## \_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА \_ И ТЕРМОХИМИЯ

УЛК 536.223:669.765'885

# КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА ТЕПЛА ЖИДКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Rb—Bi

© 2021 г. А. III. Агажанов<sup>а,\*</sup>, Р. Н. Абдуллаев<sup>а</sup>, Д. А. Самошкин<sup>а</sup>, С. В. Станкус<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе, Новосибирск, 630090 Россия

> \*e-mail: scousekz@gmail.com Поступила в редакцию 02.08.2020 г. После доработки 21.10.2020 г. Принята к публикации 23.10.2020 г.

Методом лазерной вспышки исследованы теплопроводность и температуропроводность жидких сплавов системы рубидий—висмут с содержанием Bi 27.0, 50.0 и 66.7 ат. % в интервале температур от линии ликвидуса до 1173 К. Получены аппроксимационные уравнения изученных свойств. Анализ температурных и концентрационных зависимостей тепло- и температуропроводности свидетельствуют о наличии в расплавах Rb—Bi ионных комплексов, распадающихся с ростом температуры

*Ключевые слова:* система Rb-Bi, теплопроводность, температуропроводность, расплав, ионные комплексы, метод лазерной вспышки

**DOI:** 10.31857/S0044453721070037

Жидкие сплавы "щелочной металл-висмут" относятся к системам, в которых помимо металлического характера межатомного взаимодействия в той или иной степени проявляется тенденция к образованию ионной связи [1, 2]. Концентрационные зависимости некоторых термодинамических свойств таких жидких систем (молярный объем, коэффициент теплового расширения, энтропия смешения, свободная энергия Гиббса и пр.) демонстрируют сильные отклонения от законов идеального раствора в интервале 25-40 ат. % Ві [3-5]. В этой же области наблюдаются острые пики или широкие максимумы на концентрационной зависимости электросопротивления [6, 7]. Согласно современным представлениям эти эффекты обусловлены наличием ассоциированных ионных комплексов в расплавах [1, 2]. Концентрация таких комплексов достигает максимума при определенных стехиометрических составах. Для материаловедения и развития теоретических представлений об ионных структурах в подобных жидких системах требуется достоверная экспериментальная информация по теплофизическим и, в том числе, транспортным свойствам этих сплавов.

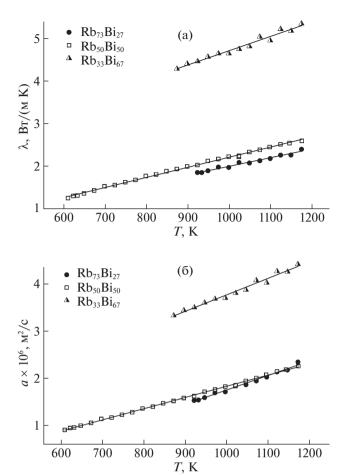
В настоящей работе приведены результаты измерений теплопроводности ( $\lambda$ ) и температуропроводности (a) жидких сплавов системы Rb—Bi с содержанием висмута  $X_{\rm Bi}=27.0,\,50.0$  и 66.7 ат. % в интервале температур от линии ликвидуса до  $T_{\rm max}=1173$  К. По полученным данным построены

концентрационные зависимости тепло- и температуропроводности.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения теплопроводности жидких сплавов Rb-Ві проводились методом лазерной вспышки с использованием герметичных ампул из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, в которых толщина зондируемого слоя расплавов составляла 2.4— 2.6 мм. Описание методики измерений λ жидких образцов и расчетной модели подробно изложены в предыдущих наших работах [8, 9]. Исходными компонентами для сплавов являлись рубидий и висмут с чистотой 99.94 и 99.98 мас. % соответственно. Операции по приготовлению сплавов, включая взвешивание компонентов Rb и Bi на электронных весах, заполнение и герметизация ампул электродуговой сваркой, проводились в атмосфере высокочистого аргона (99.992 об. %) внутри перчаточного бокса. Фактическое содержание Ві в исследуемых сплавах определялось весовым методом и составляло  $26.98 \pm 0.04$ ,  $49.99 \pm$  $\pm 0.02$  и 66.69  $\pm 0.07$  ат. %.

Эксперименты выполнялись на автоматизированной установке LFA 427 фирмы NETZSCH. Перед началом измерений ампулу с образцом выдерживали в течение часа при максимальной температуре опыта  $T_{\text{max}}$ . Проведенные оценки с использованием данных о коэффициентах взаимной диффузии в расплавах рубидий—висмут [10]



**Рис. 1.** Результаты по тепло- (а) и температуропроводности (б) жидких сплавов системы Rb—Bi. Черная сплошная линия — уравнение (1).

показали, что этого времени достаточно для получения практически однородного по составу образца. Быстрой гомогенизации расплавов способствует интенсивное химическое взаимодействие между жидким висмутом и рубидием, ведущее как к значительному увеличению коэффициента взаимной диффузии [10], так и к эффекту "химического сжатия" [3]. Измерения проводились в режиме охлаждения от  $T_{\rm max}$  до твердого состояния в атмосфере аргона. Согласно фазовой диаграмме системы Rb—Bi [11] и экспериментальным исследованиям термических свойств этой системы [4] составы  $X_{\rm Bi} = 27.0, 50.0$  и 66.7 ат. % являются интерметаллическими соединениями, и потому после первой гомогенизации сплавов при последующих экспериментах образцы являлись однородными по составу. Давление аргона внутри ампулы при  $T_{
m max}$  не превышало 4 бара. Воспроизводимость результатов в различных термических циклах подтвердила химическую инертность стали 12Х18Н10Т к жидким сплавам Rb-Ві.

При обработке первичных данных решалось двумерное уравнение теплопроводности для реальной геометрии измерительной ампулы [8] с привлечением численных данных по теплофизическим свойствам материала ампулы, а также плотности ( $\rho$ ) и теплоемкости ( $C_n$ ) сплавов. Теплопроводность расплава являлась варьируемым параметром и определялась сопоставлением расчетной и экспериментальной термограмм разогрева поверхности ампулы с учетом всех ее тепловых потерь в окружающую среду. Данные по р и  $C_p$  сплавов Rb—Bi получены методом просвечивания образца узким пучком гамма-излучения [4] и массивного калориметра смешения [12] с неопределенностями 0.4 и 0.4-0.7% соответственно. Изменение толщины слоя расплава учитывалось по тепловому расширению материала ампулы. Масса и размеры ампул контролировались до и после экспериментов. Температуропроводность сплавов Rb-Ві рассчитывалась по результатам измерения  $\lambda$  и литературным данным по  $\rho$  и  $C_p$  по формуле  $a = \lambda/(\rho C_p)$ . Погрешности определения  $\lambda$  и aжидких сплавов составляли 4-6% (в зависимости от температуры) и, в основном, определялась неопределенностью свойств материала ампулы и теплоемкости исследуемого расплава [8, 9].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений теплопроводности  $\lambda$  и температуропроводности a жидких сплавов Rb— Ві представлены на рис. 1, из которого видно, что величины  $\lambda$ , a растут линейно с температурой и имеют крайне низкие значения, характерные для жидких солей типа фторидной соли F—Li—Na—K [13], причем наименее теплопроводным расплавом, исследованным в настоящей работе, является состав  $X_{\rm Bi} = 27.0$  ат. %.

Аппроксимация полученных данных  $\lambda$  и a проводилась методом наименьших квадратов в интервале от температуры ликвидуса до  $T_{\rm max}=1173~{\rm K}$  в виде полинома первой степени:

$$f(T) = f(T_{\rm I}) + (\partial f/\partial T)(T - T_{\rm I}), \tag{1}$$

где  $f = \lambda$ , a;  $T_{\rm L}$  — температура ликвидуса. Коэффициенты аппроксимации приведены в табл. 1. Среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек от сглаженных значений не превышали 1.0-1.6%.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости тепло- и температуропроводности расплавов системы Rb—Bi при 1000 К. Данные по чистым металлам взяты из [14, 15]. Как видно из рис. 2а, в интервале концентраций  $X_{\rm Bi} = 27-67$  ат. % теплопроводность сплавов остается намного ниже аддитивных значений (примерно в 10-11 раз), а минимум  $\lambda$  находится в области 27-50 ат. % Bi. Концентрационная зависимость температуро-

	$X_{ m Bi}$ , ат. $\%$	$T_{\rm L}$ , K	$\lambda(T_{\rm L}),{ m Bt/(m\;K)}$	$\partial \lambda / \partial T$ , Bt/(m K <sup>2</sup> )	$a(T_{\rm L}) \times 10^6,  {\rm m}^2/{\rm c}$	$(\partial a/\partial T) \times 10^6$ , $M^2/(c \text{ K})$
	27	922	1.847	0.0020	1.509	0.0031
	50	610	1.294	0.0024	0.908	0.0023
	67	873	4.281	0.0034	3.313	0.0035

**Таблица 1.** Коэффициенты аппроксимации для теплопроводности и температуропроводности сплавов Rb—Bi для уравнения (1)

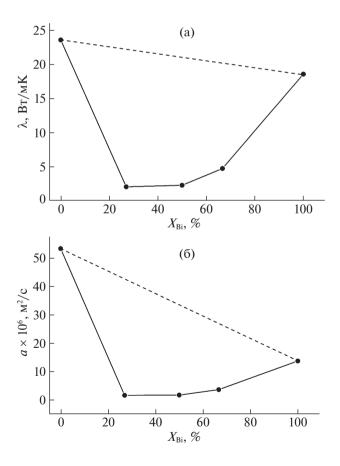
проводности имеет аналогичный вид (рис. 26), при 27 и 50 ат. % Ві значение a, примерно, в 30 раз меньше, чем у жидкого рубидия.

Как было сказано ранее, поведение физических свойств расплавов рубидий—висмут, как и жидких сплавов висмута с другими щелочными металлами (ЩМ), указывает на образование в них химического ближнего упорядочивания. Разница электроотрицательности между ЩМ и Ві оказывается достаточной для частичного смещения валентных электронов ЩМ к атомам Ві. Это приводит к образованию ионных комплексов и, следовательно, к уменьшению числа электронов проводимости. Согласно исследованиям [2, 7, 16], поведение концентрационных зависимостей избыточной функции стабильности [5, 16] и электросопротивления  $\rho_{el}$  указывают на существование

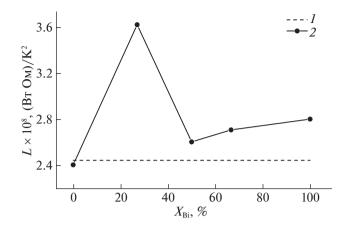
так называемых "октетных соединений"  $Rb_3^+Bi^{3-}$  в расплавах рубидий-висмут. Максимальное содержание другого типа соединений ионов рубидия и висмута (полианионные комплексы), согласно выводам [7, 16], достигается в районе 40-50 ат. % Ві. Структура этих полианионных соединений до настоящего времени остается неясной. Авторы [2, 7] предполагают, что эти комплексы являются цепями Ві различной длины; средняя длина цепи зависит от состава жидкого сплава. Анионы висмута в цепях связаны между собой ковалентными связями, а с катионами щелочных металлов – частичными ионными связями. Эти представления о структуре полианионных соединений косвенно подтверждаются результатами нейтронографического исследования расплавов Rb-Bi [17].

Как видно из рис. 2а, данные настоящей работы по коэффициентам переноса тепла качественно коррелируют с результатами исследований термодинамических [4, 5, 16] и электрофизических свойств [7] жидких сплавов Rb—Ві, а также косвенно согласуются с современными представлениями об их структуре. Действительно, именно в интервале составов 25—50 ат. % Ві, где наблюдается максимальное содержание ионных комплексов в расплавах и минимальное количество электронов проводимости, коэффициент теплопроводности жидких сплавов данной системы сравним со значениями  $\lambda$  для жидких солей.

Другая особенность жидкой системы Rb—Bi состоит в отрицательных значениях температурной производной удельного сопротивления расплавов с содержанием висмута от  $\sim 15$  до  $\sim 50$  ат. % [7]. Авторы [7] объясняют данное явление постепенной диссоциацией ассоциированных комплексов с повышением температуры, что восстанавливает металлическое поведение жидких сплавов. Рост кривых  $\lambda(T)$  и a(T), установленный в настоящей работе (рис. 1), косвенно подтверждает данные выводы, поскольку также может указывать на разрушение данных ионных структур и увеличение числа свободных электронов в расплавах.



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости тепло- (а) и температуропроводности (б) жидких сплавов системы Rb—Bi при 1000 К. Пунктирная линия — расчет по закону идеального раствора.



**Рис. 3.** Концентрационная зависимость числа Лоренца для жидких сплавов системы Rb—Bi при 923 K; I — теоретическое число Лоренца  $L_0$ , 2 — наши расчеты.

С использованием полученных результатов измерений теплопроводности жидких сплавов Rb—Bi и литературных данных [7] по  $\rho_{el}$  этой системы рассчитано число Лоренца ( $L = \lambda \rho_{el}/T$ ) при 923 К и построена концентрационная зависимость (рис. 3). На графике пунктирной линией обозначено теоретическое число Лоренца для электронного газа  $L_0 = 2.445 \times 10^{-8} \, \text{Bt Om/K}^2$ . Как видно из рис. 3, величина L при 27 ат. % Ві существенно отклоняется от практически линейной зависимости  $L(X_{Bi})$ , построенной по данным для других составов и превышает теоретическое значение  $L_0$  почти в 1.5 раза. Это свидетельствует о максимальной локализации электронов проводимости при концентрации висмута в области 25 ат. %, т.е. в ассоциатах состава Rb<sub>3</sub>Bi.

Таким образом, получены новые экспериментальные данные по коэффициентам тепло- и температуропроводности жидких сплавов системы рубидий-висмут с содержанием Ві 27.0, 50.0 и 66.7 ат. % в интервале температур от линии ликвидуса до 1173 К с погрешностью 4—6%. Построены концентрационные зависимости коэффициентов переноса тепла и числа Лоренца, анализ которых косвенно подтверждает существующие представления о наличии в расплавах Rb—Ві ионных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-10023-П).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Абдусалямова М.Н., Черногоренко В.Б. Висмутиды. Киев: Наукова думка, 1977. 138 с.

- van der Lugt W. // Physica Scripta. 1991. V. 1991. № 39.
   P. 372.
   https://doi.org/10.1088/0031-8949/1991/T39/059
- 3. *Хайрулин Р.А.*, *Абдуллаев Р.Н.*, *Станкус С.В.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1719. *Khairulin R.A.*, *Abdullaev R.N.*, *Stankus S.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 10. P. 1946. https://doi.org/10.1134/S0036024417100181
- 4. Stankus S.V., Abdullaev R.N., Khairulin R.A. // High Temp-High Press. 2018. V. 47. № 5. P. 403.
- Petric A., Pelton A.D., Saboungi M.-L. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. № 11. P. 2754. https://doi.org/10.1149/1.2095424
- Meijer J.A., van der Lugt W. // J. Phys. Condens. Matter. 1989. V. 1. № 48. P. 9779. https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/48/024
- 7. *Xu R., Kinderman R., van der Lugt W.* // Ibid. 1991. V. 3. № 1. P. 127. https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/1/010
- 8. Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V. // Fusion Eng. Des. 2020. V. 152, № 111456. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111456
- 9. *Станкус С.В., Савченко И.В.* // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16. № 4. С. 625. *Stankus S.V., Savchenko I.V.* // Thermophysics and Aeromechanics. 2009. V. 16. № 4. P. 585. https://doi.org/10.1134%2FS0869864309040076
- 10. *Khairulin R.A.*, *Stankus S.V.*, *Abdullaev R.N.* // J. Eng. Thermophys. 2018. V. 27. № 3. P. 303. https://doi.org/10.1134/S1810232818030050
- 11. *Pelton A.D.*, *Petric A.* // J. Phase Equilibria. 1993. V. 14. № 3. P. 368. https://doi.org/10.1007/BF02668237
- 12. *Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С.* // Приборы и техника эксперимента. 2017. № 4. С. 150. *Stankus S.V., Savchenko I.V., Yatsuk O.S.* // Instrum. Exp. Tech. 2017. V. 60. № 4. P. 608. https://doi.org/10.1134/S0020441217030265
- 13. *An X.*, *Cheng J.*, *Yin H. et al.* // Int. J. Heat Mass Transf. 2015. V. 90. P. 872. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.07.042
- 14. *Агажанов А.Ш., Абдуллаев Р.Н., Самошкин Д.А., Станкус С.В.* // Теплофизика и аэромеханика. 2017. Т. 24. № 6. С. 955. *Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V.* // Thermophysics and Aeromechanics. 2017. V. 24. № 6. P. 927. https://doi.org/10.1134/S0869864317060117
- 15. Савченко И.В., Станкус С.В., Агажанов А.Ш. // ТВТ. 2013. Т. 51. № 2. С. 314. Savchenko I.V., Stankus S.V., Agazhanov A.Sh. // High Temp. 2013. V. 51. № 2. P. 281. https://doi.org/10.1134/S0018151X13010148
- Liu M., Li C., Du Z. et al. // Thermochimica acta. 2013.
   V. 551. P. 27. https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.10.012
- 17. *Hochgesand K., Winter R.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 17. P. 7551. https://doi.org/10.1063/1.481328