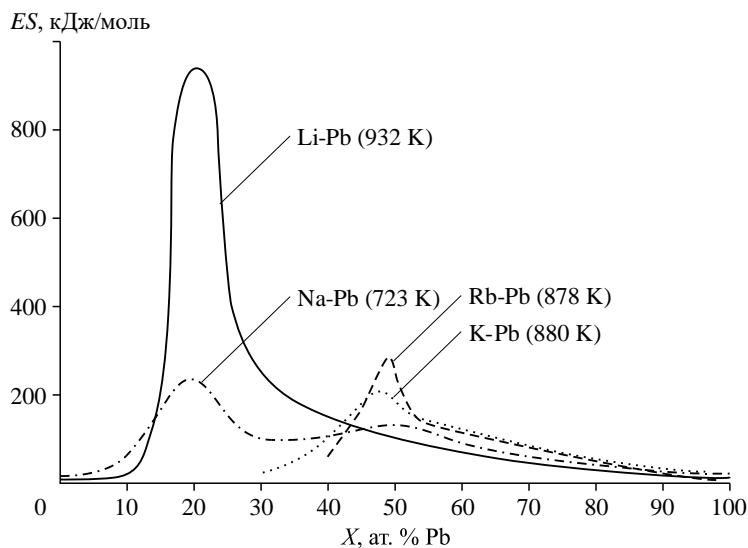


Рис. 7. Концентрационные зависимости избыточной функции стабильности Даркена жидких сплавов щелочных металлов со свинцом (по данным работ [16 – 19]).

(совпадающий с пиком на изотерме $\rho_{el}(X)$ и подтверждающий присутствие в расплавах комплексов с соотношением компонентов 4:1), а также относительно небольшой максимум в окрестности 50 ат. % Pb (указывающий на наличие менее стабильных структур с соотношением компонентов 1:1). Следует отметить, что на концентрационной зависимости электросопротивления жидкой системы Na-Pb отсутствует максимум при 50 ат. % Pb, а имеется лишь небольшой перегиб («плечо») в этой области концентраций [20].

Согласно исследованиям [21], параметром, определяющим возможность образования ионных комплексов первого и второго типов в жидких системах АМ-Pb, является размер катиона щелочного элемента. Простые комплексы (рис. 5) сохраняют стабильность лишь в случае малых размеров катионов (Li^+ и Na^+) и теряют ее при достаточно больших размерах катионов (K^+ , Rb^+ или Cs^+), а на смену им приходят полианионные структуры типа комплексов Цинтля (рис. 6). Размер иона Na^+ является «переходным» и позволяет образование комплексов обоих типов в расплавах натрия-свинец [3].

На рис. 8 показаны концентрационные зависимости избыточной функции стабильности для жидких систем Na-Bi, K-Bi и Rb-Bi [22 – 24]. Все три зависимости имеют пик вблизи 25 ат. % Bi, что свидетельствует о существовании комплексов с соотношением компонентов 3:1 и согласуется с результатами измерения электросопротивления (см. рис. 3). По мере увеличения атомного номера щелочного металла в ряду Na-Bi ... Rb-Bi высота этого пика уменьшается, и начинает проявляться все более заметный второй максимум в районе эквиатомного состава, свидетельствующий о нарастающей тенденции к образованию полианионных структур с соотношением компонентов 1:1 [1, 2]. Это противоречит выводам авторов [10, 11], сделанным на основании анализа данных по электросопротивлению (см. рис. 3), согласно которым стехиометрический состав полианионных комплексов в жидких сплавах тяжелых щелочных металлов с висмутом близок к 3:2. Если исходить из предположения [10, 11], что полианионные структуры представляют собой цепочки из ионов висмута, окруженные катионами щелочного металла, то, чтобы соотношение компонентов в этих комплексах было близко к эквиатомному составу, длина цепочек должна быть очень большой (в идеале бесконечной) [1, 2].

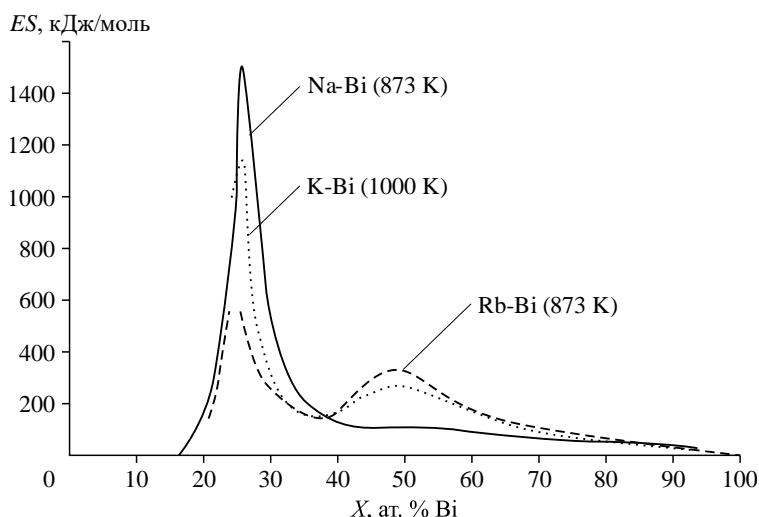


Рис. 8. Концентрационные зависимости избыточной функции стабильности Даркена жидких сплавов щелочных металлов с висмутом (по данным работ [22 – 24]).

Следует отметить, что до настоящего времени не была экспериментально исследована избыточная функция стабильности для расплавов цезий-висмут (как и цезий-свинец). Результаты этих исследований, вероятно, позволили бы более надежно выявить тенденции в поведении изотерм $ES(X)$ в ряду жидких систем AM-Bi.

В обзорной статье [2] были обобщены и проанализированы результаты теоретических и экспериментальных исследований жидкометаллических систем с частично ионным характером межатомного взаимодействия по состоянию на 1996 год. В основном выводе этой работы указывалось, что существующие представления о структуре этих систем требуют уточнения и развития. Автор [2] отметил, что для этого, в частности, необходимы экспериментальные данные по ряду структурно-чувствительных термических и транспортных свойств ионно-металлических расплавов, которые на тот момент были исследованы недостаточно подробно. Однако после выхода статьи [2] и до начала 2010-х годов измерения этих свойств, по-видимому, никем не проводились.

Начиная с 2011 года, авторами настоящей работы проводились комплексные экспериментальные исследования термических свойств и коэффициентов взаимной диффузии жидких систем Li-Pb, Na-Pb, K-Pb, Cs-Pb, Rb-Bi и Cs-Bi [25 – 37]. Измерения выполнялись методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения [38, 39]. Чистота щелочных металлов, использовавшихся для приготовления сплавов, составляла от 99,8 масс. % (калий) до 99,95 масс. % (литий). Чистота свинца и висмута была не менее 99,98 масс. %. Измерительные ячейки изготавливались из нержавеющей стали 12X18H10T. Операции по приготовлению образцов, заполнению и герметизации измерительных ячеек проводились в перчаточном боксе, заполненном высокочистым аргонном и оснащенном аппаратом электрической дуговой сварки и электронными аналитическими весами. Измерения свойств выполнялись в широких интервалах температур и концентраций. Экспериментальные данные по взаимной диффузии во всех исследованных системах, кроме системы натрий-свинец, были получены впервые и на настоящий момент остаются единственными. То же самое касается данных по термическим свойствам жидких сплавов тяжелых щелочных металлов (Rb и Cs) со свинцом и висмутом. Ниже излагаются наиболее интересные, на наш взгляд, результаты проведенных исследований.

Термические свойства жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом

На рис. 9 приведены концентрационные зависимости относительного избыточного мольного объема V_{ex} для жидких систем литий-свинец, натрий-свинец, калий-свинец и цезий-свинец, построенные по данным наших работ [26, 28, 29, 36] ($V_{ex} = (V - V_{id})/V_{id}$, где V — мольный объем жидкого сплава, а V_{id} — мольный объем идеального раствора того же состава). Для всех систем наблюдается очень большое уменьшение объема по сравнению с идеальным раствором. Минимальные значения V_{ex} составляют: $-16,5\%$ (Li-Pb), $-17,3\%$ (Na-Pb), -27% (K-Pb) и -37% (Cs-Pb). Столь значительное уплотнение подтверждает высокую степень ионности химической связи в расплавах АМ-Pb, которая приводит к уменьшению межатомных расстояний [40]. Поведение изотерм $V_{ex}(X)$ хорошо коррелирует с поведением концентрационных зависимостей электросопротивления и избыточной функции стабильности (рис. 1 и 7) и подтверждает существующие представления о структуре жидких сплавов щелочных металлов со свинцом. В частности, положение минимумов на изотермах $V_{ex}(X)$ для расплавов Li-Pb ($X \approx 20$ ат. % Pb) и K-Pb, Cs-Pb ($X \approx 50$ ат. % Pb) близко к положению максимумов на зависимостях $\rho_{el}(X)$ и $ES(X)$ для этих систем. Размытый минимум на зависимости $V_{ex}(X)$ для жидкой системы Na-Pb находится между 20 и 50 ат. % Pb (точнее, в районе 30 ат. % Pb). Абсолютная величина экстремумов на изотермах $V_{ex}(X)$, как и на $\rho_{el}(X)$, возрастает в ряду Li-Pb ... Cs-Pb, что указывает на постепенное увеличение степени ионности химической связи между компонентами, связанное с уменьшением электроотрицательности щелочных металлов в ряду Li ... Cs [2, 3].

На рис. 10 приведены концентрационные зависимости объемного коэффициента теплового расширения $\beta(X)$ для расплавов Li-Pb, Na-Pb, K-Pb и Cs-Pb [26, 28, 29, 36]. Отличительной особенностью этих зависимостей является наличие пиков в районе

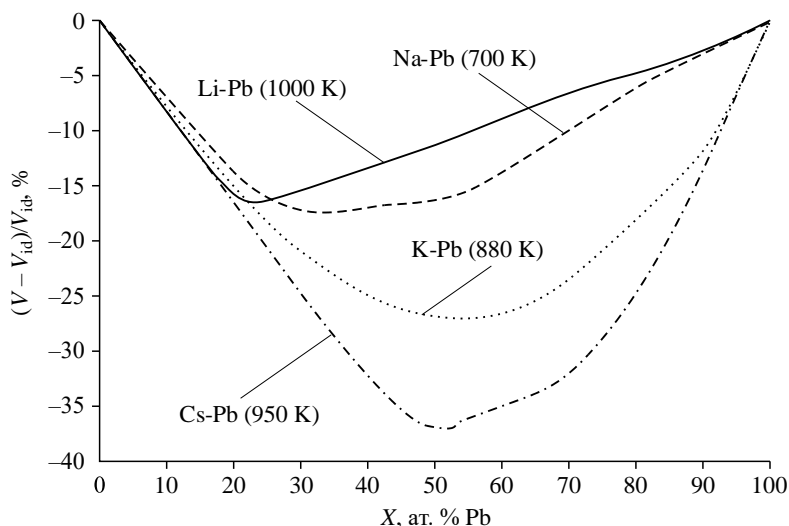


Рис. 9. Концентрационные зависимости относительного избыточного мольного объема жидких сплавов щелочных металлов со свинцом (по данным работ [26, 28, 29, 36]).

20 ат. % Pb (системы литий-свинец и натрий-свинец) или в районе 50 ат. % Pb (системы калий-свинец и цезий-свинец). Как отмечалось выше (см. рис. 2), вблизи этих же составов имеются минимумы на концентрационных зависимостях температурного коэффициента электросопротивления, где величина α становится отрицательной. Существует ряд предположений о причине уменьшения электросопротивления жидкометаллических систем с частично ионным характером химической связи при увеличении температуры. Многие авторы считают, что оно связано с постепенной диссоциацией ионных комплексов [2, 3, 10, 11]. При разрушении этих структур с ростом температуры происходит высвобождение запертых в них валентных электронов и, соответственно, увеличение электропроводности расплавов. Это объяснение согласуется с наличием максимумов на зависимостях $\beta(X)$ для жидких систем АМ-Pb, поскольку постепенное разрушение химического ближнего порядка в расплавах должно не только приводить к уменьшению их электросопротивления, но и давать дополнительный вклад в тепловое расширение.

Плотность жидких сплавов легких щелочных металлов с висмутом (Li-Bi и Na-Bi) измерялась в работах [9, 41]. Однако в этих работах не был изучен интервал составов 25–50 ат. % Bi, в котором эффекты, связанные с наличием химического ближнего порядка, проявляются наиболее ярко. Ранее авторами были проведены экспериментальные исследования термических свойств жидких систем рубидий-висмут и цезий-висмут в широкой области концентраций [33, 35]. На рис. 11 показаны изотермы $V_{ex}(X)$ для расплавов АМ-Bi, построенные по данным [9, 33, 35, 41]. Как видно, для всех этих систем также характерны отрицательные и очень большие по абсолютной величине значения относительного избыточного мольного объема. В частности, величина V_{ex} для расплавов цезий-висмут достигает практически рекордного для жидкометаллических систем значения: $-41,7\%$ при $X = 35$ ат. % Bi. По нашим сведениям, только расплав Cs-Au

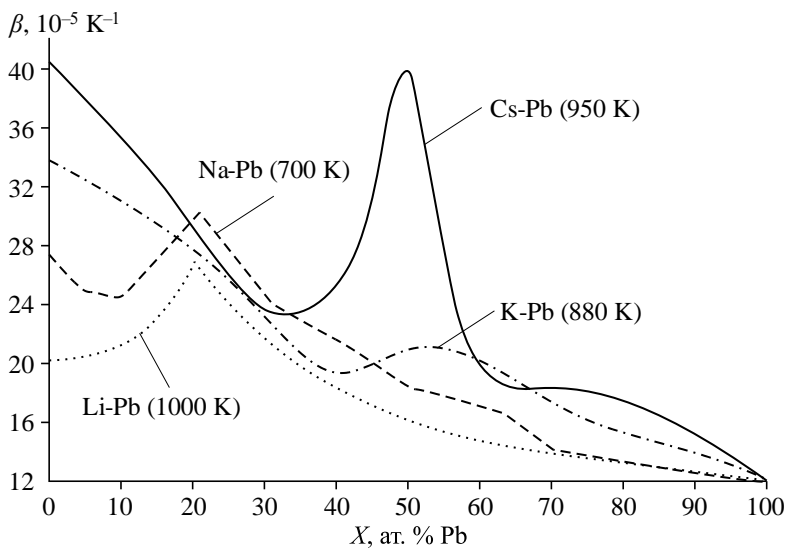


Рис. 10. Концентрационные зависимости объемных коэффициентов теплового расширения жидких сплавов щелочных металлов со свинцом (по данным работ [26, 28, 29, 36]).

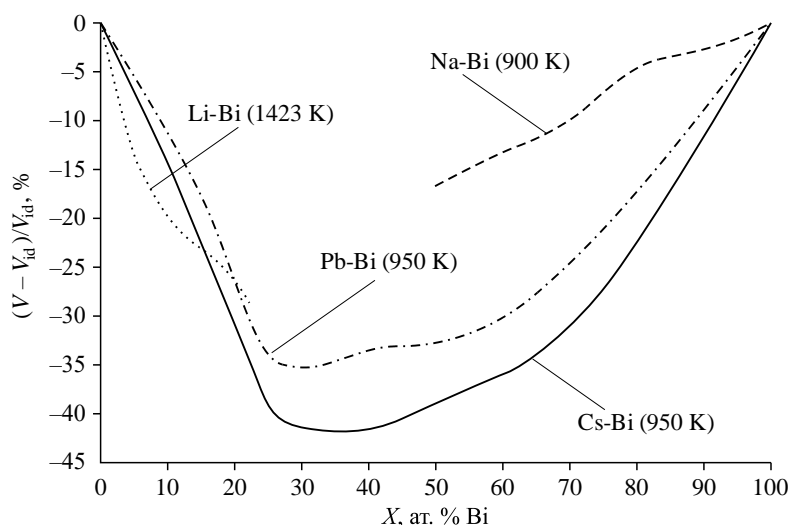


Рис. 11. Концентрационные зависимости относительного избыточного мольного объема жидких сплавов щелочных металлов с висмутом (по данным работ [9, 33, 35, 41]).

эквивалентного состава демонстрирует большее объемное сжатие ($V_{ex} = -45,5\%$) [42]. Минимумы на концентрационных зависимостях относительного избыточного мольного объема для систем рубидий-висмут и цезий-висмут довольно широкие и размытые. Это, в принципе, согласуется с выводами авторов [10, 11] о наличии различных типов ионных комплексов в расплавах АМ-Ві, сделанными на основании анализа данных об их электросопротивлении и ТКС. Однако на концентрационных зависимостях объемного коэффициента теплового расширения жидких систем Rb-Bi и Cs-Bi наблюдаются ярко выраженные узкие пики (см. рис. 12). Для обеих систем их положение очень близко к составу 25 ат. % Ві. Поведение изотерм $\beta(X)$ резко отличается от поведения концентрационных зависимостей температурного коэффициента электросопротивления (рис. 4), которые

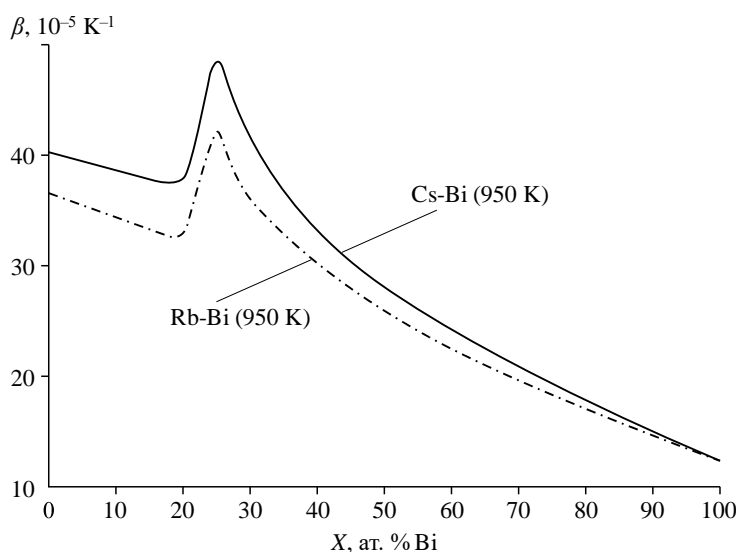


Рис. 12. Концентрационные зависимости объемных коэффициентов теплового расширения жидких систем рубидий-висмут и цезий-висмут (по данным работ [33, 35]).

либо демонстрируют два минимума (система Rb-Bi), либо имеют один минимум, но при другой концентрации (система Cs-Bi). Таким образом, данные по тепловому расширению расплавов Rb-Bi и Cs-Bi согласуются с выводами [10, 11] о постепенной диссоциации комплексов со стехиометрическим составом 3:1 (типа $AM_3^+ Bi^{3-}$) при увеличении температуры, но не подтверждают прямо разрушение полианионных структур (типа $AM_6^+[Bi_4]^{6-}$).

Взаимная диффузия в жидких сплавах щелочных металлов со свинцом и висмутом

Прежде, чем приступить к обсуждению результатов экспериментальных исследований взаимной диффузии в расплавах AM-Pb и AM-Bi, следует пояснить, как они позволяют выявить особенности структуры этих систем. Известно, что коэффициент взаимной диффузии D в жидком бинарном сплаве (или растворе) с компонентами А и В связан с избыточной функцией стабильности соотношением Даркена [43, 44]:

$$\frac{D}{D_{id}} = 1 + ES \frac{X_A X_B}{RT}, \quad (1)$$

здесь R — универсальная газовая постоянная, X_A и $X_B = 1 - X_A$ — атомные доли компонентов в сплаве, D_{id} — коэффициент взаимной диффузии в гипотетическом идеальном растворе с теми же самыми компонентами:

$$D_{id} = X_A D_B + X_B D_A,$$

где D_A , D_B — коэффициенты самодиффузии атомов компонентов в реальной системе (именуемые в англоязычной литературе как «self-diffusion coefficients» или «tracer diffusion coefficients»). Как видно из (1), поведение концентрационной зависимости коэффициента взаимной диффузии должно коррелировать с поведением соответствующей зависимости для избыточной функции стабильности. В частности, наличие максимума на изотерме $ES(X)$ должно приводить к появлению максимума на изотерме $D(X)$ при той же концентрации при условии, что зависимости $D_A(X)$, $D_B(X)$ и, соответственно, $D_{id}(X)$ не имеют слишком глубоких минимумов вблизи этого состава. Последнее может привести к некоторому смещению пика на изотерме $D(X)$ или даже к его исчезновению. В любом случае присутствие ярко выраженного максимума на концентрационной зависимости коэффициента взаимной диффузии является новым независимым подтверждением тенденции к образованию ассоциированных комплексов в жидком сплаве, а положение пика на изотерме $D(X)$, так же, как и $ES(X)$, позволяет оценить стехиометрический состав этих комплексов.

На рис. 13 приведены концентрационные зависимости коэффициента взаимной диффузии $D(X)$ для расплавов Li-Pb, Na-Pb, K-Pb и Cs-Pb [25–27, 31, 37]. Для жидких систем Li-Pb и Na-Pb поведение изотерм $D(X)$, как и $ES(X)$ (см. рис. 7), указывает на тенденцию к образованию комплексов со стехиометрическим составом 4:1. Для системы Cs-Pb зависимость $D(X)$ имеет пик в районе 50 ат. % Pb, свидетельствующий о преобладании полианионных структур в расплаве, с соотношением компонентов 1:1 (напомним, что данные по избыточной функции стабильности для этой системы в литературе отсутствуют). Относительно небольшой максимум на изотерме $D(X)$ для жидкой системы калий-свинец расположен вблизи 40 ат. % Pb, в отличие от пика на концентрационной зависимости избыточной функции стабильности, который находится в районе 50 ат. % Pb.

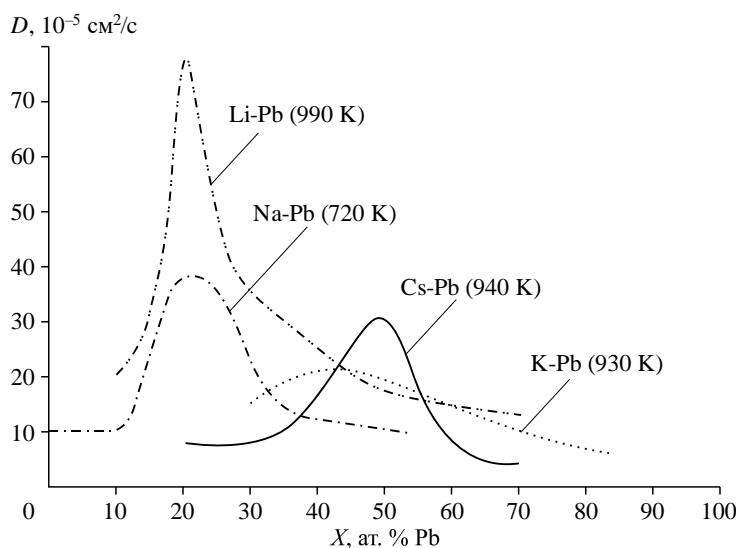


Рис. 13. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимной диффузии в жидких сплавах щелочных металлов со свинцом (по данным работ [25 – 27, 31, 37]).

По нашему мнению, это отличие связано с тем, что коэффициенты самодиффузии заметно уменьшаются при приближении концентрации расплава калий-свинец к эквипотному составу. Каких-либо сведений в литературе об исследованиях самодиффузии компонентов в жидких сплавах щелочных металлов со свинцом и висмутом авторы не обнаружили. Однако в работе [45] была измерена вязкость расплавов калий-свинец в широком интервале концентраций. Согласно этой работе, изотермы кинематической и динамической вязкости имеют заметный максимум при 50 ат. % Pb. В частности, коэффициент кинематической вязкости для расплава эквипотного состава в два и три раза больше, чем соответствующие коэффициенты для жидких калия и свинца. Оценки, выполненные с помощью соотношения Стокса – Эйнштейна, показывают, что изотермы $D_K(X)$, $D_{Pb}(X)$ и $D_{id}(X)$ должны иметь достаточно глубокие минимумы вблизи 50 ат. % Pb, приводящие к уменьшению амплитуды максимума на зависимости $D(X)$ и некоторому смещению его положения. Вероятно, по этой же причине на изотерме $D(X)$ для жидкой системы натрий-свинец отсутствуют особенности вблизи эквипотного состава, в отличие от зависимости $ES(X)$, которая имеет небольшой максимум в этой области концентраций (см. рис. 7). Однако в литературе отсутствуют данные по вязкости расплавов

Na-Pb (как и других жидких систем — AM-Pb и AM-Bi, за исключением вышеупомянутой системы K-Pb), так что данное предположение пока что никак не подтверждено. Подробно эти вопросы рассматривались в работах [25, 27].

На рис. 14 приведены изотермы $D(X)$ для расплавов Rb-Bi и Cs-Bi [32, 34]. Отметим, что исследования взаимной диффузии

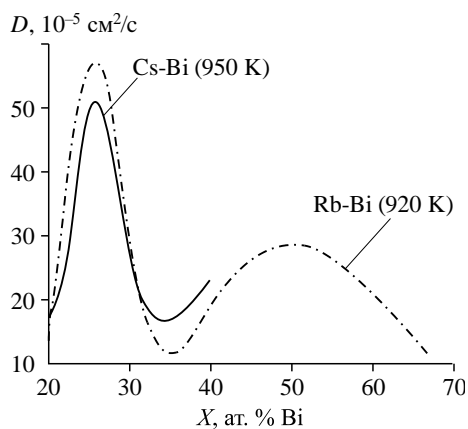


Рис. 14. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимной диффузии в жидких системах рубидий-висмут и цезий-висмут (по данным работ [32, 34]).

в этих системах были проведены на относительно небольшом количестве составов, поэтому полученные зависимости следует рассматривать как оценочные. Тем не менее, как видно из рисунка, обе кривые демонстрируют пики вблизи 25 ат. % Bi, что свидетельствует об образовании ассоциированных комплексов с соотношением компонентов 3:1 и согласуется с результатами измерений электросопротивления и избыточной функции стабильности расплавов AM-Bi (см. рис. 3 и 8). Для системы Rb-Bi изотерма $D(X)$, как и $ES(X)$, также имеет максимум в районе эквимолярного состава, указывающий на тенденцию к образованию комплексов со стехиометрическим соотношением 1:1. Таким образом, подтверждается отмеченное в работах [2, 10] противоречие между результатами измерений термодинамических и электрофизических свойств жидких сплавов тяжелых щелочных металлов с висмутом (напомним, что согласно данным по электросопротивлению и ТКС этих систем соотношение компонентов в полианионных комплексах должно быть близко к 3:2).

Заключение

Результаты исследований термических свойств и взаимной диффузии в жидких сплавах щелочных металлов со свинцом, полученные авторами настоящей работы, согласуются с литературными данными по их электрофизическим и термодинамическим свойствам и в целом подтверждают современные представления о природе химического ближнего порядка в этих системах. В то же время новые результаты по свойствам расплавов рубидий-висмут и цезий-висмут подтверждают вывод работы [2] о том, что существующие модели полианионных структур в жидких системах AM-Bi являются слишком упрощенными и нуждаются в уточнении. Эти модели не могут объяснить не только известное противоречие в поведении концентрационных зависимостей электросопротивления и избыточной функции стабильности расплавов, но и обнаруженные авторами настоящей работы расхождения в поведении температурных коэффициентов электросопротивления и объемных коэффициентов теплового расширения, а также коэффициентов взаимной диффузии и электросопротивления.

Следует еще раз подчеркнуть, что наиболее полную и надежную информацию о структуре жидкометаллических систем с частично ионным характером химической связи можно получить только из данных по парциальным функциям радиального распределения. Однако прямые экспериментальные исследования этих характеристик для указанных систем не проводились, вероятно, ввиду их чрезвычайно высокой сложности [2]. В связи с этим остается актуальным получение косвенных экспериментальных данных о строении таких расплавов, которые можно извлечь из измерений их структурно-чувствительных свойств, плохо исследованных до сих пор (таких, например, как вязкость и теплопроводность). В настоящее время в Институте теплофизики СО РАН проводятся комплексные экспериментальные исследования ряда теплофизических характеристик жидких сплавов AM-Rb и AM-Bi (энтальпия, теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность) в широких интервалах концентраций и температур. Авторы надеются, что обобщение и анализ новых результатов позволит внести существенный вклад в развитие представлений о природе химического ближнего порядка в этих системах.

Список литературы

1. van der Lugt W. Zintl ions as structural units in liquid alloys // Phys. Scripta. 1991. Vol. 1991, No. T39. P. 372–377.
2. van der Lugt W. Polyanions in liquid ionic alloys: a decade of research // J. Phys. Condens. Mat. 1996. Vol. 8, No. 34. P. 6115–6138.

3. Saboungi M.-L., Geertsma W., Price D.L. Ordering in liquid alloys // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990. Vol. 41. P. 207–244.
4. Гантмахер В.Ф. Химическая локализация // *Успехи физических наук.* 2002. Т. 172, № 11. С. 1283–1293.
5. Nguyen V.T., Enderby J.E. The electronic structure of lithium-based liquid semiconducting alloys // *Philosophical Magazine.* 1977. Vol. 35, No. 4. P. 1013–1019.
6. Calaway W.F., Saboungi M.-L. Electrical resistivity of the Na-Pb system: measurements and interpretation // *J. Phys. F: Metal Physics.* 1983. Vol. 13, No. 6. P. 1213–1223.
7. Meijer J.A., Geertsma W., van der Lugt W. Electrical resistivities of liquid alkali-lead and alkali-indium alloys // *J. Phys. F: Metal Physics.* 1985. Vol. 15, No. 4. P. 899–910.
8. Meijer J.A., Vinke G.J.B., van der Lugt W. Resistivity of liquid Rb-Pb and Cs-Pb alloys // *J. Phys. F: Metal Physics.* 1986. Vol. 16, No. 7. P. 845–851.
9. Steinleitner G., Freyland W., Hensel F. Electrical conductivity and excess volume of the liquid alloy system Li-Bi // *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie.* 1975. Vol. 79, No. 12. P. 1186–1189.
10. Xu R., Kinderman R., van der Lugt W. Electrical resistivities of liquid Na-Bi and Rb-Bi alloys // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1991. Vol. 3, No. 1. P. 127–133.
11. Meijer J.A., van der Lugt W. Resistivity of liquid K-Bi and Cs-Bi alloys // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1989. Vol. 1, No. 48. P. 9779–9784.
12. Reijers H.T.J., Saboungi M.-L., Price D.L., Richardson J.W., Volin K.J., van der Lugt W. Structural properties of liquid alkali-metal — lead alloys: NaPb, KPb, RbPb, and CsPb // *Phys. Rev. B.* 1989. Vol. 40, No. 9. P. 6018–6029.
13. Hochgesand K., Winter R. Structure of the equiatomic liquid alloys K-Sb, K-Bi, and Rb-Bi over a wide temperature range // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 112, No. 17. P. 7551–7556.
14. van der Aart S.A., Verhoeven V.W.J., Verkerk P., van der Lugt W. Structure of liquid caesium-bismuth alloys studied by neutron diffraction // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 112, No. 2. P. 857–863.
15. Darken L.S. Thermodynamics of binary metallic solutions // *Trans. Met. Soc. AIME.* 1967. Vol. 239, No. 1. P. 80–89.
16. 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, No. 4. P. 1375–1384.
17. Saboungi M.-L., Herron S.J., Kumar R., Thermodynamic properties of molten sodium-lead alloys: EMF measurements and interpretation // *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie.* 1985. Vol. 89, No. 4. P. 375–380.
18. Saboungi M.-L., Leonard S.R., Ellefson J. Anomalous behavior of liquid K-Pb alloys: Excess stability, entropy and heat capacity // *J. Chem. Phys.* 1986. Vol. 85, No. 10. P. 6072–6081.
19. Tumidajski P.J., Petric A., Takenaka T., Pelton A.D., Saboungi M.-L. Thermodynamic properties of liquid Rb-Pb alloys // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1990. Vol. 2, No. 1. P. 209–220.
20. van der Marel C., van Oosten A.B., Geertsma W., van der Lugt W. The electrical resistivity of liquid Li-Sn, Na-Sn and Na-Pb alloys: strong effects of chemical interactions // *J. Phys. F: Metal Physics.* 1982. Vol. 12, No. 10. P. 2349–2361.
21. Geertsma W., Dijkstra J., van der Lugt W. Electronic structure and charge-transfer-induced cluster formation in alkali-group-IV alloys // *J. Phys. F: Metal Physics.* 1984. Vol. 14, No. 8. P. 1833–1845.
22. Takeda S., Tamaki S. Thermodynamic properties of the liquid Na-Bi system under high pressures // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1990. Vol. 2, No. 50. P. 10173–10182.
23. Petric A., Pelton A.D., Saboungi M.-L. Thermodynamic properties of liquid K-Bi alloys by electromotive force measurements // *J. Phys. F: Metal Physics.* 1988. Vol. 18, No. 7. P. 1473–1489.
24. Petric A., Pelton A. D., Saboungi M.-L. Electromotive force measurements in molten Rb-Bi alloys with a rubidium β'' -alumina electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 1988. Vol. 135, No. 11. P. 2754–2760.
25. Khairulin R.A., Stankus S.V., Abdullaev R.N., Morozov V.A. The interdiffusion in sodium-lead melts of compositions from 2.5 to 41.1 at. % Pb // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2012. Vol. 33, No. 5. P. 369–374.
26. Khairulin R.A., Stankus S.V., Abdullaev R.N. Density, thermal expansion and binary diffusion coefficients of sodium-lead melts // *High Temp. — High Pressures.* 2013. Vol. 42, No. 6. P. 493–507.
27. Абдуллаев Р.Н., Хайрулин Р.А., Станкус С.В. Взаимная диффузия в расплавах системы калий-свинец в широком интервале концентраций // *Теплофизика и аэромеханика.* 2014. Т. 21, № 3. С. 365–372.
28. Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Абдуллаев Р.Н. Термические свойства жидких сплавов системы K-Pb // *Теплофизика и аэромеханика.* 2015. Т. 22, № 3. С. 359–364.
29. Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V., Agazhanov A.S., Savchenko I.V. Volumetric properties of lithium-lead melts // *Intern. J. Thermophys.* 2017. Vol. 38, No. 2. Art. 23. 10 p.
30. Хайрулин Р.А., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В. «Химическое сжатие» в расплавах рубидий-висмут // *Журн. физ. химии.* 2017. Т. 91, № 10. С. 1719–1723.

31. Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Абдуллаев Р.Н. Взаимная диффузия в расплавах системы литий-свинец // Теплофизика и аэромеханика. 2017. Т. 24, № 5. С. 795–800.
32. Khairulin R.A., Stankus S.V., Abdullaev R.N. Mutual diffusion in liquid rubidium-bismuth alloys // J. Engng Thermophys. 2018. Vol. 27, No. 3. P. 303–306.
33. Stankus S.V., Abdullaev R.N., Khairulin R.A. Density of rubidium-bismuth melts // High Temp. — High Pressures. 2018. Vol. 47, No. 5. P. 403–415.
34. Abdullaev R.N., Khairulin R.A., Stankus S.V. Mutual diffusion in liquid alloys of heavy alkali metals with bismuth // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. Vol. 1382. Art. 012173. 4 p.
35. Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V. Volume contraction in liquid caesium-bismuth alloys // Phys. Chem. Liq. 2020. Vol. 58, No. 2. P. 143–149.
36. Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V. Volumetric properties of the liquid Cs-Pb system // Phys. Chem. Liq. 2021. Vol. 59, No. 1. P. 162–168.
37. Abdullaev R.N., Khairulin R.A., Stankus S.V. The interdiffusion in liquid alloys of alkali metals with lead // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. Vol. 2119. Art. 012142. 4 p.
38. Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Попель П.С. Методика экспериментального определения плотности твердых и жидких материалов гамма-методом. Методика ГСССД МЭ 206–2013. М.: Стандартинформ, 2013. 54 с.
39. 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.
40. Franz J.R., Brouers F., Holzhey C. Metal-non-metal transition in liquid alloys with polyvalent components // J. Phys. F: Metal Physics. 1982. Vol. 12, No. 11. P. 2611–2623.
41. Hesson J.C., Shimotake H., Tralmer J.M. Densities of molten sodium-lead and sodium-bismuth alloys // The J. of the Minerals, Metals and Materials Society. 1968. Vol. 20, No. 2. P. 6–7.
42. Martin W., Keita N.M., Lamparter P., Steeb S. Structure and density of gold-cesium-melts. IV. Density measurements with Au-Cs-melts // Phys. Chem. Liq. 1980. Vol. 10, No. 1. P. 85–93.
43. Soltwisch M., Quitmann D., Ruppertsberg H., Suck J.B. Dynamic of concentration fluctuations in a hetero-coordinated binary liquid alloys // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 28, No. 10. P. 5583–5598.
44. Singh R.N., Sommer F. Segregation and immiscibility in liquid binary alloys // Rep. Prog. Phys. 1997. Vol. 60, No. 1. P. 57–150.
45. Буссе-Мачукас В.Б., Морачевский А.Г., Маланина И.Б., Стаценко С.И. Вязкость жидких сплавов системы свинец-калий // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1975. № 2. С. 35–37.

*Статья поступила в редакцию 31 августа 2023 г.,
после доработки — 18 октября 2023 г.,
принята к публикации 21 ноября 2023 г.*