

**КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ**

УДК 536.223: 669.765'885

**Теплопроводность сплава  $Rb_{73}Bi_{27}$   
в жидком состоянии\***

**А.Ш. Агажанов, Р.Н. Абдуллаев, С.В. Станкус, Д.А. Самошкин**

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

E-mail: scousekz@gmail.com

Методом лазерной вспышки измерена теплопроводность жидкого сплава Rb-Bi с содержанием висмута 27 ат. % в интервале температур от точки ликвидуса до 1173 К. Получены аппроксимационные уравнения для теплопроводности и температуропроводности, а также разработана таблица справочных данных. Анализ результатов измерений подтверждает существующие представления о наличии в расплавах Rb-Bi интерметаллических комплексов с частично ионным характером межатомного взаимодействия.

**Ключевые слова:** сплав Rb-Bi, теплопроводность, температуропроводность, расплав, интерметаллические комплексы, метод лазерной вспышки.

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. 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 25–50 ат. % Bi [1–4]. В этой же области наблюдаются острые пики или широкие максимумы на концентрационной зависимости электросопротивления [5, 6]. Согласно современным представлениям эти эффекты обусловлены наличием ассоциированных ионных комплексов в расплавах [3–6]. Концентрация таких комплексов достигает максимума при определенных стехиометрических составах. Аналогичные аномалии были обнаружены и на концентрационных зависимостях свойств жидких сплавов щелочных металлов с оловом, индием и свинцом [4]. Развитие теоретических представлений о структуре подобных расплавов сдерживается, в частности, из-за недостатка экспериментальной информации об их теплофизических и, в том числе, транспортных свойствах. По сведениям авторов, теплопроводность жидких сплавов Rb-Bi до настоящего времени не измерялась.

Цель представленной работы заключалась в экспериментальном исследовании коэффициента теплопроводности ( $\lambda$ ) сплава Rb-Bi с содержанием висмута 27 ат. % в жидком состоянии. Измерение  $\lambda$  жидкого сплава  $Rb_{73}Bi_{27}$  проводилось методом лазерной вспышки с использованием герметичной ампулы из нержавеющей стали марки 12X18H10T. Толщина зондируемого слоя сплава в ампуле составляла 2,4 мм. Описание методики

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-19-10023-П).

измерений и обработки результатов подробно изложены в работах [7, 8]. Исходными компонентами сплава являлись рубидий и висмут с чистотой 99,94 и 99,98 масс. % соответственно. Приготовление сплава, заполнение ампулы и ее герметизация дуговой сваркой проводились в перчаточном боксе с атмосферой высокочистого аргона (99,992 об. %). Фактическое содержание Вi в исследуемом сплаве составило  $26,98 \pm 0,04$  ат. %.

Эксперименты выполнялись на автоматизированной установке LFA 427 фирмы NETZSCH. Перед началом измерений ампулу с образцом выдерживали в течение часа при максимальной температуре, достигаемой в опыте,  $T_{\max} = 1174$  К. Проведенные оценки с использованием данных о коэффициентах взаимной диффузии в расплавах рубидий–висмут [9] показали, что этого времени достаточно для получения однородного по составу образца. Быстрой гомогенизации расплава также способствуют интенсивное химическое взаимодействие между жидким висмутом и рубидием [10] и близость состава  $Rb_{73}Bi_{27}$  к конгруэнтному [11]. Измерения проводились в режиме охлаждения от  $T_{\max}$  до твердого состояния. Воспроизводимость результатов в различных термических циклах подтвердила химическую инертность 12X18Н10Т к жидкому сплаву  $Rb_{73}Bi_{27}$ .

При обработке первичных данных решалось двумерное уравнение теплопроводности для реальной геометрии измерительной ампулы [7, 8] с привлечением данных по свойствам материала ампулы, а также плотности ( $\rho$ ) и теплоемкости ( $c_p$ ) сплава. 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  $\rho$  и  $c_p$  сплава  $Rb_{73}Bi_{27}$  были получены методом просвечивания образца узким пучком гамма-излучения [11] и методом смешения в массивном калориметре [12] с неопределенностями 0,4 и 1,5 % соответственно. Изменение толщины слоя расплава учитывалось по тепловому расширению 12X18Н10Т. Погрешность измерения теплопроводности жидкого сплава составляла 4–6 % (в зависимости от температуры) и в основном определялась погрешностями свойств материала ампулы и теплоемкости исследуемого расплава [7, 8].

Результаты измерений теплопроводности  $\lambda$  жидкого сплава  $Rb_{73}Bi_{27}$  в интервале температур 922–1173 К представлены на рисунке. Для сравнения на график также нанесены данные по теплопроводности жидкой фторидной соли F-Li-Na-K [13] и зависимость теплопроводности расплава  $\lambda_{\text{add}}$ , рассчитанная по правилу аддитивности ( $\lambda_{\text{add}} = 0,73\lambda_{Rb} + 0,27\lambda_{Bi}$ ). Данные для  $\lambda_{Rb}$  и  $\lambda_{Bi}$  взяты из работ [8, 14]. Теплопроводность F-Li-Na-K

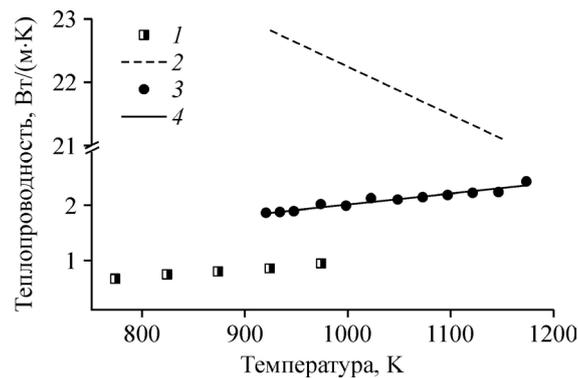


Рис. Теплопроводность жидкого сплава Rb-Bi с содержанием 27 ат. % висмута.

- 1 — данные для жидкой фторидной соли F-Li-Na-K [13],
- 2 — расчетные значения  $\lambda_{\text{add}}$ ,
- 3 — первичные данные настоящей работы,
- 4 — аппроксимация (1).

в [13] также была измерена методом лазерной вспышки с использованием графитового тигля. Как видно из рисунка, расплав  $\text{Rb}_{73}\text{Bi}_{27}$  имеет низкие значения теплопроводности, характерные для жидких солей [13], причем значения величины  $\lambda$  сплава на порядок меньше расчетных значений  $\lambda_{\text{add}}$ , что косвенно подтверждает существующие предположения [3–6] о наличии в жидких сплавах рубидий–висмут интерметаллических комплексов с частично ионным характером межатомного взаимодействия.

Аппроксимация полученных данных методом наименьших квадратов дала следующее уравнение:

$$\lambda(T) = 1,208 - 3,3795 \cdot 10^{-4} T + 1,129 \cdot 10^{-6} T^2, \text{ Вт/(м·К)}, \quad 922 \leq T \leq 1173 \text{ К}. \quad (1)$$

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от (1) не превышает 1,4 %.

Коэффициент температуропроводности  $a$  жидкого сплава  $\text{Rb}_{73}\text{Bi}_{27}$  рассчитывался по результатам измерения  $\lambda$  и литературным данным по  $\rho$  и  $c_p$ :

$$a = \lambda / (\rho c_p). \quad (2)$$

Аппроксимационное уравнение для  $a$  в том же диапазоне температур, что и для  $\lambda$ , имеет вид:

$$a(T) = 1,882 - 0,0031 T + 2,952 \cdot 10^{-6} T^2, \text{ мм}^2/\text{с}. \quad (3)$$

В таблице приведены сглаженные температурные зависимости  $\lambda$  и  $a$  и их погрешности.

**Таблица**  
Рекомендуемые значения  $\lambda$  и  $a$  для жидкого сплава  
 $\text{Rb}_{73}\text{Bi}_{27}$

$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт/(м·К)}$	$a, \text{ мм}^2/\text{с}$	$\delta\lambda, \delta a, \%$
922	1,86	1,53	4
950	1,91	1,60	4
1000	2,00	1,73	5
1050	2,10	1,88	5
1100	2,20	2,04	5
1150	2,31	2,22	6
1173	2,37	2,31	6

Погрешность определения  $a$  по формуле (2) через  $\rho$ ,  $c_p$  и  $\lambda$  практически совпадает с погрешностью измерения  $\lambda$ , поскольку данные по плотности и теплоемкости уже использовались при решении уравнения теплопроводности, т.е. величины  $\rho$ ,  $c_p$  и  $\lambda$  не являются независимыми, неопределённости  $\rho$  и  $c_p$  учтены в погрешности определения  $\lambda$ .

### Список литературы

1. Самсонов Г.В., Абдусалымова М.Н., Черногоренко В.Б. Висмутиды. Киев: Наукова думка, 1977. 138 с.
2. Sao Z.M., Xie W., Chartrand P., Wei S.H., Du G.W., Qiao Z.Y. Thermodynamic assessment of the Bi-alkali metal (Li, Na, K, Rb) systems using the modified quasichemical model for the liquid phase // Calphad. 2014. Vol. 46. P. 159–167.
3. Van der Lugt W. Zintl ions as structural units in liquid alloys // Physica Scripta. 1991. Vol. 1991, No. T39. P. 372–377.
4. Van der Lugt W. Polyanions in liquid ionic alloys: a decade of research // J. Physics: Condensed Matter. 1996. Vol. 8, No. 34. P. 6115–6138.
5. Meijer J.A., Van der Lugt W. Resistivity of liquid K-Bi and Cs-Bi alloys // J. Physics: Condensed Matter. 1989. Vol. 1, No. 48. P. 9779–9784.
6. Xu R., Kinderman R., van der Lugt W. Electrical resistivities of liquid Na-Bi and Rb-Bi alloys // J. Physics: Condensed Matter. 1991. Vol. 3, No. 1. P. 127–133.
7. Станкус С.В., Савченко И.В. Измерение коэффициентов переноса тепла жидких металлов методом лазерной вспышки // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16, № 4. С. 625–632.

8. Агажанов А.Ш., Абдуллаев Р.Н., Самошкин Д.А., Станкус С.В. Теплопроводность жидкого рубидия в интервале 312–873 К // Теплофизика и аэромеханика. 2017. Т. 24, № 6. С. 955–960.
9. **Khairulin R.A., Stankus S.V., Abdullaev R.N.** Mutual diffusion in liquid rubidium–bismuth alloys // J. Engng Thermophys. 2018. Vol. 27, No. 3, P. 303–306.
10. **Леонова М.Е., Бдикин И.К., Гулиш О.К., Севастьянова Л.Г., Семенов К.Н.** «Сильносжатое» состояние вещества в системе М–Bi // Вест. Московского ун-та. Серия 2. Химия. 2000. Т. 41, № 5. С. 334–337.
11. **Stankus S.V., Abdullaev R.N., Khairulin R.A.** Density of rubidium–bismuth melts // High Temperatures — High Pressures. 2018. Vol. 47, No. 5. P. 403–415.
12. **Stankus S.V., Savchenko I.V., Yatsuk O.S., Raschektaeva E.P.** Caloric properties of Rb73Bi27 metallic salt in the solid and liquid states // Russian J. Physical Chemistry A. 2018. Vol. 92, No. 9. P. 1654–1658.
13. **An X., Cheng J., Yin H., Xie L., Zhang P.** Thermal conductivity of high temperature fluoride molten salt determined by laser flash technique // Intern. J. Heat and Mass Transfer. 2015. Vol. 90. P. 872–877.
14. **Савченко И.В., Станкус С.В., Агажанов А.Ш.** Измерение теплопроводности и температуропроводности жидкого висмута в интервале температур 545–970 К // Теплофизика высоких температур. 2013. Т. 51, № 2. С. 314–317.

*Статья поступила в редакцию 19 декабря 2019 г.,  
после доработки — 19 декабря 2019 г.,  
принята к публикации 10 февраля 2020 г.*