ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 11, с. 1537–1542

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.223:669.765'886

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ВИСМУТИДОВ ЦЕЗИЯ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

© 2023 г. А. Ш. Агажанов[a,*], Р. Н. Абдуллаев[a], А. Р. Хайрулин[a], С. В. Станкус[a]

[a] *Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия*

**e-mail: scousekz@gmail.com*

Поступила в редакцию 21.03.2023 г.
После доработки 21.03.2023 г.
Принята к публикации 12.05.2023 г.

Экспериментально исследована теплопроводность жидких сплавов системы цезий–висмут с содержанием Bi 20–66 ат. % в интервале температур от линии ликвидуса до 1173 K с погрешностью 4–6%. Обнаружено, что величина теплопроводности жидких висмутидов цезия для указанных составов и температур принимает низкие, типичные для жидких солей, значения от 0.7 до 4.5 Вт/(м K). По результатам измерения теплопроводности рассчитаны температуропроводность и число Лоренцо. Анализ температурных и концентрационных зависимостей изученных свойств косвенно подтверждает существующие в литературе взгляды о наличии в расплавах висмутидов щелочных металлов упорядоченных структур, называемых ионными комплексами, оказывающими существенное влияние на теплофизические свойства расплавов и разрушающимися с ростом температуры.

Ключевые слова: жидкие сплавы Cs–Bi, теплопроводность, температуропроводность, число Лоренца, ионные комплексы, метод лазерной вспышки

DOI: 10.31857/S004445372311002X, **EDN:** PBRFDG

Висмутиды щелочных металлов M–Bi (M – щелочной металл) обладают рядом интересных физических свойств. В зависимости от соотношения компонентов твердые соединения M–Bi имеют разный тип химической связи. Так, висмутиды состава MBi_2 являются сверхпроводниками, а соединения M_3Bi проявляют свойства полупроводников [1] и являются перспективными материалами для фотокатодов вакуумных фотоэлектронных приборов [2]. Жидкие сплавы M–Bi относятся к так называемым ионно-металлическим расплавам [1, 3–6], в которых помимо металлического типа связи в той или иной степени проявляется ионная или ионно-ковалентная связь с образованием упорядоченных структур, именуемых ионными комплексами. В этих комплексах оказывается запертой основная часть электронов проводимости. Это приводит к необычному поведению температурных и концентрационных зависимостей многих физических свойств таких систем [4–12]. Так, например, на концентрационных зависимостях удельного электросопротивления (ρ_{el}) жидких систем M–Bi экспериментально обнаружены острые пики при концентрациях висмута X_{Bi} = 25 ат. % (системы Li–Bi, Na–Bi), либо широкие максимумы, лежащие в интервале X_{Bi} = 25–40 ат. % (системы K–Bi, Rb–Bi, Cs–Bi) [5–7]. Следует отметить, что среди всех жидких систем M–Bi у расплавов Cs–Bi реализуются самые большие эффекты аномального поведения теплофизических характеристик [5, 11]. Величина ρ_{el} у жидких висмутидов цезия достигает 4.5×10^{-5} Ом м, что в 40 раз превышает ρ_{el} жидкого висмута (у других систем M–Bi величина максимума ρ_{el} достигает 2.0×10^{-5} Ом м) [5–7]. Появление ионной связи вызывает увеличение плотности, так называемый эффект “химического сжатия” [8]. Для системы Cs–Bi величина максимального относительного сжатия мольного объема составляет примерно –42% и является одной из самых больших среди всех бинарных жидкометаллических сплавов [11]. Развитие теоретических представлений о природе возникновения ионных комплексов в системах M–Bi сдерживается отсутствием или недостатком информации о ряде термодинамических свойств, включая данные по теплопроводности. С практической точки зрения получение прецизионных экспериментальных данных по таким свойствам в широком

интервале концентрации и температур упрощает анализ и оценку перспектив использования ионно-металлических расплавов для разработки новых устройств и технологий.

В настоящей работе приведены высокоточные данные по теплопроводности (λ) и температуропроводности (*a*) жидких сплавов системы Cs–Bi с содержанием висмута X_{Bi} = 20–66 ат. % в интервале температур от линии ликвидуса до 1173 K. По полученным данным построены концентрационные и температурные зависимости коэффициентов переноса тепла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования теплопроводности жидких сплавов Cs–Bi проводились методом лазерной вспышки [13]. В основе этого метода передняя сторона плоскопараллельного твердого образца нагревается коротким (менее 1 мс) лазерным импульсом и с помощью ИК-детектора фиксируется изменение температуры обратной поверхности. Из термограммы разогрева этой поверхности определяется величина температуропроводности. В распоряжении авторов настоящей работы имеется реализующая данный метод установка LFA-427 фирмы NETZSCH (Германия). Авторами была проведена адаптация LFA-427 к работе с расплавами [13], в рамках которой разработаны конструкции измерительных ампул для жидких образцов и держателей, методика определения теплопроводности для расплавов, алгоритмы и программы математической обработки данных. Погрешность определения λ составляет 4–6% в интервале температур 500–1273 K [13]. Для измерений λ жидких сплавов Cs–Bi использовались герметичные ампулы из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, в которых толщина зондируемого слоя расплавов составляла примерно 2.5 мм. Воспроизводимость результатов в различных термических циклах подтвердила химическую инертность стали 12Х18Н10Т к жидким сплавам Cs–Bi.

Величина температуропроводности сплавов Cs–Bi рассчитывалась по результатам измерения λ и литературным данным по плотности (ρ) и удельной теплоемкости (c_p) по формуле $a = \lambda/(\rho c_p)$. Данные по ρ и c_p сплавов Cs–Bi были получены методом просвечивания образца узким пучком гамма-излучения [11] и методом смешения [14] с неопределенностями 0.4 и 0.4–0.7% соответственно. Погрешность рассчитанных данных *a* оценивается в 4–6% в зависимости от температуры [13]. Для измерений λ в настоящей работе и величин ρ и c_p в [11, 14] исследуемые образцы готовились из одних и тех же исходных материалов Cs и Bi с чистотой 99.94 и 99.98 мас. % соответственно. Все эксперименты по свойствам λ, ρ и c_p жидких сплавов Cs–Bi осуществлялись в одной лаборатории в институте теплофизики СО РАН.

Высокая химическая активность цезия не позволяет приготавливать образцы заданного состава и проводить заполнение измерительных ампул на воздухе из-за образования окислов, оказывающих сильное влияние на свойства сплавов. Для проведения этих операций в инертной атмосфере использовался перчаточный бокс со шлюзом, оснащенный электронными весами (с погрешностью 2–3 мг), электропечью и сварочным устройством. Все этапы подготовки образцов, которые включали взвешивание компонентов Cs и Bi на электронных весах, их заполнение в стальные ампулы, переплавка цезия и герметизация ампул электродуговой сваркой, проводились непосредственно в атмосфере высокочистого аргона (99.992 об. %) внутри бокса. Реальное содержание Bi в полученных сплавах определялось весовым методом и составляло 20.15 ± 0.02, 26.44 ± 0.03, 40.01 ± 0.05, 49.19 ± 0.04, 56.92 ± 0.06 и 65.96 ± ± 0.05 ат. %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений теплопроводности λ и температуропроводности *a* представлены на рис. 1, из которого видно, что величины λ, *a* жидких сплавов Cs–Bi с температурой растут монотонно и имеют крайне низкие значения. Так, например, теплопроводность для всех составов пробегает значения от 0.7 до 4.5 Вт/(м K) на всем исследованном интервале температур, что примерно в 4–20 раз меньше, чем у чистых металлических расплавов висмута [15] и цезия [16]. Такие низкие значения теплопроводности характерны больше для расплавленных солей [17] и хорошо согласуются с пиками электросопротивления на концентрационной зависимости [5]. Все это прямо указывают на существенную локализацию электронов проводимости в жидкой системе Cs–Bi. Рост кривых λ(*T*), *a*(*T*) в совокупности с отрицательными значениями температурной производной сопротивления для сплавов с содержанием висмута 20–50 ат. % [5] может свидетельствовать о постепенной диссоциации ионных комплексов, что должно приводить к высвобождению все большего числа свободных электронов в расплавах при их нагреве. Так, из графиков видно, что наименее теплопроводным расплавом является состав $Cs_{60}Pb_{40}$, для которого наблюдается наиболее резкий рост кривой λ(*T*), чем у других составов. Величина его теплопроводности при нагреве от точки ликвидуса до 1173 K увеличивается более чем в 2 раза, тогда как у других сплавов λ возрастает в 1.1–1.6 раза. Это косвенно мо-

жет указывать на то, что для данного состава доля ионных комплексов в расплаве максимальная среди всех составов, что хорошо согласуется с результатами по ρ_{el} [5].

Аппроксимация полученных данных λ и a проводилась методом наименьших квадратов в интервале от температуры ликвидуса до 1173 K в следующем виде:

$$f(T) = f(T_L) + A(T - T_L) + B(T - T_L)^2, \qquad (1)$$

где $f = \lambda, a$; T_L – температура ликвидуса, A, B – константы. Величина λ в уравнении (1) рассчитывается в единицах Вт/(м K), величина a – в 10^{-6} м^2/с. Коэффициенты аппроксимации приведены в таблице 1. Среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек от сглаженных значений не превышают 1.1–4.5%.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости тепло- и температуропроводности расплавов системы Cs–Bi при 1000 K вместе с литературными данными [12] для системы Rb–Bi при той же температуре. Значения для чистых металлов взяты из [15, 16, 18]. Как видно, концентрационные зависимости λ и a для обеих систем практически полностью совпадают в пределах погрешности измерения, что указывает на то, что расплавы в этих системах можно рассматривать как изоструктурные. Также можно заметить, кривые $\lambda(X_{Bi})$ и $a(X_{Bi})$ заметно сильно отклоняются от рассчитанных по правилу аддитивности значений. Наблюдаются размытые минимумы $\lambda(X_{Bi})$ и $a(X_{Bi})$ в интервале концентрации X_{Bi} = 26–57 ат. %, где значения коэффициентов переноса тепла λ и a для системы Cs–Bi примерно в 16–17 и 13–50 раз меньше соответственно, чем у чистых компонентов. Эти результаты коррелируют с данными по электросопротивлению систем Cs–Bi и Rb–Bi, которые на концентрационных зависимостях $\rho_{el}(X_{Bi})$ имеют широкие максимумы в интервале 25–40 ат. % Bi [5, 6].

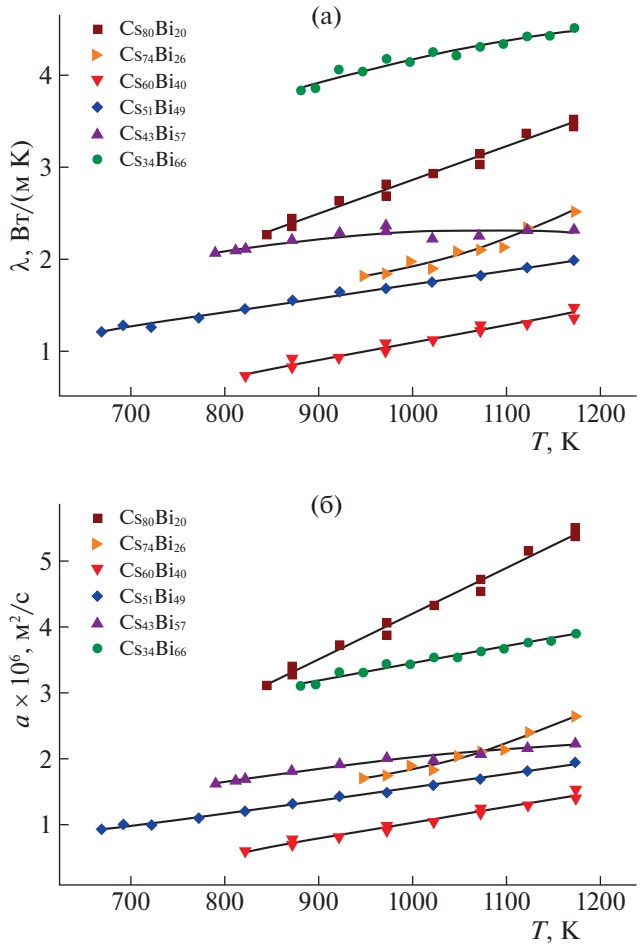


Рис. 1. Результаты по теплопроводности (а) и температуропроводности (б) жидких сплавов системы Cs–Bi. Черные линии – аппроксимация (*1*).

Обзор литературы [1, 3–7, 19, 20] показывает, что предлагаемые рядом авторов модели структу-

Таблица 1. Коэффициенты аппроксимации для теплопроводности и температуропроводности жидких сплавов Cs–Bi*

X_{Bi}, ат. %	T_L, K	$\lambda(T_L)$	$A_1 \times 10^3$	$B_1 \times 10^6$	$a(T_L)$	$A_2 \times 10^3$	$B_2 \times 10^6$
20	834.2	2.254	3.67	0.0	3.042	6.99	0.0
26	951.8	1.823	1.57	7.5	1.716	2.15	9.5
40	794.9	0.701	1.89	0.0	0.539	2.40	0.0
49	665.8	1.205	1.55	0.0	0.910	1.98	0.0
57	784.7	2.065	1.74	–3.0	1.622	2.24	–1.9
66	873.5	3.853	2.97	–2.8	3.124	2.53	0.0

Примечание. Коэффициенты A_1 и B_1 относятся к теплопроводности, A_2 и B_2 – к температуропроводности.

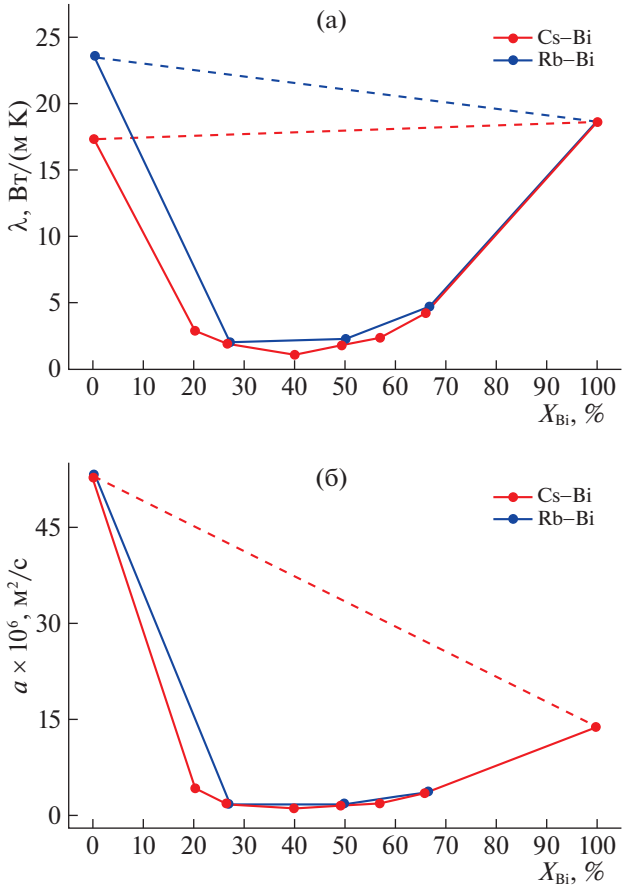


Рис. 2. Концентрационные зависимости теплопроводности (а) и температуропроводности (б) жидких сплавов систем Cs–Bi и Rb–Bi [12] при 1000 K. Пунктирные линии представляют расчет по правилу аддитивности.

ры расплавов щелочных металлов с висмутом [3–6] основаны на экспериментальных данных по электропроводности [5–7] жидких сплавов M–Bi и некоторых, очень немногочисленных, результатах нейтронографических исследований [19, 20] и измерений термодинамической активности [4]. Согласно этим моделям, в такой жидкой системе имеются ассоциированные комплексы с частично ионным или ионно-ковалентным характером химической связи, причем доля этих комплексов достигает максимума при определенных стехиометрических составах. Причиной возникновения плотных ионных комплексов является большая разница электроотрицательностей щелочных металлов и Bi. Из-за этой разницы электроны с щелочного атома M переходят к более электроотрицательному Bi. В итоге, химическая связь и структура расплава становится солеподобной. Авторы [4–6, 19] предположили, что в структуре расплавов M–Bi существуют два типа ассоциатов: “простые” комплексы со стехиометрическим соотношением 3 : 1 (октетные соединения M_3Bi) и полианионные ассоциаты в виде фрагментов теллуроподобных цепей из анионов Bi. Для октетного соединения M_3Bi на валентных оболочках четырех входящих в такой комплекс атомов имеется восемь электронов. Эти электроны группируются в одну устойчивую внешнюю оболочку иона Bi^{3-}, а три щелочных иона $3M^+$ располагаются вокруг, удерживаемые кулоновскими силами. В случае же с полианионными ассоциатами, то согласно [5] данные соединения представляют собой цепочки из анионов висмута различной длины, окруженные катионами M^+. Анионы висмута в цепочках связаны друг с другом ковалентными связями, а с щелочными катионами M^+ – ионными связями. Согласно [5] максимальное содержание этих ассоциатов достигается в районе 40 ат. % Bi, при котором данный состав соответствует средней длине цепочки из четырех анионов: Bi_4^{6-}. По мнению авторов [5] средняя длина этих цепочек строго зависит от состава, сокращаясь до одного аниона Bi, т.е. до октетного соединения $M_3^+Bi^{3-}$. Идеи о структуре полианионных соединений косвенно подтверждаются результатами нейтронографических исследований расплавов K–Bi, Rb–Bi и Cs–Bi [19, 20]. Таким образом, согласно взглядам [3–6], часть валентных электронов в расплавах M–Bi удерживается в рассматриваемых комплексах и не участвует в проводимости, что подтверждается довольно низкими значениями коэффициентов переноса тепла для жидких сплавов Cs–Bi в настоящей работе (см. рис. 1, 2) и сплавов Rb–Bi в [12].

С использованием полученных результатов измерений по λ расплавов Cs–Bi и литературных данных [5] по ρ_{el} этой системы рассчитано число Лоренца ($L = \lambda\rho_{el}/T$) при 900 K и построена его концентрационная зависимость (рис. 3). Неопределенность величины L оценивается в 7%. На график добавлены также теоретическое число Лоренца для электронного газа $L_0 = 2.445 \times \times 10^{-8}$ Вт Ом/K^2 (пунктирная линия) и концентрационная зависимость ρ_{el} [5]. Как можно заметить, виды зависимостей $L(X_{Bi})$ и $\rho_{el}(X_{Bi})$ довольно схожи между собой и имеют пики при $X_{Bi} =$ = 40 ат. %. Величина L для этого состава превышает теоретическое значение L_0 почти в 1.7 раза. Это качественно указывает на минимизацию доли свободных электронов в расплавах вблизи данного состава, что подтверждается видом зависимости электросопротивления.

Таким образом, получены новые экспериментальные данные по теплопроводности и температуропроводности жидких сплавов системы Cs–Bi с содержанием Bi 20–66 ат. % в интервале температур от линии ликвидуса до 1173 K с погрешностью 4–6%. Было установлено, что теп-

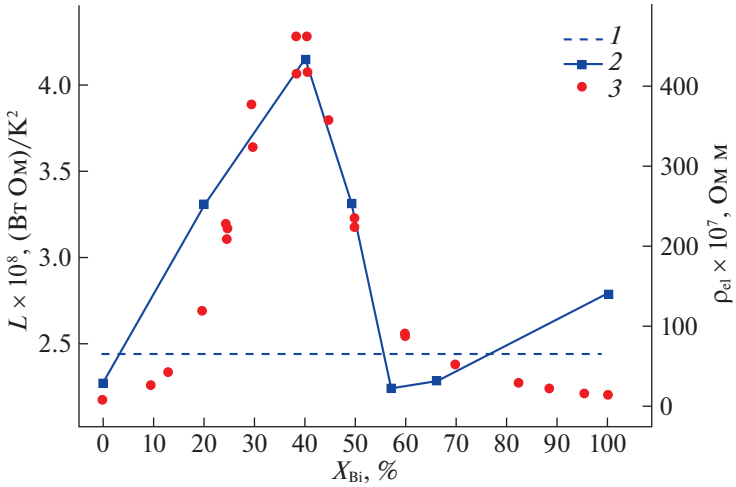


Рис. 3. Концентрационные зависимости числа Лоренца и электросопротивления для жидких сплавов системы Cs–Bi. *1* – теоретическое число Лоренца L_0, *2* – наши расчеты L для 900 K, *3* – электросопротивление [5].

лопроводность и температуропроводность на концентрационных зависимостях имеют широкие минимумы в области X_{Bi} = 26–57 ат. %. Анализ полученных концентрационных и температурных зависимостей коэффициентов переноса тепла и числа Лоренца косвенно подтверждает существующие представления о формировании в жидкой системе Cs–Pb ближнего химического порядка в виде ионных комплексов, разрушающихся с ростом температуры.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИТ СО РАН (№ 121031800219-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Самсонов Г.В., Абдусалямова М.Н., Черногоренко В.Б.* Висмутиды. Киев: Наукова думка, 1977. 138 с.
2. *Королева О.С., Чулков Е.В.* // ФТП. 1992. Т. 26. № 2. С. 223.
3. *van der Lugt W.* // Phys. Scr. 1991. V. 1991. № T39. P. 372. https://doi.org/10.1088/0031-8949/1991/T39/059
4. *Petric A., Pelton A.D., Saboungi M.-L.* // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. № 11. P. 2754. https://doi.org/10.1149/1.2095424
5. *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
6. *Xu R., Kinderman R., van der Lugt W.* // J. Phys. Condens. Matter. 1991. V. 3. № 1. P. 127. https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/1/010
7. *Steinleitner G., Freyland W., Hensel F.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 12. P. 1186. https://doi.org/10.1002/bbpc.19750791204
8. *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
9. *Stankus S.V., Abdullaev R.N., Khairulin R.A.* // High Temp-High Press. 2018. V. 47. № 5. P. 403.
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. *Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V.* // Phys. Chem. Liq. 2020. V. 58. № 2. P. 143. https://doi.org/10.1080/00319104.2018.1553042
12. *Агажанов А.Ш., Абдуллаев Р.Н., Самошкин Д.А., Станкус С.В.* // Журн. физической химии. 2021. Т. 95. № 7. С. 971. *Agazhanov A.S., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 7. P. 1291. https://doi.org/10.1134/S0036024421070037
13. *Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V.* // Fusion Engineering and Design. 2020. V. 152. № 111456. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111456
14. *Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С., Козловский Ю.М.* // Теплофизика и аэромеханика. 2018. Т. 25. № 4. С. 665. *Stankus S.V., Savchenko I.V., Yatsuk O.S., Kozlovskii Y.M.* // Thermophysics and Aeromechanics. 2018. Т. 25. № 4. С. 639. https://doi.org/10.1134/S0869864318040170
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

16. *Agazhanov A.S., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V.* // High Temp–High Press. 2018. V. 47. № 4. P. 311.

17. *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

18. *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

19. *Hochgesand K., Winter R.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 17. P. 7551. https://doi.org/10.1063/1.481328

20. *van der Aart S.A., Verhoeven V.W.J., Verkerk P.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 2. P. 857. https://doi.org/10.1063/1.480612