

На правах рукописи



Абдуллаев Расул Нажмудинович

**ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЗАИМНОЙ
ДИФФУЗИИ ЖИДКИХ СПЛАВОВ НАТРИЙ–СВИНЕЦ
И КАЛИЙ–СВИНЕЦ С ЧАСТИЧНО ИОННЫМ ХАРАКТЕРОМ
МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

Научный руководитель доктор физико-математических наук,
Хайрулин Рашид Амирович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор кафедры физики и математического
моделирования
Попель Петр Станиславович,
ФГБОУ ВПО Уральский государственный
педагогический университет

доктор физико-математических наук,
профессор кафедры теоретической и
экспериментальной физики
Алчагиров Борис Батокович,
ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский
государственный университет им. Х.М.
Бербекова

Ведущая организация: ФГБУН Институт металлургии УрО РАН
(г. Екатеринбург)

Защита состоится «15» мая 2019 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 003.053.01 в ФГБУН Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института теплофизики СО РАН и на сайте <http://www.itp.nsc.ru>.

Отзывы в двух экземплярах, оформленных в соответствии с требованиями Минобрнауки России, просьба отправлять на имя ученого секретаря диссертационного совета по адресу: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 1 (факс: (383) 330-84-80, e-mail: dissovet@itp.nsc.ru).

Автореферат разослан _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.ф.-м.н., профессор



Кузнецов Владимир Васильевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Жидкие сплавы щелочных металлов со свинцом относятся к интересному классу так называемых ионных расплавов, в которых, помимо металлического типа химической связи, в той или иной степени проявляется ионная связь. Это приводит к необычному поведению температурных и концентрационных зависимостей многих физических свойств таких систем. В пионерской работе Nguyen и Enderby (*Philosophical Magazine*, 1977, Vol. 35, No. 4, P. 1013–1019) было экспериментально обнаружено, что на концентрационной зависимости удельного электросопротивления жидкой системы литий–свинец имеется острый пик в районе 20 ат. % Pb, где сопротивление жидкого сплава примерно в 20 раз превосходит сопротивление чистого лития. Ряд исследований, выполненных в последующие десятилетия, показал, что аналогичные аномалии при определенных стехиометрических составах (в литературе это явление именуется «концентрационный переход металл – неметалл» или «переход металл – ионный расплав») в той или иной степени наблюдаются у большинства жидких систем щелочных и щелочноземельных металлов с металлами, обладающими относительно высокой электроотрицательностью. Было также установлено, что при этих же концентрациях имеются особенности у многих других физических свойств жидких систем: термо-ЭДС, избыточный удельный объем, избыточная свободная энергия Гиббса, теплоемкость, магнитные свойства и др. Однако, следует отметить, что теория этого явления разработана недостаточно полно. Не определен круг систем, в которых наблюдается концентрационный переход «металл – неметалл», не до конца ясно, как он связан со свойствами компонентов и видом фазовой диаграммы. В первую очередь это обусловлено отсутствием или недостатком подробных и надежных экспериментальных данных по многим структурно-чувствительным и, в частности, теплофизическим свойствам жидких сплавов, в которых проявляется ионный характер межатомного взаимодействия.

Практический интерес к исследованиям жидких сплавов натрия и калия со свинцом связан с тем, что эти расплавы рассматриваются как возможные теплоносители для нового поколения ядерных реакторов на быстрых нейтронах. Так, расплавы Na–Pb (с содержанием свинца до 10 ат. %) предлагаются как пожаробезопасная альтернатива жидкому натрию, используемому в реакторах типа БН. Небольшие добавки калия в жидкий свинец приводят к значительному уменьшению коррозионной и эрозийной активности этого теплоносителя по отношению к конструкционным материалам охлаждающего контура реактора типа БРЕСТ (Субботин В.И. и др., *Атомная энергия*, 2002, Т. 92, № 1, С. 31–42).

Отсутствие надежных и систематизированных данных по теплофизическим свойствам жидких систем Na–Pb и K–Pb делает невозможным выбор состава оптимального теплоносителя и его успешное внедрение. Это затрудняет проектирование и разработку новых, более безопасных и экологически чистых реакторов на быстрых нейтронах, реализующих технологии замыкания ядерного

топливного цикла. В первую очередь в тщательном исследовании нуждаются такие характеристики как плотность, тепловое расширение, теплоемкость, теплопроводность и вязкость. Надежные данные по этим свойствам необходимы для проведения научных и инженерных расчетов полей температур и напряжений в элементах конструкции реакторов, а также обеспечения внутренней безопасности (охлаждение за счет естественной конвекции) и прогнозирования последствий аварийных ситуаций. Немаловажным является и экспериментальное исследование взаимной диффузии в жидких сплавах этих систем, так как эти данные требуются для прогнозирования поведения теплоносителя при работе реактора, например, для расчета режимов охлаждающего контура при его запуске и в аварийных ситуациях (затвердевание теплоносителя), сопровождаемых сегрегацией бинарного сплава. Все вышеизложенное показывает, что экспериментальные исследования теплофизических свойств жидких сплавов натрия–свинец и калия–свинец актуальны как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Цель работы состояла в получении достоверных экспериментальных данных по плотности, объемным коэффициентам теплового расширения и коэффициентам взаимной диффузии жидких систем Na–Pb и K–Pb в широких интервалах температур и концентраций; разработке справочных таблиц для научного и практического использования; построении на основе полученных результатов и литературных данных температурных и концентрационных зависимостей изученных свойств; анализе полученных зависимостей и установлении их взаимосвязи со структурой расплавов.

Задачи исследования, решенные в ходе выполнения диссертационной работы:

1. Получение достоверных экспериментальных данных по плотности и объемным коэффициентам теплового расширения расплавов систем Na–Pb, K–Pb, Bi–Sn, Ag–Sn, эвтектического сплава Bi–In–Sn, а также жидких никеля и меди.
2. Получение экспериментальных данных по коэффициентам взаимной диффузии в расплавах систем Na–Pb, K–Pb, Bi–Sn и Ag–Sn в широком интервале температур 550–970 К.
3. Построение температурных и концентрационных зависимостей термических свойств и коэффициента взаимной диффузии для исследованных жидких бинарных систем, поиск закономерностей в их поведении.
4. Разработка и апробация нового метода оценки вязкости расплавов бинарных систем, с использованием экспериментальных данных по их функции стабильности и коэффициентам взаимной диффузии.

Научная новизна изложенных в работе результатов заключается в следующих положениях:

1. Получены новые достоверные экспериментальные данные по термическим свойствам ряда жидких сплавов систем Na–Pb и K–Pb, трех расплавов жидкой системы Bi–Sn, двух расплавов системы Ag–Sn и эвтектического сплава Bi–In–Sn в интервале температур от ликвидуса до 950–1000 К. Для сплавов некоторых

составов, кроме того, впервые измерены коэффициенты взаимной диффузии в жидком состоянии, определены скачки плотности при плавлении–кристаллизации и термические свойства твердых фаз.

2. Впервые экспериментально обнаружены максимумы на концентрационных зависимостях коэффициента теплового расширения для жидкой системы Na–Pb в окрестности 20 ат. % Pb и коэффициента взаимной диффузии для жидких систем Na–Pb и K–Pb в области 20 и 40–50 ат. % Pb, соответственно. Предложено объяснение для обнаруженных эффектов на основе современных представлений о концентрационных переходах «металл – неметалл» в жидкометаллических системах.

3. Предложен и апробирован новый метод оценки вязкости расплавов бинарных систем, с использованием экспериментальных данных по функции стабильности Даркена и коэффициентам взаимной диффузии

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается использованием надежных и апробированных экспериментальных методик и установок, детальным анализом погрешностей измерений, проведением комплекса тарировочных и тестовых опытов, воспроизводимостью результатов экспериментов, а также их сопоставлением с литературными данными.

Научная и практическая значимость работы. Проведенные в работе анализ и обобщение собственных и литературных данных по термическим и переносным свойствам расплавов натрий–свинец и калий–свинец, построенные концентрационные зависимости свойств, впервые обнаруженные особенности в их поведении и установленные между ними корреляции могут служить научной базой для развития теории ионных расплавов и, в частности, для прояснения механизма концентрационного перехода «металл – неметалл» в жидкометаллических системах с частично ионным характером химической связи.

Новые надежные экспериментальные результаты по плотности, объемным коэффициентам теплового расширения и коэффициентам взаимной диффузии расплавов систем Na–Pb и K–Pb могут быть включены в справочные издания и базы данных по теплофизическим свойствам веществ и материалов и использованы при разработке и внедрении новых жидкометаллических теплоносителей для перспективных реакторов на быстрых нейтронах, а также при моделировании работы реакторов в штатных и аварийных режимах.

Экспериментальные данные по плотности, объемным коэффициентам теплового расширения и скачкам плотности при фазовом переходе сплавов Bi–Sn, Ag–Sn и Bi–In–Sn эвтектического состава могут быть использованы для разработки технологий производства и применения перспективных безсвинцовых припоев на основе этих материалов.

На защиту выносятся:

1. Новые достоверные экспериментальные данные по плотности и объемным коэффициентам теплового расширения одиннадцати расплавов системы Na–Pb (с содержанием свинца 0; 2,50; 5,00; 7,50; 9,99; 21,03; 30,77; 41,1; 50,00; 63,50; 70,01 ат. %), семи расплавов системы K–Pb (с содержанием свинца 0; 30,01; 39,99;

50,00; 66,66; 84,40; 90,70 ат. %), трех расплавов жидкой системы Bi–Sn (29,97; 43,96; 53,97 ат. % Bi), двух расплавов системы Ag–Sn (59,30; 96,15 ат. % Sn), эвтектического сплава Bi–In–Sn (с содержанием висмута 42,70 ат. % и индия 33,65 ат. %), а также жидких никеля и меди.

2. Экспериментальные данные по коэффициентам взаимной диффузии в семи расплавах системы Na–Pb (2,50; 5,00; 7,50; 9,99; 21,03; 41,10; 50,00 ат. % Pb), пяти жидких сплавах системы K–Pb (30,01; 39,99; 50,00; 66,66; 84,40 ат. % Pb), двух расплавах системы Bi–Sn (43,96; 53,97 ат. % Bi) и жидком сплаве Ag–Sn (с содержанием олова 59,30 ат. %) в широком интервале температур 550–970 К.

3. Температурные и концентрационные зависимости термических свойств и коэффициента взаимной диффузии для исследованных жидких бинарных систем, обнаруженные закономерности в их поведении.

4. Метод оценки вязкости расплавов бинарных систем, с использованием экспериментальных данных по их функции стабильности и коэффициентам взаимной диффузии.

Личный вклад. Автором подготовлены и проведены экспериментальные исследования по определению температурной зависимости плотности и объемного коэффициента теплового расширения жидких никеля, меди, натрия, калия и ряда расплавов систем Na–Pb, K–Pb, Bi–Sn, Ag–Sn и Bi–In–Sn; а также по получению экспериментальных данных по коэффициентам взаимной диффузии в ряде расплавов систем Na–Pb, K–Pb, Bi–Sn и Ag–Sn в широком интервале температур. Обработка и анализ данных, полученных в этих исследованиях, проведены автором лично. Обобщение и интерпретация результатов работы, а также подготовка статей для публикации в рецензируемых журналах выполнены автором совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. Р.А. Хайрулиным и д.ф.-м.н. С.В. Станкусом.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на 47-ой, 48-ой, 51-ой Международных научных студенческих конференциях "Студент и научно-технический прогресс" (Новосибирск, 2009, 2010, 2013); Пятой Российской научно-практической конференции «Физические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург, 2009); 9th Asian Thermophysical Properties Conference (Beijing, China, 2010); Всероссийской конференции «XXIX Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск, 2010); Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» (Новосибирск, 2010); XIII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (с международным участием) (Новосибирск, 2011); 19-th European Conference on Thermophysical Properties (Thessaloniki, Greece, 2011); Научно-технической конференции "Теплофизические экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в обоснование характеристик и безопасности ядерных реакторов на быстрых нейтронах" (Обнинск, 2012); XII Международной конференции молодых учёных "Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики" (Новосибирск, 2012); Школе-конференции молодых ученых "Неорганические соединения и функциональные

материалы", посвященной памяти проф. С.В. Земскова (Новосибирск, 2013); 9-ом семинаре СО РАН – УрО РАН "Термодинамика и материаловедение" (Новосибирск, 2014); 20-th European Conference on Thermophysical Properties (Porto, Portugal, 2014); XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ РКТС-14 (Казань, 2014); XIII Всероссийской школе-конференции (с международным участием) молодых ученых «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» (Новосибирск, 2014); XV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ РКТС-15 (Москва, 2018).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 28 работ, из них 11 в реферируемых журналах (из перечня ВАК).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений, содержит 152 страницы текста, включая 54 рисунка и 46 таблиц. Список литературы содержит 159 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** изложена актуальность работы, сформулирована цель исследования, перечислены полученные результаты, указана их степень новизны, а также научная и практическая ценность.

Первая глава диссертации посвящена обзору имеющихся в литературе сведений о теплофизических и электрофизических свойствах расплавов Na–Pb и K–Pb, а также современных представлений о структуре жидких сплавов щелочных металлов со свинцом. Анализ результатов проведенных различными авторами исследований термодинамических и электрофизических характеристик жидких сплавов щелочных металлов со свинцом или оловом выявил их общую особенность – существенное отклонение концентрационных зависимостей изученных свойств от поведения, характерного для идеального раствора, что указывает на наличие в них структурных группировок (в расплавах системы натрий–свинец комплексов двух видов с частично ионными связями – Na_4Pb и Na_4Pb_4 , а в жидких сплавах калия со свинцом – комплексов K_4Pb_4) и их постепенную диссоциацию с ростом температуры. Показано, что существующая экспериментальная информация по термическим (плотность, коэффициенты теплового расширения) и транспортным (коэффициенты вязкости и взаимной диффузии) свойствам жидких систем Na–Pb и K–Pb очень фрагментарна, плохо согласуется между собой и требует уточнения. К примеру, значения объемного коэффициента теплового расширения для жидких сплавов K–Pb с содержанием ≈ 35 ат. % Pb, полученные в работах Saar J., Ruppertsberg H. (Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1988, Vol. 156, No. 2, P. 587–591) и Tumidajski P.J. (Canadian Metallurgical Quarterly, 1991, Vol. 30, No. 4, P. 271–273), различаются в три раза. На основании имевшихся литературных данных было невозможно построить надежные концентрационные зависимости перечисленных свойств расплавов и

выявить возможные особенности их поведения в области составов, где, согласно современным представлениям, протекает концентрационный переход «металл – неметалл». Слабо изучены практически важные жидкие сплавы натрий–свинец и калий–свинец, которые рассматриваются в качестве перспективных теплоносителей для ядерных реакторов нового поколения. Все вышеизложенное подтверждает актуальность проведенного в данной диссертационной работе исследования.

Во **второй главе** описана конструкция измерительных ячеек и экспериментальных установок, изложены методики подготовки образцов и проведения основных измерений, представлены расчетные формулы, оценены погрешности измерений.

Экспериментальные исследования, выполненные в рамках данной работы, были проведены гамма-методом на гамма-плотнмерах П-3 и ГП-2. Гамма-метод основан на измерении ослабления интенсивности пучка монохроматического гамма-излучения в слое исследуемого образца известной толщины. Источником излучения служит ампула с изотопом цезий-137 с энергией фотонов 662 кэВ и активностью ≈ 50 ГБк. Для исследования жидких сплавов систем натрий–свинец и калий–свинец использовались герметичные измерительные ячейки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Ячейки состояли из цилиндрического тигля высотой 60 мм, внутренним диаметром 25–50 мм и крышки с тонкостенной гильзой для хромель-алюмелевой термопары (тип К) и с заправочной трубкой, с помощью которой осуществлялось заполнение тиглей и их вакуумирование. Проверка градуировки термопар типа К проводилась по температурам кристаллизации чистых металлов (олово, свинец, алюминий). Приготовление образцов сплавов натрий–свинец и калий–свинец, заполнение, эвакуация и герметизация измерительных ячеек проводились в ГНЦ РФ – ФЭИ, г. Обнинск. Для изучения меди, никеля и сплавов серебро–олово применялись тигли из оксида бериллия, а для других легкоплавких сплавов – негерметичные ячейки из стали 12Х18Н10Т. Подробное описание экспериментальных установок и методики измерений приведено в методике ГСССД МЭ 206–2013 и в работе Stankus S.V., Khairulin R.A. (Thermochimica Acta, 2008, Vol. 474, P. 52–56).

Экспериментальные данные по плотности исследуемого образца в интервале температур, ограничивающем однофазную область, аппроксимировались методом наименьших квадратов полиномами вида:

$$\rho(T) = \sum_{j=0}^k A_j \cdot (T - T_0)^j \quad (1)$$

Для жидких фаз T_0 в (1) равна температуре плавления T_f или температуре ликвидуса T_L , для твердых материалов T_0 , как правило, равна 293 К. Расчет объемного коэффициента теплового расширения β (ОКТР) производился с использованием (1) и следующего выражения:

$$\beta(T) = -\frac{1}{\rho(T)} \cdot \frac{d\rho(T)}{dT}$$

Анализ источников ошибок измерения термических свойств в гамма-методе показывает, что полная (систематическая и случайная) погрешность плотности не превышает в области максимальных температур 0,3–0,6%, относительных скачков плотности при фазовых переходах – 0,1–0,25% (без учета погрешности, связанной с неомогенностью образцов в твердом состоянии). Погрешности коэффициентов теплового расширения зависят от абсолютного значения ОКТР, а также от величины температурного интервала измерений, и лежат, как правило, в пределах 3–12%.

Конструкция использовавшихся в данной работе гамма-плотномеров позволяет перемещать ячейку с исследуемым образцом в вертикальном направлении относительно оси пучка гамма-излучения, не нарушая герметичности печи. Это дает возможность непосредственной регистрации профилей концентрации и плотности в неомогенных жидких образцах и их эволюции во времени. Профили восстанавливаются из измерений коэффициента ослабления излучения в расплаве на различных расстояниях относительно дна тигля. Из полученных данных находились коэффициенты взаимной диффузии D . Методика измерений и обработки первичных экспериментальных данных диффузионных опытов подробно описана в диссертационной работе Хайрулина Р.А. Погрешность определения величин D оценивается в ± 8 –15%.

В **третьей главе** изложены, в основном, результаты экспериментальных исследований термических свойств и коэффициентов взаимной диффузии жидких систем Na–Pb и K–Pb в широких интервалах концентраций и температур. Кроме того, приведены экспериментальные данные по термическим свойствам никеля и меди в широких интервалах температур твердого и жидкого состояний, ряда двойных сплавов висмут–олово и серебро–олово, а также эвтектического сплава тройной системы висмут–индий–олово в жидком и, частично, твердом состояниях. Также представлены результаты исследования взаимной диффузии в расплавах систем Bi–Sn и Ag–Sn.

Целью исследований плотности и теплового расширения чистых металлов, а также скачков их плотности при фазовых переходах являлось, главным образом, решение некоторых методических вопросов. Сравнение полученных в работе результатов с литературными данными (а для твердого никеля – еще и с данными, полученными в нашей лаборатории dilatометрическим методом) позволило оценить надежность экспериментальных методик и аппаратуры и подтвердить достоверность оценки систематических погрешностей измерения термических свойств. В опытах с щелочными металлами была отработана конструкция герметичных измерительных ячеек и решены некоторые проблемы применения гамма-метода для исследования термических свойств химически активных жидких металлов и сплавов с высоким давлением паров. Кроме того, в этих экспериментах были измерены массовые коэффициенты ослабления гамма-излучения для Na и K, необходимые для расчета плотности и коэффициентов взаимной диффузии жидких сплавов Na–Pb и K–Pb. Для расчета плотности использовались как относительный, так и абсолютный (в случае меди) варианты

гамма-метода. На рис. 1а приведены первичные экспериментальные данные по изменениям плотности натрия и калия в твердом и жидком состояниях.

Сопоставление известных литературных данных с результатами, полученными в настоящей работе, показало, что значения плотности расплавов никеля и меди вблизи T_f , приводимые большинством авторов, включая данную работу, совпадают между собой в пределах суммарной погрешности измерений. Однако расхождение литературных данных по ОКТР достигает 100 % для никеля и 150% для меди, что, по-видимому, связано с недостаточной чистотой используемого металла, узким интервалом температур исследования и с ошибками в измерении температуры. Отклонение результатов данной работы для жидких Na и K от достоверных справочных данных Шпильрайна Э.Э. и др. (Теплофизические свойства щелочных металлов, 1970, 485 с.), полученных критическим анализом 14 экспериментальных работ, не превышает 0,4% при максимальных температурах, что лежит в пределах оцениваемых погрешностей измерений.

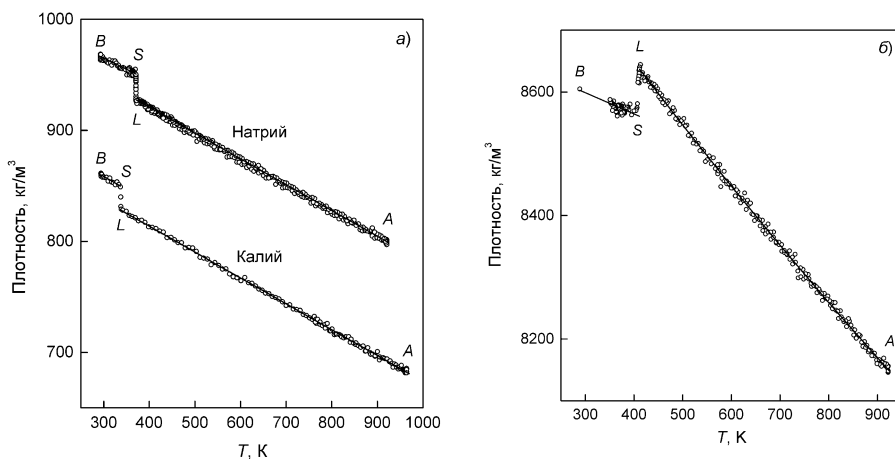


Рис. 1. Температурные зависимости плотности натрия, калия (а) и сплава Bi-Sn эвтектического состава (б) в твердом и жидком состояниях. LA – жидкое состояние, SL – плавление-кристаллизация, BS – твердое состояние. Точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация точек на участках LA и BS.

Основной задачей экспериментов с двойными и тройными сплавами (Bi-Sn, Ag-Sn, Bi-In-Sn) было освоение и совершенствование методики измерения гамма-методом термических свойств многокомпонентных систем (где главной проблемой является контроль гомогенности исследуемых образцов) и методики исследования взаимной диффузии в расплавах. Следует также отметить, что сплавы эвтектического состава в системах Bi-Sn, Ag-Sn и Bi-In-Sn рассматриваются в качестве альтернативы опасным для здоровья и экологически вредным оловянно-свинцовым припоям. Новые, надежные данные по свойствам расплавов и их изменениям при кристаллизации могут служить научной базой

для оптимизации промышленных процессов производства и использования этих материалов.

Сканирование твердых эвтектических сплавов Bi–Sn, Ag–Sn и Bi–In–Sn показало их достаточно высокую макроскопическую однородность, что дало возможность измерения их плотности в области плавления–кристаллизации и, частично, в твердом состоянии. На рис. 1б приведены полученные в настоящей работе экспериментальные данные по плотности сплава Bi–Sn (43,96 ат. % Bi). Как видно из рис. 1б, скачок плотности этого сплава при плавлении отрицателен. Кристаллизация других жидких сплавов висмут–олово (29,97 и 53,97 ат. % Bi) и серебро–олово (59,3 ат. % Sn), протекала в широком температурном интервале. Сканирование твердых образцов показало, что после кристаллизации в этих сплавах возникают большие (до 20%) перепады плотности и концентрации по высоте. В связи со столь значительными эффектами ликвации надежно измерить плотность твердых образцов не представлялось возможным.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости мольного объема для жидких систем Na–Pb и K–Pb, построенные по данным настоящей работы. Как полученные в настоящей диссертационной работе данные, так и результаты других авторов показывают сильное отрицательное отклонение мольного объема расплавов обеих систем от правила аддитивности для идеального раствора. Для системы Na–Pb величина относительного избыточного мольного объема составляет –17,3% при концентрации ~ 30 ат. % Pb, а для системы K–Pb достигает –27% в области эквиатомного состава. Столь значительное уменьшение объема косвенно подтверждает наличие заметной ионной связи между атомами свинца и щелочных металлов.

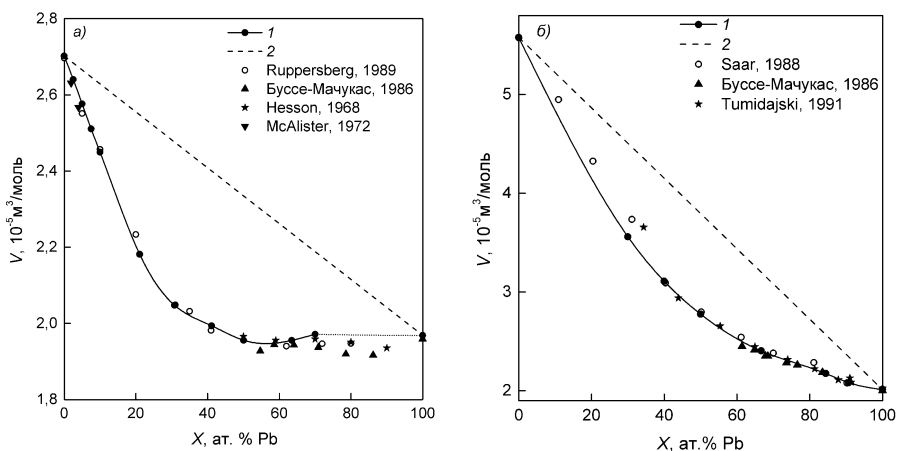


Рис. 2. Концентрационные зависимости мольного объема жидких систем Na–Pb при температуре 700 K (а) и K–Pb при температуре 880 K (б). 1 – данные настоящей работы и их сплайн-интерполяции (пунктирная часть линии – оценочная зависимость); 2 – зависимость $V(X)$ для идеального раствора.

Результаты данной работы по плотности расплавов Na–Pb находятся в хорошем согласии с данными других работ (см. рис. 2а): расхождение не превышает 0,2–2%, что практически лежит в пределах суммарной погрешности измерений. Сравнение данных по молярным объемам жидких сплавов K–Pb (см. рис. 2б) показало, что для расплавов с содержанием свинца 40–100 ат. % результаты всех работ хорошо согласуются между собой (разброс не превышает 1,5%). Расхождение данных для сплавов K–Pb с меньшим содержанием Pb более значительно. В частности, величина молярного объема расплава с 34,3 ат. % Pb, измеренная Tumidajski, отличается от построенной нами зависимости $V(X)$ более чем на 9%.

Как видно из рис. 3, согласно результатам настоящей работы, концентрационная зависимость объемного коэффициента теплового расширения $\beta_m(X)$ расплавов системы Na–Pb имеет максимум вблизи 21 ат. % Pb, а зависимость $\beta_m(X)$ для жидкой системы K–Pb имеет минимум при, примерно, 40 ат. % Pb и максимум в районе 50–55 ат. % Pb. Эти особенности обнаружены впервые, поскольку полученные другими авторами значения ОКТР как для расплавов Na–Pb, так и для жидких сплавов K–Pb демонстрируют очень сильный разброс, нерегулярным образом изменяются с концентрацией и, очевидно, отягощены существенными погрешностями, что не позволяло их выявить.

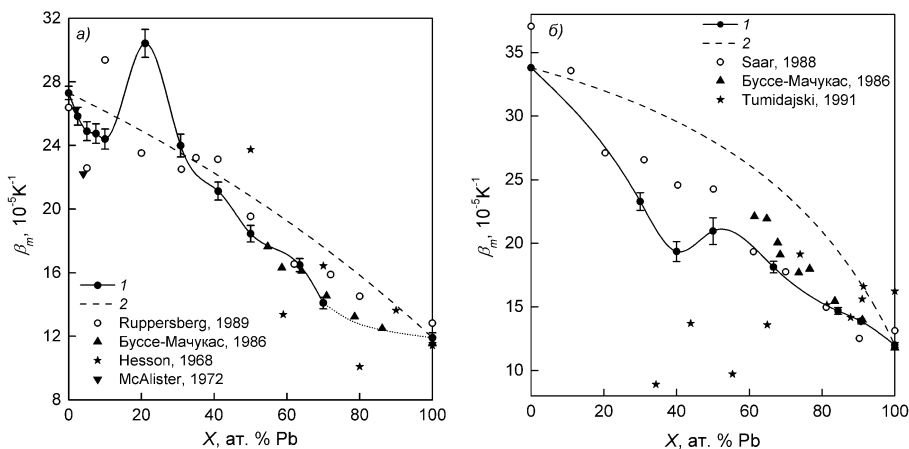


Рис. 3. Концентрационные зависимости объемного коэффициента теплового расширения жидких систем Na–Pb при температуре 700 K (а) и K–Pb при температуре 880 K (б). 1 – данные настоящей работы и их сплайн-интерполяции (пунктирная часть линии – оценочная зависимость); 2 – зависимость $\beta_m(X)$ для идеального раствора.

Для всех исследованных материалов разработаны справочные таблицы температурных зависимостей плотности и ОКТР, получены аппроксимационные зависимости и оценены их погрешности. В табл. 1 представлены коэффициенты полиномов (1).

Таблица 1. Коэффициенты полинома (1) для температурных зависимостей плотности исследованных жидких металлов и сплавов

Состав	T_0 , К	A_0 , кг/м ³	$-A_1$, кг/(м ³ ·К)	A_2 , 10 ⁻⁴ ·кг/(м ³ ·К ²)	ΔT , К
Ni					
–	1728	7824	0,689	0	1728–2030
Cu					
–	1357,77	7942,3	0,727	0	1357,77– 1940
Bi–Sn					
29,97 ат. % Bi	439,3	8155,3	1,018	2,58	439,3–920
43,96 ат. % Bi	411,2	8637,1	1,035	1,61	411,2–922
53,97 ат. % Bi	434,3	8931,7	1,082	1,53	434,3–924
Bi–In–Sn					
42,7 ат. % Bi; 33,65 ат. % In	352,2	8624,3	1,065	1,33	352,2–942
Ag–Sn					
59,30 ат. % Sn	709,7	7896,0	0,904	4,11	709,7–941
96,15 ат. % Sn	495,0	7095,0	0,793	1,77	495–950
Na–Pb					
0,0 ат. % Pb	370,98	927,3	0,232	0	370,98–920
2,5 ат. % Pb	502,5	1098,4	0,270	0	502,5–970
5,0 ат. % Pb	547,0	1297,4	0,311	0	547,0–935
7,5 ат. % Pb	571,9	1512,5	0,363	0	571,9–953
10,0 ат. % Pb	594,9	1733,1	0,412	0	594,9–956
21,0 ат. % Pb	659,5	2865,1	0,885	2,95	651–950
30,8 ат. % Pb	678,0	3911,7	0,934	0	678–963
41,1 ат. % Pb	607,2	5047,9	1,046	0	607,2–954
50,0 ат. % Pb	644,6	5945,6	1,086	0	628–966
63,5 ат. % Pb	574,7	7305,7	1,179	0	574,7–820
70,0 ат. % Pb	593,1	7823,7	1,086	0	593,1–803
K–Pb					
0,0 ат. % Pb	336,66	828,5	0,233	0	336,66–965
30,0 ат. % Pb	693,2	2617,2	0,506	-2,13	693,2–974
40,0 ат. % Pb	789,7	3475,7	0,574	-4,86	789,7–972

50,0 ат. % Pb	862,2	4453,1	0,924	-1,78	862,2–982
66,7 ат. % Pb	712,9	6479,1	1,140	0	712,9–965
84,4 ат. % Pb	583,3	8686,5	1,223	0	583,3–963
90,7 ат. % Pb	545,3	9631,2	1,277	0	536–950

На рисунке 4 и в таблице 2 приведены экспериментальные данные по коэффициентам взаимной диффузии в исследованных жидких сплавах.

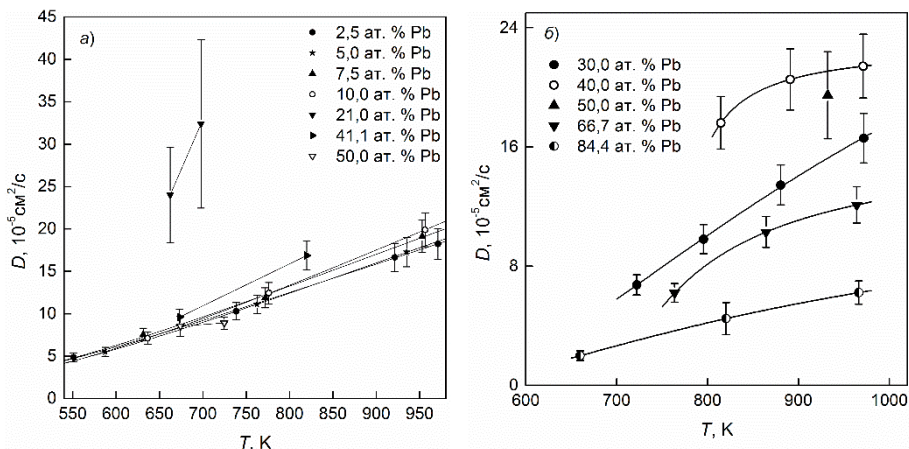


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов взаимной диффузии в расплавах Na–Pb (а) и K–Pb (б). Линии – аппроксимация экспериментальных данных.

Таблица 2. Коэффициенты взаимной диффузии в расплавах Bi–Sn и Ag–Sn

Состав	Температура, К	$D, 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
Bi–Sn		
53,97 ат. % Bi	552,8	$2,6 \pm 0,3$
53,97 ат. % Bi	702,9	$3,6 \pm 0,4$
53,97 ат. % Bi	852,4	$5,2 \pm 0,5$
43,96 ат. % Bi	564,3	$2,3 \pm 0,2$
43,96 ат. % Bi	853,3	$5,2 \pm 0,5$
Ag–Sn		
59,3 ат. % Sn	774,9	$2,2 \pm 0,3$
59,3 ат. % Sn	869,2	$4,7 \pm 0,6$
59,3 ат. % Sn	944,3	$5,4 \pm 0,5$

На рис. 5 показаны оценочные концентрационные зависимости коэффициента взаимной диффузии $D(X)$ для жидких систем Na–Pb при температуре 700 К и K–Pb при температуре 879 К, построенные по данным настоящей работы. Видно, что в области с малым содержанием свинца (до 10 ат. %) зависимость $D(X)$ для системы Na–Pb в пределах погрешностей не зависит от концентрации. В районе 20 ат. % Pb зависимость $D(X)$ демонстрирует резкий рост (значение D при 21 ат. % Pb превышает среднее значение D в области до 10 ат. % Pb примерно в 2,5 раза). На зависимости $D(X)$ для жидкой системы K–Pb также обнаружен максимум, однако он смещен в область концентраций 40–50 ат. % Pb.

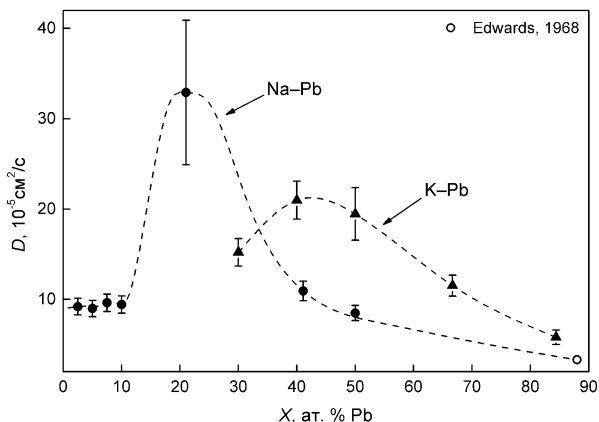


Рис. 5. Оценка концентрационных зависимостей коэффициента взаимной диффузии для жидких систем Na–Pb при 700 К и K–Pb при 879 К.

Такое поведение $D(X)$ для обеих систем свидетельствует о существенном изменении структуры расплавов в области составов, близких к 20 и 50 ат. % Pb, соответственно.

Четвертая глава посвящена анализу построенных концентрационных зависимостей с использованием современных представлений о структуре жидких сплавов щелочных металлов со свинцом, а также оценке вязкости ряда расплавов Na–Pb и K–Pb на основании полученных в настоящей работе результатов по взаимной диффузии и литературных данных по функциям стабильности этих жидких систем.

Сопоставление полученных температурных и концентрационных зависимостей мольного объема и ОКТР расплавов K–Pb (см. рис. 2, 3) с соответствующими зависимостями их электрофизических и термодинамических свойств позволило подтвердить существующие представления о наличии в жидких сплавах калия со свинцом плотных ионных комплексов Зинтля K_4Pb_4 и их диссоциации по мере увеличения температуры. Что касается системы Na–Pb, то здесь подобный анализ подтверждает выдвигаемую некоторыми авторами модель, согласно которой в расплавах натрий–свинец могут существовать два

типа ассоциированных комплексов (Na_4Pb и Na_4Pb_4 , с преобладанием первых), одни из которых (ионные комплексы Na_4Pb) постепенно разрушаются при увеличении температуры.

Анализ полученных в настоящей работе данных по взаимной диффузии в жидких сплавах натрий–свинец и калий–свинец также позволил сделать важные выводы об особенностях их структуры. В случае с системой K–Pb зависимость $D(X)$ (см. рис. 5) имеет один пик вблизи эквимолярного состава. То есть, данные по взаимной диффузии являются новым независимым подтверждением наличия в структуре расплавов калий–свинец ассоциатов с соотношением компонентов 1:1 (комплексов Зинтля K_4Pb_4). Упрощенно говоря, в негомогенных расплавах со средними составами, близкими к 50 ат. % Pb , помимо обычной «физической» диффузии, протекает «химическая реакция» ($4\text{K} + 4\text{Pb} = \text{K}_4\text{Pb}_4$). Эта «реакция» ускоряет скорость гомогенизации расплава, что проявляется как увеличение коэффициента взаимной диффузии.

Для жидкой системы Na–Pb , как видно из рис. 5 данные по взаимной диффузии подтверждают наличие в структуре расплавов ассоциированных комплексов состава 4:1 (Na_4Pb). Однако, на зависимости $D(X)$ нет максимума в районе 50 ат. % Pb . То есть, наличие в расплавах натрий–свинец комплексов с соотношением компонентов 1:1 в данном случае не подтверждается. Отметим, что, как показано в главе 1, данные по многим свойствам расплавов Na–Pb также не указывают на возможность существования ассоциатов Na_4Pb_4 . Таким образом, вопрос о возможности формирования комплексов Зинтля в жидкой системе Na–Pb остается открытым и требует дальнейших исследований.

Одним из факторов, влияющих на выбор той или иной жидкости в качестве теплоносителя, является величина ее вязкости. Однако, имеется, по-видимому, лишь одна работа Буссе-Мачукаса В.Б. и др. (Изв. вузов. Цв. металлургия, 1975, № 2, С. 35–37), в которой измерялась кинематическая вязкость ряда расплавов системы K–Pb в интервале составов 43–100 ат. % Pb . Для жидких сплавов натрия со свинцом экспериментальных исследований вязкости, по нашим сведениям, не проводилось. В связи с этим, в данной диссертационной работе была проведена оценка вязкости ряда расплавов Na–Pb и K–Pb на основании полученных результатов по взаимной диффузии и литературных данных по функциям стабильности этих жидких систем.

Как видно из рис. 6, проведенная в настоящей работе оценка вязкости расплавов K–Pb дает хорошее согласие с экспериментальными данными Буссе-Мачукаса (для пересчета динамической вязкости в кинематическую использовались полученные в данной работе значения плотности).

Результаты оценок вязкости расплавов Na–Pb при температуре 723 К показаны на рис. 7. Аппроксимация расчетных точек дает следующее выражение для концентрационной зависимости в интервале 2,5–41 ат. % Pb при 723 К:

$$\eta(X) = 2,34 \cdot 10^{-4} + 2,4 \cdot 10^{-5} X, \text{ Па}\cdot\text{с.} \quad (2)$$

Здесь концентрация X приведена в ат. % Pb . Как указывалось, выше, мы не

обнаружили в литературе экспериментальных данных по вязкости жидких сплавов Na–Pb. Однако экстраполяция (2) к чистому натрию дает значение, всего лишь на 10% отличающееся от вязкости расплава данного металла при 723 К, приведенной в монографии Шпильрайна Э.Э. и др. (Теплофизические свойства щелочных металлов, 1970, 485 с.): $\eta_{\text{Na}} = 2,58 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

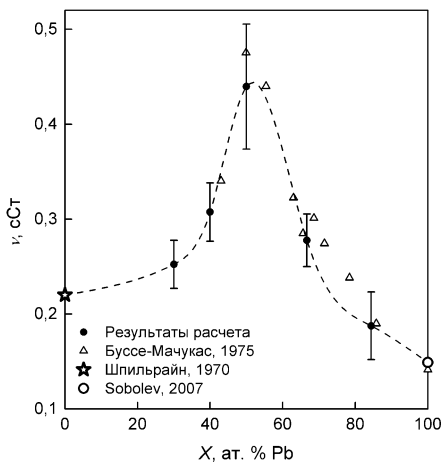


Рис. 6. Оценка концентрационной зависимости кинематической вязкости жидкой системы K–Pb при 879 К.

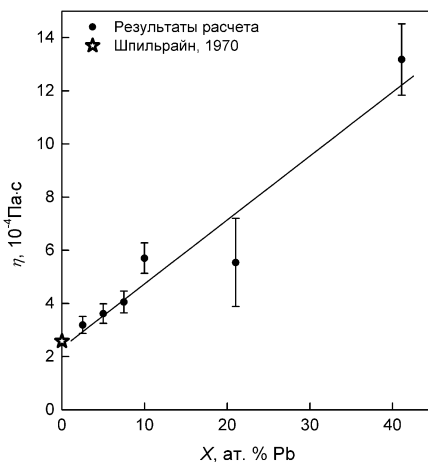


Рис. 7. Оценка концентрационной зависимости динамической вязкости для жидкой системы Na–Pb при 723 К.

Хорошее согласование расчетных и справочных значений вязкости натрия, а также выполненных в данной работе оценок вязкости жидких сплавов K–Pb с экспериментальными данными из работы Буссе-Мачукаса указывает на надежность описанной выше методики оценки вязкости расплавов по данным о взаимной диффузии и термодинамическим свойствам. Здесь стоит отметить, что данная методика может быть использована и «в обратном направлении», т.е., для оценки коэффициентов взаимной диффузии в жидких сплавах из данных по их вязкости и функции стабильности.

В заключении представлены основные результаты работы:

1. Получены новые достоверные экспериментальные данные по плотности и объемным коэффициентам теплового расширения одиннадцати расплавов системы Na–Pb (с содержанием свинца 0; 2,50; 5,00; 7,50; 9,99; 21,03; 30,77; 41,10; 50,00; 63,50; 70,01 ат. %), семи расплавов системы K–Pb (с содержанием свинца 0; 30,01; 39,99; 50,00; 66,66; 84,40; 90,70 ат. %), трех расплавов жидкой системы Bi–Sn (29,97; 43,96; 53,97 ат. % Bi), двух расплавов системы Ag–Sn (59,30; 96,15 ат. % Sn), эвтектического сплава Bi–In–Sn (с содержанием висмута 42,70 ат. % и индия 33,65 ат. %), а также жидких никеля и меди. Для сплавов некоторых составов, кроме того, впервые определены скачки

плотности при плавлении–кристаллизации и термические свойства твердых фаз.

2. Впервые экспериментально обнаружен максимум на концентрационной зависимости объемного коэффициента теплового расширения жидкой системы Na–Pb в окрестности 20 ат. % Pb.
3. Получены новые экспериментальные данные по коэффициентам взаимной диффузии в семи расплавах системы Na–Pb (2,50; 5,00; 7,50; 9,99; 21,03; 41,10; 50,00 ат. % Pb), пяти жидких сплавах системы K–Pb (30,01; 39,99; 50,00; 66,66; 84,40 ат. % Pb), двух расплавах системы Bi–Sn (43,96; 53,97 ат. % Bi) и жидком сплаве Ag–Sn (с содержанием олова 59,30 ат. %) в широком интервале температур 550–970 К.
4. Обнаружены максимумы на концентрационных зависимостях коэффициента взаимной диффузии жидких систем Na–Pb и K–Pb в области 20 и 40–50 ат. % Pb, соответственно.
5. Построены температурные и концентрационные зависимости термических свойств и коэффициента взаимной диффузии для исследованных жидких бинарных систем. Анализ полученных для жидких систем Na–Pb и K–Pb зависимостей указывает на существенное изменение структуры расплавов при изменении их составов и подтверждает существующие представления о наличии химического ближнего порядка в этих жидкостях.
6. Предложен метод оценки вязкости расплавов бинарных систем, с использованием экспериментальных данных по их функции стабильности и коэффициентам взаимной диффузии.

В **Приложении** к диссертации приведены рекомендуемые температурные зависимости плотности исследованных жидких металлов и сплавов (табл. 1), таблицы рекомендуемых данных по плотности и коэффициентам теплового расширения исследованных металлов и сплавов, таблицы экспериментальных данных по коэффициентам взаимной диффузии в исследованных жидких сплавах (табл. 2), список основных публикаций автора по теме диссертационной работы, а также авторская справка.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Хайрулин Р.А. Плотность и коэффициенты взаимной диффузии расплавов висмут–олово эвтектического и околоэвтектического составов / Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус, Р.Н. Абдуллаев, В.М. Склярчук // Теплофизика высоких температур. – 2010. – Т. 48, № 2. – С. 206–209. (Из перечня ВАК)
2. Хайрулин Р.А. Плотность и коэффициенты взаимной диффузии расплавов системы серебро–олово / Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус, Р.Н. Абдуллаев, Ю.А. Плевачук, К.Ю. Шуняев // Теплофизика и аэромеханика. - 2010. – Т. 17, № 3. – С. 419–424. (Из перечня ВАК)

3. Khairulin R.A. The interdiffusion in sodium–lead melts of compositions from 2.5 to 41.1 at. % Pb / R.A. Khairulin, S.V. Stankus, R.N. Abdullaev, V.A. Morozov // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2012. – Vol. 33, No. 5. – P. 369–374. (Из перечня ВАК)
4. Абдуллаев Р.Н. Плотность сплава калий–свинец эвтектического состава / Р.Н. Абдуллаев, Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус // *Теплофизика и аэромеханика*. – 2013. – Т. 20, № 1. – С. 89–94. (Из перечня ВАК)
5. Хайрулин Р.А. Плотность и тепловое расширение жидких сплавов системы Na–Pb с малым содержанием свинца / Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус, Р.Н. Абдуллаев // *Теплофизика и аэромеханика*. – 2013. – Т. 20, № 2. – С. 225–228. (Из перечня ВАК)
6. Хайрулин Р.А. Плотность тройного сплава висмут–индий–олово эвтектического состава в жидком состоянии и в области плавления–кристаллизации / Р.А. Хайрулин, Р.Н. Абдуллаев, С.В. Станкус // *Вестник НГУ. Серия: Физика*. – 2013. – Т. 8, № 1. – С. 104–106. (Из перечня ВАК)
7. Khairulin R.A. Density, thermal expansion and binary diffusion coefficients of sodium–lead melts / R.A. Khairulin, S.V. Stankus, R.N. Abdullaev // *High Temperatures – High Pressures*. – 2013. – Vol. 42, No. 6. – P. 493–507. (Из перечня ВАК)
8. Абдуллаев Р.Н. Взаимная диффузия в расплавах системы калий–свинец в широком интервале концентраций / Р.Н. Абдуллаев, Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус // *Теплофизика и аэромеханика*. – 2014. – Т. 21, № 3. – С. 365–372. (Из перечня ВАК)
9. Abdullaev R.N. Density and thermal expansion of high purity nickel over the temperature range from 150 K to 2030 K / R.N. Abdullaev, Yu.M. Kozlovskii, R.A. Khairulin, S.V. Stankus // *International Journal of Thermophysics*. – 2015. – Vol. 36, No. 4. – P. 603–619. (Из перечня ВАК)
10. Хайрулин Р.А. Термические свойства жидких сплавов системы K–Pb / Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус, Р.Н. Абдуллаев // *Теплофизика и аэромеханика*. – 2015. – Т. 22, № 3. – С. 359–364. (Из перечня ВАК)
11. Станкус С.В. Изменение плотности висмута и щелочных металлов при переходе к жидкому состоянию / С.В. Станкус, Р.Н. Абдуллаев, Р.А. Хайрулин // *Теплофизика и аэромеханика*. – 2016. – Т. 23, №6. – С. 951–956. (Из перечня ВАК)
12. Хайрулин Р.А. Термические свойства перспективных безсвинцовых припоев / Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус, Р.Н. Абдуллаев, В.М. Склярчук, Ю.А. Плевачук // *Сборник тезисов докладов Пятой Российской научно-практической конференции «Физические свойства металлов и сплавов»*. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. – С. 72.
13. Khairulin R.A. The density and the binary diffusion coefficients of liquid Na–Pb alloys with a low content of lead / R.A. Khairulin, S.V. Stankus, R.N. Abdullaev, A.G. Mozgovoi // *Proceedings of the 9th Asian Thermophysical Properties*

Conference, Beijing, China, October 19–22, 2010. – Beijing, 2010. – Paper Number: 109037 – 4 p. (CD-ROM).

14. Хайрулин Р.А. Термические свойства и коэффициенты взаимной диффузии расплавов системы натрий–свинец / Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус, Р.Н. Абдуллаев // Тезисы докладов XIII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, 28 июня – 1 июля 2011 г. – Новосибирск, 2011. – С. 256–257.
15. Khairulin R. The volumetric properties and the binary diffusion coefficients of liquid sodium–lead alloys in the concentration interval 0–70 at. % Pb / R. Khairulin, S. Stankus, O. Yatsuk, R. Abdullaev // Book of Abstracts of 19-th European Conference on Thermophysical Properties, 28 August – 1 September 2011. – Thessaloniki (Greece), 2011. – P. 291.
16. Хайрулин Р.А. Плотность и тепловое расширение расплавов железа, кобальта, никеля и меди в широком интервале температур / Р.А. Хайрулин, Р.Н. Абдуллаев, С.В. Станкус // Тезисы докладов 9-ого семинара СО РАН–УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», 30 июня – 4 июля 2014 г. – Новосибирск: ИНХ СО РАН. – С. 179.
17. Абдуллаев Р.Н. Термические свойства и коэффициенты взаимной диффузии перспективных жидкометаллических теплоносителей на основе сплавов свинца с щелочными металлами / Р.Н. Абдуллаев, Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус // Материалы XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-14). Т. 1 Пленарные и устные доклады, 15–17 октября 2014 г. – Казань: Изд-во «Отечество», 2014. – С. 371–374.
18. Stankus S.V. Density, thermal expansion and binary diffusion coefficients of sodium–lead and potassium–lead melts / S.V. Stankus, R.A. Khairulin, R.N. Abdullaev // Book of Abstracts of 20-th European Conference on Thermophysical Properties (ECTP 2014), 31 August – 4 September 2014. – Porto (Portugal), 2014. – P. 36.
19. Станкус С.В. Экспериментальное исследование теплофизических свойств и фазовых превращений металлов и сплавов в твердом и жидком состояниях / С.В. Станкус, Р.Н. Абдуллаев, А.Ш. Агажанов, Ю.М. Козловский, И.В. Савченко, Д.А. Самошкин, Р.А. Хайрулин, О.С. Яцук // Сборник тезисов XV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15), 15–17 октября 2018 г. – Москва: ОИВТ РАН, 2018. – С. 17.

Подписано к печати 05.03.2019 г. Заказ № 23.
Формат 60×84/16. Объем 1 уч.-изд. л. Тираж 120 экз.

Отпечатано в Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 1.