

УДК 541.13

## ЭЛЕКТРОПЕРЕНОС В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ

Д. К. Белащенко

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	530
II. Феноменологическое описание электропереноса в жидких металлах	532
III. Методики изучения электропереноса в жидких металлах	541
IV. Расшифровка эффективных зарядов ионов в металлических растворах	544
V. Результаты исследований электропереноса в жидких металлических растворах	547
1. Электроперенос в амальгамах	547
2. Электроперенос примесей в щелочных металлах	549
3. Электроперенос в различных растворителях	552
4. Электроперенос в разбавленных растворах на основе Cd, In, Sn, Pb, Bi, Ag, Fe, Ni и т. п.	554
5. Электроперенос в двойных жидких сплавах	559
6. Связь между явлениями электропроводности и электропереноса в жидких металлах	560
7. Изучение электродиффузионного потенциала в жидких металлических растворах	561

## I. ВВЕДЕНИЕ

Понятие электропереноса (или электродиффузии, электролитической миграции и т. п.) охватывает круг явлений, связанных с направленным перемещением компонентов раствора при прохождении через него постоянного электрического тока. Поскольку реальное вещество, даже химически чистое, в общем случае представляет собой раствор либо различных изотопов, либо дефектов разного типа в матрице (вакансий, дислоцированных атомов и т. д.), и, кроме того, содержит активированные комплексы, находящиеся в переходном состоянии, то явление электропереноса может наблюдаться и наблюдается также и в чистых веществах.

Величина эффекта электропереноса зависит от различных обстоятельств: природы раствора, величины электрического поля, концентрации, температуры и других параметров. Поскольку направленное перемещение (миграция) при электропереносе (э. п.) совершается на основе и путем диффузионных блужданий отдельных частиц, то представляется очевидной непосредственная связь между элементарными актами диффузии и э. п. Если внешнее электрическое поле, приложенное к системе, мало по сравнению с атомными полями, то роль внешнего поля сводится лишь к некоторому упорядочению отдельных элементарных актов диффузии, но не приводит к изменению механизма самих актов. Это обстоятельство связано с тем, что слабое внешнее поле может рассматриваться как возмущение, изменяющее число частиц, совершающих переходы вдоль поля и против поля, но не влияющее на частоту этих переходов. Частота переходов может зависеть от внешнего поля в том случае, когда изменение потенциальной энергии, связанное с перемещением заряженной частицы и ее окружения во

внешнем поле, становится сравнимым с энергией активации диффузионного процесса. Для этого необходимо применять поля напряженностью в  $10^7$ — $10^8$  В/см, что вряд ли осуществимо.

Элементарный акт диффузии — довольно сложный процесс, особенно в металлах. Как известно, заряд, внесенный в металл, должен экранироваться электронами проводимости. Эти экранирующие электроны обычно не локализованы вблизи центрального заряда (иона примеси), и их нельзя считать движущимися за центральным зарядом наподобие жесткой оболочки иона. Поэтому при элементарном акте диффузии в металле происходит не только перемещение заряженного иона примеси, но и перераспределение электронов проводимости в пространстве, приводящее к более или менее полному экранированию иона на всем пути перехода. В случае электропереноса эти процессы осуществляются совместно с прохождением тока через металл, так что существенным становится взаимодействие самого иона и экранирующего заряда с потоком электронов проводимости. Все эти особенности приводят к тому, что эффекты электропереноса характеризуют не только заряд ионов компонентов раствора, но и состояние электронов проводимости, и взаимодействие первых со вторыми. Поэтому изучение электропереноса дает возможность исследовать не только электрические свойства диффундирующих частиц, но также механизм и особенности самого элементарного акта диффузии.

Явление э. п. стало в последнее время одним из самых распространенных средств исследования ионных кристаллов и полупроводников. Для ионных кристаллов это связано главным образом с тем, что в них э. п. (ионная проводимость) обуславливает электропроводность вещества и является свойством, весьма чувствительным к образованию в кристалле заряженных комплексов, дефектов и т. д. Изучение э. п. в солях облегчается возможностью достижения значительных электрических полей ( $10^4$ — $10^5$  В/см). Исследование э. п. в полупроводниках позволяет установить знак и величину заряда примеси, определяющие ее действие как легирующей добавки (донорное или акцепторное поведение). Ввиду большой роли примесей в металлургии и в физике полупроводников изучение э. п. в этих объектах широко развивается.

К сожалению, исследованиям э. п. в металлических системах уделялось и уделяется сейчас слишком мало внимания. Это объясняется отчасти тем, что величина э. п. в металлах относительно мала (числа переноса ионов в металлических растворах в лучшем случае достигают  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  моль/фарадей). Кроме того, отсутствие до настоящего времени удовлетворительной теории э. п. сильно мешает развитию экспериментальных работ в этой области. Лишь в последние годы интерес к изучению э. п. повысился, главным образом, в связи с открытием возможности при помощи э. п. разделять изотопы в жидких металлах. Стали проводить также работы по изучению э. п. в твердых металлических растворах и чистых металлах, главным образом, в СССР. Характерно стремление перейти от качественных или полуквантитативных рассмотрений к точной количественной характеристике э. п. Необходимо отметить, однако, что до последнего времени результаты измерений э. п. истолковывались слишком упрощенно. Применение соотношения Эйнштейна, связывающего подвижность с коэффициентом диффузии, позволяет из скорости переноса примеси в электрическом поле определить некоторую характеристику, имеющую размерность заряда — «эффективный заряд», величина которого обусловлена не только зарядом диффундирующего иона, но и всей совокупностью взаимодействий этого иона с окружающей системой ионов и электронов. Однако

в ранних работах этот эффективный заряд отождествляли с «истинным зарядом» иона и делали отсюда далеко идущие выводы относительно характера взаимодействия в растворах и т. д. В последнее время положение несколько изменилось. При исследовании э. п. стали учитывать наличие так называемого «электронного ветра», т. е. взаимодействия потока электронов (электрического тока) с ионами примеси. Эти и другие особенности существенно осложняют картину диффузионного перехода при наличии электрического поля и затрудняют истолкование экспериментальных данных. В настоящее время, в частности, еще нет надежного способа вычисления «истинного заряда» иона из величины эффективного заряда при электропереносе в твердых растворах.

Положение в области изучения э. п. в жидких металлических растворах, пожалуй, еще менее удовлетворительно. Несмотря на большое число работ, проведенных в этом направлении, имеется очень мало экспериментальных данных, заслуживающих доверия. Это обстоятельство связано с ненадежностью применяемых методов. Основной причиной, приводящей к неправильным результатам, по-видимому, является конвекция, обусловленная высокими плотностями тока, нагреванием сплава и влиянием градиентов плотности, возникающих в процессе электропереноса.

Вообще говоря, жидкие растворы являются, по сравнению с твердыми, более простым объектом. Поскольку энергия активации диффузии в жидких металлах примерно на порядок величины меньше, чем в твердых, и близка к энергии теплового движения атомов, то разница между основным и переходным состояниями для жидкости, по-видимому, мало существенна. Тогда можно в первом приближении пренебречь скачкообразностью диффузионных переходов и принять за основу модель электропереноса, согласно которой ион примеси дрейфует с постоянной скоростью в вязкой жидкости под действием электрической силы. При такой трактовке исчезают трудности, связанные с детальным рассмотрением ближайшей окрестности диффундирующего иона, и облегчается истолкование результатов эксперимента.

В результате ряда работ выявилась довольно четкая грань между э. п. в твердых и жидких металлах. По-видимому, эта грань не означает какого-либо принципиального отличия в их поведении, однако определенные качественные различия очевидны. Основными причинами их можно считать отсутствие жесткой решетки в кристаллах и, как уже отмечалось, значительную разницу в энергиях активации диффузии. Поэтому создалось такое положение, когда исследования в каждой из двух областей проводят различными методами и получают отличающиеся друг от друга результаты. Выяснение причин различий должно привести к лучшему пониманию механизма диффузии в обоих случаях.

В данном обзоре рассматриваются результаты изучения э. п. в жидких металлических растворах.

## II. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ

Первые попытки количественного описания э. п. для частного случая весьма разбавленных двойных металлических растворов были сделаны Вагнером<sup>1</sup> и Шварцем<sup>2</sup>. Вагнер ввел подвижности растворителя и примеси  $u_1$  и  $u_2$ , коэффициенты самодиффузии растворителя  $D_1$  и диффузии примеси  $D_2$ , заряды ионов растворителя  $z_1e$  и примеси  $z_2e$  ( $e$  —

заряд электрона). Скорости ионов в поле напряженностью  $1V/cm$  равны

$$v_1 = \frac{z_1 e u_1}{300}; \quad v_2 = \frac{z_2 e u_2}{300} \quad (1)$$

Вагнер ввел число переноса примеси  $t_2$  как повышение молярной доли примеси на катоде, отнесенное к постоянному числу молей смеси у катода и поделенное на число прошедших эквивалентов заряда. С помощью соотношения Эйнштейна

$$u_i = \frac{D_i}{kT} \quad (2)$$

Вагнер получил (см. <sup>1, 3</sup>):

$$\frac{t_2}{N_2} = \frac{96\,500}{300} \frac{z_2 D_2 - z_1 D_1}{\kappa} \frac{N e d_1}{R T A_1}, \quad (3)$$

где  $N_2$  — молярная доля примеси,  $\kappa$  — электропроводность раствора в  $ом^{-1} см^{-1}$ ,  $N$  — число Авогадро,  $d_1$  — плотность растворителя,  $A_1$  — его атомный вес,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура. С помощью формулы (3) Вагнер рассчитал значения  $t$  для ряда амальгам, принимая  $z_1$  и  $z_2$  равными химическим валентностям.

Трактовка Вагнером э. п. в жидких растворах не может быть признана удовлетворительной по следующим причинам.

1. Если диффузионные процессы идут в жидкости, то в большинстве случаев рационально выбирать систему отсчета, связанную не с жидкостью, а с содержащим ее сосудом. При этом суммарный поток объема (поток частиц, умноженный на их объем), обусловленный диффузией каждого компонента, должен быть равен нулю. В этом случае кинетика процесса определялась бы не двумя коэффициентами диффузии  $D_1$  и  $D_2$ , а лишь одним коэффициентом гетеродиффузии  $D = D_1 N_2 + D_2 N_1$  (см., например, <sup>4, 5</sup>).

2. На ионы в растворе действует не только сила поля  $F_n = eEz$  ( $E$  — напряженность поля), но и другие силы. В самом деле, при наличии только сил поля на все ионы раствора или чистого металла в целом действовала бы не равная нулю сила. Однако, вследствие электронейтральности проводника, прохождение через него тока не должно приводить к возникновению результирующей силы. Поэтому необходим учет других сил, кроме сил поля, причем они не должны быть внутренними (типа сил трения по Стоксу), поскольку равнодействующая внутренних сил равна нулю. Причиной этих добавочных сил является взаимодействие между подсистемами ионов и электронов проводимости. Кроме этого, необходим учет взаимодействия между подсистемами ионов различного сорта.

Шварц <sup>2</sup> рассмотрел проблему э. п. с другой точки зрения, воспользовавшись аналогией между поведением зарядов в электрическом поле и частиц различной массы в поле тяготения. На массу, погруженную в жидкость, действует выталкивающая сила. Аналогично, если через металлический раствор пропускается ток, то на каждый ион примеси действует «электрогидростатическая сила», пропорциональная его объему и плотности заряда растворителя. Плотности заряда каждого компонента равны

$$\alpha_1 = \frac{ez_1}{\bar{v}_1}; \quad \alpha_2 = \frac{ez_2}{\bar{v}_2}, \quad (4)$$

где  $\bar{v}_1$  и  $\bar{v}_2$  — парциальные объемы ионов растворителя и примеси. По-

скольку электрогидростатическая сила противодействует силе поля (иначе компоненты не накапливались бы у электродов в процессе э. п., а выделялись на них), она должна быть направлена к аноду.

Следовательно, на ион примеси действуют две силы: сила поля  $F_{\pi} = eEz_2$  и электрогидростатическая сила

$$F_{\text{эг}} = \bar{v}_2 \alpha_1 E, \quad (5)$$

вычисляемая по «закону Архимеда». Результирующая сила

$$F_2 = F_{\pi} - F_{\text{эг}} = E \bar{v}_2 (\alpha_2 - \alpha_1). \quad (6)$$

Применяя далее соотношение Эйнштейна и беря за неподвижную систему координат растворитель, Шварц получил

$$\frac{t_2}{N_2} = \frac{96\,500}{300} \frac{ND_2 d_1 e}{RT A_1 \kappa} \left( \frac{z_2}{\bar{v}_2} - \frac{z_1}{\bar{v}_1} \right) \bar{v}_2 \quad (7)$$

Значения  $z$  у Шварца произвольны и не совпадают с обычными химическими валентностями.

Трактовка Шварца также не является удовлетворительной, хотя она и лучше, чем метод Вагнера. В самом деле, Шварц учитывает наличие силы, направленной противоположно силе поля, однако произвольно считает ее пропорциональной объему иона. При таком допущении полная сила, действующая на все ионы раствора, также не обращается в нуль, и нарушается условие механического равновесия проводника с током.

В работе<sup>6</sup> Вагнер показал, что введение Шварцем «электрогидростатической силы» эквивалентно утверждению, что в растворе равны по абсолютной величине не числа переноса каждого из двух компонентов, как в<sup>1</sup>, а потоки объемов ионов каждого сорта, что лучше описывает свойства жидкости. В<sup>6</sup> отмечено также, что пока не найден способ определения зарядов ионов  $z_1$  и  $z_2$  (т. е. учет взаимодействия ионов с потоком электронов), формулы (3) и (7) остаются лишь приближенными.

Расчет стационарного состояния в концентрированном двойном растворе сделал Дракин<sup>7</sup> на основании классической термодинамики. При виртуальном переносе моля первого компонента из начала координат в точку  $l$  работа переноса

$$A_1 = RT \ln \frac{a'_0}{a'_l}, \quad (8)$$

где  $a'_0$  и  $a'_l$  — активности первого компонента в начале координат и в точке  $l$ . При равновесии эта работа должна быть равна электрической работе. Следовательно,

$$RT \ln \frac{a'_0}{a'_l} = \Delta U z_1 F, \quad (9)$$

где  $\Delta U$  — падение напряжения на данном участке,  $F$  — число Фарадея. Соответственно, для переноса моля второго компонента в обратном направлении

$$RT \ln \frac{a''_l}{a''_0} = -\Delta U z_2 F. \quad (10)$$

Складывая (9) и (10), Дракин получает уравнение стационарного состояния:

$$\ln \frac{a_0'}{a_0''} - \ln \frac{a_1'}{a_1''} = \frac{\Delta U F (z_1 - z_2)}{RT} \quad (11)$$

Для числа переноса  $t_i$  в разбавленном растворе получается

$$\frac{t_i}{N_i} = \frac{D (z_1 - z_2) F^2}{\kappa RT} \quad (12)$$

Метод расчета стационарного состояния при э. п., примененный Дракиным, подверг критике Барановский<sup>8</sup>. Барановский указал, что поскольку система раствор — ток не равновесна, а лишь стационарна, то к ней нужно применять методы не классической термодинамики, а термодинамики необратимых процессов. Эта критика относится и к теориям Шварца и Вагнера.

В работах<sup>9,10</sup> Барановский рассмотрел э. п. методом Онзагера. Обозначим через  $I_k$  — потоки ионов компонентов, а через  $I_e$  — поток электронов. Тогда

$$I_k = \sum_1^n L_{ki} X_i + L_{ke} X_e \quad (13)$$

$$I_e = \sum_1^n L_{ei} X_i + L_{ee} X_e$$

Здесь  $L_{ps}$  — кинетические коэффициенты ( $L_{ps} = L_{sp}$ ),  $n$  — число компонентов, а  $X$  — термодинамические силы:

$$X_i = - \text{grad } \mu_i - e_i \text{ grad } \varphi \quad (14)$$

$$X_e = - \text{grad } \mu_e + F \text{ grad } \varphi,$$

где  $\mu_i$  — молярный химический потенциал  $i$ -го компонента,  $e_i$  — его молярный заряд,  $\mu_e$  — молярный химический потенциал электрона,  $\varphi$  — электрический потенциал. Далее учитываются условия электронейтральности

$$\sum_1^n e_i c_i - F c_e = 0 \quad (15)$$

( $c$  — концентрация) и связи потоков компонентов

$$\sum_1^n I_i \bar{v}_i = 0 \quad (16)$$

( $\bar{v}_i$  — парциальные объемы компонентов) и вводятся величины  $e_i'$  по формулам

$$L_{ke} = \sum_{i=1}^{n-1} L_{ki} e_i' \quad (17)$$

Тогда<sup>10</sup>

$$I_k = \sum_{i=1}^{n-1} L_{ki} \left( X_i - \frac{\bar{v}_i}{\bar{v}_n} X_n + e_i' X_e \right) \quad (18)$$

$$I_e = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} L_{ki} e_i' \left( X_k - \frac{\bar{v}_k}{\bar{v}_n} X_n \right) + L_{ee} X_e$$

Далее берется случай весьма разбавленного двойного раствора. При этом

$$\begin{aligned} X_1 &= -\text{grad } \mu_1 - e_1 \text{ grad } \varphi \\ X_2 &= -e_2 \text{ grad } \varphi \\ X_e &= F \text{ grad } \varphi \end{aligned} \quad (19)$$

Обозначив

$$e_1 - \frac{\bar{v}_1}{v_2} e_2 - e'_1 F = E^*, \quad (20)$$

Барановский получает для стационарного состояния ( $I_1 = I_2 = 0$ ) условие

$$\frac{\text{grad } \mu_1}{\text{grad } \varphi} = -E^* \quad (21)$$

Здесь индекс «1» относится к примеси.

При диффузии в металлическом растворе возникает электродиффузионный потенциал

$$\frac{\text{grad } \varphi}{\text{grad } \mu_1} = \frac{t_1}{F}, \quad (22)$$

где  $t_1$  — число переноса примеси, равное  $I_1/I_e$  при  $\text{grad } \mu_1 = 0$ .

Связь между коэффициентом диффузии,  $t_1$  и  $E^*$  такова

$$D = \frac{\kappa t_1 RT [1 + \partial \ln f_1 / \partial \ln c_1]}{c_1 E^* F}, \quad (23)$$

где  $f_1$  — коэффициент активности.

Величина  $E^*$  является по<sup>9,10</sup> своеобразным зарядом переноса и имеет смысл «эффективного заряда» ионов примеси, рассчитанного на грамм-ион.

При  $e_1 = 0$  и  $\bar{v}_1 = \bar{v}_2$  уравнение (21) переходит в формулу Дракина (11). В случае твердых сплавов, когда условие связи потоков ионов можно не учитывать, величина  $E^*$  становится равной  $e_1 - e'_1 F$  [см. (20)].

Величины  $\mu_i$  в (14) имеют смысл химических потенциалов ионов. Окончательный же результат — уравнения (21) и (22) — должен содержать химический потенциал «нейтрального» компонента, связь которого с концентрацией раствора известна из термодинамических данных. Обозначим химический потенциал первого компонента (не иона!) через  $\mu_1^*$ . Тогда

$$\mu_1^* = \mu_1 + \frac{e_1}{F} \mu_e \quad (24)$$

ввиду того, что в растворе существует равновесие  $i\text{-й атом} \rightleftharpoons i\text{-й ион} + \frac{e_1}{F}$  (электрон). Отсюда

$$\text{grad } \mu_1^* = \text{grad } \mu_1 + \frac{e_1}{F} \text{ grad } \mu_e. \quad (25)$$

Однако для сильно разбавленного раствора  $\text{grad } \mu_e = 0$ . Тогда  $\text{grad } \mu_1^* = \text{grad } \mu_1$  и в уравнениях (21) и (22) можно заменить  $\mu_1$  на  $\mu_1^*$ .

Рассмотрение э. п. в двухкомпонентном металлическом растворе любой концентрации при постоянной температуре было проведено в работе<sup>11</sup> для частного случая  $\bar{v}_1 = \bar{v}_2$ , т. е.  $I_1 + I_2 = 0$ . Уравнения Онзагера записаны в виде

$$I_i = L_{ik} X_k (i, k = 1, 2, 3), \quad (26)$$

причем  $I_1$  и  $I_2$  — потоки ионов первого и второго компонентов, а  $I_3$  — поток электронов (суммирование по  $k$ ). Силы  $X_i$  равны:

$$\begin{aligned} X_1 &= -\frac{\partial \mu_1}{\partial x} - e_1 \frac{\partial \phi}{\partial x} \\ X_2 &= -\frac{\partial \mu_2}{\partial x} - e_2 \frac{\partial \phi}{\partial x} \\ X_3 &= -\frac{\partial \mu_3}{\partial x} - e_3 \frac{\partial \phi}{\partial x} \end{aligned} \quad (27)$$

Здесь  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$  — химические потенциалы отдельных ионов (не атомов компонентов!) 1-го и 2-го сорта и электронов,  $e_1, e_2$  и  $e_3$  — их заряды (в системе CGS),  $x$  — координата длины образца,  $\phi$  — электрический потенциал. Условие электронейтральности имеет вид:

$$\sum_{i=1}^3 e_i I_i = I, \quad (28)$$

где  $I$  — плотность внешнего тока, проходящего через систему. Как показано в<sup>11</sup>, из условия  $I_1 + I_2 = 0$  следует, что

$$\begin{aligned} L_{11} &= -L_{12} = L_{22}, \\ L_{13} &= -L_{23}. \end{aligned} \quad (29)$$

Далее в<sup>11</sup> введены химические потенциалы атомов (измеримые в термодинамическом эксперименте)  $\mu^*$ :

$$\mu_1^* = \mu_1 - \frac{e_1}{e_3} \mu_3. \quad (30)$$

$$\mu_2^* = \mu_2 - \frac{e_2}{e_3} \mu_3.$$

[уравнения (30) эквивалентны (24)]. Решение системы (26) — (27) с учетом (28) — (30) и уравнения Гиббса — Дюгема приводит к результату<sup>11</sup>:

$$I_1 = c_1 u_1 E - D \frac{\partial c_1}{\partial x}, \quad (31)$$

где  $u_1$  — подвижность первого компонента,  $E$  — напряженность поля, обусловленная внешним током,  $E = I/\kappa$ ,  $\kappa$  — электропроводность. В случае э. п. градиенты химических потенциалов иона и электрона комбинируются таким образом, что диффузионный (или электродиффузионный) поток зависит в конечном счете лишь от градиента химического потенциала нейтральных атомов. Это обстоятельство подтверждает известную точку зрения о невозможности измерения скачка потенциала на границе фаз не только на основе равновесных, но и кинетических измерений.

В<sup>11</sup> «эффективный заряд иона»  $e_i^*$  определяется соотношением

$$u_i = \frac{D}{kT} e_i^* \frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln a_i} \quad (32)$$

где  $a_i$  — термодинамическая активность  $i$ -го компонента. Этот заряд имеет простой физический смысл: если на  $i$ -й ион в растворе действует суммарная движущая сила  $F_i$ , то

$$e_i^* = \frac{F_i}{E}, \quad (33)$$

где  $E$  — напряженность поля, обусловленная внешним током. Таким образом, эффективный заряд иона  $e^*$  учитывает и обычную силу поля,



и взаимодействие иона с потоком электронов, и взаимодействие подсистем ионов разного сорта, и т. д. Множитель  $d \ln c_i / d \ln a_i$  в (32) учитывает, как обычно, отклонения свойств раствора от идеальности.

В стационарном состоянии  $I_1 = 0$ , и<sup>11</sup>

$$\frac{\partial \ln a_1}{\partial x} = \frac{e_1^* E}{kT} \quad (34)$$

Аналогичное уравнение справедливо для второго компонента. Эффективные заряды связаны между собой условием равенства нулю полной силы, действующей на весь раствор (условие механического равновесия):

$$c_1 e_1^* + c_2 e_2^* = 0 \quad (35)$$

Как показано в<sup>12</sup>, формула Барановского (21) для стационарного состояния в случае бесконечно разбавленного раствора эквивалентна уравнению (34). При этом  $E^*$  из (20) равно  $Ne_1^*(N - \text{число Авогадро})$ .

В случае диффузии в неоднородном разомкнутом образце должен наблюдаться эффект, обратный электропереносу, — возникновение электродиффузионного потенциала (э. д. п.). Впервые предположение о существовании э. д. п. в металлах было высказано Льюисом и др.<sup>13</sup> Для величины э. д. п. при диффузии примеси из сильно разбавленного раствора в чистый растворитель Шварц получил следующее выражение<sup>14</sup>

$$t_1 = \frac{\Delta U F}{RT} \quad (36)$$

Здесь  $t_1$  — число переноса примеси,  $\Delta U$  — напряжение между раствором и растворителем.

Для электрического поля при обычной диффузии в<sup>11</sup> получено:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{1}{e_3} \frac{\partial \mu_3}{\partial x} - e_1^* \frac{D}{\kappa} \frac{\partial c_1}{\partial x} \left( 1 + \frac{c_1}{c_2} \right) \quad (37)$$

Первое слагаемое в правой части представляет собой обычную «внутреннюю» контактную разность потенциалов (т. е. контактную разность потенциалов при отсутствии зависимости от состава скачков на границах раздела металл—вакуум), а второе — градиент э. д. п. Легко показать, что в случае, рассмотренном Шварцем, (36) и (37) эквивалентны.

Интересно, что градиент э. д. п. имеет форму, напоминающую закон Ома.

В самом деле, множитель  $-D \frac{\partial c_1}{\partial x}$  в уравнении (37) равен потоку ионов

первого компонента; тогда множитель  $-D \frac{\partial c_1}{\partial x} e_1^* \left( 1 + \frac{c_1}{c_2} \right)$  описывает некоторую эффективную плотность тока, обусловленную движением ионов, а деление плотности тока на электропроводность  $\kappa$  дает соответствующую напряженность поля.

В<sup>11</sup> дана также трактовка тепла переноса, рассматриваемого в методе Томсона. Показано, что тепло переноса состоит из двух частей: слагаемого, связанного с переводом электронного заряда  $e_1 - e_2$  (компенсирующего перенос ионных зарядов) из точки с одним значением химического потенциала электрона в точку с другим его значением, и слагаемого, описывающего работу переноса ионов с определенными эффективными зарядами в поле внешнего тока  $E$ .

При этом поле и электронный поток совершают работу  $(e_1^* - e_2^*) Edx$ , где  $dx$  — путь.

В<sup>15</sup> проведено обобщение результатов работы<sup>11</sup> на случай произвольного  $n$ -компонентного сплава. Расчеты показывают, что стационарное распределение каждого компонента в любом случае определяется лишь эффективным зарядом соответствующего иона:

$$\frac{\partial \ln a_i}{\partial x} = \frac{e_i^* E}{kT}. \quad (38)$$

Эффективные заряды ионов различных компонентов связаны между собой соотношением [см. (35)]:

$$\sum_{i=1}^n c_i e_i^* = 0 \quad (39)$$

Иной подход к проблеме э. п. для частного случая разделения изотопов в электрическом поле дал Клемм<sup>16,17</sup>. Если обозначить  $z_i$  — валентность,  $\zeta_i$  — степень ионизации,  $N_i$  — молярные доли,  $r_{ik}$  — «коэффициенты трения» между частицами  $i$ -го и  $k$ -го сорта,  $v_{ik} = v_i - v_k$  — относительную скорость частиц  $i$ -го и  $k$ -го сорта, то условия равенства электрических сил силам трения для каждого сорта частиц запишутся в виде:

$$\begin{aligned} -\zeta_1 z_1 F \operatorname{grad} \varphi &= r_{12} N_2 v_{12} + r_{1n} N_n v_{1n} \\ -\zeta_2 z_2 F \operatorname{grad} \varphi &= r_{21} N_1 v_{21} + r_{2n} N_n v_{2n} \\ \zeta_n z_n F \operatorname{grad} \varphi &= r_{n1} N_1 v_{n1} + r_{n2} N_2 v_{n2}. \end{aligned} \quad (40)$$

Здесь индекс 1 относится к легкому изотопу, индекс 2 — к тяжелому, индекс  $n$  — к электронам. Предполагается, что  $r_{ik} = r_{ki}$  и  $z_1 = z_2 = z$ . Далее обозначено

$$\begin{aligned} N_1 + N_2 &= N_p, \quad N_p + N_n = 1, \quad N_n = zN_p, \\ \zeta_p &= (N_1 \zeta_1 + N_2 \zeta_2) / N_p \end{aligned} \quad (41)$$

Решение системы (40) имеет вид:

$$\frac{v_{12}}{v_{pn}} = \left( \frac{\zeta_1 - \zeta_2}{\zeta_p} - \frac{r_{1n} - r_{2n}}{r_{pn}} \right) / \left( 1 + \frac{r_{12}}{zr_{pn}} \right) \quad (42)$$

Индекс  $p$  пишется там, где различие между 1 и 2 несущественно.

В<sup>16</sup> показано, что

$$z \zeta_p \left( 1 + \frac{r_{12}}{zr_{pn}} \right) = \frac{RT\kappa}{F^2 c D} \quad (43)$$

где  $c$  — концентрация вещества в г·э.кв/см<sup>3</sup>.

Клемм считает, что описанная модель не может объяснить экспериментально наблюдаемую миграцию легкого изотопа при э. п. к аноду и предполагает, что ионы каждого сорта могут существовать в двух состояниях — подвижном (активированном) и неподвижном. Тогда необходимо записать вместо трех уравнений (40) четыре: для подвижных ионов легкого изотопа, подвижных ионов тяжелого изотопа, неподвижных ионов и электронов. Обозначая подвижные ионы индексом  $b$ , а неподвижные —  $u$ , Клемм получает в<sup>17</sup>:

$$\frac{v_{12}}{v_{pn}} = \frac{N_b}{N_p} \frac{v_{bn}}{v_{pn}} \frac{r_{2bu} - r_{1bu}}{r_{bn}} / \left( 1 + \frac{N_b}{N_n} \frac{r_{1b2b}}{r_{bn}} \right) \quad (44)$$

Однако имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные по э.п. и диффузии в жидких металлических растворах не дают достаточных оснований считать необходимой гипотезу о существенном различии свойств ионов в основном и переходном состояниях. Наоборот, в ряде работ<sup>18, 19</sup> показано, что диффузия в жидких металлах хорошо описывается теорией, отличной от теории Френкеля — Эйринга и отказывающейся от введения энергии активации. Таким образом, вопрос о том, в какой мере необходимо учитывать различия свойств одного и то же иона в разные моменты времени (т. е. в разных точках его траектории), остается пока открытым. Все же, удовлетворительная выполнимость для металлических растворов соотношения Стокса — Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{4\pi\eta r} \quad (45)$$

(см., например,<sup>19, 20</sup>) указывает, что модель дрейфа вполне пригодна. Если это так, то различия свойств иона в разных точках его траектории можно в первом приближении считать несущественными. Возможно, что для эффекта разделения изотопов методом э.п. в жидких металлах это не так. Особенности могут возникнуть также в жидких системах с сильным взаимодействием компонентов (с образованием интерметаллидов), особенно вблизи соответствующих максимумов на кривой ликвидус. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Как известно, при переносе ионов в растворах электролитов необходим учет релаксационного и катафоретического эффектов<sup>21</sup>. Эффекты, аналогичные этим, могут иметь место и в металлических расплавах. В частности, «электронный ветер» можно считать, по сути дела, электронным катафоретическим эффектом. Релаксационный эффект, пропорциональный скорости дрейфа ионов, по-видимому, пренебрежимо мал в металлах, поскольку практически достижимые поля в них невелики. Однако может иметь место еще и ионный катафоретический эффект, т. е. увлечение иона при э. п. окружающими его ионами. Этот эффект был рассмотрен в<sup>22</sup> методом Дебая — Фалькенгагена, в предположении, что каждый ион увлекается своей первой координационной сферой, движущейся как одно целое.

В полностью неупорядоченном растворе ионный катафоретический эффект отсутствует, так как сила, действующая на первую координационную сферу, равна нулю. При наличии статистической корреляции второе приближение теории растворов дает<sup>22</sup>:

$$e_i^{**} = e_i^* \left( 1 + \frac{\Delta H}{2\pi\eta r_c N D} \right) \quad (46)$$

где  $e_i^{**}$  — кажущийся эффективный заряд,  $e_i^*$  — эффективный заряд, учитывающий лишь «истинный заряд» и взаимодействие с электронами проводимости,  $\Delta H$  — энтальпия смещения данного раствора,  $\eta$  — его динамическая вязкость,  $r_c$  — радиус первой координационной сферы,  $N$  — число Авогадро,  $D$  — коэффициент диффузии. Формула (46) справедлива при  $|\Delta H| \ll RT$ , когда пригоден квазихимический метод теории растворов. Подставляя  $D$  из (45) и полагая  $r/r_c \approx 1/3$ , получим<sup>22</sup>:

$$e_i^{**} \cong e_i^* \left( 1 + \frac{2}{3} \frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (47)$$

Таким образом, положительное отклонение от идеальности должно обусловить неравенство  $|e_i^{**}| > |e_i^*|$ , а отрицательное — наоборот.

В случае  $|\Delta H| > RT$  учет взаимодействия ионов различного сорта при э. п. довольно труден. Однако тогда наблюдаются интересные эффекты, в частности, инверсия направления э. п. при определенных концентрациях раствора<sup>23</sup>. Решение задачи о влиянии сильного взаимодействия ионов в сплавах на э. п. было бы весьма полезно.

### III. МЕТОДИКИ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ

Самым употребительным является метод изучения стационарного распределения компонентов раствора в капилляре. Жидкий сплав заливают в капилляр и пропускают по нему постоянный ток до тех пор, пока не установится стационарное состояние. Затем сплав охлаждают, анализируют, строят графики распределения компонентов вдоль капилляра и вычисляют характеристики электропереноса.

Исследования<sup>24, 25</sup> показали, что расположение и форма капилляра весьма существенно влияют на результаты эксперимента. В частности, прямой горизонтальный капилляр, применявшийся в ряде работ Креманна с сотрудниками, мало пригоден для изучения э. п. В ходе э. п. вдоль капилляра возникает градиент плотности, приводящий к продольной конвекции; более тяжелые слои металла подтекают под более легкие. Увеличение диаметра капилляра способствует этому процессу. В связи с этим результаты, полученные в горизонтальных капиллярах умеренного диаметра (1,5—3 мм) могут рассматриваться лишь как качественные.

С целью ослабить конвекцию, в работах<sup>24, 26–29</sup> были применены зигзагообразные и спиральные капилляры. Эта мера оказывается недостаточной, поскольку в тех коленах капилляра, где более тяжелый компонент должен мигрировать вверх, создается неблагоприятный градиент плотности, и возникает конвекция.

Оценить роль конвекции можно по времени установления стационарного состояния. Это время по порядку величины равно

$$\tau \sim l^2/D, \quad (48)$$

где  $l$  — половина длины капилляра. Например, при длине капилляра 40—50 см и  $D \sim 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек величина  $\tau \sim 300$ —400 суток. Однако в работе<sup>23</sup>  $\tau_{\text{набл.}} \approx 20$  час., в работе<sup>27</sup>  $\tau_{\text{набл.}} \approx 300$ —400 час., в<sup>24</sup>  $\tau_{\text{набл.}} \approx 2000$  час., то есть  $\tau_{\text{набл.}} \ll \tau$ . Следовательно, в спиральных и зигзагообразных капиллярах имела место конвекция, так что эффективный коэффициент диффузии  $D_{\text{эф.}} \gg D$ .

В работах<sup>25, 30–34</sup> для изучения э. п. были применены прямые вертикальные капилляры. В печи создавали вертикальный градиент температуры  $\sim 0,5$ —1 град/см, а направление тока в образцах выбирали так, чтобы более легкий компонент мигрировал вверх. Эти меры обеспечивали падение плотности снизу вверх, что благоприятствует подавлению конвекции. В этих условиях  $\tau_{\text{набл.}} \approx \tau$ <sup>35, 36</sup>. Например, для столбика металла длиной 40 мм  $\tau_{\text{набл.}} \approx 2$  суток.

Проверка влияния свободной конвекции и поверхностных явлений на диффузию была проведена в<sup>25</sup>, где показано, что при изменении диаметра капилляра от 0,64 до 2,09 мм коэффициент диффузии Sn<sup>113–123</sup> в Pb при 350° меняется незначительно. Следовательно, в этих условиях (небольшой вертикальный градиент температуры, концентрация легкого компонента уменьшается сверху вниз) свободную конвекцию удается подавить. Этот же результат получен при изучении эффекта э. п. Ag<sup>110m</sup> в жидких Pb и Sn в капиллярах различных диаметров<sup>25</sup>.

Весьма существенным фактором в капиллярном методе является плотность тока. В работах Креманна и др.<sup>23,37-47</sup> наблюдался эффект «насыщения»: при больших плотностях токов (10—20 А/мм<sup>2</sup> и выше) эффект э. п. переставал зависеть от плотности тока, что авторы объясняли турбулентным характером движения расплава в капиллярах. Однако при малых плотностях тока ( $\sim 1$  А/мм<sup>2</sup> и меньше) эффект э. п. пропорционален плотности тока<sup>24, 25</sup>.

В<sup>48</sup> установлено, что вследствие рассеяния электронов на границе металла (у стенок капилляра) в расплаве должна возникать электроконвекция, при которой металл движется в направлении движения электронов вдоль оси и в обратном направлении у стенок. В этом случае кажущийся эффективный заряд будет меньше действительного. Введем величину  $z^*$  — эффективный заряд, выраженный в единицах заряда электрона  $e$ , т. е.  $z^* = e^*/e$ . Как показано в<sup>25</sup>,

$$\frac{z^*}{z_{\text{каж}}^*} = 1 + \frac{10^{-4}}{0,48D_0D}(1 - \epsilon)^2 \left( \frac{en\lambda^2}{\eta} \right)^2 E^2, \quad (49)$$

где  $D_0$  — коэффициент самодиффузии растворителя,  $\epsilon$  — коэффициент, определяющий долю электронов, зеркально отраженных от границы,  $d$  — диаметр капилляра,  $n$  — концентрация свободных электронов,  $\lambda$  — длина свободного пробега,  $\eta$  — вязкость,  $E$  — напряженность поля.

В работе<sup>22</sup> обнаружено, что для случая э. п. Со<sup>60</sup> в жидком Sn при 350° зависимость  $z^*/z_{\text{каж}}^*$  от  $E^2$  действительно изображается прямой линией до значений плотности тока 5,3 А/мм<sup>2</sup>. Рассчитанная из наклона этой прямой длина свободного пробега электронов равна  $2,2 \cdot 10^{-7}$  см (в предположении, что  $\epsilon = 0$ ), что по порядку величины согласуется с  $\lambda$ , рассчитанной из данных по электропроводности олова ( $0,92 \cdot 10^{-7}$  см). Оптимальная плотность тока в металлах типа Sn, Pb, Bi, при которой электроконвекцией еще можно пренебречь, равна 1—1,5 А/мм<sup>2</sup>.

В связи с этим необходимо отметить, что работы по разделению изотопов при э. п. в металлах (эффект Хаффнера)<sup>49-52</sup> проводятся обычно при высоких плотностях тока (10—20 А/мм<sup>2</sup> и больше). При этом должна развиваться электроконвекция, так что полученные в этих работах результаты вряд ли можно рассматривать как количественные. О сильном влиянии электроконвекции свидетельствует тот факт, что эффективный коэффициент диффузии в жидких Rb, K и In был получен в<sup>52</sup> меняющимся от  $2,5 \cdot 10^{-4}$  до  $10^{-3}$  см<sup>2</sup>/сек, т. е. на 1—2 порядка выше реальных значений. Для получения точных результатов следует проводить опыты по э. п. при небольших плотностях тока.

В<sup>35</sup> рассмотрен другой возможный механизм влияния плотности тока на эффект э. п.: возбуждение ламинарной конвекции вследствие нагревания металла в вертикальном капилляре постоянным током. Поскольку температура на оси несколько выше, чем у стенок, металл начинает подниматься вверх у оси и опускаться вниз у стенок, что приводит к конвективному перемешиванию. В<sup>35</sup> получено, что

$$\frac{z^*}{z_{\text{каж}}^*} = 1 + 2,26 \cdot 10^{-7} \frac{R^{10}}{D^2} \left( \frac{g\beta\rho j^2}{\nu\gamma} \right)^2 \quad (50)$$

Здесь  $R$  — радиус капилляра,  $g$  — ускорение силы тяжести,  $\beta$  — коэффициент объемного расширения,  $\rho$  — удельное электросопротивление,  $j$  — плотность тока,  $\nu$  — кинематическая вязкость,  $\gamma$  — теплопроводность.

Конвективный эффект чрезвычайно чувствителен к радиусу капилляра. Из формул (49) и (50) следует, что при радиусе 1 мм и плотностях тока  $< 10 \text{ А/мм}^2$  электроконвекция должна сказываться гораздо сильнее, чем термическая. Однако при радиусе 2 мм и  $j = 10 \text{ А/мм}^2$  решающую роль должна играть термическая конвекция (для обычных металлов). В этом случае отношение  $z^*/z^*_{\text{каж}}$  должно быть пропорционально  $j^4$ , а не  $j^2$ . Необходимо учитывать, однако, что наличие шероховатости стенок капилляра или существование неподвижного пограничного слоя жидкости должно гасить электроконвекцию.

В работе<sup>53</sup> обсуждаются другие причины конвективного перемешивания расплавов в капиллярах при пропускании постоянного тока: электроосмос<sup>54</sup> и магнитное перемешивание, связанное с конусностью капилляров. Показано, что конвекция (и, соответственно, повышенный эффективный коэффициент диффузии) может быть обусловлена магнитогидродинамическим эффектом при конусностях порядка  $0,01 \text{ см}^{-1}$ ; эффект пропорционален 4-й степени плотности тока и 10-й степени радиуса капилляра. В отличие от термической конвекции [формула (50)], развивающейся в вертикальных капиллярах, магнитогидродинамическая конвекция должна наблюдаться при любом расположении образца.

После достижения стационарного состояния и его фиксации охлаждением образцы делят на участки, анализируют и строят зависимость логарифма термодинамической активности данного компонента от длины вдоль оси образца. Эффективный заряд  $z^* = e^*/e$  можно найти по уравнению (38)<sup>31, 32</sup>. В ранних работах ограничивались определением разности концентраций на концах образца или вычислением тех или иных характеристик э. п. (например, постоянной, которую в<sup>27-29</sup> предложено называть коэффициентом электродиффузии), связь которых с эффективным зарядом может быть установлена.

Интересно, что эффект э. п. мало зависит от температуры. Результаты работ<sup>24, 25, 27, 47</sup> показывают, что изменение температуры в пределах  $100^\circ$  не влияет на  $z^*$  (есть основания ожидать именно такого поведения  $z^*$ , см. ниже). Однако изучение э. п. в широком диапазоне температур было бы весьма полезным. Особенности в поведении  $z^*$  могут быть обнаружены, возможно, при температурах, близких к точке плавления.

В работах<sup>55, 56</sup> было проведено непосредственное определение скорости миграции примеси в электрическом поле. Для этого служат два одинаковых капилляра, поставленные вертикально и заполненные ртутью. В верхние концы их впаяны контакты, нижние погружены в чашечки со ртутью. Если пропустить последовательно через образцы ток, то оба капилляра нагреются одинаково, и дифференциальная термопара, спаи которой укреплены в соответственных местах капилляров, не будет давать показаний. Если же заменить ртуть в одной из чашечек на амальгаму, то примесь начнет мигрировать вдоль капилляра и изменять сопротивление ртути. При этом температура различных точек капилляра будет меняться в результате изменения мощности. В тот момент, когда фронт диффузии дойдет до одного из спаев термопары, она начнет давать показания. Зная время, затраченное на перемещение фронта диффузии от начала капилляра до места расположения спаев, Шварц рассчитал подвижность примесей в ртути.

Описанный метод имеет ту особенность, что при одновременном э. п. нескольких примесей, они, двигаясь с разной скоростью, пространственно разделяются, как при хроматографии.

В<sup>14</sup> изучены подвижности различных примесей в ртути методом из-

мерения электродиффузионного потенциала. Для увеличения эффекта Шварц соединял последовательно по 10 элементов, так как э. д. п. одного равнялся  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  В. Числа переноса примесей были определены по формуле (36). Эффект э. д. п. в жидких сплавах олова, свинца, висмута, теллура и др. изучался в <sup>57, 58</sup>.

Недавно был предложен метод изучения э. п. в скрещенных электрическом и магнитном полях <sup>59, 60</sup>. Амальгама золота находилась в вакуумноплотном сосуде размерами  $10\text{ см} \times 1\text{ см} \times 0,025\text{ мм}$ . Электрический ток пропускали параллельно ребру в  $1\text{ см}$ , магнитное поле с индукцией 5500 гаусс действовало перпендикулярно грани  $10\text{ см} \times 1\text{ см}$ . После пропускания тока силой 15 А в течение 6 суток было обнаружено трехкратное обогащение амальгамы у одного конца длинной стороны по сравнению с другим концом. Причиной эффекта в <sup>60</sup> считается неравенство нулю (во втором приближении) скорости электронов, направленной перпендикулярно электрическому и магнитному полям; поле Холла считается несущественным.

Расчет силы, действующей на ион в скрещенных полях, был проведен в <sup>61</sup>. Согласно этой работе,

$$F_i = E_x \bar{e} \bar{v}_i \left( \frac{z_i}{\bar{v}_i} - \frac{z_0}{\bar{v}_0} \right), \quad (51)$$

где  $z_i$  и  $z_0$  — истинные заряды ионов примеси и растворителя,  $\bar{v}_i$  и  $\bar{v}_0$  — их объемы,  $E_x$  — напряженность поля Холла. Применение формулы (51) к результатам работы <sup>59</sup> дает для  $z$  золота абсурдный результат (порядка  $10^4$  единиц заряда электрона <sup>35</sup>). Расчеты, сделанные в <sup>60</sup>, также дают величину эффекта, на два порядка меньшую, чем наблюдавшаяся в <sup>59</sup>. Для выяснения причин такого расхождения необходимо проведение дальнейших исследований. Возможно в <sup>59</sup> имел место своеобразный эффект умножения, аналогичный таковому в термодиффузионных колоннах.

#### IV. РАСШИФРОВКА ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАРЯДОВ ИОНОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Как отмечалось выше, для установления смысла эффективного заряда необходимо рассмотреть все силы, действующие на ион данного типа. Согласно <sup>62</sup>, нужно учитывать следующие силы: 1) обычную силу поля; 2) силу, обусловленную поляризацией коллективизированных электронов полем; 3) силу, обусловленную поляризацией электронов током (электроны проводимости, рассеиваясь на ионах, должны «толкать» в направлении своего движения облако заряда, экранирующее ион); 4) силу, обусловленную поляризацией окружающих ионов полем; 5) силу, связанную с поляризацией окружающих ионов током.

Наконец, если между ионом примеси и окружающим растворителем действуют химические силы, то важным фактором, по <sup>62</sup>, является соотношение между радиусом влияния этих сил и длиной свободного пробега электронов, т. е. число столкновений с ионами, которые испытывает рассеянный на примеси электрон в сфере действия химических сил. Анализ относительной роли перечисленных факторов в <sup>62</sup> не проводился.

По-видимому, если взаимодействие между ионами компонентов не является существенным (энергия смещения  $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{12} - \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2} \ll kT$ , где  $\varepsilon_{ik}$  — энергия взаимодействия пар ионов — ближайших соседей),

то основными силами, действующими на ион в металле при э. п., являются сила поля и «сила электронного ветра» (силы 1 и 3 в <sup>62</sup>). Первая из них определяется так называемым «истинным зарядом» иона, а вторая — интенсивностью взаимодействия иона с током. Для описания взаимодействия целесообразнее использовать не коэффициенты трения  $\Gamma_{ik}$ , введенные Клеммом <sup>16, 17</sup>, а сечения рассеяния электронов на ионах <sup>63</sup>.

Расчет силы взаимодействия электронов с током, проведенный Фиксом <sup>64</sup> в модели свободных электронов (вырожденный газ), приводит к выражению:

$$F_s = -eEnl\sigma. \quad (52)$$

Здесь  $e$  — заряд электрона,  $E$  — напряженность поля,  $n$  — концентрация свободных электронов,  $l$  — длина свободного пробега на уровне Ферми,  $\sigma$  — сечение рассеяния электрона на ионе примеси. В случае чистого металла  $nl\sigma = z$  ( $z$  — валентность ионов), так что сила  $F_s$  равна силе поля  $zeE$  с обратным знаком, что обеспечивает условие механического равновесия образца.

В работе <sup>64</sup>, так же, как и в <sup>17</sup>, предположено, что учет различия свойств ионов в основном и переходном состояниях необходим и для э. п. в жидких металлах, по крайней мере для случая разделения изотопов. Для полной силы, действующей на  $i$ -й ион в переходном состоянии («активированный ион») в <sup>64</sup>, получено:

$$F_i = eE \left( z_{pi} - \bar{z} \frac{\sigma_i^*}{\bar{\sigma}} \right), \quad (53)$$

где  $z_{pi}$  — «истинный заряд»  $i$ -го иона в переходном состоянии,  $\sigma_i^*$  — соответствующее сечение рассеяния,  $\bar{z}$  и  $\bar{\sigma}$  — средние значения  $z$  и  $\sigma$  для всех компонентов раствора. Следовательно, для эффективного заряда справедливо выражение

$$e_i^* = ez_i^* = \frac{F_i}{E} = e \left( z_{pi} - \bar{z} \frac{\sigma_i^*}{\bar{\sigma}} \right), \quad (54)$$

т. е.

$$z_i^* = z_{pi} - \bar{z} \frac{\sigma_i^*}{\bar{\sigma}} \quad (55)$$

Как показано в <sup>31</sup>, соотношение (55) можно получить непосредственно из условия механического равновесия образца (39). В этой работе было принято, что различие электрических свойств ( $z$  и  $\sigma$ ) разных ионов одного и того же компонента несущественно для э. п. в жидких металлических растворах. Тогда для двухкомпонентного раствора справедливы выражения <sup>31</sup>:

$$\begin{aligned} z_1^* &= \frac{N_2(\sigma_2 z_1 - \sigma_1 z_2)}{\sigma_1 N_1 + \sigma_2 N_2} \\ z_2^* &= \frac{N_1(\sigma_1 z_2 - \sigma_2 z_1)}{\sigma_1 N_1 + \sigma_2 N_2} \end{aligned} \quad (56)$$

где  $z_i$ ,  $\sigma_i$  и  $N_i$  — соответственно, «истинный заряд»  $i$ -го иона, сечение рассеяния электронов проводимости на  $i$ -м ионе и молярная доля  $i$ -го компонента. Для сильно разбавленного раствора ( $N_2 \rightarrow 0$ ):

$$z_1^* \cong 0, z_2^* = z_2 - z_1 \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \quad (57)$$



Нахождение величин истинных зарядов ионов компонентов в различных растворах позволило бы судить о типе связи, о распределении электронов вблизи атома примеси и, безусловно, было бы весьма ценным для теории металлического состояния. С другой стороны, знание сечения рассеяния представляет интерес для теории электропроводности, теплопроводности металлов и т. п. Как видно из 57—59, вычислить однозначно все  $z$  и  $\sigma$  для ионов компонентов раствора лишь из данных по э. п. нельзя. Однако, как было показано в <sup>30, 31, 33, 34</sup>, можно получить достаточно достоверные данные о  $z$  и  $\sigma$ , изучая э. п. в ряде определенным образом подобранных растворов (например, с общим растворителем или общей примесью).

Для оценки сечения рассеяния электронов на ионе примеси  $\sigma$  можно использовать соотношение между  $\sigma$  и влиянием примеси на электропроводность растворителя <sup>65, 66</sup>:

$$\Delta\rho_i = \frac{mv_0}{e^2} N_i \sigma_i, \quad (58)$$

где  $mv_0$  — импульс электрона на уровне Ферми,  $e$  — его заряд,  $N_i$  — атомная доля примеси,  $\Delta\rho_i$  — остаточное сопротивление, обусловленное примесью. Однако в случае жидких сплавов уравнение (58), по-видимому, мало пригодно. Согласно (58),  $\Delta\rho_i$  всегда должно быть положительным. Для твердых растворов это выполняется практически всегда. В случае же жидких сплавов положительное  $\Delta\rho$  встречается примерно так же часто, как и отрицательное. Это связано с тем, что в системах с небольшим сродством компонентов (например, в простых эвтектических) наблюдается тенденция к аддитивности удельного электросопротивления сплавов. Поэтому применимость уравнения (58) для жидких сплавов выглядит сомнительной.

Мотт <sup>65, 66</sup> рассмотрел раствор многовалентной примеси в одновалентном металле и применил для вычисления  $\sigma$  обычную теорию рассеяния электронов на силовом центре со сферически симметричным полем <sup>63</sup>. Форма силового поля была получена методом Томаса — Ферми и представляла собой экранированный кулоновский потенциал

$$\varphi = \frac{\Delta ze}{r} e^{-\beta r}, \quad (59)$$

где  $\Delta z$  — разница валентностей примеси и растворителя,  $\beta$  — постоянная экранирования,  $r$  — расстояние от иона. Тогда для величины  $\sigma$  получается <sup>65</sup>:

$$\sigma = \frac{\pi}{2} \frac{e^4 (\Delta z)^2}{\varepsilon_0^2} \left\{ \ln \left( 1 + \frac{1}{y} \right) - \frac{1}{1+y} \right\} \quad (60)$$

причем

$$\frac{1}{y} = \frac{(2mv_0)^2}{\beta^2 \hbar^2} \quad (61)$$

Здесь  $\varepsilon_0$  — энергия Ферми,  $\hbar$  — постоянная Планка, поделенная на  $2\pi$ . После подстановки значения  $\beta$  величину  $1/y$  оказывается равной

$$1/y = 5,1 \cdot 10^{-8} n^{1/3} z^{1/3}, \quad (62)$$

где  $n$  — концентрация свободных электронов,  $z$  — заряд иона.

В <sup>65</sup> указано, однако, что в металлах плотность электронов недостаточно велика для хорошей применимости метода Томаса — Ферми.

В <sup>67</sup> было вычислено остаточное сопротивление для раствора золота в серебре, причем плотность электронов находилась как методом Томаса — Ферми, так и путем точного решения уравнения Шредингера. Оба метода дали близкое значение  $\Delta\rho$  ( $0,16 \mu \text{ ом/см}$  на 1 ат. % Au), которое плохо согласуется с экспериментом ( $0,38 \mu \text{ ом/см}$  на 1 ат. % Au). Причиной расхождения является, согласно <sup>67</sup>, плохая применимость к явлению электропроводности модели свободных электронов. Поэтому формула (60) может дать результаты, справедливые лишь по порядку величины.

Расчеты сечений рассеяния для примесей в многовалентных металлах-растворителях, по-видимому, не проводилось.

## V. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА В ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

### 1. Электроперенос в амальгамах

Явление э. п. в амальгамах изучали в работах <sup>13, 14, 23, 24, 43, 46, 55, 56, 68–72</sup>. Наиболее точными из них являются, по-видимому, <sup>13, 14, 24, 55, 56, 72</sup>; в остальных песовершенная методика не позволяла получить надежных результатов.

В <sup>13</sup> было обнаружено, что примеси натрия и калия в разбавленных амальгамах мигрируют при э. п. к аноду, т. е. обладают отрицательным эффективным зарядом. В связи с этим в <sup>13</sup> было предположено, что атомы щелочного металла вступают в химическое взаимодействие со ртутью, образуя более или менее устойчивые комплексы, которые и являются единицами диффузии. Авторы <sup>13</sup> отметили связь между величиной эффекта э. п. и влиянием примеси на электросопротивление ртути. Эта корреляция привела авторов <sup>13</sup> к выводу, что причиной э. п. в амальгамах является «трение» между комплексами и потоком электронов проводимости.

Предположение о существовании «трения» между комплексами и потоком электронов проводимости высказал еще раньше Скаупи <sup>73, 74</sup>. По мнению Скаупи, эти комплексы должны влиять и на вязкость, причем проводимость должна быть тем меньше, чем больше увеличивается вязкость ртути при добавлении примеси. Если примесь уменьшает сопротивление ртути, то она должна переноситься при э. п. к катоду.

Результаты, полученные в <sup>24</sup> для амальгам Na, Ba, Li и Ca, подтвердили эту точку зрения (см. табл. 1). Однако понять движение комплексов к катоду можно лишь при учете действия обычной силы поля на положительный заряд.

ТАБЛИЦА 1

Электроперенос примесей в ртути<sup>13</sup> и их влияние на удельное электросопротивление ртути<sup>75</sup>

Примесь	Состав, ат. %	Плотность тока, $\text{А/мм}^2 \text{ в}$	Удельный эффект э. п. $\Delta/\text{в}$	Инкремент сопротивления, $\Delta\rho/\rho$ $\frac{\mu\text{ом}\cdot\text{см}}{\text{ат. \%}}$	Направление переноса
Na	2,89	0,43	1,24	0,7	к аноду
Ba	0,509	0,36	0,10	1,6*	к аноду
Li	1,267	0,35	—0,11	—2,0	к катоду
Ca	1,245	0,40	—0,14	—3,51	к катоду

\* Взято из <sup>13</sup>.

Результаты, полученные Шварцем различными методами, суммированы в <sup>14</sup>. Они приведены в табл. 2. Во второй колонке даны значения чисел переноса при 25°, деленных на атомную долю примеси. В третьей колонке приведены значения скорости миграции  $V$  (см/час) при напряженности поля 1 В/см. Положительный знак означает, что примесь

ТАБЛИЦА 2

Электроперенос в амальгамах<sup>14</sup> и влияние примесей на сопротивление ртути<sup>75</sup> при 20°

Примесь	$\frac{t}{c} \cdot 10^5$ з.ат. а.т.доля/ /фарадей	$V$ см <sup>2</sup> /В·час	$D \cdot 10^5$ см <sup>2</sup> /сек	$z^*$	$\frac{\Delta\rho}{c}$ и ом·см/ат, %
Li	7,5	0,41	0,92	0,31	-2,0
Na	— 7,8	-0,43	0,86	-0,43	0,7
K	-23	-1,3	0,71	-1,31	2,9
Cs	-79	-4,3	0,63	-4,87	—
Ag	40	2,2	1,11	1,43	-3,7
Au	27	1,5	0,73	1,47	—
Mg	63	3,5	—	~1	—
Ca	—	<0,2	—	<0,1	-3,51
Zn	77	4,2	2,4	1,25	-4,4
Cd	64	3,5	2,0	1,25	-3,7
Tl	1	0,0	1,18	0,0	-2,1
Pb	1	0,0	2,08	0,0	-5,8
Bi	-52	-2,9	1,5	-1,38	-3,7
Sn	35	1,9	2,09	0,65	-6,5
Ga	52	2,9	—	~1	—

мигрирует к катоду. Интересно, что значения подвижностей примесей в ртути, полученные при помощи трех различных методов (метод установления стационарного состояния в капилляре, метод непосредственного измерения скорости миграции и метод измерения э. д. п.) удовлетворительно согласуются друг с другом (см. <sup>14</sup>). Это свидетельствует, что в измерениях Шварца конвекция играла, по-видимому, малую роль.

В четвертой колонке табл. 2 приведены значения коэффициентов диффузии  $D$  примесей в ртути при 25°, измеренные Шварцем <sup>76</sup>. С помощью этих данных и соотношения

$$V (\text{см/час}) = \frac{3600ez^*D}{300 kT} \quad (62)$$

нами вычислены эффективные заряды  $z^*$  примесей в ртути (пятая колонка табл. 2). В шестой колонке даны значения инкрементов удельного электросопротивления на 1 ат. % примеси <sup>75</sup>.

Можно видеть, что у большинства примесей наблюдается соответствие между  $z^*$  и  $\Delta\rho$  по знаку: положительному значению  $z^*$  отвечает отрицательное  $\Delta\rho$ , и наоборот. Эта корреляция нарушается у Tl, Pb и Bi причем первые два почти не мигрируют в поле, а висмут движется в «неправильном» направлении. Очевидно, предположение о наличии трения между комплексами и потоком электронов не дает возможности объяснить всю совокупность явлений э. п. в амальгамах.

На рис. 1 показана зависимость  $z^*$  от  $\Delta\rho/c$ , построенная по данным табл. 2. Как видно на рис. 1, примеси в основном распадаются на две группы, в пределах которых  $z^*$  приблизительно линейно связан с  $\Delta\rho/c$ . Если, однако, построить зависимость  $\Delta\rho/c$  от относительного изменения объема при растворении примесей в ртути, то Zn, Cd, Tl, Sn, Pb и Bi

хорошо ложатся на одну общую прямую<sup>62</sup>. На эту же прямую ложится точка, отвечающая изменению объема и сопротивления при кристаллизации ртути. Это дало основание предположить<sup>62</sup>, что влияние на сопротивление ртути тех примесей, которые его понижают, такое, как если бы вокруг атома примеси «закристаллизовывался» некоторый объем ртути. Этот процесс и приводит к понижению сопротивления.

То обстоятельство, что примеси Sn, Pb и Bi в ртути образуют отдельную группу на рис. 1, довольно примечательно. Сдвиг эффективных зарядов для этих примесей в отрицательную сторону, по сравнению с остальными, может быть обусловлен тем, что помимо вышеупомянутых комплексов, образующихся вблизи атомов примеси, здесь влияют и другие факторы, например, истинный заряд  $z$ . Существенно, что Sn, Pb и Bi — многовалентны, а остальные металлы, приведенные на рис. 1, одно- или двухвалентны (таллий по своим свойствам близок к одновалентным). Большой избыточный заряд ионов Sn, Pb и Bi должен привести к повышенному рассеянию электронов на ионах примеси и, таким образом, сдвинуть  $z^*$  в сторону отрицательных значений.

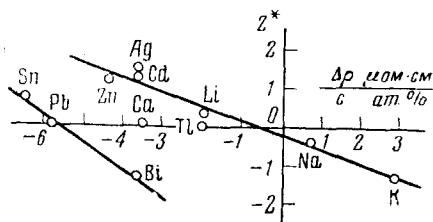


Рис. 1. Эффективные заряды примесей в ртути в зависимости от инкрементов электросопротивления

В амальгамах Na, K и Ba было обнаружено<sup>23, 43</sup> интересное явление инверсии э. п. Эксперименты проводились в капиллярах длиной 20—80 см и внутренним диаметром 0,4—1,6 мм, при 240° и плотности тока 3—7 А/мм<sup>2</sup>. Время эксперимента составляло 70 часов. Оказалось, что при содержании примесей меньше соответственно 15 ат.%, Na, 11 ат.% K и 3,9 ат.% Ba примеси движутся к аноду, а при больших концентрациях — к катоду.

В указанных системах межионное взаимодействие, по-видимому, существенно влияет на э. п. В твердом состоянии образуется целый ряд интерметаллидов (BaHg<sub>11</sub>, KHg<sub>3</sub>, KHg<sub>2</sub>, KHg, NaHg<sub>4</sub>, NaHg<sub>2</sub> и т. д.)<sup>77</sup>, так что ближний порядок в жидких амальгамах должен иметь соответствующие особенности. При этом может изменяться (даже по знаку) «истинный заряд» каждого иона. Кроме того, в системах с заметным межионным взаимодействием может играть большую роль обсуждавшийся выше ионный катафоретический эффект.

## 2. Электроперенос примесей в щелочных металлах

С точки зрения теории э. п. примесей в щелочных металлах весьма интересен тем, что эти металлы являются самыми простыми объектами и для них удастся провести количественные расчеты; э. п. в щелочных металлах изучали в работах<sup>27-29, 35, 78-80</sup>. Дракин и Мальцев исследовали э. п. в системе калий — натрий<sup>27</sup> при 100° в изогнутых капиллярах и обнаружили, что здесь имеет место инверсия э. п.; при содержаниях натрия меньше 48 вес.% он мигрирует к аноду, а при больших концентрациях к катоду. В работе<sup>28</sup> был изучен э. п. примесей ртути (0,4 ат.%) и свинца (0,6 ат.%) в жидком калии при 100°. В обоих случаях примесь мигрировала к аноду, причем эффект э. п. был значительно больше, чем в исследованных раньше жидких системах.

В<sup>29</sup> изучали э. п. примесей таллия в калии (0,19 ат.%), ртути в натрии (0,6 и 1,1 ат.%), свинца в натрии (0,45 ат.%) и кадмия в нат-

рии (0,21 ат.%) при 110°. Длина капилляра составляла 15 см, внутренний диаметр 2 мм. Капилляр был изогнут в виде спирали, и в его стенки с целью измерения электросопротивления были впаены через равные интервалы 10 платиновых вводов. С достаточной точностью удалось измерить эффект э. п. лишь для растворов ртути в натрии и таллия в калии. В работе <sup>78</sup> были уточнены данные для Pb и Cd в Na и Hg в K.

Эффективные заряды  $z^*$  примесей в натрии и калии, вычисленные из коэффициентов электродиффузии, полученных в <sup>28, 29, 78</sup>, оказались равными следующим величинам:

Растворитель	Na	Na	Na	K	K	K
Примесь	Hg	Pb	Cd	Tl	Hg	Pb
$z^*$	—18	—27,2	—7,3	—20	—12,6	—22

В <sup>29</sup> предположено, что причиной таких больших отрицательных значений  $z^*$  примесей в натрии и калии является увлечение частиц примеси потоком электронов («электронный ветер»).

В <sup>35</sup> исследован э. п.  $\text{Cd}^{115m}$  и  $\text{Tl}^{204}$  в жидком натрии при 120° (концентрация примесей 0,5 вес.%). Применяли прямые вертикальные капилляры с длиной столбика металла 50 мм и внутренним диаметром 1 мм. Электродиффузионные отжиги продолжались 20 суток при силе тока через образцы 1,5 А. Эффективные заряды Cd и Tl в натрии при 120° получены равными —70 и —55 единиц (точность  $\pm 15\%$ ). Эти заряды рассчитаны для образцов с благоприятным направлением миграции примеси (сверху вниз).

В работе <sup>79</sup> был исследован э. п. в тройной системе K—Na—Hg — 46 вес.% Na, 50% K, остальное Hg (в зависимости от времени отжига при 30°). Опыты проводили в вертикальном капилляре длиной 77 мм и внутренним диаметром 1,67 мм. Десять платиновых впаев позволяли следить за изменением концентрации раствора в процессе э. п. Предполагалось, что в сплаве указанного состава калий и натрий не участвуют в э. п. (без учета ртути состав совпадает с тем, для которого в <sup>27</sup> наблюдалась инверсия э. п.). Из кинетических кривых э. п. получены коэффициент диффузии ртути  $1,16 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$  и «константа электродиффузии»  $1,82 \cdot 10^5 \text{ grad/V}$ . Это значение соответствует эффективному заряду  $z^* = -15$ . Такая величина приближенно равна среднему для  $z^*$  ртути в натрии и калии.

Результаты измерений э. п. примесей в щелочных металлах можно сопоставить с влиянием их на сопротивление растворителя. Поскольку  $z^*$  примесей во всех случаях велик по абсолютной величине, можно считать, что  $|z| \ll |z^*|$ . Тогда из (52) следует, что

$$z_i^* \cong -nl\sigma_i \quad (63)$$

Из (63) и (58) получим

$$z_i^* \cong -\frac{\Delta\rho_i}{N_i\rho_0}, \quad (64)$$

где  $\Delta\rho_i$  — изменение электросопротивления растворителя при введении примеси,  $N_i$  — ее молярная доля,  $\rho_0 = mv_0/(e^2nl)$  — электросопротивление чистого растворителя.

В работе <sup>81</sup> получены значения  $\Delta\rho$  для ряда примесей в жидком натрии. С их помощью можно вычислить  $z_i^*$  (расч.) Эти  $z^*$  вместе с результатами работ <sup>28, 29, 35</sup> приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что  $z^*$ , полученные из экспериментов в спиральных капиллярах<sup>28, 29</sup>, значительно меньше значений работы<sup>35</sup> (вертикальные капилляры) и величин, рассчитанных по формуле (64). С другой стороны, результаты работы<sup>35</sup> удовлетворительно согласуются с  $z^*$ , рассчитанными по уравнению (64). Следовательно, можно предположить, что (58) пригодно для разбавленных растворов на основе жидкого натрия.

ТАБЛИЦА 3

Эффективные заряды примесей в жидком натрии

Примесь	$\Delta\rho_i/N_i$ $\mu\text{ ом}\cdot\text{см}/\text{ат.}\%$ по <sup>81</sup>	$z^*$ расч. по (64)	$z^*$ по <sup>28, 29, 78</sup>	$z^*$ по <sup>35</sup>
Cd	4,45	-44	-7,3	$-70 \pm 10$
Tl	7,5*	-75	—	$-56 \pm 8$
Hg	6,0	-60	-18	—
Sn	9,5	-95	—	—
Pb	10,8	-108	-27	—

\* Интерполировано.

ТАБЛИЦА 4

Эффективные заряды примесей в щелочных металлах при 100° по Томасу—Ферми

$z$ примеси	$\Delta z = z - 1$	В калии		В натрии	
		$\sigma \cdot 10^{15}$ $\text{см}^2$	$z^*$	$\sigma \cdot 10^{15}$ $\text{см}^2$	$z^*$
1	0	0	1	0	1
2	1	2,27	-42	1,34	-49
3	2	10,7	-207	6,16	-235
4	3	25,8	—	15,3	—

На примере растворов примесей в натрии можно проверить применимость модели Томаса — Ферми. В<sup>35</sup> проведено вычисление сечения рассеяния  $\sigma$  для примесей с различным зарядом иона в Na и K при 100° по уравнению (60) и эффективных зарядов  $z^*$  по формуле<sup>61</sup>.

$$z^* = z - n\sigma \quad (55a)$$

(см. табл. 4). Из табл. 4 видно, что расчетные  $z^*$  для примесей с зарядом иона  $z \leq 2$  имеют разумный порядок величины, но уже при  $z=3$  расчет дает значения  $z^*$ , не наблюдающиеся в опытах.

ТАБЛИЦА 5

Эффективный заряд сферических непроводящих комплексов в калии и натрии при 100°<sup>35</sup>

Радиус $r \cdot 10^8 \text{ см}$	Эффективный заряд	
	в калии	в натрии
1	-24	-48
2	-97	-192
3	-219	-435

Применение метода Томаса — Ферми в данном случае вряд ли законно, поскольку между атомами примесей Cd, Pb, Hg и т. п. и растворителем существует довольно сильное взаимодействие. В твердом состоянии щелочные металлы образуют с тяжелыми металлами интерметаллиды типа NaCd<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Pb, KTi и т. д.<sup>77</sup>. Это взаимодействие обуславливает упорядочение растворителя вблизи атома примеси: связь при этом становится ковалентной или даже частично гетерополярной. Валентные электроны примеси не будут поэтому коллективизироваться в обычном смысле.

Как показано в<sup>22</sup>, при наличии сильной связи можно воспользоваться моделью, по которой атом примеси образует с растворителем прочный комплекс, ведущий себя при э. п. как непроводящий шар радиуса  $r$ . В этом случае<sup>63</sup>

$$\sigma = 4\pi r^2 \quad (65)$$

Отсюда, согласно (63),

$$z^* = -4\pi nlr^2 \quad (66)$$

Расчетные  $z^*$  для примесей в К и Na приведены в табл. 5. Из табл. 5 видно, что модель непроводящего шара дает разумные значения  $z^*$  при радиусах комплекса 1—2 Å. Реальный радиус должен быть  $\sim$  в 2 раза больше. Следовательно, модель непроводящего шара завышает  $z^*$   $\sim$  в 2—4 раза. Это, возможно, связано с тем, что область внутри комплекса не является абсолютно недоступной для электронов проводимости, так что модель непроводящего шара в таких случаях не годится.

В <sup>80</sup> изучен в U-образных капиллярах из пирекса с расширениями на концах э. п. кислорода в жидком натрии при 300°. Обнаружена сильная миграция кислорода к аноду, измеряемая несколькими десятками мг кислорода на 3600 кулонов прошедшего электричества при средней концентрации кислорода  $\sim 5 \cdot 10^{-2}$  вес.%. Оценка по формуле (62) показывает, что величина  $z^*$  для кислорода в жидком натрии по порядку величины равна  $\sim 10^4$ . Если эти результаты достаточно достоверны, то они могут быть объяснены при помощи модели непроводящего шара. Согласно (66), величина  $z^*$  получается равной  $\sim 10^4$  при  $r \cong 15$  Å, т. е. комплекс должен содержать 100—150 атомов кислорода и натрия.

### 3. Электроперенос в различных растворителях

(полуколичественные данные)

Здесь будут рассмотрены, главным образом, результаты работ Кремманна с сотрудниками, а также <sup>26, 82, 83</sup>. Кремманн характеризовал эффект э. п. разностью ( $\Delta$ ) весовых процентов какого-либо компонента на концах образца. Полученные им результаты можно рассматривать только как качественные из-за недостатков применявшейся методики.

Специальное исследование э. п. в эвтектических сплавах олово — висмут и кадмий — висмут вблизи эвтектической точки провел Драккин <sup>26</sup>. Если исходное состояние сплава изображается на диаграмме равновесия точкой вблизи эвтектической, то при э. п. порции сплава на концах образца могут попасть, вследствие обогащения тем или иным компонентом, в двухфазные области диаграммы. При этом из расплава начнут выпадать соответствующие твердые растворы или чистые металлы. В <sup>26</sup> показано, что методом э. п. можно довольно хорошо разделить исходный эвтектический сплав на почти чистые компоненты, особенно если твердые компоненты имеют большее удельное сопротивление, чем жидкость.

Результаты, полученные Кремманном с сотрудниками и в работах <sup>26, 82, 83</sup>, приведены в табл. 6. В шестой колонке указаны компоненты, мигрирующие к катоду, в пятой приведена плотность тока  $j$ , в седьмой — эффект э. п.  $\Delta$ .

Совокупность своих данных Кремманн <sup>84</sup> попытался объяснить на основании соображений Скаупи <sup>73</sup> относительно диссоциации в металлических растворах. По Кремманну, более положительным в растворе должен быть тот компонент, у которого энергия ионизации меньше; он и будет мигрировать при э. п. к катоду. Кремманн <sup>84</sup> расположил изученные им вещества в следующий ряд:



Компонент раствора, стоящий в ряду (67) правее, должен мигрировать при э. п. к катоду.

ТАБЛИЦА 6

Электродиффузия в жидких металлических сплавах<sup>26, 82, 83, 14</sup>

Система	Т-ра °C	Концентрация, вес. %	Время отжига, часы	Плотность тока, А/мм <sup>2</sup>	Идет к катоде	Эффект Δ, вес. %	Ссылка на литературу
Ag—Al	900	50—80 Al			Al	15	*
Ag—Bi		30 Ag			Ag	3	*
Ag—Cu—Sn	1000	30 Cu, 1—11 Sn	4	2,8	Ag, Cu	2,6 Cu	45
Ag—Pb	1000	50 ат. %	4	13,2	Ag	4,2	38, 42
Ag—Sb		10 Ag			Ag	5	*
Al—Sn		16 Ag			Ag	2,5	*
Al—Cu	1050	50	4	13,2	Cu	4,5	37
Al—Sn	800—1600	58 ат. % Sn	4	4,3	Al	5,4	40
Al—Au	700	9 Au			Al	0,4	*
Al—Fe—Sn	660				Fe		*
Au—Bi	680	50			Au	2	*
Au—Pb	450	50			Au	3	*
Au—Sb	400	50			Au	14	*
Be—Cu—Fe	1050	10 Be			Be (Fe)		*
Bi—Cd		25—75			Cd	65	*
Bi—Pb	240—400	60 Bi		10	Pb	42	47
Bi—Sb	300	25—88		8	Sn	40	47
Bi—Cu—Sn	1000	30 Cu, 2—20 Bi	4		Cu		46
Cd—Pb	300	40			Cd	30	*
Cd—Sn	300	25—75			Cd	6	*
Cu—Sn	1000	50 ат. %		6	Cu	6	47
Cu—Pb—Sn	1000	1 Pb			Cu	10	44
Cu—Pb—Zn	1000				Cu		*
Hg—Na—Sn	240	1—5 Sn, 40 Na	20	6	Sn, Na		46
Pb—Sn	350	37 Pb		16	Sn	11	47
Sb—Zn	620	53—61 Sb		7,6	Zn	75	47
Sn—Zn	400	50 ат. %	4	12,3	Zn	12	39
Fe—C	1300	2,6 C	0,25	0,1	C	0,11	83
Pb—Sb	470	13,5 Sb		1,1	Pb		82
Sn—Sb					Sn		82
Cd—Pb	360	3 Pb	6,5	1,2—2,1	Cd	0,6—1,1	82
Cd—Sn	330	20—30 Cd	5—6	1	Cd	1,3—2,6	82
Bi—Pb	225—300	эвт. сплав	4,5	0,5—0,8	Pb	3,9—6,6	82
Bi—Sn					Sn		82
Bi—Cd					Cd		82
Ag—Pb	360—390	2 Ag	5—6,5	1	Ag	0,84—1,06	82
Al—Cu					Cu	2	82
Cu—Sn	370—420	3 Cu	3—6,5	1—1,5	Cu	1—3,3	82

\* Сводная таблица из <sup>14</sup>.

Выпишем в той же последовательности первые потенциалы ионизации атомов ряда (67) (в электрон-вольтах):

7,25 8,35 10,41 7,37 7,54 9,37 8,94 7,67 7,58 5,94 5,09 4,32  
(68)

На протяжении ряда (68) не наблюдается какой-либо заметной тенденции к монотонному изменению потенциала ионизации. Поэтому предложенная Кремманом последовательность (67) является не более, чем эмпирической. Ряд (67) не может объяснить всех полученных результатов по э. п. Например, Na и K в амальгамах мигрируют к катоду лишь в достаточно концентрированных растворах. Иногда ряд (67) неправильно предсказывает направление переноса, поэтому можно считать, что описание направления э. п. в различных системах с помощью простой аналогии ряда напряжений вряд ли возможно.



#### 4. Электроперенос в разбавленных растворах на основе Cd, In, Sn, Pb, Bi, Ag, Fe, Ni и т. п.

В <sup>30, 85</sup> изучен э. п. примесей радиоактивных изотопов  $Zn^{65}$ ,  $Sn^{113-123}$ ,  $Cd^{115m}$ ,  $Ga^{72}$ ,  $Bi^{210}$ ,  $Se^{75}$ ,  $Ca^{45}$  и  $Ag^{110m}$  в жидком свинце, кадмии, висмуте и олове. Опыты проводили в капиллярах с внутренним диаметром  $\sim 1$  мм и длиной 40 мм. Сила тока равнялась 1,5 А, продолжительность электродиффузионных отжигов 15 суток. Интересно, что в большинстве случаев эффективный заряд получался несколько больше тогда, когда легкий компонент мигрировал вверх. Это означает, что небольшие изменения плотности при э. п. в разбавленных растворах все же могут привести к появлению слабых конвекционных токов в капилляре.

ТАБЛИЦА 7

Эффективные заряды примесей в различных растворителях<sup>30, 85</sup>

Растворитель	Примесь		Т-ра, °C	$z_2^*$ средний	$\bar{z}_2 - \frac{\bar{z}_2^2}{\bar{z}_1}$	Растворитель	Примесь		Т-ра, °C	$z_2^*$ средний	$\bar{z}_2 - \frac{\bar{z}_2^2}{\bar{z}_1}$
	элемент	вес. %					элемент	вес. %			
Pb	Zn	0,04	360	0,9	1,0	Pb	Se	0,05	360	-2,9	-3,0
Cd	Sn	0,41	360	-5,4	-4,0	Bi	Ag	0,001	300	0,14	0,8
Bi	Cd	2,53	300	1,36	1,2	Pb	Ag	0,001	360	0,4	0,75
Cd	Bi	4,75	350	-16,4	-7,5	Sn	Ga	0,1	300	0,7	0,75
Sn	Bi	4,8	350	-0,8	-1,25	Bi	Ca*	?	300	0,4	1,2
Bi	Se	0,085	300	-0,9	-1,2	Cd	Ca*	?	360	-3,0	0

\* Взято из <sup>32</sup>.

Из табл. 7 видно, что направление э. п. в изученных системах совпадает с найденным ранее Креманном [см. «ряд напряжений» (67)].

В работе <sup>30</sup> найдена полуэмпирическая закономерность, позволяющая объяснить величины  $z_2^*$  для изученных растворов. Была сделана попытка рассчитать эффективные заряды примесей в различных растворителях на основании следующих предположений: 1) сечение рассеяния пропорционально квадрату «истинного заряда» иона (как примеси, так и растворителя); 2) «истинный заряд» иона равен номеру его группы  $z$  в Периодической системе Д. И. Менделеева.

Тогда, на основании (57),

$$z_2^* = \bar{z}_2 - \bar{z}_1 \left( \frac{\bar{z}_2}{\bar{z}_1} \right)^2 = \bar{z}_2 - \frac{\bar{z}_2^2}{\bar{z}_1}. \quad (69)$$

Значения  $z_2^*$ , вычисленные по формуле (69), приведены в 6-й и последней колонках табл. 7. Обращает на себя внимание хорошее согласие между экспериментом и формулой (69). Существенные отклонения от расчета обнаруживают лишь серебро и кальций. Эти результаты свидетельствуют о том, что сделанные в <sup>30</sup> предположения о  $z$  и  $\sigma$  для металлических растворов, по-видимому, соответствуют действительности.

Отсюда следует, в частности, что модель некогерентного рассеивания электронов проводимости на силовых центрах пригодна в случае жидких сплавов не только для примесей, но и для растворителя. Следовательно, сопротивление чистого жидкого металла можно описать не в приближении рассеяния электронов на фононах, а в приближении некогерентного рассеяния на отдельных атомах. Такой вывод хорошо согласуется с почти линейным ходом изотерм электросопротивления в ряде простых эвтектических двойных систем. Когда изотерма электро-

сопротивления имеет ясно выраженную параболическую форму, подобную таковой для твердых растворов, это может означать, что либо когерентность рассеяния в основном сохранилась, либо сечения рассеяния для компонентов зависят от состава, либо рассеяние электронов на ионах связано не только с зарядом иона, но и с другими его свойствами. В последнем случае сечение может зависеть, например, от разности объемов атомов растворителя и примеси. При этом трудно ожидать, чтобы сечение рассеяния было простым образом связано с положением компонентов в таблице Менделеева.

Поведение благородных металлов — серебра и золота — в различных растворителях представляет значительный интерес в связи с повышенным сродством их к электрону. Результаты предварительного изучения э. п. серебра (табл. 7) показали, что  $z^*$  серебра существенно отличается от вычисленного по формуле (69). В работе<sup>25</sup> были определены эффективные заряды изотопов  $Ag^{110m}$  и  $Au^{198}$  в жидких Cd, In, Tl, Sn, Pb и Bi при 350°. Опыты проводили в вертикальных капиллярах (диаметр 1 мм, длина столбика металла 40 мм, сила тока 1,5 А). Результаты исследования приведены в табл. 8 и на рис. 2 (значения  $z^*$  золота и серебра в ртути при 25° взяты из табл. 2).

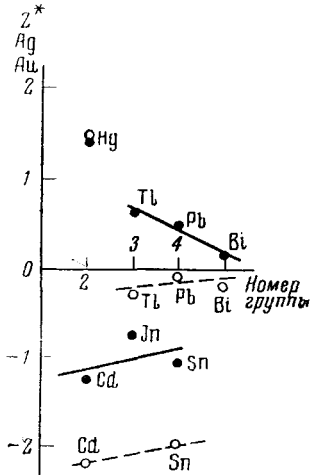


Рис. 2. Эффективные заряды примесей золота и серебра в различных растворителях. ● —  $z^*$  серебра, ○ —  $z^*$  золота

Для нахождения «истинного заряда» ионов Ag и Au в растворах в<sup>25</sup> было принято, как и в<sup>30</sup>, что сечение рассеяния пропорционально квадрату истинного заряда. Тогда уравнение (57) записывается в виде:

$$z_2^* = z_2 - \frac{z_2^2}{z_1}, \quad (70)$$

где  $\bar{z}_1$  — номер группы растворителя.

Как видно из рис. 2, заряды  $z^*$  и  $z$  серебра и золота довольно плавно меняются с изменением номера группы растворителя в пределах одного и того же периода таблицы Менделеева. При переходе от растворителей пятого периода (Cd, In, Sn) к растворителям шестого периода (Hg, Tl, Pb, Bi) заряды серебра и золота существенно изменяются, становясь в растворителях шестого периода более положительными. Это изменение  $z^*$  примерно одинаково для серебра и золота и составляет 1,5—2 заряда электрона.

ТАБЛИЦА 8

Эффективные и «истинные» заряды благородных металлов в различных растворителях<sup>26</sup>

Растворитель	V период			VI период			
	Cd	In	Sn	Hg*	Tl	Pb	Bi
$z^*$ серебра	—1,25	—0,74	—1,07	1,43	0,64	0,48**	0,14
$z^*$ золота	—2,2	—	—2,0	1,47	—0,28	—0,10	—0,18
$z$ серебра	—0,87	—0,6	—0,9	?	0,9	0,56	0,14
$z$ золота	—1,3	—	—1,5	?	—0,26	—0,10	—0,18

\* Данные из табл. 2.

\*\* Значение, уточненное по сравнению с результатом табл. 7.

Простая зонная модель, предполагающая валентные электроны свободными, не дает объяснения этому результату. Согласно <sup>86</sup>, в металле вблизи атома примеси может возникнуть локальный уровень связанного электрона, если энергия ионизации атома примеси больше, чем глубина потенциальной ямы для электрона в растворителе. Возникновение локальных уровней должно приводить к образованию нейтральных атомов примеси или даже отрицательных ионов. Поскольку Pb имеет больший атомный объем, т. е. меньшую концентрацию валентных электронов, чем Sn, то энергия Ферми в Pb меньше. Считая работу выхода из Pb и Sn примерно одинаковой, получим, что дно потенциальной ямы в Pb лежит выше, чем в Sn. Поэтому, согласно <sup>86</sup>, в Pb образование локальных состояний более вероятно, чем в Sn, т. е. примесь в Pb должна быть более отрицательной, чем в Sn.

Данные табл. 8 противоречат этому выводу. Поскольку приведенное рассуждение применимо не только к Sn и Pb, то причины расхождения с теорией Фриделя <sup>86</sup> должны быть общими для всех изученных растворов. Либо эта теория не применима к многовалентным растворителям, либо в результате взаимодействия иона примеси с окружающими ионами растворителя происходит существенный сдвиг локальных уровней, который этой теорией не учитывается.

Значительное влияние характера взаимодействия между примесью и растворителем выявляется при рассмотрении диаграмм состояния систем, образованных серебром и золотом с металлами V и VI периодов <sup>77</sup>. С металлами V периода (Cd, In, Sn) серебро и золото образуют исключительно диаграммы с электронными соединениями и интерметаллидами, а с металлами VI периода (Tl, Pb, Bi) — главным образом, эвтектические системы. Эвтектический характер системы А—В связан обычно с положительным значением энергии смешения

$$\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \quad (71)$$

где  $\varepsilon_{ik}$  — потенциальная энергия парного взаимодействия. В системах с заметным сродством компонентов энергия смешения обычно отрицательна. Поэтому увеличение отрицательности зарядов серебра и золота при переходе от растворителей VI к растворителям V периода должно быть связано с уменьшением энергии смешения (с переходом от положительных значений  $\varepsilon$  к отрицательным) или даже должно обуславливать это уменьшение. На основании весьма неполных данных по теплотам растворения <sup>87</sup> можно отметить, что эти теплоты увеличиваются при переходе от серебра к золоту и от растворителей VI к растворителям V периода; в последнем случае знак теплоты растворения меняется с отрицательного на положительный.

Как видно из табл. 8, для систем Ag—Sn, Au—Bi и Au—Pb направление э. п. противоположно данным в табл. 4. Это противоречие обусловлено, по-видимому, дефектами методики в работах Кремманна.

В работе <sup>32</sup> был изучен э. п. примеси Tl <sup>204</sup> в жидких Cd, In, Sn, Pb и Bi при 350°. Значения  $z^*$  таллия приведены в табл. 9. Зависимость  $z^*$  таллия от положения растворителя в таблице Менделеева такая же, как для благородных металлов — серебра и золота. Изменение номера группы растворителя также приводит к плавному изменению  $z^*$  таллия, а переход от растворителей VI к растворителям V периода сопровождается уменьшением  $z^*$  на 1,5—2 единицы. Однако в случае таллия уже нет четкого разграничения между типами диаграмм состояния, которые он образует с металлами V и VI периодов.

То обстоятельство, что при э.п. в разбавленных растворах таллий ведет себя подобно серебру и золоту, связано, по-видимому, со сходным строением электронных оболочек атомов Ag, Au и Tl. Предвалентные оболочки этих атомов построены идентично. Различие заключается в числе валентных электронов ( $5s^1$  у серебра,  $6p^1$  у золота,  $6p^2 6d^1$  у таллия). Сходство между Ag, Au и Tl указывает, по-видимому, на то, что при растворении таллия в металле имеет место заметный сдвиг уровней  $6p^2$ , так что соответствующие электроны остаются связанными.

Влияние незаполненности 3 *d*-оболочки на э. п. было изучено в <sup>32, 34</sup> на примере растворов  $Co^{60}$  и  $Ni^{63}$  в Cd, In, Sn, Pb, Bi при 350°. Эксперименты проводили в прямых вертикальных капиллярах диаметром ~1 мм при силе тока ~2 А. Длина столбиков металла равнялась 40 мм. Результаты работ <sup>32, 34</sup> приведены в табл. 10.

Как видно из табл. 10 обнаруживается сильная зависимость  $z^*$  примеси переходного металла от номера группы растворителя. В <sup>32</sup> предположено, что «истинный заряд» переходного металла во всех растворителях одинаков, и что по-прежнему «истинный заряд» растворителя  $z_1$  равен его номеру группы  $\bar{z}_1$  в таблице Менделеева, а  $\sigma_1 \sim k\bar{z}_1^2$ . Тогда уравнение (57) принимает вид:

$$z_2^* = z_2 - \frac{a}{z_1}, \quad (72)$$

где  $z_2$  и  $a$  — постоянные, зависящие от природы примеси, но не растворителя. Если построить графики зависимости  $z^*$  примеси от  $1/\bar{z}_1$ , то они должны представлять собой прямые линии. Как видно из рис. 3, эта закономерность выполняется довольно хорошо. Уравнения графиков на рис. 3 таковы:

$$z^*(Co) = 10 - \frac{64}{z_1} \quad (73)$$

$$z^*(Ni) = 3 - \frac{22,8}{z_1} \quad (74)$$

Во всех растворах преобладающую роль при э.п. играет «электронный ветер».

В <sup>32, 34</sup> предложено два объяснения особенностей э.п. примесей переходных металлов. Первое основано на концепции Фриделя <sup>88, 89</sup>, согласно которой 3 *d*-состояния электронов примеси, поднятые в зону проводимости растворителя, участвуют в резонансе с валентными состояниями, так что 3 *d*-оболочка примеси переходного металла «размазывается». Для объяснения большой величины «истинного заряда» примесей Co и Ni [10 и 3 согласно формулам (73), (74)] предполагается <sup>32</sup>, что 3 *d*-электроны, участвующие в резонансе, ведут себя при э.п. так же, как валентные электроны непереходных элементов. Это обуславли-

ТАБЛИЦА 9

Электроперенос таллия в различных растворителях при 350°<sup>32</sup>

Растворитель	V период			VI период	
	Cd	In	Sn	Pb	Bi
$z^*$ таллия	-2,1	-1,5	-1,3	0,4	0,2

ТАБЛИЦА 10

Электроперенос примесей  $Co^{60}$  и  $Ni^{63}$  в различных растворителях при 350°<sup>32, 34</sup>

Растворитель	Cd	In	Sn	Pb	Bi
$z^*$ кобальта	-22	-12	-6	-11	-4,2
$z^*$ никеля	-8,4	-4,7	-2,8	—	-0,7

вает и высокие значения сечений рассеяния электронов на примесях переходных металлов.

Другая причина больших отрицательных значений  $z^*$  может заключаться в рассеянии электронов проводимости на незаполненных состояниях 3  $d$ -оболочки<sup>34</sup>. Эффект э. п. должен при этом увеличиваться с ростом числа незаполненных 3  $d$ -состояний<sup>90</sup>. Аналогичный механизм предполагается ответственным, в частности, за повышенное электросопротивление чистых переходных металлов<sup>90</sup>.

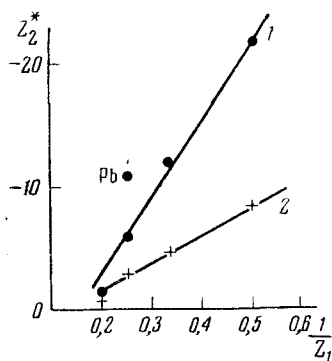


Рис. 3. Зависимость  $z^*$  примесей Co и Ni от обратной величины номера группы растворителя. 1 —  $z^*$  кобальта, 2 —  $z^*$  никеля

Из табл. 10 видно, что сечение рассеяния примерно пропорционально квадрату числа незаполненных состояний в свободных атомах Co и Ni. В самом деле, считая «истинный заряд» Co и Ni небольшим положительным, получим из табл. 10, что  $z^*_{Co}/z^*_{Ni} \cong \sigma_{Co}/\sigma_{Ni} = 2,5$  (для растворов в Cd и In). Отношение же чисел незаполненных 3  $d$ -состояний в Co и Ni равно 3:2. Возможно, что оба описанных механизма одинаково существенны при э. п. примесей переходных металлов.

Электроперенос примесей в жидких переходных металлах (Fe, Ni) был изучен в<sup>91</sup>. Опыты проводили при 1500—1600° в кварцевых капиллярах на проволочных образцах.

Жидкая зона длиной 12—15 мм создавалась путем нагрева участка капилляра с проволокой в молибденовой спирали. Результаты приведены в табл. 11. Из табл. 11 видно, что  $z^*$  примесей, расположенных левее растворителя в Периодической системе, положительны и тем больше, чем дальше отстоит примесь от растворителя. Большие положительные значения  $z^*$  примесей обусловлены, согласно<sup>91</sup>, влиянием «дырочного ветра», т. е. рассеянием дырок в 3  $d$ -зоне сплава на незаполненных состояниях 3  $d$ -оболочки примеси или на ионах непереходных примесей (C в Fe).

В работе<sup>92</sup> исследован э. п. примесей Cu, Ni, Mg, Zr, Pd и U в жидком висмуте при 500°; метод заключался в измерении количества примеси, перешедшей под действием тока из большого объема раствора в капилляр, погруженный в него одним концом (или в обратном направлении). Концентрация примеси составляла 0,05÷0,5 вес.%. Подвижности примесей оказались равны (в приведенном выше порядке):  $-1,95 \cdot 10^{-4}$ ,  $5,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $-5,97 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,61 \cdot 10^{-4}$ ,  $3,05 \cdot 10^{-4}$  и  $2,57 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/сек V (данные для никеля противоречат табл. 10). Авторы<sup>92</sup> считают, что метод э. п. может быть применен для разделения компонентов раствора.

В<sup>93, 94</sup> изучен э. п. примесей серы в жидком чугуна (1340°, время отжигов 11—29 час., длина образцов 35—40 мм, средний состав 0,07—0,11 вес. % серы, чугуна насыщен углеродом) и серебре (1080°, время отжигов 12 час., длина образцов 35 мм, средний состав 0,1% серы). Эффективные заряды  $z^*$  получены равными 1,5÷2,4 для серы в чугуна и  $-5,5 \div 10,8$  для серы в серебре. Эти данные свидетельствуют об опре-

ТАБЛИЦА 11

Электроперенос примесей в жидком железе (~1600°) и никеле (~1500°)<sup>91</sup>

Растворитель	Примесь	Ат. доля примеси	$z^*$
Fe	Mn	0,005	5
Fe	Ni	0,08	—4
Ni	Mn	0,10	56÷76
Ni	Fe	0,02	15
Fe	C	0,016	11

деляющей роли электронного ветра при э.п. в жидком серебре, в то время как в случае чугуна силы поля, электронного ветра и дырочного ветра почти уравниваются. Определение «истинного заряда» серы в чугуне и серебре на основании полученных данных представляется затруднительным.

### 5. Электроперенос в двойных жидких сплавах

Как уже упоминалось, в <sup>30</sup> показано, что э.п. в простейших случаях хорошо описывается формулой (69), т. е. выполняется предположение о равенстве «истинного заряда»  $z$  номеру группы элемента  $\bar{z}$  и о пропорциональности  $\sigma \sim k\bar{z}^2$ . В работах <sup>31, 33</sup> проверялась справедливость этих предположений для концентрированных растворов (системы Cd — Sn, Cd — Bi, Cd — Pb, Bi — Sn). Формула (56) может быть записана в виде

$$z_1^* = \frac{N_2 \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_1} Z_1 - Z_2 \right)}{1 - \left( 1 - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right) N_2} \quad (75)$$

Если  $z_1$ ,  $z_2$  и  $\sigma_2/\sigma_1$  постоянны в пределах данной двойной системы, то

$$z_1^* = \frac{aN_2}{1 - bN_2} \quad (76)$$

В <sup>31, 33</sup> найдено, что э. п. в изученных системах хорошо описывается уравнениями типа (76):

в системе кадмий — олово

$$z_{\text{Sn}}^* = \frac{1,01N_{\text{Cd}}}{1 - 0,813N_{\text{Cd}}} \quad (77)$$

в системе висмут — кадмий

$$z_{\text{Bi}}^* = \frac{1,87N_{\text{Cd}}}{1 - 0,886N_{\text{Cd}}} \quad (78)$$

в системе висмут — олово

$$z_{\text{Sn}}^* = \frac{2,5N_{\text{Bi}}}{1 + 0,552N_{\text{Bi}}} \quad (79)$$

в системе кадмий — свинец

$$z_{\text{Pb}}^* = \frac{1,06N_{\text{Cd}}}{1 - 0,78N_{\text{Cd}}} \quad (80)$$

Из этих уравнений найдены отношения  $\sigma_i/\sigma_{\text{Bi}}$ :

$$\frac{\sigma_{\text{Cd}}}{\sigma_{\text{Bi}}} = 0,114; \quad \frac{\sigma_{\text{Sn}}}{\sigma_{\text{Bi}}} = 0,644; \quad \frac{\sigma_{\text{Pb}}}{\sigma_{\text{Bi}}} = 0,519 \quad (81)$$

В <sup>31</sup> показано, что

$$\sigma_i \sim (\bar{z}_i)^{2,36} \quad (82)$$

т. е. пропорциональность  $\sigma \sim k\bar{z}^2$  выполняется довольно хорошо, но не строго.

На рис. 4 приведены экспериментальные значения  $z^*$  свинца и олова в системах кадмий — олово и кадмий — свинец при 300° <sup>31, 33</sup>, а также кривая, рассчитанная из уравнения (75) в предположении, что  $z_1 = 4$ ,

$z_2 = 2$ ,  $\sigma_2/\sigma_1 = \left( \frac{2}{4} \right)^{2,36}$  [согласно (82)]:

$$z_{\text{Sn, Pb}}^* = - \frac{1,222N_{\text{Cd}}}{1-0,805N_{\text{Cd}}} \quad (83)$$

Из рис. 4 видно, что согласие между расчетом и экспериментом в первом приближении удовлетворительное. Расхождение составляет ~10%. В системах Cd—Bi и Bi—Sn<sup>31</sup> это расхождение несколько больше (40%). Таким образом, предположения о равенстве истинного заряда номеру группы и о приближенной пропорциональности σ квадрату заряда достаточно справедливы в случае простых эвтектических систем.

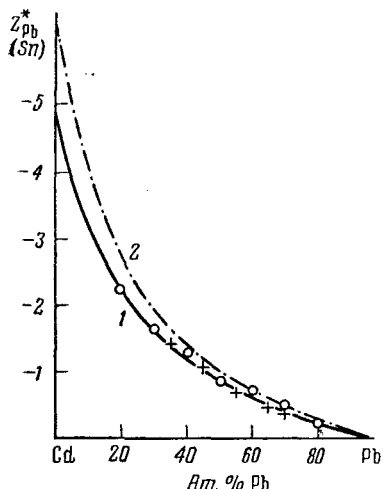


Рис. 4. Эффективные заряды олова и свинца в системах кадмий—олово и кадмий—свинец. + —  $z^*$  олова, o —  $z^*$  свинца. 1 — график зависимости  $z_{\text{Pb}}^* = - \frac{1,06N_{\text{Cd}}}{1-0,78N_{\text{Cd}}}$ , 2 — график зависимости  $z_{\text{Pb}}^* = - \frac{1,222N_{\text{Cd}}}{1-0,805N_{\text{Cd}}}$

Однако при переходе к более сложным системам гиперболическая зависимость (76) перестает выполняться. Например, в системе Au—Sn при 450°<sup>33</sup>  $z^*$  золота обнаруживает максимум в районе 20—30 ат. % Au, а при дальнейшем увеличении содержания золота  $z^*$  уменьшается. В системе Cd—Tl<sup>35</sup> σ таллия аномально велико (в 3 раза больше расчетного). Обсуждать результаты э. п. в таких системах пока трудно ввиду недостаточности экспериментального материала.

## 6. Связь между явлениями электропроводности и электропереноса в жидких металлах

В работе<sup>33</sup> рассмотрена связь между сечениями рассеяния, ответственными за э. п. и электросопротивление. Если предположить, что эти сечения равны, то из данных по э. п., зная  $\sigma_2/\sigma_1$ , можно вычислить отношения электросопротивлений соответствующих чистых жидких металлов. Результаты, полученные в<sup>33</sup>, приведены в табл. 12. При отсутствии

ТАБЛИЦА 12

Расчет электросопротивления ρ жидких металлов по данным э. п.<sup>33</sup>

Металл	z	Т-ра, °C	$\rho_{\text{эксп}}/\rho_{\text{расч}}$	Металл	z	Т-ра, °C	$\rho_{\text{эксп}}/\rho_{\text{расч}}$
Cd	2	321	1,00	Hg	2	0	2,81
Sn	4	232	0,45	Al	3	658	0,35
Pb	4	327	1,09	Ag	1	1030	1,52
Bi	5	269	0,77	Cu	1	1100	1,56
Sb	5	631	0,79	Na	1	100	1,11

данных по э. п.  $\sigma_2/\sigma_1$  вычисляли по формуле (82). Как видно из табл. 12, расхождение между  $\rho_{\text{эксп}}$  и  $\rho_{\text{расч}}$  невелико для Pb, Bi, Sb, Ag, Cu и Na. Заметная разница наблюдается для Sn, Hg и Al. Последние два металла ведут себя аномально и в отношении скачка ρ при плавлении<sup>95</sup>.

Полученные результаты указывают на то, что отношения сечений рассеяния  $\sigma_2/\sigma_1$  в явлениях э. п. и электропроводности довольно близки. Видимо, электросопротивление жидкого металла можно в первом приближении считать обусловленным некогерентным рассеянием на ионах.

Однако, как показано в <sup>33</sup>, постоянство  $\sigma_2/\sigma_1$  в пределах данной двойной системы не должно выполняться, если изотермы  $\rho$  обнаруживают максимум. Такова, в частности, система калий — натрий. В <sup>29</sup> было замечено, что концентрационная зависимость эффекта э. п. (с инверсией) похожа на зависимость  $\frac{\partial}{\partial N_2}(V_{cp}/\rho)$ , где  $N_2$  — атомная доля калия,

$V_{cp}$  — средний атомный объем сплава, а  $\rho$  — его электросопротивление. Связь между э. п. и  $\rho$  для сплавов К — Na была рассмотрена также в <sup>33</sup>. Оказалось, что в системах с максимумом  $\rho$  целесообразно рассматривать, как и в случае твердых растворов, отдельные составные части электросопротивления: аддитивную слагающую и остаточное сопротивление, а также соответствующие компоненты сечения рассеяния  $\sigma$ . Совместное рассмотрение данных по э. п. и  $\rho$  позволило определить долю  $f$  остаточного сопротивления, приходящуюся на все атомы натрия в растворе <sup>33</sup>:

$$f \cong 0,1 + 0,9N_{Na} \quad (84)$$

Инверсия э. п. в системе К — Na объясняется в <sup>33</sup> количественно тем, что ион калия (диаметр 4,76 Å), растворенный в натрии (диаметр 3,82 Å), искажает размещение ионов в нескольких координационных сферах, в то время как ион натрия, растворенный в калии, воздействует лишь на свою первую координационную сферу.

## 7. Изучение электродиффузионного потенциала в жидких металлических растворах

Первые работы по изучению э. д. п. в амальгамах были проведены Шварцем <sup>14</sup>. Подвижности примесей, вычисленные по результатам измерений э. д. п., оказались хорошо согласующимися с данными по э. п. и приводились уже в табл. 2.

В работах <sup>35, 57, 58</sup> был изучен эффект э. д. п. в жидких сплавах систем Pb — Sn, Bi — Sn, Bi — Cd, Bi — Te, Na — Tl. В последних двух системах наблюдаются большие отклонения от идеальности; в твердом состоянии компоненты образуют между собой интерметаллиды Na<sub>2</sub>Tl, NaTl и Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Поскольку величина э. д. п. имеет порядок  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  В, были необходимы специальные предосторожности для устранения термо-э. д. с. Эксперименты проводили в стеклянных капиллярах с внутренним диаметром 1 мм. В капилляр заливали сначала более плотный компонент, а затем сверху второй металл. Общая длина образца составляла 20—40 мм. Отжиги вели в масляном термостате при температурах до 350° или в вакуумной печи; образцы находились в медном термостатирующем блоке. Для измерения э. д. п. к гальванометру подключали молибденовые проволоки, впаянные в концы капилляра.

Начальные (после быстрого нагрева до желаемой температуры) значения э. д. п. были равны в системе Bi — Sn  $1,5 \cdot 10^{-6}$  В при 280°, в системе Pb — Sn  $5 \cdot 10^{-6}$  В при 375°, в системе Bi — Cd  $5 \cdot 10^{-5}$  В при 330°, в системе Na — Tl  $8 \cdot 10^{-5}$  В при 310° и в системе Bi — Te  $5 \cdot 10^{-5}$  В при 590°. При температуре плавления интерметаллидов NaTl и Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> наблюдалось скачкообразное уменьшение э. д. п. в ходе нагрева образцов. В течение изотермической выдержки величина э. д. п. плавно уменьшалась до нуля вследствие выравнивания состава.



Из результатов измерений э. д. п. в работах<sup>57, 58</sup> были вычислены эффективные заряды компонентов. Интегрируя уравнение (37) с учетом (76), получим<sup>35, 58</sup>

$$\varepsilon \cong -\frac{\bar{D}}{\kappa} e \left( \frac{\bar{N}}{V} \right) z_{10}^* \frac{(1-b) \ln(1-b)}{b}, \quad (85)$$

где черточка сверху означает усреднение по составу в пределах двойной системы,  $V$  — объем грамм-атома сплава,  $z_{10}^*$  — значение  $z_1^*$  при  $\bar{N}_1 \rightarrow 0$ . Считая  $\sigma_2/\sigma_1 = (\bar{z}_2/\bar{z}_1)^2$  ( $\bar{z}$  — номер группы компонента), можно по величине э. д. п.  $\varepsilon$  вычислить  $z_{10}^*$  и сопоставить с результатами э. п. Ввиду недостаточно строгого характера усреднения расчетные  $z_{10}^*$  являются ориентировочными. Тем не менее, эти величины  $z^*$  удовлетворительно согласуются с найденными из э. п. как по знаку, так и по величине<sup>96</sup>. Для систем с интерметаллидами расчет  $z^*$  не проводился, поскольку здесь величины  $D$ ,  $V$  и  $\kappa$  должны существенным образом зависеть от состава. Знак э. д. п. в этих случаях согласуется с правилом, по которому  $z^*$  компонента с меньшим номером группы положительны [см. уравнение (69)]. Однако высокие значения э. д. п. в этих системах указывают, что при наличии специфического взаимодействия между ионами компонентов формула (69) может давать большие отклонения от действительности.

Как показано в<sup>57</sup>, температурная зависимость э. д. п. обусловлена главным образом изменением коэффициента диффузии и позволяет определять энергию активации диффузии  $Q$  в жидких сплавах. Для системы Pb — Sn среднее значение  $Q$  оказалось равным 7 ккал/моль<sup>57</sup> с точностью ~20%.

\* \* \*

Результаты изучения э. п. в жидких сплавах металлов типа Cd, Sn, Pb, Bi и т. п. позволяют считать, что «истинный заряд»  $z$  приблизительно равен номеру группы данного элемента в Периодической системе. Иными словами, несмотря на малые радиусы экранирования в металлах (менее  $10^{-8}$  см), валентные электроны этих элементов являются почти полностью коллективизированными по отношению к процессу э. п. (и электропроводности). Это, очевидно, непосредственно связано с известным правилом Юм-Розери. В случае примесей переходных металлов понятие «истинного заряда» усложняется. Данные по переносу примесей Co и Ni не согласуются с предположением о заполнении их 3  $d$ -оболочек электронами проводимости растворителя (так называемое донорно-акцепторное взаимодействие).

В простейших случаях  $\sigma$  зависит от номера группы элемента и приблизительно пропорционально его квадрату. Для систем с линейными изотермами электросопротивления рассеяние на ионах компонентов оказывается по преимуществу не коллективным, а одиночным актом. Наличие незаполненных  $d$ -оболочек приводит к повышенному рассеянию электронов. Отсюда следует, что метод э. п. удобен для изучения взаимодействия в системах с переходными металлами. Заполнение оболочек должно приводить к уменьшению вклада в  $z^*$  от рассеяния носителей заряда. Далее,  $z^*$  весьма чувствителен к наличию специфического межмолекулярного взаимодействия. Предельным случаем сильной связи являются, по-видимому, растворы кадмия и др. в щелочных металлах, где можно применять модель сферического комплекса. В таких системах можно ожидать наличия инверсии э. п.

Имея в виду близость энергетических свойств жидких и твердых металлических сплавов, можно полагать, что «истинные заряды» ионов

в обоих случаях близки. Однако механизм рассеяния электронов проводимости на ионах примесей и растворителя уже не одинаков. Кроме того,  $\sigma$  для ионов в основном и переходном состояниях также различны<sup>16, 17, 64</sup>. Поэтому для э. п. в твердых растворах следует ожидать других закономерностей.

*Примечание при корректуре*

В работе<sup>97</sup> показано, что примеси Ti, In и Ba в жидком Na мигрируют при э. п. к положительному электроду; примеси же Sr и Ag, не образующие соединений с Na, практически не участвуют в э. п. Эти результаты свидетельствуют в пользу модели увлечения комплекса электронным ветром. В<sup>98</sup> для изучения особенностей межатомной связи в растворах предложен метод «зонда», при котором определяется э. п. примеси с известным истинным зарядом в исследуемом растворе. Метод применен к системе Cd—Bi; зондом служила примесь Sn<sup>113-123</sup>.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Wagner, Ztschr. phys. Chem., **15B**, 347 (1932).
2. K. Schwarz, Там же, **164A**, 223 (1933).
3. В. Зайт, Диффузия в металлах, ИЛ, 1958.
4. А. Ле Клер, Диффузия в металлах, в сб. «Успехи физики металлов», т. 1, 1956.
5. Д. К. Белашенко, ЖФХ, **36**, 2055 (1962).
6. C. Wagner, Ztschr. phys. Chemie, **164A**, 231, (1933).
7. С. И. Дракин, ЖФХ, **27**, 1586 (1953).
8. Б. Барановски, ЖФХ, **28**, 1676 (1954).
9. В. Вагановски, Roczniki Chemii, **29**, 129 (1955).
10. В. Вагановски, Там же, **30**, 841 (1956).
11. Д. К. Белашенко, А. А. Жуховицкий, ЖФХ, **35**, 1921 (1961).
12. Б. Барановский, А. Цукровский, ЖФХ, **36**, 2096 (1962).
13. G. N. Lewis, E. O. Adams, E. H. Lanman, J. Am. Chem. Soc., **37**, 2656 (1915).
14. K. Schwarz, Elektromotorische Wanderung in flüssigen und festen Metallen, Leipzig, 1940.
15. Д. К. Белашенко, Б. С. Бокштейн, ЖФХ, **35**, 2228 (1961).
16. A. Klemm, Там же, **9a**, 1031 (1954).
17. A. Klemm, Там же, **9a**, 1031 (1954).
18. R. A. Swalin, Acta metallurgica, **7**, 736 (1959); **9**, 379 (1961).
19. С. Н. Ма, R. A. Swalin, Acta metallurgica, **8**, 388 (1960); J. Chem. Phys., **36**, 3014 (1962).
20. С. И. Соболев, ЖПХ, **24**, 710 (1951).
21. Г. Фалькенгаген, Электролиты, Химтеорет., 1935.
22. Д. К. Белашенко, ЖФХ, **36**, 2496 (1962).
23. В. Кремманн, A. Vogrin, H. Scheibel, Monatsh. Chem., **57**, 323 (1931).
24. M. Le Blanc, R. Jäckh, Ztschr. Elektrochem., **35**, 395 (1929).
25. Д. К. Белашенко, Г. А. Григорьев, Изв. ВУЗ, Черная металлургия, **1961**, № 11, 116.
26. С. И. Дракин, Изв. сект. ф-х анализа АН СССР, **20**, 341 (1950).
27. С. И. Дракин, А. К. Мальцев, ЖФХ, **31**, 2036 (1957).
28. С. И. Дракин, Ю. К. Голубкова, Э. П. Ушакова, ЖФХ, **34**, 866 (1960).
29. С. И. Дракин, Т. Н. Сергеева, В. Н. Русакова, ЖФХ, **35**, 1125 (1961).
30. Д. К. Белашенко, ЖФХ, **35**, 1875 (1961).
31. Д. К. Белашенко, Изв. ВУЗ, Черная металлургия, **1961**, № 9, 5.
32. Д. К. Белашенко, Г. А. Григорьев, Там же, **1962**, № 1, 124.
33. Д. К. Белашенко, Там же, **1962**, № 5, 120.
34. Г. А. Григорьев, Д. К. Белашенко, Там же, **1962**, № 7, 137.
35. Д. К. Белашенко, Докторская диссертация, Моск. ин-т стали и сплавов, М., 1963.
36. Г. А. Григорьев, Кандидатская диссертация, Моск. ин-т стали и сплавов, М., 1963.
37. R. Kremann, R. Gruber-Rehenburg, Monatsh. Chem., **45**, 311 (1924).
38. R. Kremann, O. Benda, Там же, **45**, 339 (1924).
39. R. Kremann, O. Baukowak, Там же, **45**, 379 (1924).
40. R. Kremann, J. Dellacher, Там же, **45**, 385 (1924).
41. R. Kremann, B. Korth, E. Schwarz, W. Piewetz, Там же, **53—54**, 203 (1929).
42. R. Kremann, B. Korth, E. Schwarz, Там же, **56**, 16 (1930).
43. R. Kremann, F. Bauer, A. Vogrin, H. Scheibel, Там же, **56**, 35 (1930).

44. R. Kremann, W. Piewetz, Там же, **56**, 71 (1930).
45. R. Kremann, E. Schwarz, Там же, **56**, 26 (1930).
46. R. Kremann, H. Scheibel, Там же, **57**, 241 (1931).
47. R. Kremann, R. Müller, Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse und Polarisation, 2. Teil, Leipzig, 1931; Handbuch der allgemeine Chemie, Bd. 8, 616.
48. Г. Е. Пикус, В. Б. Фикс, Физ. тв. тела, **1**, № 7, 1062 (1959).
49. E. Haeffner, Nature, **172**, 775 (1953).
50. A. Lodding, Naturforsch., **12**, 569 (1957).
51. И. В. Богоявленский, В. Н. Григорьев, ЖЭТФ, **37**, 1241 (1959).
52. A. Lodding, Naturforsch., **16a**, 1252 (1961).
53. A. Lodding, A. Klemm, Там же, **17a**, 1085 (1962).
54. Н. Кноф, А. Клемм, Там же, **14a**, 1020 (1959).
55. K. Schwarz, Ztschr. Elektrochem., **44**, 648 (1938).
56. K. Schwarz, Ztschr. phys. Chem., **A156**, 227 (1931).
57. Д. К. Белашенко, Б. С. Бокштейн, А. А. Жуховицкий, Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, **1960**, № 6, 109.
58. Б. С. Бокштейн, Кандидатская диссертация, М., 1962.
59. Н. Кноф, Naturforsch., **15a**, 746 (1960).
60. Н. Кноф, Ztschr. phys. Chem., **32**, 91 (1962).
61. В. Б. Фикс, Физ. тв. тела, **3**, 2868 (1961).
62. P. Mangelsdorf, J. Chem. Phys., **33**, 1151 (1960).
63. Н. Мотт, Г. Месси, Теория атомных столкновений, ИЛ, 1951.
64. В. Б. Фикс, Физ. тв. тела, **1**, 16 (1959).
65. N. F. Mott, Proc. Camb. Phil Soc., **32**, 281 (1936).
66. N. F. Mott, H. Jones, The Theory of Properties of Metals and Alloys, Oxford, 1936.
67. Kun Huang, Proc. Phys. Soc., **60**, 161 (1948).
68. Gerardin, C. r., **53**, 727 (1861), цит. по<sup>24</sup>.
69. M. Le Blanc, J. Kinsky, Dissert. Karlsruhe, 1908, цит. по<sup>24</sup>.
70. M. Le Blanc, Tomsen, Dissert. Leipzig, 1925, цит. по<sup>24</sup>.
71. R. Kremann, R. Gruber, Ztschr. phys. Chem., **110**, 559 (1924).
72. K. Schwarz, Ztschr. phys. Chem., **A154**, 245 (1931); **A161**, 231 (1932); Monatsh. Chem., **66**, 218 (1935); **68**, 383 (1936).
73. F. Scaury, Elektrizitätsleitung in Metallen, Verh. d. deutsch. physik. Gesellschaft, XVI Jahrgang, 1914, 159.
74. F. Scaury, Ztschr. Elektrochem., **35**, 862 (1929).
75. International Crytical Tables, **6**, 190 (1929).
76. K. Schwarz, Табл. 12 из<sup>14</sup>.
77. М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов, Metallurgizdat, 1962, т. 1, 2.
78. Т. Н. Сергеев, С. И. Дракин, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Менделеева, **1962**, вып. 38, 103.
79. С. И. Дракин, Г. М. Фролова, ЖФХ, **37**, 1521 (1963).
80. Б. А. Невзоров, ЖФХ, **35**, 620 (1961).
81. J. Freedman, W. Robertson, J. Chem. Phys., **34**, 769 (1961).
82. К. П. Ромадин, Электролитический перенос в жидких и твердых металлических растворах, Тр. ВВИА им. Жуковского, 1947, М., вып. 167.
83. М. А. Рабкин, ЖПХ, **30**, 791, 1957.
84. R. Kremann, Monatsh. Chem., **47**, 295 (1926).
85. Д. К. Белашенко, Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, **1960**, № 6, 89.
86. J. Friedel, Phil. Mag., **43**, 153 (1954).
87. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИЛ, 1954.
88. J. Friedel, Canad. J. Phys., **34**, 1190 (1956).
89. J. Friedel, J. Phys. Radium, **19**, 573 (1958).
90. A. Wilson, Proc. Roy. Soc., **167**, 580 (1938).
91. Д. К. Белашенко, Чжан Жун-шен, ЖФХ, **37**, 1126—1128 (1963).
92. J. D. Verhoeven, E. E. Hücke, Trans. Amer. Soc. Metals, **55**, № 1, 866, (1962); Discuss., 1113.
93. В. А. Григорян, Г. А. Григорьев, Изв. ВУЗ, Черная металлургия, **1963**, № 3, 140.
94. В. А. Григорян, Г. А. Григорьев, Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и горное дело, **1963**, № 3, 96.
95. H. Perlitz, Phil. Mag., **7**, 1148 (1926).
96. В. А. Ротин, Д. К. Белашенко, Б. С. Бокштейн, А. А. Жуховицкий, Зав. лаб., **30**, 186 (1964).
97. С. И. Дракин, Т. Н. Сергеева, А. И. Трепаков, ЖФХ, **38**, 321 (1964).
98. Д. К. Белашенко, Г. А. Григорьев, в сб. Физико-химические основы производства стали. (Тр. VI конф. по физ.-хим. основам пр-ва стали), Изд. «Наука», М., 1964 г.