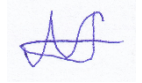


МИНОБРНАУКИ России

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе
Сибирского отделения Российской академии наук

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**

Специальность 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н. Хайрулин Рашид Амирович

Новосибирск – 2019

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ, ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ.	4
ВВЕДЕНИЕ.	7
1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ.	15
1.1. Современные представления о структуре расплавов систем Na– Pb и K–Pb.	15
1.2. Обзор литературных данных по термическим свойствам.	24
1.3. Обзор литературных данных по коэффициентам взаимной диффузии.	26
2. ГАММА-МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ В РАСПЛАВАХ.	28
2.1. Теоретические основы гамма-метода.	28
2.2. Применение гамма-метода для исследования взаимной диффузии в бинарных металлических расплавах.	31
2.3. Экспериментальная установка.	34
2.4. Подготовка образцов и измерительных ячеек.	37
2.5. Измерительная схема.	39
2.6. Методика проведения экспериментов.	42
2.6.1. Вспомогательные и тарировочные эксперименты.	42
2.6.2. Проведение высокотемпературных измерений.	45
2.6.3. Обработка экспериментальных данных и оценка погрешностей.	47
2.6.3.1. Термические свойства.	47
2.6.3.2. Взаимная диффузия в жидких сплавах.	58
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.	60
3.1. Переходные металлы (никель и медь).	61
3.2. Щелочные металлы (натрий и калий).	68
3.3. Легкоплавкие сплавы (Bi–Sn, Ag–Sn, Bi–In–Sn).	72
3.3.1. Термические свойства.	73
3.3.2. Взаимная диффузия.	82
3.4. Сплавы щелочных металлов со свинцом (Na–Pb, K–Pb).	85
3.4.1. Термические свойства.	85
3.4.2. Взаимная диффузия.	95
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ.	101
4.1. Анализ концентрационных зависимостей свойств жидких	

	систем Na–Pb и K–Pb.	101
4.2.	Оценка вязкости расплавов систем Na–Pb и K–Pb.	107
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.	113
	СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.	114
	ПРИЛОЖЕНИЕ 1: Коэффициенты аппроксимационных полиномов для температурных зависимостей плотности исследованных жидких металлов и сплавов.	128
	ПРИЛОЖЕНИЕ 2: Рекомендуемые данные по плотности и коэффициентам теплового расширения исследованных жидких металлов и сплавов.	131
	ПРИЛОЖЕНИЕ 3: Экспериментальные данные по коэффициентам взаимной диффузии в исследованных жидких сплавах.	146
	ПРИЛОЖЕНИЕ 4: Список основных публикаций автора по теме диссертационной работы	148
	ПРИЛОЖЕНИЕ 5: Авторская справка.	152

ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ, ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ

БУСТ – блок управления симисторами

ЗЯТЦ – замкнутый ядерный топливный цикл

ЛКТР – истинный линейный коэффициент теплового расширения

ОКТР – объемный коэффициент теплового расширения

ПО – программное обеспечение

СКТР – средний линейный коэффициент теплового расширения

ТКС – температурный коэффициент удельного электросопротивления

ФП – фазовый переход

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель

ЦАП – цифро-аналоговый преобразователь

ЭДС – электродвижущая сила

V_γ – фактор накопления

C – концентрация (массовая)

c_p – молярная теплоемкость

$d(T_r)$ – внутренний диаметр тигля при комнатной температуре T_r

D – коэффициент взаимной диффузии

D_i – коэффициент самодиффузии i -того компонента в растворе

D_{id} – коэффициент взаимной диффузии в гипотетическом идеальном растворе

ES – избыточная функция стабильности

J – истинная интенсивность гамма-излучения, проходящего через образец

J_0 – истинная интенсивность гамма-излучения, регистрируемая в отсутствии образца (начальная интенсивность)

k_B – постоянная Больцмана

l – длина ослабления гамма-излучения (толщина поглотителя)

L – высота столба исследуемой жидкости

M_i – молярная масса i -того компонента в растворе

N – измеренная интенсивность гамма-излучения, проходящего через образец

N_0 – измеренная интенсивность гамма-излучения в отсутствии образца

n – мольная плотность компонента в растворе

n_0 – средняя мольная плотность компонента в расплаве после его полной гомогенизации

n_i – мольная плотность i -того компонента в растворе

N_ϕ – интенсивность фонового излучения

Q – энергия активации (превращения или диффузии) в уравнении Аррениуса

R – универсальная газовая постоянная

r_i – радиус атомов i -того компонента в растворе

S – функция стабильности Даркена

S_i – сечение ослабления i -того компонента в растворе

t – время

T – абсолютная температура

T_C – температура Кюри

T_f – температура плавления

T_L – температура начала кристаллизации (температура ликвидуса)

T_r – комнатная температура

V – мольный объем раствора

V_{ex} – избыточный мольный объем

V_{id} – мольный объем идеального раствора

h – высота просвечивания (расстояние между осью пучка гамма-излучения и дном тигля)

X – концентрация (мольная)

α – ЛКТР

$\bar{\alpha}$ – СКТР

α_g^* – ЛКТР материала тигля

α_g – СКТР материала тигля

β – ОКТР

β_c – ОКТР твердой фазы

β_m – ОКТР расплава

Δc_p – избыточная теплоемкость

ΔG – свободная энергия смешения Гиббса

ΔG_{ex} – избыточная свободная энергия смешения Гиббса

ΔH – энтальпия смешения

ΔS – энтропия смешения

ΔS_{Na} – парциальная молярная энтропия смешения натрия

ΔS_K – парциальная молярная энтропия смешения калия

$\delta\rho_f$ – относительный скачок плотности вещества при плавлении

ε – поправочный коэффициент, используемый для учета кривизны образца

ζ – безразмерный параметр, равный отношению начальной интенсивности N_0 при температуре T к N_0 при комнатной температуре T_r

η – динамическая вязкость

μ – массовый коэффициент ослабления гамма-излучения

$\mu_{эксп}$ – экспериментально определенный массовый коэффициент ослабления гамма-излучения

μ_L – линейный коэффициент ослабления гамма-излучения

ν – кинематическая вязкость

ξ – безразмерный параметр, равный произведению массового коэффициента ослабления гамма-излучения μ вещества на его плотность ρ и длину ослабления l

ρ – плотность вещества

ρ_c – плотность твердой фазы

ρ_m – плотность расплава

ρ_r – плотность вещества при комнатной температуре

ρ_{el} – удельное электросопротивление расплава

τ – мертвое время канала измерения интенсивности гамма-излучения

ВВЕДЕНИЕ

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. Так, к примеру, в пионерской работе Nguyen и Enderby [1] было экспериментально обнаружено, что на концентрационной зависимости удельного электросопротивления жидкой системы литий–свинец имеется острый пик в районе 20 ат. % Pb. При этой концентрации сопротивление жидкого сплава примерно в 20 раз превосходит сопротивление чистого лития. В дальнейшем подобные эффекты были обнаружены во всех жидких сплавах щелочных металлов со свинцом. Пики на концентрационных зависимостях сопротивления наблюдаются при 20 ат. % Pb (сплавы литий–свинец, натрий–свинец) или 50 ат. % Pb (калий–свинец, рубидий–свинец, цезий–свинец). 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. [2–10]. 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, реализующих технологии замыкания ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ) [11]. Широкое внедрение ЗЯТЦ на базе атомных

реакторов на быстрых нейтронах не только даст реальную возможность избавиться от ядерных отходов, но и позволит решить проблему дефицитности ядерного топлива путем замены редкого изотопа уран-235 на уран-238 и другие изотопы. Это, по мнению многих экспертов, повысит эффективность использования природных ресурсов урана в 50–60 раз и внесет реальный вклад в улучшение экологической обстановки на значительных территориях.

На сегодняшний день Россия имеет технологическую и научную базу для активного внедрения в ближайшем будущем реакторов на быстрых нейтронах, соответствующих требованиям к реакторам четвертого поколения, как по безопасности, так и по экономической эффективности. Так, в 2015 году на четвертом энергоблоке Белоярской АЭС был запущен реактор БН-800, одна из задач которого заключается в экспериментальной демонстрации ключевых компонентов замкнутого топливного цикла. Ведутся научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы над рядом новых проектов быстрых реакторов. Один из таких проектов – реактор БН-1200 с традиционным жидко-натриевым теплоносителем [12–14].

Одной из проблем, которую приходится решать при создании этих реакторов, является высокая химическая и эрозионная активность жидкометаллических теплоносителей, применяемых в охлаждающих контурах. Жидкий натрий – наиболее распространенный теплоноситель для ядерных реакторов на быстрых нейтронах, освоенный и используемый во многих странах мира. Расплав натрия обладает высокой теплопроводностью, высокой температурой кипения и оказывает малое коррозионное и эрозионное воздействие на конструкционные материалы. Однако, этот металл пожароопасен и взрывоопасен при контакте с водой и кислородом воздуха. Для исправления этих недостатков натрия было предложено введение в теплоноситель добавок тяжелого металла, в частности свинца [15, 16]. Добавление ~ 1 ат. % и более свинца в натрий, согласно расчетам авторов работы [17], существенно снижает вероятность тяжелых аварий при разгерметизации охлаждающего контура, а по данным [16], сплав с 10 ат. % свинца не горит на воздухе вплоть до 700 °С и обладает пониженной взрывоопасностью при контакте с водой. Это позволяет рассматривать жидкие сплавы натрия со свинцом (с содержанием свинца до 10 ат. %) в качестве перспективных безопасных теплоносителей.

Как правило, в качестве жидкометаллических теплоносителей используются расплавы чистых легкоплавких металлов, или их сплавов эвтектического состава. Однако,

на фазовой диаграмме системы Na–Pb, в интервале составов от ~ 0,1 ат. % Pb (вырожденная эвтектика) до 21,03 ат. % Pb (промежуточная фаза $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$), нет ни эвтектических точек, ни каких-либо соединений [18]. Соответственно, жидкие сплавы с концентрацией 1–10 ат. % Pb при кристаллизации испытывают сильнейшую макроскопическую сегрегацию (ликвацию), распадаясь на две фазы (практически чистый натрий и соединение $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$) с существенно различными плотностями. Это явление необходимо учитывать при проектировании охлаждающего контура [16], для чего нужны данные по теплофизическим свойствам системы в указанном выше интервале составов.

Другой разрабатываемый в настоящее время в нашей стране перспективный проект ядерного реактора на быстрых нейтронах – реактор БРЕСТ с жидким свинцом в качестве теплоносителя [15, 19, 20]. Одной из проблем, возникающих при работе над этим проектом, является сильная коррозия конструкционных материалов охлаждающего контура в расплавленном свинце. В частности, скорость коррозии нержавеющей стали в жидком свинце при температурах 700–1200 К может достигать 1–5 мм в год [15, 19].

Как установлено в работе [15], небольшие добавки калия в свинец понижают окислительный потенциал расплава, что приводит к значительному уменьшению его коррозионной и эрозионной активности по отношению к конструкционным материалам на основе хромистой стали. Этот факт позволяет рассматривать расплавы системы калий–свинец в качестве перспективных теплоносителей для ядерных реакторов нового поколения. Наиболее вероятным кандидатом на эту роль является эвтектический сплав с содержанием свинца 90,7 ат. % [21].

К настоящему времени проведен ряд экспериментальных и теоретических исследований свойств и поведения жидких сплавов натрий–свинец и калий–свинец для выбора состава оптимального теплоносителя, обеспечивающего безопасное охлаждение реакторов на быстрых нейтронах [15–17, 21]. В тщательном исследовании нуждаются также теплофизические свойства этих расплавов, без знания которых невозможно успешное внедрение новых теплоносителей. В первую очередь это касается таких характеристик 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 натрий–свинец и калий–свинец актуальны как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Объекты исследования. В работе исследовались расплавы систем натрий–свинец (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. %) и калий–свинец (с содержанием свинца 0; 30,01; 39,99; 50,00; 66,66; 84,40; 90,70 ат. %), часть которых рассматривается в качестве возможных жидкометаллических теплоносителей для нового поколения ядерных реакторов на быстрых нейтронах.

Кроме этого в диссертацию вошли результаты исследований переходных металлов восьмой группы периодической системы элементов (никель и медь) и ряда легкоплавких сплавов систем Bi–Sn (29,97; 43,96; 53,97 ат. % Bi), Bi–In–Sn (42,70 ат. % Bi; 33,65 ат. % In) и Ag–Sn (59,30; 96,15 ат. % Sn) в жидком и, частично, твердом состояниях. Эксперименты с переходными металлами и легкоплавкими сплавами были выполнены для уточнения существующих данных по их плотности и коэффициентам теплового расширения в широкой области температур твердого и жидкого состояний (включая область фазового перехода твердое тело – жидкость), а также для обоснования надежности экспериментальных методик и установок, использовавшихся для исследования термических свойств и взаимной диффузии в жидких сплавах.

Исследования, вошедшие в диссертацию, проводились по планам НИР Института теплофизики СО РАН (гос. рег. № 01201350440, № АААА-А17-117022850029-9), а также в рамках проектов РФФИ (№ 12-08-00192_а, № 09-08-90416-Укр_ф_а), ФЦП (Соглашение № 8073), междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 25 и программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 2.

Основная цель работы состояла в получении новых надежных экспериментальных данных по плотности и объемным коэффициентам теплового расширения чистых металлов (никель, медь, натрий, калий) и ряда сплавов систем Bi–Sn, Bi–In–Sn, Ag–Sn, Na–Pb и K–Pb в широком интервале температур жидкого состояния; получении достоверных экспериментальных данных по коэффициентам взаимной диффузии в ряде расплавов систем

Bi–Sn, Ag–Sn, Na–Pb и K–Pb; разработке справочных таблиц для научного и практического использования; построении на основе полученных результатов и литературных данных температурных и концентрационных зависимостей изученных свойств жидких систем Bi–Sn, Ag–Sn, Na–Pb и K–Pb; анализе полученных зависимостей и установлении их взаимосвязи со структурой расплавов.

Научная новизна:

1. Получены новые достоверные экспериментальные данные по термическим свойствам ряда жидких сплавов системы Na–Pb (с содержанием свинца 2,50; 5,00; 7,50; 9,99; 21,03; 30,77; 41,10; 50,00; 63,50; 70,01 ат. %) и системы K–Pb (с содержанием свинца 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) и эвтектического сплава Bi–In–Sn (с содержанием висмута 42,70 ат. % и индия 33,65 ат. %) в интервале температур от ликвидуса до 950–1000 К. Для сплавов некоторых составов, кроме того, впервые определены скачки плотности при плавлении–кристаллизации и термические свойства твердых фаз.
2. Впервые измерены коэффициенты 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. %) при температурах от 550 до 970 К.
3. 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.
4. Предложен и апробирован новый метод оценки вязкости расплавов бинарных систем, с использованием экспериментальных данных по функции стабильности Даркена и коэффициентам взаимной диффузии.

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.

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.

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 школеконференции 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. Материалы диссертации изложены в 28 работах (см. Приложение 4), из них 11 работ опубликованы в 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.

1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

В данной главе приводится краткий обзор 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.

1.1. Современные представления о структуре расплавов систем Na–Pb и K–Pb

Результаты проведенных различными авторами исследований термодинамических и электрофизических характеристик жидких сплавов щелочных металлов со свинцом или оловом имеют одну общую особенность – существенное отклонение концентрационных зависимостей изученных свойств от поведения, характерного для идеального раствора, что указывает на сильное взаимодействие между компонентами расплава и наличие в них химического ближнего упорядочения. Для описания структуры подобных систем часто используется модель, в которой часть атомов жидкого раствора или сплава связана в ассоциированных комплексах (ассоциатах) определенного стехиометрического состава, имеющих ближний порядок [2]. Остальные атомы находятся в состоянии динамического равновесия с ассоциатами. Использование данного подхода позволяет дать качественное объяснение особенностям на концентрационных и температурных зависимостях физико-химических свойств жидкостей с химическим ближним порядком.

Для определения особенностей структуры жидких сплавов и растворов широко используются так называемая функция стабильности Даркена, $S = (\partial^2 \Delta G / \partial X^2)_{P,T}$, или избыточная функция стабильности $ES = (\partial^2 \Delta G_{ex} / \partial X^2)_{P,T}$ (ΔG – свободная энергия смешения Гиббса, ΔG_{ex} – избыточная свободная энергия смешения Гиббса) [2, 3, 22]. Положение максимумов на концентрационных зависимостях функции стабильности $S(X)$ или избыточной функции стабильности $ES(X)$ указывает на вероятный состав ассоциатов в расплавах, а величина пиков характеризует сравнительную устойчивость комплексов. Зависимости $ES(X)$ для жидких систем Na–Pb (при температуре 723 К) и K–Pb (при температуре 879 К) были построены в работах [6] и [7], соответственно, из экспериментальных данных по активности натрия или калия в расплавах. Как видно из рисунка 1.1, на зависимости $ES(X)$ системы калий–свинец имеется острый максимум при 48 ат. % Pb, что близко к эквипольному составу и указывает на присутствие в расплавах ассоциированных комплексов с соотношением компонентов 1:1. Для системы натрий–свинец зависимость $ES(X)$ имеет два максимума: острый пик в окрестности 20 ат. % Pb

(указывающий на присутствие в расплавах комплексов с соотношением компонентов 4:1) и широкий, относительно небольшой максимум в области 50 ат. % Pb (указывающий на наличие менее стабильных ассоциатов с соотношением компонентов 1:1).

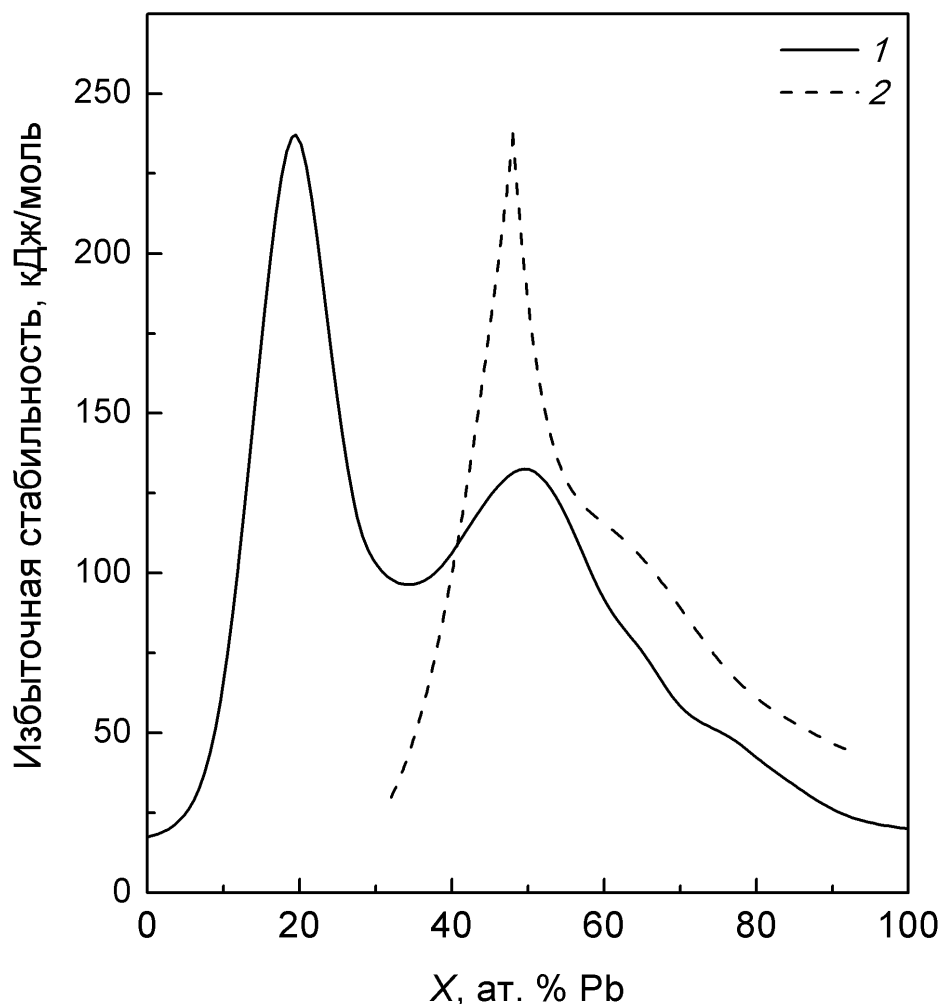


Рис. 1.1. Концентрационная зависимость избыточной функции стабильности жидкой системы Na–Pb (1) при температуре 723 K [6] и жидкой системы K–Pb (2) при температуре 879 K [7].

Экспериментальные исследования удельного электросопротивления ρ_{el} расплавов Na–Pb и K–Pb, выполненные авторами работ [23–26], также указывают на резкое изменение структуры этих жидкостей в определенных областях составов. Как видно из рисунка 1.2, концентрационная зависимость электросопротивления жидкой системы натрий–свинец имеет пик в окрестности 20 ат. % Pb, при этом значение ρ_{el} в максимуме примерно в двадцать раз превышает удельное сопротивление чистого натрия. Максимум в области 50 ат. % Pb здесь, в отличие от зависимости $ES(X)$, не наблюдается, однако в работе [25]

были выявлены некоторые особенности («плечи») на зависимостях $\rho_{el}(X)$ и $\frac{\partial \rho_{el}}{\partial T}(X)$ в этой области концентраций.

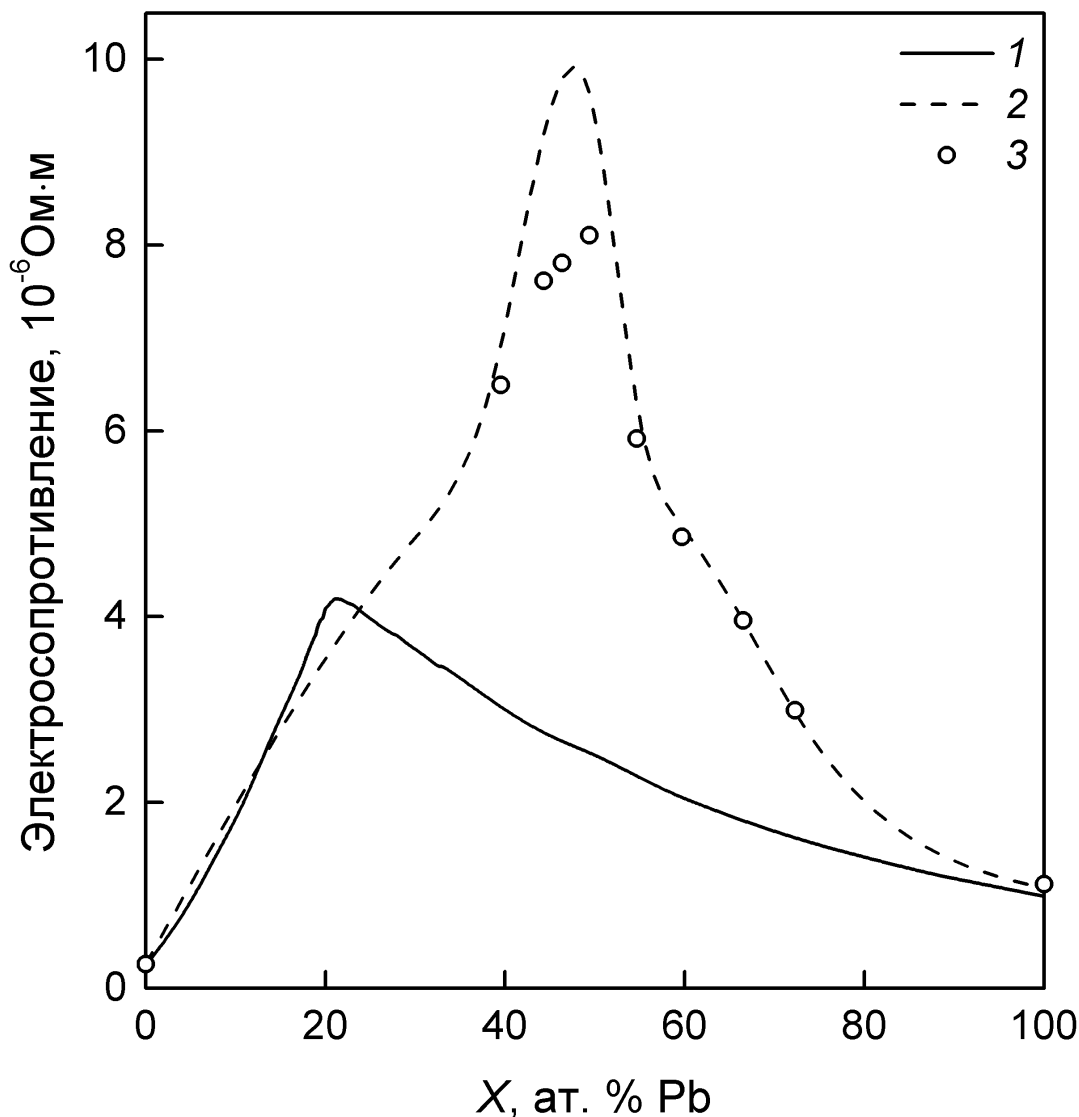


Рис. 1.2. Концентрационные зависимости удельного электросопротивления жидкой системы Na–Pb при температуре 723 K [23] (1) и жидкой системы K–Pb при температурах 848 K [24] (2) и 898 K [24] (3).

Зависимость электросопротивления от состава для расплавов калий–свинец также имеет ярко выраженный пик (см. рис. 1.2), однако его расположение смещено в область эквиатомного состава [24]. Величина этого пика превышает величину максимума для системы Na–Pb более, чем в два раза и примерно в сорок раз больше сопротивления чистого калия. В обоих случаях значения ρ_{el} в максимумах имеют порядок максимально возможного сопротивления стандартного металла [27].

Согласно многим исследователям [2, 3, 27–29], рассмотренные выше особенности указывают на присутствие 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 (см. рис. 1.3 и 1.4).

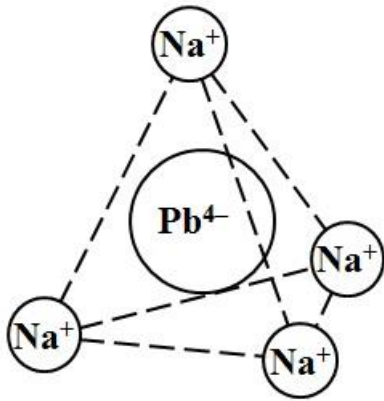


Рис. 1.3. Ионные конфигурации из атомов Pb или Sn и легких щелочных металлов Li, Na.

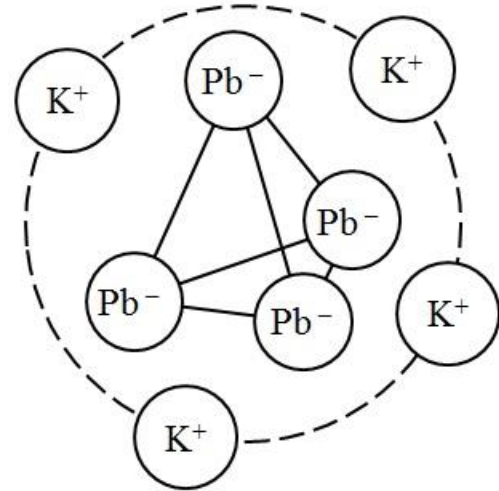


Рис. 1.4. Ионные конфигурации из атомов Pb или Sn и тяжелых щелочных металлов K, Rb, Cs.

При этом концентрация комплексов Na_4Pb максимальна в жидкостях с составами близкими к 20 ат. % Pb, а доля ассоциатов Na_4Pb_4 или K_4Pb_4 (так называемые структурные единицы Зинтля) достигает максимума при приближении к эквипотному составу. Комплексы первого типа, как видно из рис. 1.3, включают в себя ион Pb^{4+} и четыре положительно заряженных иона натрия, расположенных вокруг Pb^{4+} и связанных с ним кулоновскими силами. Данный вид ионных комплексов сохраняет стабильность лишь в случае малых размеров катионов [27, 30] (таких как Li^+ и Na^+) и теряет ее при достаточно больших размерах катионов (таких как K^+ , Rb^+ или Cs^+). В комплексах второго типа ионы щелочных металлов окружают тетраэдр $(\text{Pb}_4)^{4-}$, составленный из четырех ионов свинца, связанных друг с другом ковалентными связями. В обоих случаях часть валентных электронов атомов щелочных металлов и свинца оказываются запертыми в этих комплексах и перестают участвовать в электронной проводимости, что и приводит к необычному поведению зависимости $\rho_{el}(X)$.

Следующая особенность жидких систем натрий–свинец и калий–свинец – это то, что температурный коэффициент удельного электросопротивления (ТКС) $\frac{\partial \rho_{el}}{\partial T}$ принимает

отрицательные значения для расплавов, содержащих 10–30 ат. % Pb и 30–70 ат. % Pb, соответственно. Данное явление весьма необычно для жидкометаллических систем. Как видно из рис. 1.5 и 1.6 острый минимум на концентрационной зависимости ТКС для жидких сплавов Na–Pb лежит в окрестности 20 ат. % Pb, а для расплавов K–Pb – в районе 50 ат. % Pb. То есть, минимумы на зависимостях $\frac{\partial \rho_{el}}{\partial T}(X)$ наблюдаются при тех же составах, где расположены максимумы зависимостей $\rho_{el}(X)$. При этом, как выявлено в работах [24, 25], абсолютная величина минимумов на зависимостях $\frac{\partial \rho_{el}}{\partial T}(X)$ для расплавов обеих систем резко уменьшается с ростом температуры. В литературе имеются различные объяснения этого явления. Ряд авторов считает, что основной причиной является постепенная диссоциация ионных комплексов Na_4Pb или K_4Pb_4 с ростом температуры [28, 29], приводящая к увеличению числа свободных электронов в расплавах и, соответственно, к уменьшению их электросопротивления.

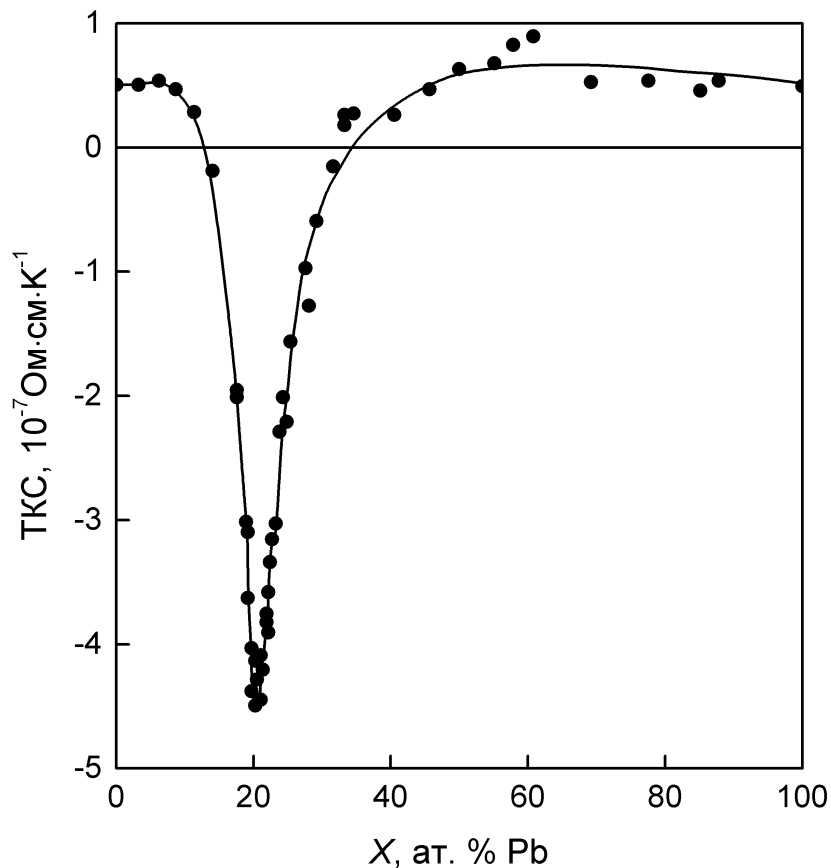


Рис. 1.5. Концентрационная зависимость температурного коэффициента электросопротивления жидкой системы Na–Pb в интервале температур 723–773 K [23].

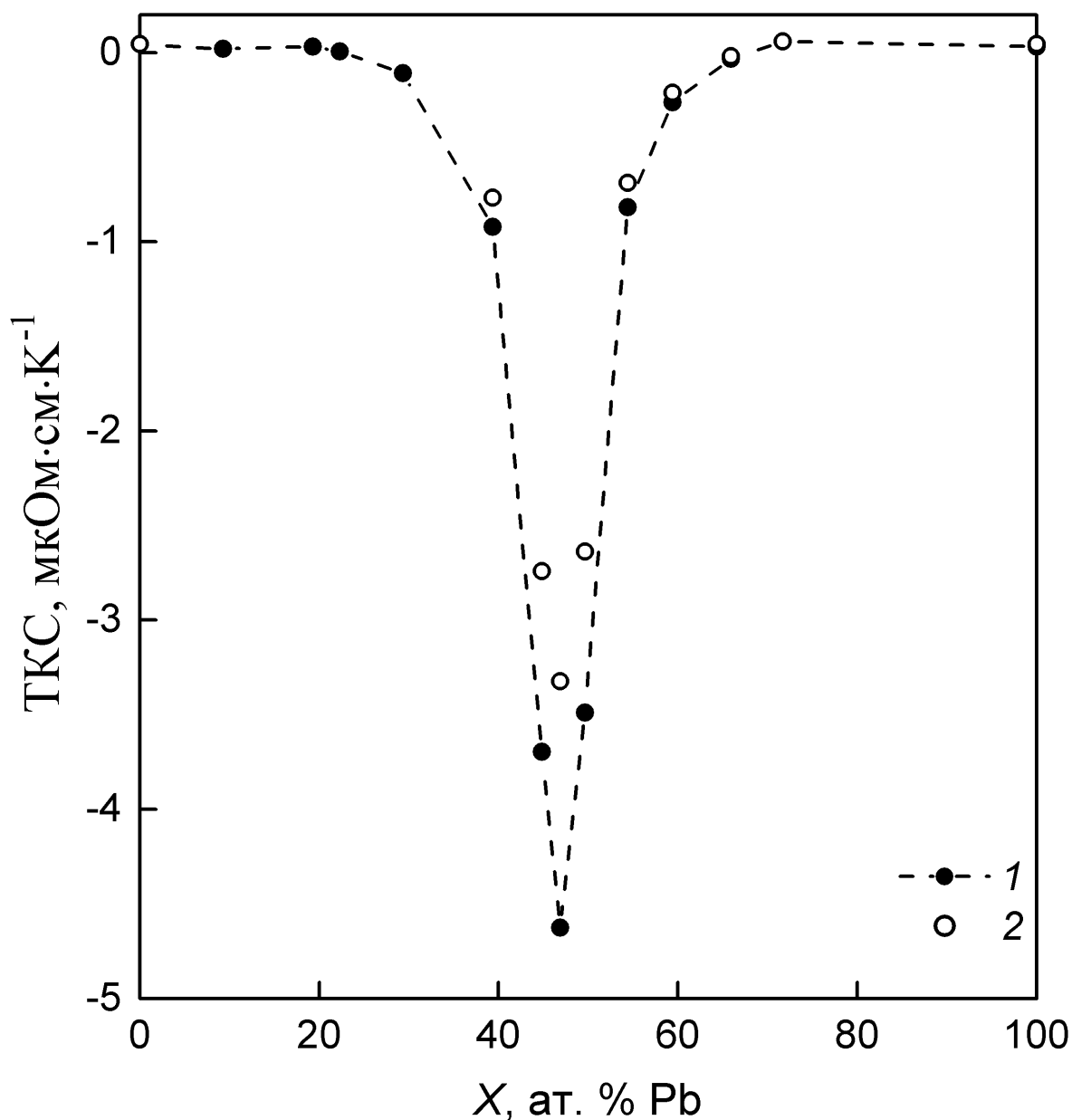


Рис. 1.6. Концентрационная зависимость температурного коэффициента удельного электросопротивления жидкой системы K–Pb [24] при температуре 848 K (1) и при температуре 898 K (2).

Имеющиеся в литературе сведения о термодинамических свойствах жидких систем натрий–свинец и калий–свинец в целом подтверждают описанное выше представление о структуре расплавов этих систем и ее изменении с температурой и составом. Термодинамические функции смешения жидких сплавов Na–Pb были подробно исследованы в работах [6, 31] методом ЭДС. Результаты этих работ неплохо согласуются между собой и указывают на существенные отклонения концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов, энергии смешения Гиббса ΔG , энтальпии

смешения ΔH и энтропии смешения ΔS от поведения, характерного для идеальных растворов. Величины ΔG и ΔH оказались отрицательными во всем интервале концентраций, а зависимость $\Delta S(X)$ лежит ниже нуля в области от ~ 10 до ~ 60 ат. % Pb (см. рис. 1.7). При этом в работе [31] было выявлено, что минимум изотермы $\Delta S(X)$ лежит в окрестности 20 ат. % Pb, а в области 50 ат. % Pb на этой зависимости наблюдается изгиб. Авторы [32] объясняют подобное поведение концентрационной зависимости ΔS жидких металлических систем присутствием в расплавах соединений с частично ионным характером связи.

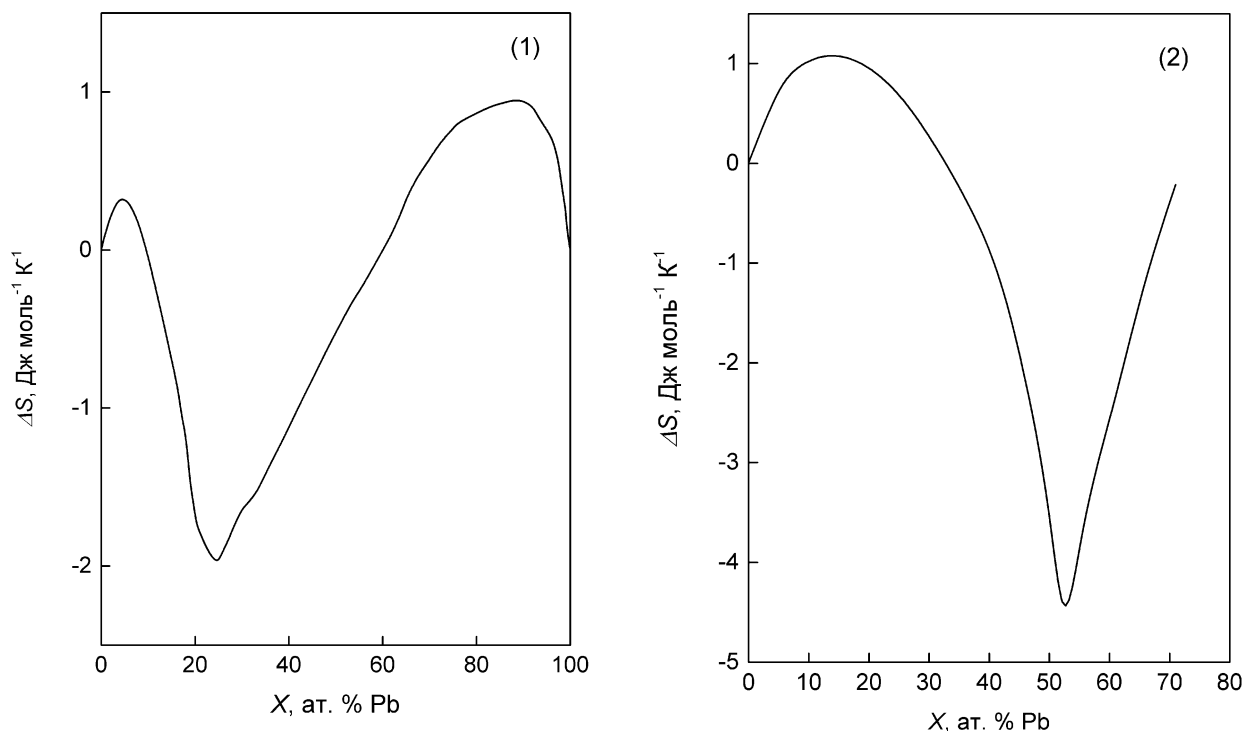


Рис. 1.7. Концентрационная зависимость энтропии смешения жидкой системы Na–Pb (1) при температуре 723 K [6] и жидкой системы K–Pb (2) при температуре 879 K [7].

Наглядное представление о наличии химического ближнего порядка в жидкостях и о вероятном стехиометрическом составе присутствующих в жидкости ассоциатов дают зависимости от состава такого структурно-чувствительного параметра, как парциальная молярная энтропия смешения компонентов. Согласно [2], в области составов, близких к составам ассоциированных комплексов, концентрационная зависимость этого параметра должна испытывать скачкообразные изменения (в случае полностью ассоциированной жидкости она меняется от $-\infty$ до ∞ при переходе через стехиометрический состав). Как видно из рис. 1.8, концентрационная зависимость парциальной молярной энтропии смешения натрия ΔS_{Na} для жидкой системы натрий–свинец действительно резко меняется в области 20 ат. % Pb, что соответствует составу ассоциата Na_4Pb и говорит о частичном упорядочении

расплавов при этих концентрациях. Подобные выводы были сделаны при исследовании термодинамических свойств жидкой системы К–Рb в работах [7, 33]. Все особенности, перечисленные выше для системы Na–Рb, здесь наблюдались в окрестности эквипотомного состава (см. рис. 1.7, 1.8), соответствующего соединению K_4Pb_4 .

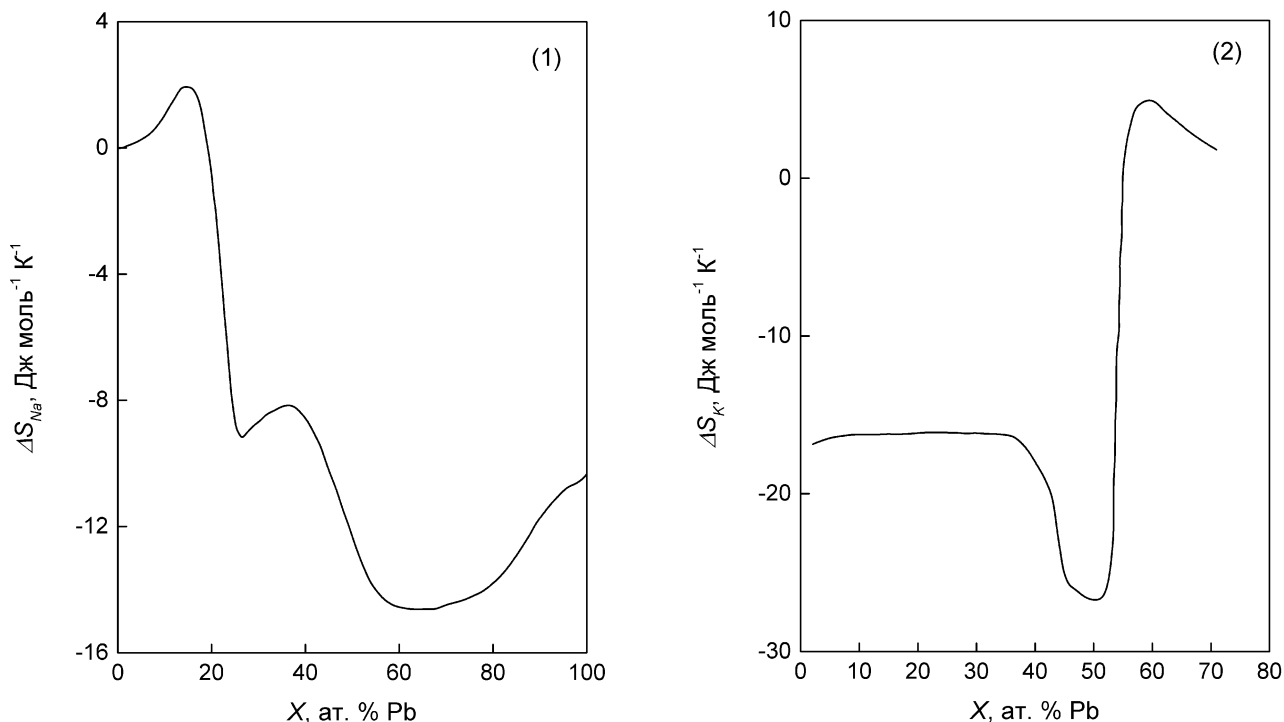


Рис. 1.8. Концентрационная зависимость парциальной молярной энтропии смешения в жидких сплавах щелочных металлов со свинцом. (1) – ΔS_{Na} для системы Na–Pb при температуре 723 K [6]; (2) – ΔS_K для системы K–Pb при температуре 879 K [7].

Данные о молярных теплоемкостях c_p расплавов Na–Рb и К–Рb, полученные в работах [7–9, 31], также указывают на образование в них структурных групп. Об этом говорит существенное отклонение концентрационной зависимости c_p от правила Коппа-Неймана во всем интервале составов. Как видно из рис. 1.9, максимальные отклонения теплоемкости расплавов от аддитивного значения для системы Na–Рb наблюдаются в окрестности 20 и 50 ат. % Рb [31]. При этом величины максимумов резко уменьшаются с температурой. Пик на зависимости $\Delta c_p(X)$, построенной в [7] для расплавов К–Рb, расположен в окрестности эквипотомного состава. Авторами работы [34] были отдельно проведены калориметрические исследования сплава с этим составом, и выявлено резкое уменьшение молярной теплоемкости с ростом температуры – от 79 Дж/(моль·К) при 862 К до 43 Дж/(моль·К) при 1000 К, что по мнению авторов этой работы может быть связано с постепенным разрушением полианионных кластеров $(Pb_4)^{4-}$ при нагреве расплава. Таким образом, поведение концентрационных зависимостей термодинамических свойств жидких систем

натрий–свинец и калий–свинец (в особенности $\Delta S(X)$, $\Delta S_{\text{Na}}(X)$, $\Delta S_{\text{K}}(X)$ и $\Delta C_p(X)$) в целом коррелирует с поведением зависимостей $\rho_{el}(X)$ и подтверждает гипотезу о присутствии в расплавах этих систем комплексов с частично ионными связями и об их постепенной диссоциации с увеличением температуры.

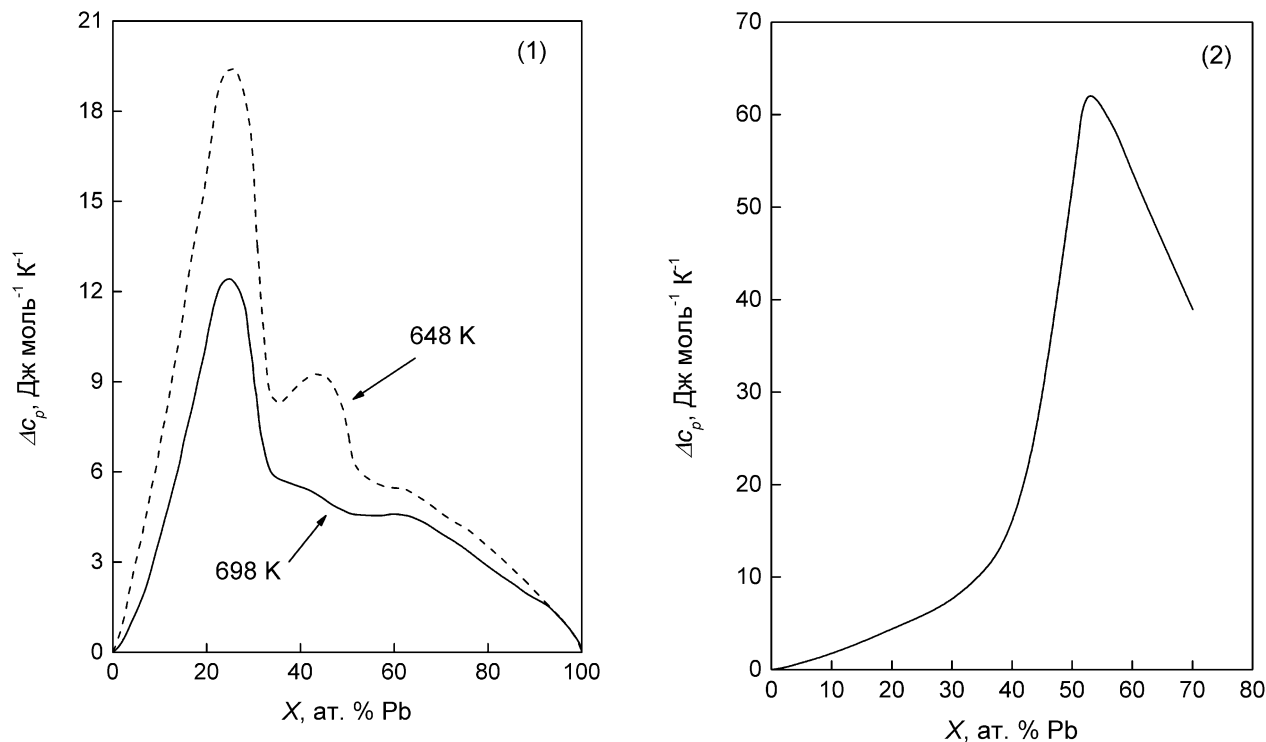


Рис. 1.9. Концентрационная зависимость отклонения теплоемкости от правила аддитивности для жидкой системы Na–Pb [31] (1) и жидкой системы K–Pb при температуре 879 K [7] (2).

Более прямым доказательством существования структурных единиц в расплавах являются данные нейтронографических и рентгенографических исследований, а также их сравнение с результатами моделирования. Так, исследование структуры жидких сплавов Na–Pb методом дифракции нейтронов косвенно подтвердило наличие комплексов Na_4Pb в расплавах этой системы [35, 36]. Однако, согласие экспериментальных данных по рассеянию нейтронов в расплавах Na–Pb и K–Pb эквиатомного состава [37, 38] с результатами моделирования (в рамках моделирования в расплаве изначально предполагалось наличие структурных единиц Зинтля) оказалось удовлетворительным лишь во втором случае [39, 40]. То есть, прямых доказательств наличия комплексов Na_4Pb_4 в структуре расплавов натрий–свинец нет. Это, вероятно, объясняет отсутствие особенностей на зависимостях $\rho_{el}(X)$, $\frac{\partial \rho_{el}}{\partial T}(X)$ и $\Delta S_{\text{Na}}(X)$ для жидкой системы Na–Pb в окрестности эквиатомного состава. Небольшие максимумы на зависимостях $ES(X)$ [6] и $\Delta C_p(X)$ [31] для

расплавов натрий–свинец в области 50 ат. % Pb, возможно, связаны с какими-либо другими факторами или с ошибками измерений.

1.2. Обзор литературных данных по термическим свойствам

Термические свойства жидких сплавов натрия со свинцом впервые экспериментально исследовались в работе [41]. Измерения были выполнены dilatометрическим методом для ряда составов с содержанием Pb более 50 ат. %, в интервале температур от 614 до 1000 К. Погрешность экспериментальных данных по плотности жидкого свинца оценивается авторами [41] в $\pm 0,3\%$. Примерно в той же области концентраций авторами работы [4] были экспериментально определены температурные зависимости плотности расплавов системы Na–Pb методом прямого гидростатического взвешивания. Кроме того, в работе [4] были впервые получены экспериментальные данные по термическим свойствам расплавов системы K–Pb с содержанием калия до 40 ат. %. Термические свойства жидких сплавов Na–Pb с малым содержанием свинца (2 ат. % Pb и 4,08 ат. % Pb) были изучены в работе [42] также методом прямого гидростатического взвешивания. Согласно оценке авторов [42], погрешность экспериментальных данных по плотности жидкого натрия при 100 °C составила $\pm 0,03\%$, а по коэффициентам теплового расширения – $\pm 0,4\%$.

Во всем интервале концентраций плотность и тепловое расширение жидких сплавов систем натрий–свинец и калий–свинец измерялись только в работах [8] и [9] методом максимального давления в газовом пузырьке. Исследования охватили широкий диапазон температур: практически от линии ликвидуса до 800–1300 К. Помимо сплавов, в этих работах были экспериментально определены температурные зависимости плотности чистых натрия, калия и свинца в жидком состоянии. Согласно оценке авторов [8] и [9], погрешность экспериментальных данных по плотности составила 0,5%, а по коэффициентам теплового расширения – 5–6%.

Кроме того, температурные зависимости плотности жидких сплавов калия со свинцом (с содержанием Pb более 34 ат. %) были исследованы в [43]. Измерения проводились dilatометрическим методом в интервале температур 600–948 К. Автор [43] оценил погрешность своих данных по плотности в $\pm 5\%$.

Сравнение литературных данных [4, 8, 41, 42] по плотности расплавов системы Na–Pb показало их удовлетворительное согласие между собой (хотя, зачастую, расхождение результатов выходит за пределы суммарных погрешностей). Этого нельзя сказать о данных

для сплавов K–Pb, полученных в [4, 9, 43]. Так, в области 35 ат. % Pb расхождение результатов работ [9] и [43] по плотности расплавов калий–свинец достигает 10%.

Данные различных авторов по объемным коэффициентам теплового расширения (ОКТР) как для расплавов системы Na–Pb, так и для жидких сплавов K–Pb очень сильно расходятся между собой. К примеру, значения ОКТР для жидких сплавов K–Pb с содержанием ~ 35 ат. % Pb, полученные в работах [9, 43], различаются примерно в три раза. Концентрационные зависимости ОКТР, построенные по литературным данным, имеют сложный и нерегулярный характер и никак не коррелируют с фазовыми диаграммами этих систем [18] и с концентрационными зависимостями других теплофизических и электрофизических свойств расплавов этих систем [6, 7, 23–26, 31].

Исходя из вышеизложенного можно сделать вывод, что большинство литературных данных по плотности и, особенно, по тепловому расширению жидких сплавов щелочных металлов со свинцом отягощено существенными погрешностями. Практически все авторы проводили исследования в не очень широких интервалах концентраций, которые не охватывали составы, важные с научной и практической точек зрения. Причины этого, по нашему мнению, связаны с затруднениями, возникающими при применении традиционных методов измерения плотности жидкостей к расплавам натрий–свинец и калий–свинец с повышенным содержанием щелочного металла. В вышеперечисленных работах для измерения плотности жидких сплавов использовались контактные методы: дилатометрический метод [41, 43], метод максимального давления в газовом пузырьке [8, 9] и метод прямого гидростатического взвешивания [4, 42]. Контактные методы предъявляют высокие требования к чистоте поверхности исследуемой жидкости (отсутствие загрязнений, окислов, газовых включений на границе раздела между жидкостью и стенками сосуда, пробным телом, капилляром и т.п.), что очень трудно обеспечить при изучении сплавов с большим содержанием Na и K, обладающих высокими химической активностью и давлением насыщенных паров. Размеры газовых включений на границе жидкости как правило сильно меняются со временем и температурой, что приводит к большим погрешностям в определении коэффициентов теплового расширения расплава.

Теоретическое исследование объемных свойств расплавов системы калий–свинец проводилось в работе [44]. Авторы данного исследования рассчитали мольные объемы ряда жидких сплавов K–Pb используя модифицированную модель ассоциированного раствора. В рамках используемой модели предполагалось присутствие в расплавах комплексов K_4Pb_4 .

Проведенное авторами [44] сравнение с имеющимися на тот момент экспериментальными данными [4, 9, 43] показало, что расчетные величины мольных объемов несколько превышают опытные значения во всем интервале концентраций.

1.3. Обзор литературных данных по коэффициентам взаимной диффузии

Диффузия натрия в расплавах натрий–свинец исследовалась в работах [45] и [46]. В работе [45] измерения проводились капиллярно-резервуарным методом: натрий диффундировал из стакана с расплавом Na–Pb (содержащим 61,09; 61,87; 77,45 и 87,21 ат. % Pb) в графитовый капилляр с жидким свинцом. После окончания опытов и затвердевания свинца содержание натрия в капилляре определялось цинк-уранил-ацетатным методом. По итогам проведенных экспериментов установлено, что в области концентраций 61–100 ат. % Pb коэффициент диффузии натрия практически не зависит от состава, что кажется неправдоподобным с учетом описанных выше особенностей физических свойств жидкой системы Na–Pb. Существенным недостатком капиллярно-резервуарного метода является то, что распределение концентрации вдоль образца определяется не непосредственно в расплаве, а после его кристаллизации. То есть, профиль концентрации измеряется после его значительного искажения (относительно жидкого состояния) вследствие ликвационных эффектов, что, естественно, приводит к значительным погрешностям. В другой работе [46] электрохимическим методом исследовалась диффузия натрия в расплав Na–Pb с содержанием 88 ат. % свинца. Результаты этого исследования превышают данные работы [45] в 2–3 раза.

Следует отметить, что термин «диффузия натрия», используемый авторами [45, 46], не является корректным, поскольку в неомогенном бинарном сплаве идет одновременная диффузия (в противоположных направлениях) обоих компонентов. Фактически, как показывает анализ условий экспериментов и методики обработки результатов, в работах [45, 46] измерялись так называемые коэффициенты взаимной диффузии D [47].

В литературе отсутствуют экспериментальные данные о коэффициентах взаимной диффузии D в жидких сплавах калия со свинцом. Однако было проведено теоретическое исследование [48] самодиффузии атомов свинца и калия в расплавах этой системы. По результатам расчетов в работе [48] были построены концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии калия D_K , свинца D_{Pb} и коэффициента D_{id} , рассчитанного по формуле:

$$D_{id} = X \cdot D_K + (1 - X) \cdot D_{Pb}, \quad (1.1)$$

(X – мольная доля свинца в сплаве) и представляющего собой коэффициент взаимной диффузии в гипотетическом идеальном растворе калия и свинца. Установлено, что на зависимости $D_{id}(X)$ есть перегиб в области 50 ат. % Pb.

Коэффициенты самодиффузии компонентов и величину D_{id} для жидких сплавов можно оценить из данных по их вязкости, используя уравнение Стокса–Эйнштейна [49–54]. Так, в работах [52–54] показано, что экспериментальные значения коэффициентов самодиффузии разных металлов в ртути удовлетворительно согласуются с величинами, вычисленными с использованием соотношения Стокса–Эйнштейна. Нами найдена лишь одна работа [5], в которой измерялась кинематическая вязкость ряда расплавов системы K–Pb. Для жидких сплавов натрия со свинцом экспериментальных исследований вязкости, по-видимому, не проводилось. Согласно [5], в окрестности 50 ат. % Pb достигается максимальное значение кинематической вязкости. Соответственно, с учетом уравнения Стокса–Эйнштейна, в той же области концентраций должен располагаться минимум на зависимости $D_{id}(X)$ в расплавах системы калий–свинец. Следует, однако, отметить, что, по данным теоретической работы [55], где были рассчитаны значения динамической вязкости η для ряда составов жидких систем Na–Pb и K–Pb, зависимость $\eta(X)$ в обоих случаях монотонно изменяется с концентрацией и не имеет экстремумов.

Проведенный обзор позволяет сделать вывод, что литературные данные по термическим (плотность, коэффициенты теплового расширения) и транспортным (коэффициенты вязкости и взаимной диффузии) свойствам жидких систем Na–Pb и K–Pb очень фрагментарны, недостаточно достоверны и зачастую противоречат друг другу. На их основании 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 это подтверждает актуальность проведенного нами исследования, результаты которого изложены в данной диссертационной работе.

2. ГАММА-МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ В РАСПЛАВАХ

2.1. Теоретические основы гамма-метода

Гамма-метод основан на измерении ослабления интенсивности пучка монохроматического гамма-излучения в слое исследуемого образца известной толщины. Согласно [56] в слое вещества толщиной l ослабление интенсивности описывается следующим соотношением:

$$J = J_0 e^{-\mu \rho l} B_\gamma. \quad (2.1)$$

Здесь J – интенсивность излучения, проходящего через образец; J_0 – интенсивность излучения, регистрируемая в отсутствии образца (начальная интенсивность); μ – массовый коэффициент ослабления излучения, который в широких интервалах параметров состояния зависит лишь от энергии гамма-квантов и химического состава исследуемого вещества [57]; ρ – плотность образца; B_γ – т.н. фактор накопления (отношение регистрируемой интенсивности к интенсивности нерассеянного излучения). В данной работе использовались гамма-плотномеры, в которых реализованы условия «хорошей геометрии» [58], т.е. детектор излучения, в основном, регистрирует гамма-кванты, не испытавшие рассеяния на атомах образца и, соответственно, фактор накопления мало отличается от единицы. Тогда формула (2.1) преобразуется в закон Бугера:

$$J = J_0 e^{-\mu \rho l}. \quad (2.2)$$

Из соотношения (2.2), связывающего характеристики исследуемого материала и проникающего излучения, вытекают все расчетные формулы гамма-метода [59].

Массовый коэффициент ослабления излучения для исследуемого материала определяется, как правило, при комнатной температуре T_r (293 К) на образце с тщательно измеренной толщиной (диаметром) и плотностью, найденной другим методом, или взятой из надежных справочных данных:

$$\mu = \ln \left(\frac{J_0(T_r)}{J(T_r)} \right) \cdot \frac{1}{\rho(T_r) l(T_r)} \quad (2.3)$$

Плотность твердого вещества ρ_c в зависимости от температуры T находится из данных по ослаблению излучения в свободном образце:

$$\rho_c(T) = \rho_c(T_i) \cdot [Z(T, T_i)]^{3/2}, \quad (2.4)$$

где $\rho_c(T_i)$ – опорное значение плотности твердого вещества при некоторой температуре T_i , измеренное другим методом, или взятое из надежных справочных данных. Обычно $T_i = T_r$. Здесь и далее комплекс $Z(T_j, T_i)$ для любых двух температур T_j, T_i есть функция интенсивностей начального и проходящего излучения:

$$Z(T_j, T_i) = \frac{\ln [J_0(T_j)/J(T_j)]}{\ln [J_0(T_i)/J(T_i)]}. \quad (2.5)$$

Относительный скачок плотности $\delta\rho_f$ при плавлении чистых веществ, их конгруэнтно плавящихся соединений и эвтектических сплавов находится из соотношения:

$$\delta\rho_f = 1 - Z(T_f^m, T_f^c), \quad (2.6)$$

где

$$Z(T_f^m, T_f^c) = \frac{\ln [J_0(T_f)/J(T_f^m)]}{\ln [J_0(T_f)/J(T_f^c)]} \quad (2.7)$$

Величина $\delta\rho_f$ определена как отношение:

$$\delta\rho_f = \frac{\rho_c(T_f) - \rho_m(T_f)}{\rho_c(T_f)} \quad (2.8)$$

Здесь T_f – температура плавления (для эвтектических сплавов – эвтектическая температура); ρ_m – плотность расплава; верхние индексы (m) и (c) в формулах (2.6) и (2.7) относят интенсивности к излучению, проходящему, соответственно, через жидкий и твердый образец при температуре плавления.

Плотность расплава в зависимости от температуры может быть измерена двумя способами. В относительном варианте гамма-метода она находится из соотношения:

$$\rho_m(T) = \rho_m(T_i) \cdot Z(T, T_i) \cdot \frac{l(T_i)}{l(T)}, \quad (2.9)$$

где

$$l(T) = d(T_r) \cdot [1 + \alpha_g(T) \cdot (T - T_r)] \cdot \varepsilon. \quad (2.10)$$

Здесь l – длина ослабления гамма-излучения; $d(T_r)$ – внутренний диаметр тигля при комнатной температуре; α_g – средний линейный коэффициент теплового расширения материала ячейки; ε – поправочный коэффициент, используемый для учета кривизны образца [60]. Как правило, $T_i = T_f$, а опорное значение $\rho_m(T_f)$ находится через плотность твердого образца и относительный скачок плотности при плавлении:

$$\rho_m(T_f) = \rho_c(T_f) \cdot (1 - \delta\rho_f) \quad . \quad (2.11)$$

В абсолютном варианте гамма-метода плотность расплава можно определить, пользуясь соотношением:

$$\rho_m(T) = \ln \left[\frac{J_0(T)}{J(T)} \right] \cdot \frac{1}{\mu l(T)}. \quad (2.12)$$

Для систем, состоящих из нескольких компонентов, выражения (2.3), (2.4), (2.6), (2.9) и (2.12) применимы при неизменном составе раствора (постоянной концентрации компонентов) в области просвечивания. Соотношение (2.4) имеет место только для изотропных материалов.

Объемный коэффициент теплового расширения, истинный и средний коэффициенты линейного расширения могут быть рассчитаны из экспериментально полученных зависимостей ρ_c и ρ_m от температуры:

$$\alpha(T) = -\frac{1}{3} \frac{d\rho_c(T)}{dT} \cdot \frac{1}{\rho_c(T)} \quad (2.13)$$

$$\bar{\alpha}(T) = \left\{ \left[\frac{\rho_c(293)}{\rho_c(T)} \right]^{\frac{1}{3}} - 1 \right\} \cdot \frac{1}{(T - 293)} \quad (2.14)$$

$$\beta_{c(m)}(T) = -\frac{1}{\rho_{c(m)}(T)} \cdot \frac{d\rho_{c(m)}(T)}{dT}. \quad (2.15)$$

С помощью гамма-метода, все относительные объемные изменения исследуемого вещества (относительное тепловое расширение и относительные скачки плотности при фазовых превращениях) могут быть определены без привлечения данных о его плотности. Выражения для α , $\bar{\alpha}$, β , содержат в себе лишь непосредственно измеренные в ходе

эксперимента интенсивности и α_g (для расплава), в чем легко убедиться, подставив (2.4), (2.9) в (2.13) – (2.15). То же можно сказать и об относительных изменениях плотности $\delta\rho_f$ (см. (2.6)). Относительный вариант гамма-метода дает возможность, зная значение плотности при какой-либо (опорной) температуре и относительные объемные изменения, восстановить политерму $\rho(T)$ во всем исследованном интервале твердого и (или) жидкого состояний. Применение абсолютного варианта гамма-метода для измерения плотности расплавов (формула (2.12)) оправдано лишь в тех случаях, когда использование относительного варианта затруднено или невозможно. Для расчета плотности по (2.12) требуются данные по μ исследуемого вещества и геометрическим размерам тигля, которые дают дополнительный вклад в погрешность определения ρ_m .

2.2. Применение гамма-метода для исследования взаимной диффузии в бинарных металлических расплавах

Конструкция использовавшихся в данной работе гамма-плотномеров позволяет перемещать ячейку с исследуемым образцом в вертикальном направлении относительно оси пучка гамма-излучения. При исследовании негомогенных жидких сплавов и растворов это дает возможность измерить линейный коэффициент ослабления излучения $\mu_L = \mu \cdot \rho$ в зависимости от расстояния h относительно дна тигля, см. формулу (2.2). Для многокомпонентных систем массовый коэффициент ослабления $\mu(h) = \sum_i \mu_i \cdot C_i(h)$ (где μ_i , C_i – массовые коэффициенты ослабления компонентов и их массовые концентрации в жидком образце) [61]. В случае бинарного расплава закон ослабления гамма-излучения (2.2) можно записать в следующем виде [58]:

$$\frac{S_1 \cdot X(h) + S_2 \cdot [1 - X(h)]}{V(X(h))} = \frac{1}{l(h)} \cdot \ln \left[\frac{J_0(h)}{J(h)} \right], \quad (2.16)$$

где индексами 1 и 2 обозначены компоненты, входящие в состав системы; $X(h)$ и $V[X(h)]$ – мольная доля компонента 1 и мольный объем расплава на высоте просвечивания h ; S_i ($i = 1, 2$) – сечения ослабления компонентов ($S_i = \mu_i \cdot M_i$, где M_i – молярные массы компонентов). Уравнение (2.16) позволяет найти локальные концентрации компонентов на высоте просвечивания, если известна зависимость мольного объема от концентрации $V(X)$. Просвечивание образца на разных высотах дает возможность восстановить профиль

концентрации $X(h)$ в расплаве и следить за изменениями локальной концентрации в зависимости от времени и температуры.

Обработка данных диффузионных экспериментов базируется на одномерном уравнении нестационарной диффузии [47]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial h} \left(D \frac{\partial n}{\partial h} \right), \quad (2.17)$$

где n – мольная плотность компонента в растворе ($n=X/V(X)$), D – коэффициент взаимной диффузии, t – время.

В случае диффузии в бинарном расплаве с высотой столба L (диффузия на конечном отрезке), в условиях отсутствия источников и стоков на концах столба (чему удовлетворяют граничные условия $(\partial n/\partial h)_{x=0,L} = 0$) и при $D = \text{const}$ (это приближение справедливо при малом перепаде концентрации в расплаве), уравнение (2.17) имеет следующее общее решение [62]:

$$n - n_0 = \sum_{k=1}^{k=\infty} C_k \cdot \exp \left[-\frac{k^2 \pi^2 D t}{L^2} \right] \cdot \cos \left(\frac{k \pi h}{L} \right), \quad (2.18)$$

где n_0 – средняя мольная плотность компонента в расплаве после его полной гомогенизации.

По истечении длительного отрезка времени зависимость мольной плотности от времени и координаты описывается преимущественно первым членом ряда (2.18) и профиль $n(h)$ становится \cos -образным (рис. 2.1). Соответственно, временные зависимости $\ln |n - n_0|$ в любой точке расплава становятся линейными и принимают одинаковый наклон (рис. 2.2). Экспериментальные точки, удовлетворяющие этим условиям, обрабатываются методом наименьших квадратов следующей линейной зависимостью:

$$\ln |n - n_0| = A - B \cdot t. \quad (2.19)$$

Коэффициент взаимной диффузии рассчитывается по формуле:

$$D = B \cdot \left(\frac{L}{\pi} \right)^2. \quad (2.20)$$

Следует еще раз подчеркнуть, что формирование \cos -образного профиля плотности в расплаве занимает длительное время, при этом перепад концентрации по высоте образца успевает существенно уменьшиться. В наших исследованиях перепад к концу

диффузионного опыта составлял от 0,05 ат. % (в расплаве Na–Pb, с содержанием свинца 21,03 ат. %) до ~ 10 ат. % (в расплаве Bi–Sn, с содержанием висмута 53,97 ат. %). Это оправдывает применение условия $D = \text{const}$ при решении дифференциального уравнения (2.17).

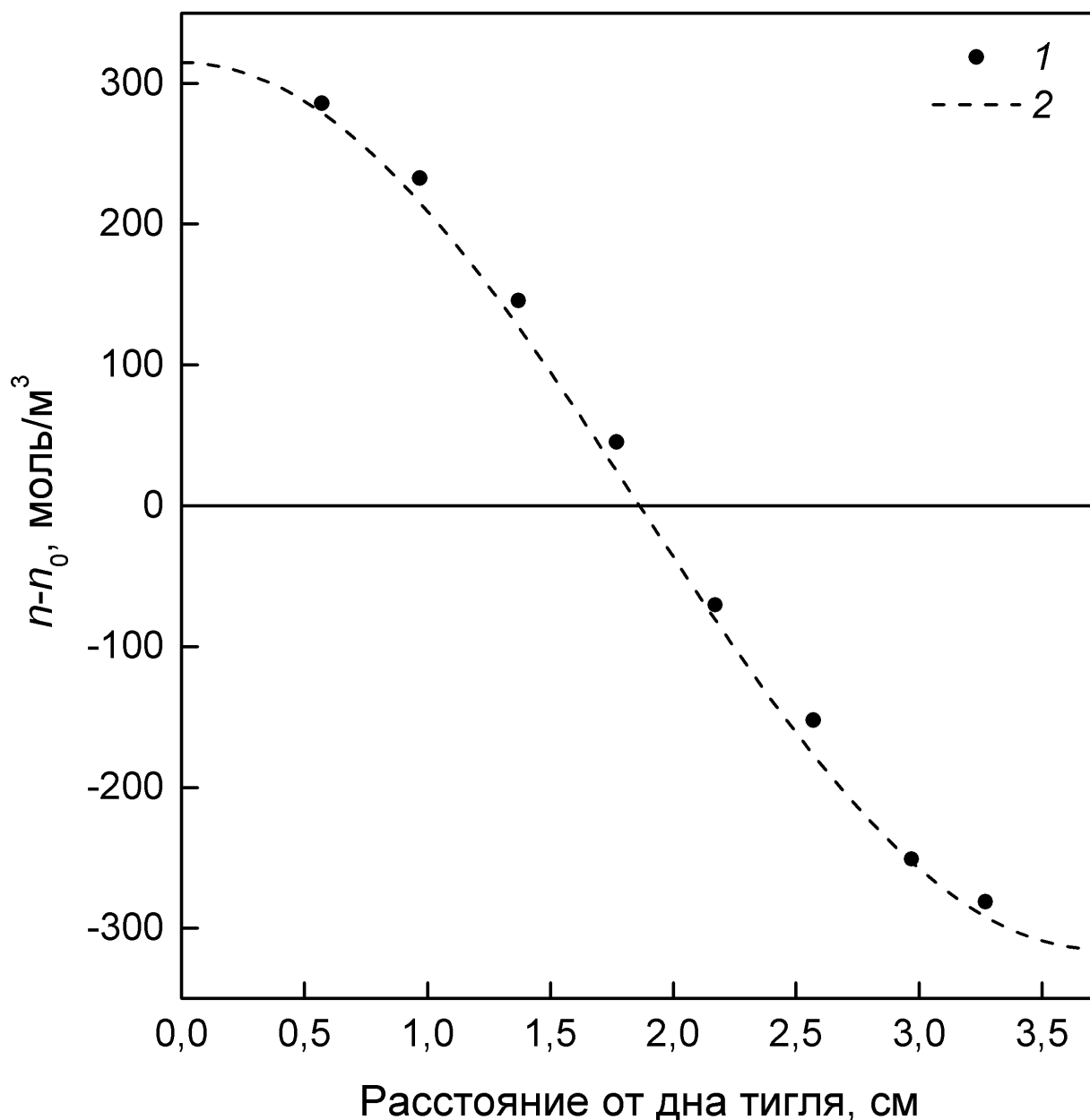


Рис. 2.1. Профиль мольной плотности свинца в столбе расплава Na–Pb высотой 3,73 см, со средней атомной концентрацией 10 ат. % Pb, сформировавшийся через ≈ 15500 с после начала диффузионного опыта ($T = 776,1$ К). 1 – экспериментальные данные; 2 – аппроксимация экспериментальных точек первым членом ряда (2.18).

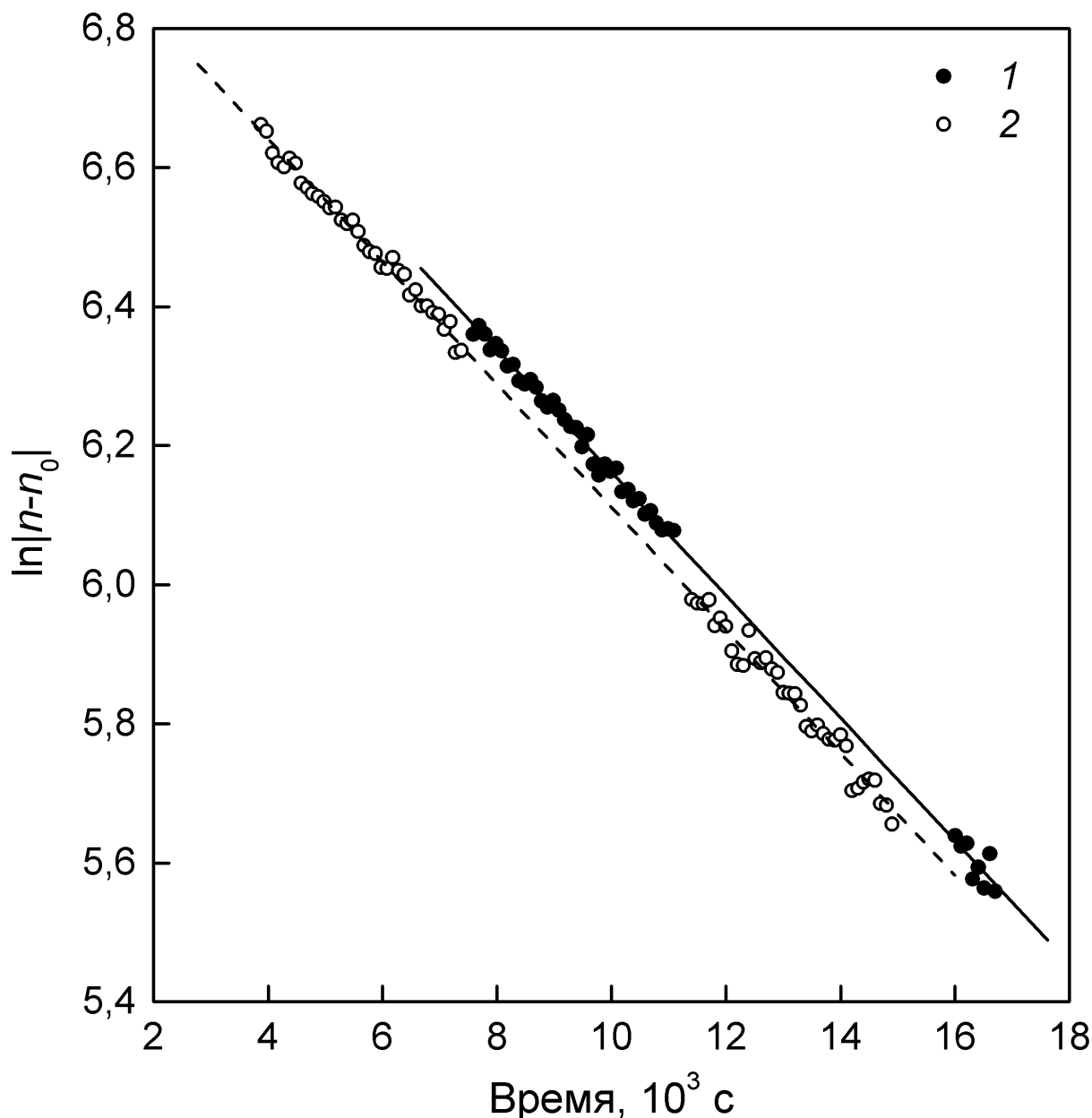


Рис. 2.2. Релаксация мольной плотности свинца в негомогенном расплаве Na–Pb со средней концентрацией 10 ат. % Pb при 776,1 К. 1, 2 – экспериментальные данные, полученные на расстояниях 32,7 и 5,7 мм от дна тигля, соответственно; прямые линии – аппроксимация экспериментальных точек зависимостью (2.19).

2.3. Экспериментальная установка

Экспериментальные исследования, выполненные в рамках данной работы, были проведены на гамма-плотномерх П-3 и ГП-2. Схема гамма-плотномера П-3 представлена на рис. 2.3. Установка состоит из двух основных узлов: системы просвечивания и резистивной электропечи. Источником излучения (2) служит ампула с изотопом цезий-137

с энергией фотонов 662 кэВ и активностью ≈ 50 ГБк, размещенная в блоке биологической защиты (1) с коллиматором (3) для выхода пучка гамма-квантов.

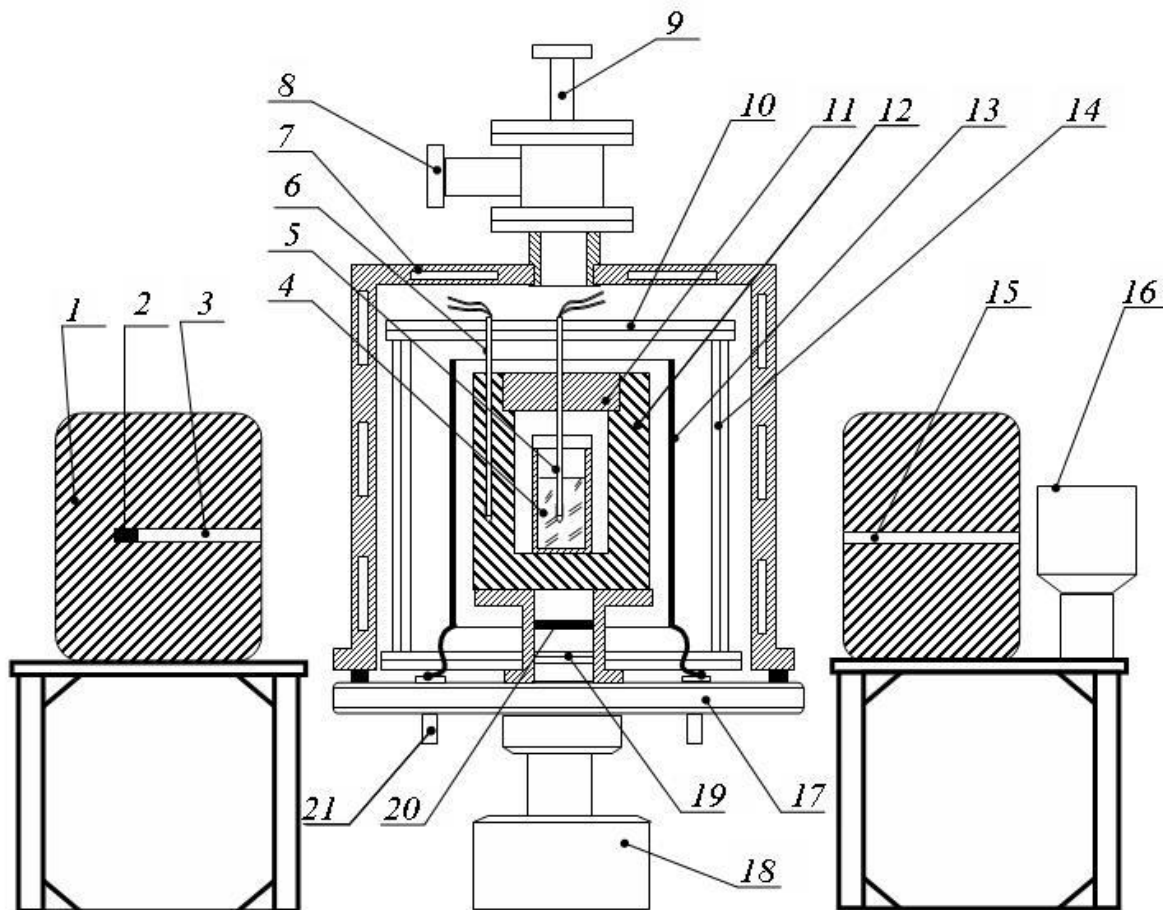


Рис. 2.3. Гамма-плотномер П-3. Здесь 1 – блок биологической защиты; 2 – источник гамма-квантов; 3, 15 – коллиматоры; 4 – тигель с расплавом; 5 – измерительная термопара; 6 – контрольная термопара; 7 – водоохлаждаемый корпус; 8 – фланец для подключения вакуумных и газовых магистралей; 9 – механическая мешалка; 10, 14, 19 – системы терморadiaционных экранов; 11 – крышка блока; 12 – медный блок для выравнивания температуры; 13 – основной нагреватель; 16 – сцинтилляционный детектор; 17 – водоохлаждаемое основание; 18 – подъемное устройство; 20 – дополнительный нагреватель; 21 – токовводы.

Пучок излучения, прошедший через печь и коллиматор (15), соосный с коллиматором (3), детектируется сцинтилляционным счетчиком (16) (фотоэлектронный умножитель ФЭУ-49 с кристаллом NaI(Tl) диаметром 150 мм и высотой 100 мм). Счетчик защищен от рассеянных гамма-квантов свинцовыми блоками.

Резистивная печь снабжена нагревателем (13) из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, питание которого регулируется вручную или с помощью высокоточного регулятора

температуры, позволяющего, в частности нагревать или охлаждать печь с заданной скоростью. Напряжение питания к нагревателю подается через медные охлаждаемые токовводы (21). Нагреватель теплоизолирован от корпуса блоками экранов (10, 14, 19). Охлаждение корпуса печи и ее основания – водяное. В целях предотвращения взаимодействия воздуха с нагревателем и образцом печь вакуумируется (до $\approx 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) и заполняется аргоном до давления чуть выше атмосферного через фланец (8). При использовании негерметичных измерительных ячеек, механическая мешалка (9) для гомогенизации многокомпонентного расплава может в ходе опыта вводиться в тигель и выводиться из него через отверстие в крышке. Рабочий интервал температур электропечи составляет 293–1100 К.

Тигель с расплавом (4) расположен на пути пучка в массивном медном блоке (12), выравнивающим поле температур. Перепады температур внутри медного блока не превышают 0,5 К (при скоростях нагрева и охлаждения ниже 2 К/мин). Высоту просвечивания можно регулировать с помощью подъемного устройства (18), перемещая всю печь целиком. Это дает возможность исследовать профиль линейного коэффициента ослабления излучения по высоте образца, не нарушая герметичности печи. В кармане тигля расположена измерительная термопара (5), с помощью которой определяется текущая температура расплава, а в медном блоке – дополнительные термопары (6), служащие для контроля скорости нагрева-охлаждения и однородности температурного поля. В данной работе, в основном, использовались хромель-алюмелевые термопары (тип К). Их рабочий спай формировался путем сплавления электрической дугой термоэлектродов под слоем флюса. Для изготовления арматуры термопар применялась керамическая соломка (Al_2O_3).

Конструкция установки ГП-2 подробно описана в [58, 59, 63]. Высокотемпературные узлы гамма-плотномера ГП-2 изготовлены из тугоплавких материалов (молибден, оксид бериллия), что позволяет достигать температуры 2500 К в рабочей зоне. Для измерения температуры использовались вольфрам-рениевые термопары (тип А1) в соломке из окиси бериллия. Проверка градуировки термопар обоих типов проводилась по температурам кристаллизации чистых металлов (олово, свинец, алюминий – для термопар типа К; медь, никель, платина – для термопар типа А1). Отклонения показаний термопар от номинальных статистических характеристик по ГОСТ Р 8.585-2001 не превышали 0,3–1,5 К.

2.4. Подготовка образцов и измерительных ячеек

Для исследования жидких сплавов систем натрий–свинец и калий–свинец использовались герметичные измерительные ячейки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т специальной конструкции (рис. 2.4). Ячейки состояли из цилиндрического тигля (5) высотой 60 мм, внутренним диаметром 25–50 мм и крышки (4) с тонкостенной гильзой (2) для хромель-алюмелевой термопары (1) и с заправочной трубкой (3), с помощью которой осуществлялось заполнение тиглей и их вакуумирование. Для изучения меди, никеля и сплавов серебро–олово применялись тигли из оксида бериллия, а для других легкоплавких сплавов – негерметичные ячейки из стали 12Х18Н10Т. Выбор материалов ячеек обусловлен их слабым химическим взаимодействием с исследуемыми образцами в изученных температурных интервалах. Измерительные ячейки очищались механически и химически, промывались растворителями и прокаливались в вакууме в течение 2–3 часов при температуре, примерно соответствующей максимальной температуре основных экспериментов.

Приготовление образцов сплавов натрий–свинец и калий–свинец, заполнение, эвакуация и герметизация измерительных ячеек (рис. 2.4.) проводились в ГНЦ РФ – ФЭИ, г. Обнинск. Свинец, использовавшийся для приготовления сплавов, первоначально переплавлялся в атмосфере чистого аргона (99,992 об. %). После этого поверхность слитков очищалась от пленок окислов. Калий и натрий подвергались дополнительной очистке методом дистилляции в вакууме. Массы навесок калия, натрия и свинца (20–120 г), необходимые для расчета среднего состава сплавов, измерялись на аналитических весах с точностью до 2–3 мг. Согласно оценкам, погрешность определения концентрации не превышала 0,02–0,04 ат. %. Составной образец помещался в тигель (5), так что свинец располагался в его нижней части. Далее крышку (4) приваривали к корпусу тигля дуговой сваркой (защитная гильза (2) и заправочная трубка (3) были заранее приварены к крышке). Все эти операции проводились в атмосфере чистого аргона. Готовую ампулу подсоединяли к вакуумной системе и откачивали до давления 10^{-2} мм рт. ст. Заправочная трубка (3) пережималась при откачке, затем отрезалась и заваривалась. В собранном состоянии защитная гильза (2) термопары (1) погружена в образец и упирается в дно тигля. Это позволяет уменьшить искажения температурного поля и обеспечить постоянство площади горизонтального сечения столба расплава по высоте, реализуя, таким образом, одномерный процесс массопереноса в диффузионных опытах. В окончательной сборке обеспечивался

тепловой контакт рабочего спая термопары с дном гильзы.

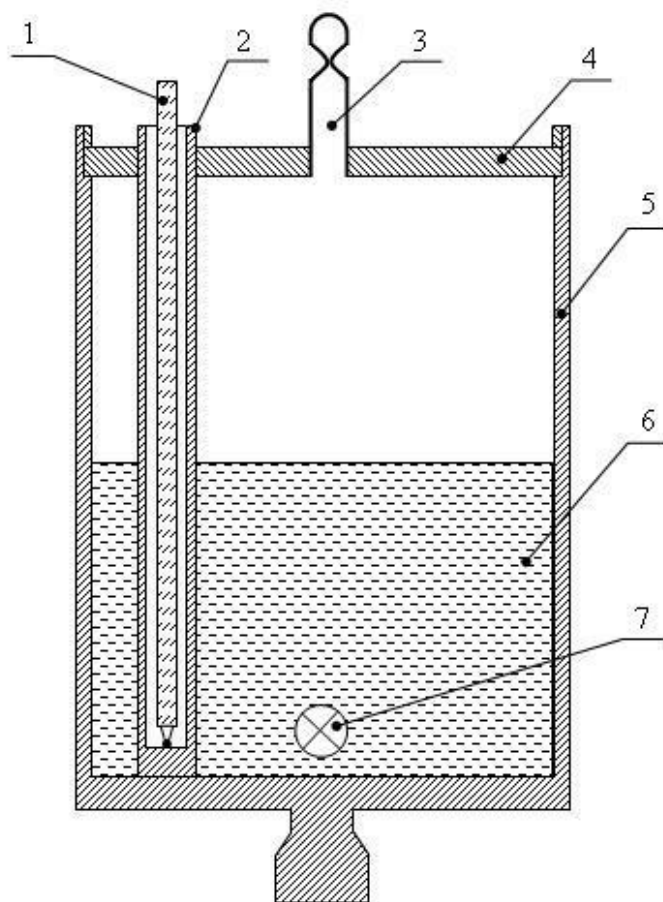


Рис. 2.4. Измерительная ячейка. 1 – термопара; 2 – защитная гильза; 3 – заправочная трубка; 4 – крышка; 5 – тигель; 6 – исследуемый образец; 7 – место просвечивания пучком гамма-излучения.

По данным [3, 6, 7, 64, 65] в наших опытах максимальное давление паров натрия и калия в ячейке не превышало 80 мм рт. ст., а свинца – 0,01 мм рт. ст. При этом, согласно нашим оценкам, изменение состава жидких образцов не превышало 0,005 ат. %, что намного меньше погрешностей определения концентрации. Поскольку сжимаемость жидких металлов вдали от критической точки линии равновесия жидкость – пар составляет $\sim 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$, изменение давления в пределах нескольких десятков мм рт. ст. не оказывает никакого влияния на плотность образцов.

Висмут, олово, индий и серебро, использовавшиеся в данной работе для приготовления сплавов Bi–Sn, Ag–Sn и Bi–In–Sn, также подвергались предварительной обработке – переплавлялись в атмосфере чистого аргона, а затем их поверхность очищалась от пленок окислов. Массы навесок (20–200 г), необходимые для расчета среднего состава сплавов, измерялись на аналитических весах с точностью не хуже 5 мг. Составной образец

помещался в тигель, так что более плотный компонент располагался в его нижней части. Измерительная ячейка в этих опытах не герметизировалась, в центре крышки имелось отверстие для ввода механической мешалки.

Исходные образцы никеля, как показали предварительные исследования, содержали некоторое количество растворенных газов. При плавлении металла начиналось газовыделение из расплава. Пузырьки газа накапливались на стенках тигля, в том числе – и в зоне просвечивания, что приводило к искажению результатов измерений. Для удаления растворенных газов исходный металл порциями, примерно, по 50 г переплавлялся при 1800 К в течении 1 часа в вакууме при давлении не выше 5 мПа. Образцы для гамма-экспериментов формировались сплавлением обезгаженных навесок никеля непосредственно в ходе первого нагрева.

2.5. Измерительная схема

В ходе эксперимента производятся непрерывные измерения температуры и интенсивности гамма-излучения с помощью компьютеризированной системы регистрации данных, схематически изображенной на рис. 2.5. Интенсивность излучения регистрируется путем непосредственного счета фотонов. Импульсные сигналы с ФЭУ поступают на вход интегрального дискриминатора. Нормализованные по амплитуде и длительности импульсы с выхода дискриминатора регистрируются электронно-счетным частотомером ЧЗ-63/3. ЭДС термопар измеряются цифровыми вольтметрами Agilent 34401А.

Используемые нами в измерительной схеме вольтметры и частотомер обладают интерфейсом RS-232, что позволяет передавать данные на компьютер. Для регистрации данных было разработано специальное программное обеспечение, позволяющее вести непрерывную запись в текстовый файл строк данных вида «номер измерения – время – интенсивность – ЭДС измерительной термопары – ЭДС контрольной термопары», усредненных за период 10 и 100 с. Кроме того, ПО позволяет в режиме реального времени выводить на монитор графическую информацию в виде зависимостей «интенсивность гамма-излучения – ЭДС измерительной термопары» (т.н. гаммаграмма), «ЭДС измерительной термопары – время» (термограмма), «интенсивность – время» и т. п.

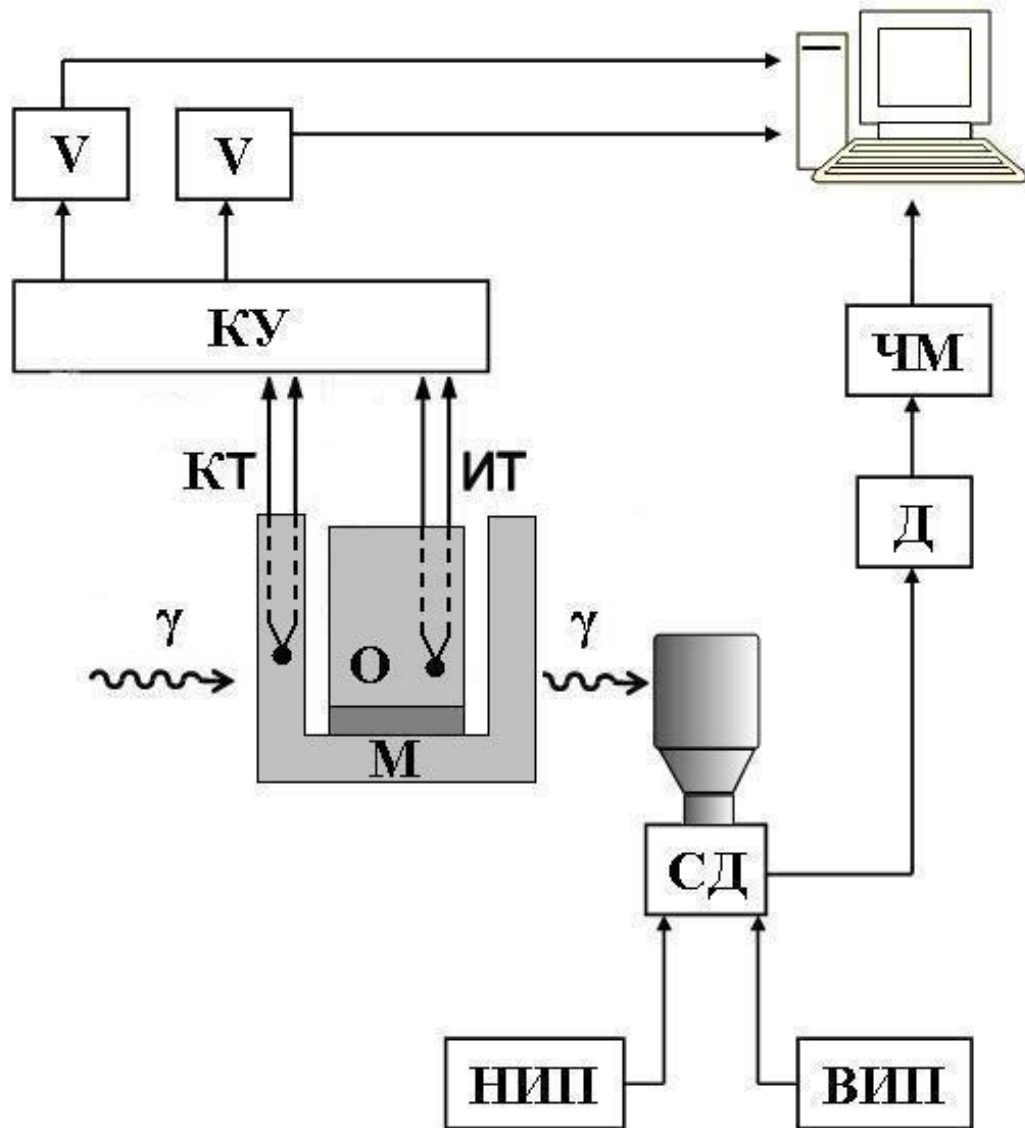


Рис. 2.5. Схема измерения интенсивности гамма-излучения и температуры. ИТ – измерительная термопара; КТ – контрольная термопара; О – образец; М – медный блок (здесь изображен без крышки); СД – сцинтилляционный детектор гамма-квантов; НИП – низковольтный источник питания ФЭУ; ВИП – высоковольтный источник питания ФЭУ; Д – интегральный дискриминатор; ЧМ – электронно-счетный частотомер; V – цифровой вольтметр; КУ – коммутирующее устройство.

Управление мощностью резистивного нагревателя печи гамма-плотномера осуществляется с помощью ПИД-регулятора, управляемого с компьютера, и симисторного исполнительного устройства (см. рис. 2.6). В качестве регулируемого параметра выступает ЭДС термопары Т, горячий спай которой располагается вблизи нагревателя. Управление симистором осуществляется через блок управления ОВЕН БУСТ [66], сигнал на который поступает с ЦАП LTR34-4. Данный цифро-аналоговый преобразователь встроен в кей-

контроллер LTR 8 измерительной системы LTR L-CARD [67], обладающей интерфейсом USB, что позволяет обеспечить связь ЦАП с компьютером и осуществлять ПИД-регулирование с помощью специального ПО. Использование схемы, проиллюстрированной на рис. 2.6, дает возможность изменять скорость охлаждения и нагрева печи в пределах $0 \dots 20$ К/мин, а также длительное время поддерживать постоянную температуру с точностью не хуже $\pm 0,1$ К.

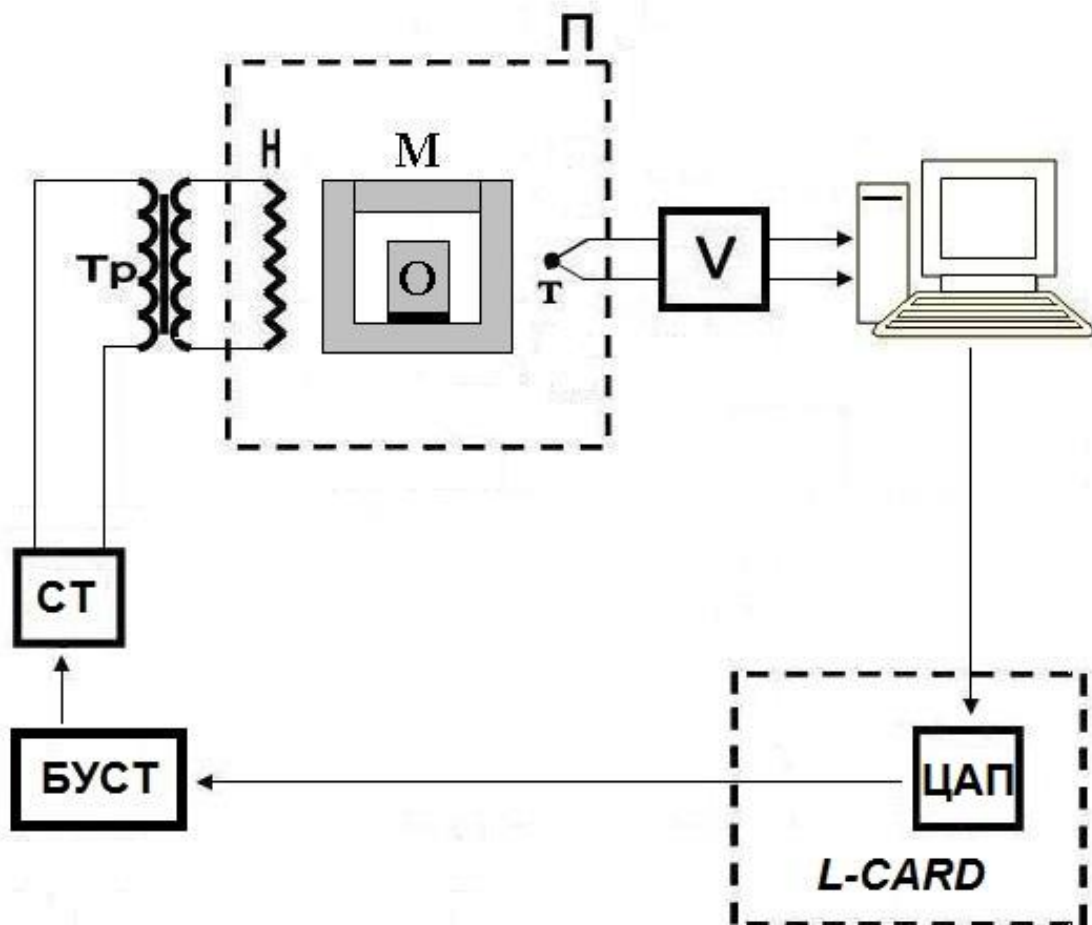


Рис. 2.6. Схема регулирования температуры печи гамма-плотномера. П – электропечь; М – медный блок; О – образец; Н – нагреватель (основной); Т – регулировочная термopара; Тр – согласующий трансформатор; СТ – симисторное исполнительное устройство; БУСТ – блок управления тиристорами и симисторами ОВЕН БУСТ; ЦАП – модуль ЦАП 4-канальный LTR34-4; V – цифровой вольтметр.

2.6. Методика проведения экспериментов

Исследование термических свойств сплавов в жидком и твердом состояниях, а также процессов гомогенизации в расплавах были проведены в основном по методикам, описанным в работах [58, 59, 68]. В этом разделе приводятся основные моменты этих методик и внесенные в них изменения.

2.6.1. Вспомогательные и тарировочные эксперименты

Для проведения надежных измерений гамма-методом необходимо как можно более точно определить характеристики счетного канала, регистрирующего интенсивность гамма-излучения.

Реальные детекторы излучения и регистрирующее оборудование имеют ненулевое время срабатывания. Вследствие этого интенсивности излучения N и N_0 , измеренные в ходе эксперимента, всегда меньше интенсивностей J и J_0 , которые зафиксировала бы безынерционная регистрационная схема той же эффективности. Разницу между интенсивностями N (N_0) и J (J_0) принято учитывать с помощью соотношения [69]:

$$J = \frac{N}{1 - \tau \cdot N} - N_{\phi}, \quad (2.21)$$

где τ – мертвое время, N_{ϕ} – интенсивность фонового излучения. Параметры τ и N_{ϕ} определялись в тарировочных экспериментах по методике [59]. В качестве примера в таблице 2.1 приведены результаты таких опытов для установки П-3, выполненных в 2016 г. Определение мертвого времени и фоновой интенсивности проводится с периодичностью примерно раз в год, а также в случае каких-либо изменений в приборах, составляющих канал регистрации интенсивности гамма-излучения, или в геометрии системы просвечивания.

Таблица 2.1. Результаты тарировочных экспериментов по определению τ и N_{ϕ} , проведенных в 2016 г.

$N_0, \text{с}^{-1}$	$\tau, \text{мкс}$	$N_{\phi}, \text{с}^{-1}$
49204	1,52±0,02	118
69265	1,48±0,02	130

При использовании абсолютного варианта гамма-метода (формула (2.12)) необходимы достоверные экспериментальные данные по массовым коэффициентам

ослабления гамма-излучения μ для исследуемых материалов. Необходимость экспериментального определения μ связана с тем, что справочные данные по этому параметру обладают невысокой точностью (хуже 1%) [61, 70]. К тому же, геометрия экспериментальной установки неидеальна, из-за чего фактор накопления несколько превышает единицу. Согласно оценкам по методике [58], для гамма-плотномеров ГП-2 и П-3 величина B_γ составляет $\sim 1,001$. Как показано в [58], при малом отличии B_γ от единицы закон экспоненциального ослабления излучения продолжает выполняться, однако при этом надо использовать экспериментальное значение $\mu_{\text{экс}}$, которое будет несколько ниже значения μ для бесконечно узкого пучка (для идеальной геометрии).

Массовые коэффициенты ослабления гамма-излучения компонентов сплавов определялись в отдельных опытах. Значения $\mu_{\text{экс}}$ для натрия и калия измерялись на образцах металлов, заплавленных в тигли из стали 12X18H10T (те же, что использовались в основных экспериментах), при температуре, близкой к точке плавления. Измерение внутреннего диаметра использованных в данной работе тиглей $d(T_r)$ (BeO и 12X18H10T) проводилось при комнатной температуре с помощью нутромера и микрометра с точностью не хуже 0,01 мм. Диаметр измерялся при нескольких расстояниях h от дна тигля, чтобы построить зависимость $d(h)$, используемую далее при обработке экспериментов. Диаметр тигля при высоких температурах рассчитывался по формуле (2.10) с использованием экспериментальных данных [71] по тепловому расширению оксида бериллия и рекомендованных значений [72] линейного коэффициента теплового расширения стали 12X18H10T. Следует подчеркнуть, что авторы [71] исследовали именно тот оксид бериллия, из которого были изготовлены тигли, применявшиеся в данной работе. Величина $\mu_{\text{экс}}$ рассчитывалась по формуле (2.3). Данные по плотности щелочных металлов были взяты из обзора [73] (их погрешность оценивается в $\sim 0,05\%$).

Для определения массовых коэффициентов ослабления остальных металлов изготавливались предварительно отожженные образцы с двумя полированными плоскопараллельными поверхностями. Длина ослабления излучения измерялась при комнатной температуре в месте прохождения пучка с помощью микрометра с точностью не хуже 0,01 мм. Для измерения плотности образцов (также при комнатной температуре) использовался метод гидростатического взвешивания (или метод Архимеда) [68]. В качестве эталонной жидкости применялась дистиллированная деаэрированная вода, плотность которой находилась по таблицам стандартных справочных данных ГСССД 2-77.

Погрешность измерения плотности твердых образцов методом Архимеда не превышала 0,05%.

Для сплавов массовый коэффициент ослабления вычислялся по правилу аддитивности [61]: $\mu = \sum_i \mu_i \cdot C_i$, где C_i и μ_i – массовая концентрация и массовый коэффициент ослабления i -го компонента сплава, соответственно.

Согласно нашим оценкам погрешность определения $\mu_{\text{эксп}}$ описанными выше методами лежит в пределах 0,1–0,2%. В таблице 2.2 приведены чистота использовавшихся в данной работе материалов, а также сравнение экспериментальных значений коэффициентов ослабления гамма-излучения с расчетными величинами, полученными с помощью программы WinXcom [74] (при энергии гамма-квантов 0,662 МэВ). Видно, что в большинстве случаев наши данные в пределах погрешностей совпадают с литературными.

Таблица 2.2. Чистота и массовые коэффициенты ослабления гамма-излучения с энергией 0,662 МэВ для металлов, использовавшихся для приготовления образцов.

Элемент	Чистота, вес. %	$\mu_{\text{эксп}}$, см ² /г	μ по [74], см ² /г
Висмут	99,98	0,1109	0,113
Олово	99,999	0,0755	0,0756
Индий	99,996	0,0760	0,0759
Серебро	99,99	0,0762	0,0763
Никель	99,98	0,0756	0,0757
Медь	99,99	0,0727	0,0726
Свинец	99,992	0,1078	0,11
Натрий	99,8	0,0746	0,074
Калий	99,8	0,0763	0,0757

Как видно из рис. 2.3, пучок гамма-излучения проходит не только через образец, но и через различные конструктивные элементы экспериментальной установки (терморациационные экраны, стенки печи и тигля и т.д.). По этой причине в гамма-методе под начальной интенсивностью N_0 понимается интенсивность, измеренная детектором при отсутствии в печи образца. Очевидно, что величина N_0 зависит от высоты h прохождения пучка гамма-квантов (из-за неоднородности толщины стенок тигля и элементов конструкции печи), от температуры (вследствие теплового расширения материалов тигля и печи) и от давления (плотности) защитного газа во внутривспечном пространстве. В связи с этим, каждый раз при использовании нового тигля (а также при изменениях в конструкции

установки) проводились специальные тарировочные эксперименты по нахождению температурной зависимости начальной интенсивности $N_0(T)$ и зависимости начальной интенсивности от высоты просвечивания $N_0(h)$ при комнатной температуре. Измерение $N_0(T)$ производится в опыте, идентичном по условиям основным экспериментам (те же скорости нагрева и охлаждения, интервалы температур, давление инертной атмосферы). Для плотномера П-3, в интервале температур 293–1000 К и при начальном давлении инертной атмосферы 0,1 МПа, безразмерная зависимость $\zeta(T) = N_0(T)/N_0(293 \text{ К})$ изменяется от 1 до $\sim 1,01$. Для установки ГП-2 $\zeta(T)$ изменяется от 1 до $\sim 1,015$ при изменении температуры от 293 К до 2000 К.

2.6.2. Проведение высокотемпературных измерений

При подготовке к эксперименту тигель с образцом устанавливался в печь и юстировался относительно пучка излучения, печь герметизировалась и вакуумировалась с помощью форвакуумного насоса до давления порядка $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. После этого внутритигельное пространство заполнялось аргоном (чистота 99,992 об. %) до давления $\approx 0,105$ МПа (≈ 790 мм. рт. ст.).

В день эксперимента, после включения и прогрева аппаратуры, производилось измерение начальной интенсивности на опорной высоте просвечивания h_0 , при которой пучок излучения проходит выше верхней границы образца в ходе всего опыта. Для нахождения начальной интенсивности излучения при комнатной температуре на какой-либо рабочей высоте h (при которой пучок излучения проходит через образец) использовалось следующее выражение:

$$N_0(h) = N_0(h_0) \cdot \frac{N_{01}(h)}{N_{01}(h_0)}, \quad (2.22)$$

где $N_{01}(h)$ – зависимость начальной интенсивности излучения от высоты, определенная в тарировочных экспериментах с пустым тиглем. Расчет N_0 по (2.22) позволяет учесть изменение начальной интенсивности, произошедшее за промежуток времени между тарировочным опытом и основным экспериментом, из-за уменьшения активности источника гамма-квантов и дрейфа параметров счетного канала. Кроме того, учитывается разница в ослаблении гамма-излучения аргоном и воздухом (тарировочный опыт, как правило, проводится без герметизации печи). Температурная зависимость $N_0(h, T)$ на

рабочей высоте рассчитывалась из N_0 по (2.22) и зависимости $\zeta(T)$, определенной в тарировочном опыте.

В экспериментах по измерению плотности в жидком состоянии образец плавился, и расплав тщательно перемешивался. При использовании негерметичных ячеек перемешивание производилось с помощью механической мешалки, вводимой в расплав через отверстие в крышке тигля. В случае герметичных ячеек гомогенизация расплава достигалась путем энергичного встряхивания тигля (непосредственно в установке). Контроль гомогенности образца и отсутствия газовых включений (пузырьков) на стенках тигля проводился путем его сканирования, то есть, путем измерения ослабления гамма-излучения в расплаве на различных высотах. Далее, убедившись в однородности исследуемого образца и исключив наличие газовых включений на рабочей высоте, в ходе нагрева и охлаждения проводили регистрацию температурной зависимости интенсивности проходящего через образец гамма-излучения. Нагрев и охлаждение осуществлялись со скоростью 0,03–0,05 К/с. В качестве высоты просвечивания, как правило, выбиралась середина высоты столба расплава. Измерения плотности расплавов проводились до достижения температуры начала кристаллизации образца (температуры ликвидуса), которая фиксировалась по резкому замедлению скорости охлаждения и скачку на температурной зависимости интенсивности проходящего излучения. При исследовании чистых веществ, их соединений и эвтектических сплавов измерения плотности проводились также в областях плавления-кристаллизации (где скорость изменения температуры снижалась до 0,005 К/с) и твердого состояния. При необходимости осуществлялось еще 1–2 цикла нагрева-охлаждения. В конце эксперимента проводилось сканирование твердого образца при комнатной температуре.

Диффузионные опыты проводились следующим образом. Образцы плавилась и нагревались (без перемешивания) до температуры диффузионного эксперимента. При плавлении (и предшествующей кристаллизации), вследствие ликвации в жидком сплаве возникал перепад концентрации и плотности по высоте. Высота столба жидкого образца L определялась при сканировании верхней границы расплава (по скачкообразному изменению коэффициента ослабления излучения). Далее, на отдельных высотах (около нижней и верхней границ расплава) измерялась релаксация плотности и концентрации. В конце диффузионных опытов, как правило, проводилась регистрация зависимости концентрации и плотности от высоты.

Опыт длился до тех пор, пока перепад концентрации по высоте образца не уменьшался до 0,05–10 ат. % (см. раздел 2.2). Время одного эксперимента составляло до 12 ч. За это время в расплаве формировалось близкое к cos-образному распределение плотности (см. рис. 2.1), а наклоны временных зависимостей величин $\ln|n - n_0|$, снятых на различных высотах, становились близки друг к другу (см. рис. 2.2).

Описанный выше метод исследования взаимной диффузии в высокотемпературных бинарных расплавах во многом подобен широко используемым капиллярным методам. Ключевым отличием от последних является то, что гамма-метод позволяет определять распределение компонентов непосредственно в исследуемой жидкости. Это исключает влияние основных источников ошибок капиллярных методов (существенное изменение профиля концентрации при затвердевании расплава вследствие усадки и ликвационных явлений) на точность измерений [58].

2.6.3. Обработка экспериментальных данных и оценка погрешностей

2.6.3.1. Термические свойства

На первом этапе обработки определялись границы однофазных областей и областей фазовых переходов в исследованном интервале температур.

Как известно, фазовый переход (ФП) первого рода сопровождается скачкообразными изменениями объема (плотности) системы. Для чистых металлов, эвтектических сплавов и конгруэнтно плавящихся промежуточных фаз в металлических системах ФП «кристалл – жидкость» протекает при постоянной температуре. Кристаллизация расплавов подобных материалов как правило начинается после небольшого переохладения (см. рис. 2.7). Максимальные температуры саморазогрева мы принимали за температуры плавления T_f (или температуры ликвидуса T_L).

ФП в сплавах, состав которых не соответствует промежуточным соединениям или эвтектическим точкам, протекают в широком интервале температур. Кристаллизация таких расплавов обычно начинается без переохладения. Из-за ликвации, после кристаллизации даже гомогенных жидких сплавов возникают большие неоднородности концентрации и плотности в твердых образцах. В этих случаях проводились исследования термических свойств только жидких фаз. Для более точного определения температуры начала кристаллизации (температуры ликвидуса) T_L при отсутствии переохладения,

исследовались дифференциальные термограммы, полученные при охлаждении гомогенных расплавов. Тепловой эффект при затвердевании проявляется в виде максимума на зависимости $\Delta T(T)$ (ΔT – разница температур образца и термостатирующего медного блока, см. рис. 2.3). Температура образца, соответствующая началу резкого роста $\Delta T(T)$ (см. рис. 2.8), принималась за T_L .

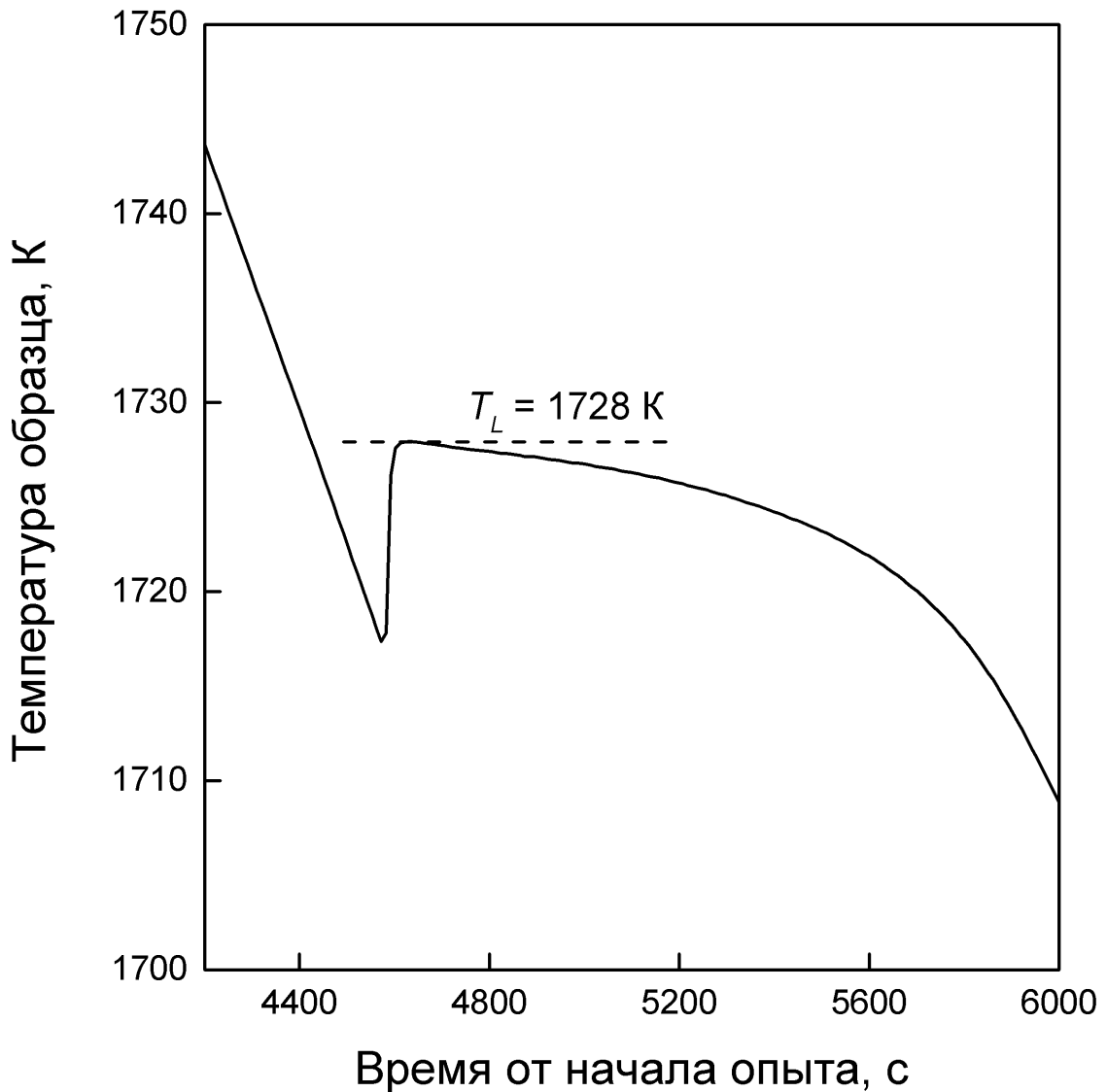


Рис. 2.7. Термограмма охлаждения образца никеля в области кристаллизации

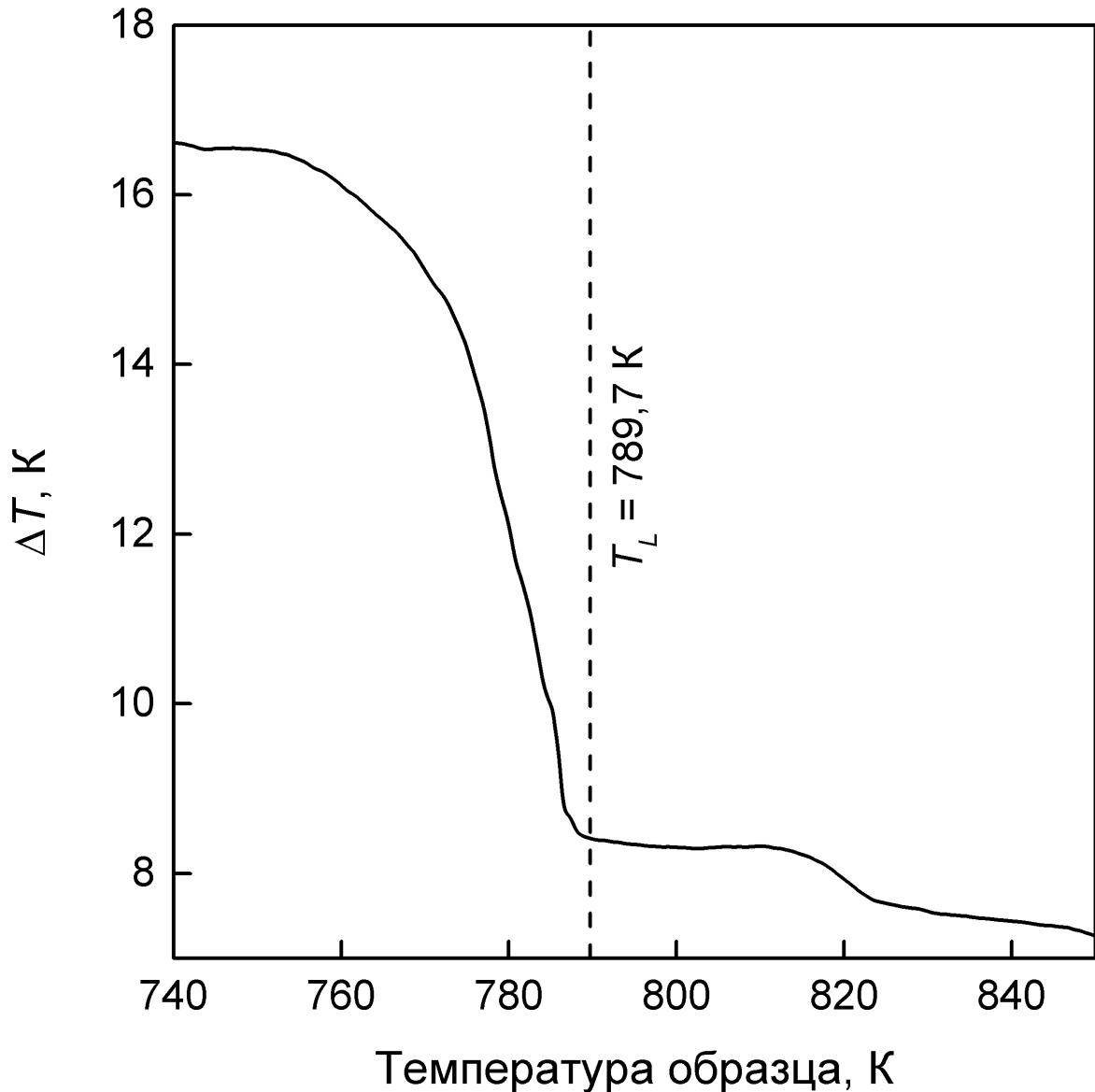


Рис. 2.8. Дифференциальная термограмма охлаждения образца сплава К–Рв с содержанием свинца 40 ат. % в области кристаллизации.

Дополнительную информацию о ходе ФП предоставляют регистрируемые температурные зависимости интенсивности проходящего через образец гамма-излучения (гаммаграммы) $N(T)$, т.к. резкие изменения плотности образца в зоне просвечивания при плавлении или кристаллизации отражаются в виде скачков или изломов на этих зависимостях, что также позволяет зафиксировать температуры фазовых превращений. Достоинством такого способа по сравнению с термическим анализом является то, что он позволяет надежно регистрировать ФП, протекающие с малыми тепловыми эффектами, и при малых (в том числе – близких к нулю) скоростях нагрева–охлаждения, то есть, в условиях, близких к равновесным. Недостатком является несколько меньшая точность

определения особенностей на гаммаграммах, по сравнению с термограммами и дифференциальными термограммами. Это связано со случайным разбросом регистрируемых точек $N_i(T_i)$ вследствие вероятностного характера испускания и поглощения гамма-квантов. В работе использовались оба способа регистрации фазовых превращений, что позволило увеличить надежность определения температур ФП.

Ошибка измерения температуры складывается из методической погрешности и погрешности градуировки термопары. При измерении T_f и T_L к ним еще добавляется «инструментальная» погрешность, связанная с неточностью определения положения изломов и скачков на термограммах и гаммаграммах. Последняя, согласно оценкам, лежит в пределах 0,1–0,5 К. Методические ошибки связаны, в основном, с неизотермичностью образцов, возникающей из-за конечных скоростей нагрева-охлаждения, а также с искажениями температурного поля в месте заделки измерительной термопары. Оценки, аналогичные проведенным в [68], показали, что методическая погрешность, в зависимости от скорости нагрева-охлаждения (до 5 К/мин в наших опытах), теплоемкости и теплопроводности образца, может достигать 1,5 К. Отметим, что в областях фазовых превращений скорость изменения температуры в наших опытах не превышала 0,3 К/мин. Как отмечалось в разделе 2.3, использовавшиеся в данной работе термопары проверялись по точкам затвердевания чистых металлов. По результатам поверки вводились индивидуальные поправки к номинальным статическим характеристикам термопар по ГОСТ Р 8.585–2001. Это позволило снизить «градуировочную» погрешность до величин, не превышающих 0,5 К. В Приложении 1 приведены измеренные температуры плавления и ликвидуса металлов и сплавов, исследованных в работе. Полная погрешность T_f и T_L не превышает 0,5–1,5 К.

Формулы (2.4), (2.5), (2.9) и (2.12) позволяют произвести пересчет массива данных $\{N_i(T_i)\}$ в массив данных $\{\rho_i(T_i)\}$ во всем исследуемом интервале температур. Дискретные значения плотности $\rho_i(T_i)$ в интервале температур, ограничивающем однофазную область, аппроксимировались методом наименьших квадратов полиномами вида:

$$\rho(T) = \sum_{j=0}^k A_j \cdot (T - T_0)^j, \quad (2.23)$$

где степень k может принимать значения 1 или 2 (полиномы со степенями больше 2 в данной работе не использовались). Расчет объемного коэффициента теплового расширения (ОКТР)

производился с использованием (2.15) и (2.23). Далее по методике, подробно описанной в [75], оценивались температурные зависимости случайных погрешностей измерений плотности (среднеквадратичные отклонения $\sigma[\rho]$) и ОКТР (среднеквадратичные отклонения $\sigma[\beta]$). Оптимальная степень полинома (2.23) удовлетворяла следующим условиям: знаки отклонений экспериментальных данных от расчетных по (2.23) значений чередовались случайным образом; отклонения не превышали допустимых значений; увеличение степени полинома не приводило к существенному снижению дисперсии плотности $\sigma^2[\rho]$. Для жидких фаз T_0 в (2.23) равна T_f или T_L , для твердых материалов T_0 , как правило, равна 293 К.

Как указывалось в разделе 2.6.2, измерения плотности какой-либо r -той фазы (твердое или жидкое состояние) проводились в ходе нескольких термических циклов (нагревов и охлаждений образца). Чтобы получить наиболее достоверную оценку ОКТР r -той фазы, $\beta_r(T)$, необходимо найти его средневзвешенное значение, с учетом $\beta_r^i(T)$ и $\sigma^2[\beta_r^i(T)]$, рассчитанных для всех термических циклов, и ее дисперсию. Это можно сделать с помощью формул [76]:

$$y_r = \sum_{j=1}^M g_j y_r^j \quad (2.24)$$

$$g_j = g_j' / \sum_{i=1}^M g_i'; \quad g_i' = \sigma^{-2}[y_r^i] \quad (2.25)$$

$$\sigma^2(y_r) = \sum_{j=1}^M g_j \sigma^2(y_r^j) \quad (2.26)$$

Здесь y_r и y_r^i – соответственно $\beta_r(T)$ и $\beta_r^i(T)$, M – число термических циклов, $\sigma^2[\beta_r^i(T)]$ вычисляются с использованием методики, подробно описанной в [75].

Рассмотрим источники погрешностей определения объемного коэффициента теплового расширения на примере жидкого состояния. Подставляя выражения (2.9) или (2.12) в (2.15) представим ОКТР жидкого образца в следующем виде:

$$\beta_m(T) = \frac{1}{\ln(J_0/J)} \left[\frac{1}{J} \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_P - \frac{1}{\zeta} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T} \right)_P \right] + \alpha_g^*, \quad (2.27)$$

где $\alpha_g^*(T) = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p$ – истинный линейный коэффициент термического расширения материала тигля. Видно, что объемный коэффициент термического расширения расплавов не зависит от абсолютного значения плотности и определяется из измеренных значений интенсивностей излучения, коэффициента теплового расширения материала тигля и тарировочной зависимости $\zeta(T)$. Рассмотрим более подробно полную погрешность определения $\beta_m(T)$.

Из (2.27) следует, что ОКТР жидкого образца является функцией от 5 переменных x_i , которые перечислены в табл. 2.3 (где, в качестве примера, приведены результаты оценок погрешностей для расплава никеля, исследованного в работе). Вклад абсолютной погрешности Δx_i каждой из величин x_i в погрешность $\Delta \beta_m$ можно оценить с помощью выражения:

$$\Delta \beta_m = \sqrt{\sum_{i=1}^5 (\Delta \beta_i)^2}, \text{ где } \Delta \beta_i = \psi_i \Delta x_i, \psi_i = \left(\frac{\partial \beta_m}{\partial x_i} \right)_{x_1 \dots x_{i-1}, x_{i+1} \dots x_5} \text{ – функции влияния.}$$

Таблица 2.3. Источники погрешностей определения объемного коэффициента теплового расширения никеля в жидком состоянии гамма-методом

i	x_i	ψ_i	Значение		
			$ \psi_i $	Δx_i	$\Delta \beta_i \times 10^7, \text{ K}^{-1}$
1	$\ln \left(\frac{J_0}{J} \right)$	$-\frac{\beta_m - \alpha_g^*}{\mu \rho_m l}$	$4 \times 10^{-5}, \text{ K}^{-1}$	9×10^{-4}	0,36
2	$\frac{1}{\zeta} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T} \right)_p$	$-\frac{1}{\mu \rho_m l}$	0,55	$7,5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	4,1
3	α_g^*	1	1	$4,5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	4,5
4	T	$\frac{\beta_m}{T_{\max} - T_{\min}}$	$3 \times 10^{-7}, \text{ K}^{-2}$	1,5 К	4,5
5	$\frac{1}{J} \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_p$	$\frac{1}{\mu \rho_m l}$	0,55	$31 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	17,1

Переменные x_1 – x_4 являются основными источниками систематических ошибок определения $\beta_m(T)$, а x_5 – источник случайной погрешности. Ниже проведен анализ этих погрешностей.

Систематическая погрешность измерения величины $\ln\left(\frac{J_0}{J}\right)$ связана с точностью реализации условий "хорошей" геометрии для гамма-плотномера, т.е. с точностью выполнения закона экспоненциального ослабления излучения во всем диапазоне интенсивностей от J до J_0 . Чтобы минимизировать эту ошибку, конструкция экспериментальной установки должна обеспечивать близость величины фактора накопления к единице. Кроме того, необходимо точно определить мертвое время счетного канала и интенсивность фонового излучения, регистрируемого детектором (см. раздел 2.6.1). Для плотномеров ГП-2 и П-3 систематическая погрешность величины $\ln\left(\frac{J_0}{J}\right)$ не превышает 0,05%.

Температурная зависимость $\zeta(T)$, при одинаковом начальном давлении защитного газа в печи гамма-плотнера и неизменности конструкции установки, хорошо воспроизводится от эксперимента к эксперименту. Более того, если использовать идентичные измерительные ячейки, то однократно измеренную $\zeta(T)$ можно использовать в целой серии экспериментов по определению плотности расплавов или твердых тел. Погрешность величины $\frac{1}{\zeta}\left(\frac{\partial\zeta}{\partial T}\right)$ не превышает $7,5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Погрешность истинного линейного коэффициента термического расширения материала тигля вносит один из основных вкладов в систематическую погрешность коэффициента теплового расширения жидкого образца. Чтобы уменьшить ее величину, в нашей лаборатории были проведены измерения α_g^* оксида бериллия [71], из которого были изготовлены некоторые тигли для экспериментов, проведенных в рамках этой работы. Для нержавеющей стали были использованы надежные справочные данные [72]. Это позволило существенно повысить точность и надежность определения β_m .

Вклад от ошибки измерения температуры в погрешность $\alpha_g^*(T)$ и $\zeta(T)$ пренебрежимо мал. Гораздо более существенное влияние на величину β_m температура оказывает как параметр отнесения. Для большинства расплавов вдали от критической точки температурная зависимость плотности является линейной. В этом случае, для интервала измерений $T_{\max}-T_{\min}$, погрешность ОКТР, связанную с неточностью измерения температуры можно оценить по формуле:

$$\Delta\beta_4 = \beta_m \frac{\Delta T_{отн}}{T_{\max} - T_{\min}},$$

где $\Delta T_{отн}$ – изменение ошибки в температуре в интервале от T_{\min} до T_{\max} (а не сама погрешность температуры ΔT). Как правило, $\Delta T_{отн}$ существенно меньше ΔT . В наших экспериментах $\Delta T_{отн} \leq 0,5$ К на 100 К, что дает погрешность около 0,5% в β_m .

Случайная погрешность величины $\frac{1}{J} \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)$ связана со статистическим характером радиоактивного распада и взаимодействия гамма-квантов с веществом. Она оценивается с использованием стандартных методов анализа случайных ошибок измерений [75]. Случайную погрешность можно уменьшить, увеличивая время регистрации интенсивности гамма-излучения. Однако, т.к. погрешность уменьшается как $\frac{1}{\sqrt{t_{изм}}}$, где $t_{изм}$ – время единичного измерения, то это приводит к значительному увеличению продолжительности эксперимента. В этом случае могут начать играть роль другие источники погрешностей, такие как временная нестабильность счетного канала, уменьшение активности источника гамма-квантов, изменение физического состояния исследуемого образца и т.д., что необходимо учитывать при планировании эксперимента.

Из табл. 2.3 следует, что систематическая погрешность определения объемного коэффициента теплового расширения жидкого никеля гамма-методом (с учетом температуры отнесения) составляет 0,8%, и она заметно меньше случайных погрешностей. Аналогичный вывод можно сделать и относительно измеренных значений ОКТР твердых образцов и изменения плотности при плавлении. Из сравнения формул (2.4) с (2.9) и (2.12) следует, что в погрешность β_c не будет входить ошибка определения ЛКТР материала измерительной ячейки, однако все другие вклады вырастут в 1,5 раза. Это дает систематическую погрешность $\sim 1,5\%$, при случайной в 1,5–4%.

Относительные скачки плотности $\delta\rho_f$ при фазовых превращениях первого рода вычислялись с помощью (2.6). Для определения интенсивностей излучения, входящих в эту формулу, проводилась отдельная аппроксимация точек $J_i(T_i)$ для твердого и жидкого состояния и экстраполяция (интерполяция) полученных сглаженных зависимостей $J(T)$ к температуре фазового перехода. Дисперсию скачка плотности, измеренного в i -том термическом цикле, можно оценить с помощью выражения:

$$\sigma[\delta\rho_f^i] = \sqrt{\left(\frac{\sigma[\rho_m^i(T_f)]}{\rho_m^i(T_f)}\right)^2 + \left(\frac{\sigma[\rho_c^i(T_f)]}{\rho_c^i(T_f)}\right)^2} \quad (2.28)$$

Обычно $\sigma[\delta\rho_f^i]$ не превышает 0,15%. Для расчета средневзвешенного значения $\delta\rho_f$ и его дисперсии используются формулы (2.24–2.26). Основной вклад в систематическую погрешность скачка плотности вносят перепады плотности в твердом образце (при исследовании сплавов, вследствие ликвационных эффектов). Согласно оценкам, для изученных в работе сплавов ошибка в $\delta\rho_f$, связанная с этим явлением, может достигать 0,3%. С учетом проведенного в [68] подробного анализа других источников систематических погрешностей, можно сделать вывод, что полная (случайная и систематическая) погрешность $\delta\rho_f$ лежит в пределах 0,1–0,4%.

Из формулы (2.15) очевидно, что, если известна температурная зависимость ОКТР r -той фазы и ее плотность при некоей опорной температуре T_{on} , то можно построить температурную зависимость плотности этой фазы. Поскольку степень полинома (2.23) равна 1 или 2, то для построения $\rho(T)$ в однофазной области r достаточно знать значение ОКТР, соответственно, при одной ($T_{v,1}$) или двух ($T_{v,1}$ и $T_{v,2}$) температурах. Температурную зависимость относительной погрешности плотности r -той фазы можно оценить следующим образом [58, 68]:

$$\delta^2[\rho_r(T)] \approx \delta^2[\rho_r(T_{on})] + \left[\int_{T_{on}}^T \beta_r(T) \delta[\beta_r(T)] dT \right]^2 \quad (2.29)$$

В зависимости от поведения образца в процессе его плавления и кристаллизации, построение политермы плотности и температурной зависимости $\delta[\rho_r(T)]$ осуществлялись по следующим схемам:

1) Чистые вещества, их конгруэнтно плавящиеся соединения и эвтектические сплавы, плотность (ρ_{on}) которых известна с хорошей точностью $\delta[\rho(T_{on})]$ (из надежных литературных источников либо определена нами методом Архимеда) при температуре T_{on} (обычно $T_{on} = 293,15$ К). В этом случае использовался относительный вариант гамма-метода (формулы (2.4) и (2.9)). По опорному значению плотности твердого образца и $\beta_c(T_{v,i})$ восстанавливалась плотность твердой фазы, а ее погрешность рассчитывалась по формуле (2.29). Далее по $\rho_c(T_f)$ и $\delta\rho_f$ вычислялась $\rho_m(T_f)$ и определялась температурная зависимость

плотности расплава (с использованием $\beta_m(T_{v,i})$). Относительную погрешность $\rho_m(T_f)$ можно оценить так:

$$\delta^2[\rho_m(T_f)] = \delta^2[\rho_c(T_f)] + \Delta^2[\delta\rho_f],$$

где $\Delta[\delta\rho_f]$ – полная (случайная и систематическая) погрешность $\delta\rho_f$. Далее, приняв $T_{on} = T_f$, с помощью формулы (2.29) рассчитываем $\delta[\rho_m(T)]$.

Если T_{on} лежит в области жидкого состояния, то построение политермы плотности производится в «обратном» направлении – сначала восстанавливается $\rho_m(T)$, а потом, после нахождения $\rho_c(T_f)$ по $\rho_m(T_f)$ и $\delta\rho_f$, определяется $\rho_c(T)$.

2) Чистые вещества, их конгруэнтно плавящиеся соединения и эвтектические сплавы, опорная плотность для которых либо неизвестна, либо определена с большой погрешностью. В этом случае исходные экспериментальные данные в области жидкого состояния пересчитывались в плотность с использованием абсолютного варианта гамма-метода (2.12). После обработки всех термических циклов в первую очередь вычислялось средневзвешенное значение $\rho_m(T_f)$ (по формулам (2.24) и (2.25)). Полученное значение далее использовалось в качестве опорной плотности для построения политермы плотности во всем исследованном интервале твердого и жидкого состояний. Полная погрешность $\rho_m(T_f)$ включает в себя случайную ошибку $\varphi[\rho_m(T_f)]$ и вклады от систематических погрешностей параметров, входящих в формулу (2.12). Согласно [75]:

$$\begin{aligned} \delta^2[\rho_m(T_f)] = & \varphi^2[\rho_m(T_f)] + \delta^2[\mu] + \delta^2[l_r] + \\ & + (\bar{\alpha}_g(T_f - 293))^2 (\delta^2[\bar{\alpha}_g] + \delta^2[T]) + \frac{\delta^2[\zeta] + \delta^2[N_0(293)]}{\xi^2} + (J_0\tau)^2 \Omega^2 \delta^2[\tau] \end{aligned}$$

где $\Omega = [1 - \exp(-\xi)]/\xi$, $\xi = \mu\rho l$.

$$\delta^2[\rho_c(T_f)] = \delta^2[\rho_m(T_f)] + \Delta^2[\delta\rho_f]$$

3) Промежуточные сплавы, плавление и кристаллизация которых проходят в широком интервале температур. Как указывалось выше, в этом случае обрабатывалась лишь область жидкого состояния (абсолютным методом). Средневзвешенное значение плотности рассчитывалось при T_L . Затем, по $\rho_m(T_L)$ и $\beta_m(T_{v,i})$ восстанавливалась температурная

зависимость плотности расплава $\rho_m(T)$. Погрешность $\rho_m(T_L)$ оценивалась так же, как и в предыдущем случае.

В работе [68] проведен подробный анализ других источников систематических погрешностей в гамма-методе (например, ошибки в юстировке тигля с образцом) и даны некоторые рекомендации по снижению их влияния на результаты измерений. Так, например, рекомендуется выбирать длину ослабления излучения l таким образом, чтобы величина $\xi = \mu\rho l$ была близка к 2. Однако, при выводе данного условия учитывалось только влияние случайной погрешности интенсивности гамма-излучения на точность измерения плотности, и не рассматривалась систематическая ошибка в J и J_0 , связанная с погрешностью определения мертвого времени. Проведенный нами анализ, учитывающий оба вклада в погрешность интенсивности, показал, что при характерных значениях τ (1–2 мкс) и $\delta\tau$ (0,5–1,5%), оптимальное значение ξ может варьироваться в пределах от 2,2 до 2,9.

Полная (систематическая и случайная) погрешность плотности, при соблюдении указанных условий, 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%. При этом минимальные погрешности наблюдаются в середине интервалов существования однофазных областей. В целом, проведенный выше анализ погрешностей измерений термических свойств гамма-методом показывает, что при точной реализации закона экспоненциального ослабления излучения, прецизионной измерительной аппаратуре, оптимальном выборе размеров образцов и контроле их гомогенности, гамма-метод позволяет получать достоверные данные по плотности и тепловому расширению материалов как в твердом, так и в жидком состояниях.

В заключении следует отметить, что авторами работ [58, 68, 77–79] было проведено сравнение полученных ими (с помощью гамма-метода) экспериментальных результатов по плотности, коэффициентам теплового расширения и скачкам плотности при фазовых переходах для ряда чистых металлов с надежными литературными данными. Далее, в главе 3, приводится подобное сравнение для сплавов и чистых металлов, исследованных в рамках данной работы. Все это в совокупности позволило подтвердить достоверность приведенных

выше оценок погрешностей измерения термических свойств гамма-методом.

2.6.3.2. Взаимная диффузия в жидких сплавах

Обработка экспериментов по определению коэффициентов взаимной диффузии в бинарных расплавах начиналась с пересчета массива интенсивностей $\{N(h_j, t_i)\}$ в массив концентраций $\{X(h_j, t_i)\}$ и мольных плотностей $\{n(h_j, t_i)\}$ с помощью формул (2.2) и (2.16). Изотерма $V(X)$ для температуры, при которой проводился диффузионный опыт, необходимая для расчета концентраций и плотностей, строилась по результатам измерений термических свойств гомогенных расплавов, выполненных в рамках данной работы. Из полученных массивов выбирались данные, снятые на одной высоте (как правило, вблизи верхней и нижней границ столба расплава), и строились зависимости $\ln|n(h_j, t_i) - n_0|$ от времени (кривые релаксации плотности в полулогарифмических координатах). Данные, полученные на разных высотах и при близких временах, использовались для построения профилей концентрации и мольной плотности. Участки кривых релаксации, полученные при больших временах, аппроксимировались линейными зависимостями (2.19). Из наклонов зависимостей по формуле (2.20) находились коэффициенты взаимной диффузии. Высота столба расплава, входящая в формулу (2.20), определялась по резкому изменению интенсивности проходящего излучения на верхней границе образца. Далее оценивались дисперсии $\sigma^2 [D_j]$ и по формулам (2.24)–(2.26) находились средневзвешенное значение D и его случайная погрешность.

Случайная погрешность D , обусловленная, в основном, статистическим характером радиоактивного распада и взаимодействия гамма-квантов с веществом, лежала в пределах 0,5–8%. Основным источником систематической погрешности являлась ошибка определения высоты столба расплава ($\leq 0,4$ мм). Она связана с конечностью диаметра пучка гамма-излучения и, в ряде случаев, с наличием заметного мениска на поверхности столба расплава. В некоторых случаях значительный вклад в ΔD вносили методические погрешности, связанные с тем, что в течение диффузионного опыта в расплаве не успевал сформироваться cos-образный профиль плотности, и зависимости $\ln|n - n_0|$ от t , снятые на различных высотах, имели заметные различия в наклоне (выходящие за пределы случайных погрешностей) даже при больших временах.

Анализ других источников погрешностей (таких как ошибки в мольных объемах сплавов и компонентов системы, а также в сечениях ослабления гамма-излучения для компонентов) проведен в работах [58, 80]. С учетом вышеперечисленных ошибок, общая погрешность полученных нами данных по коэффициентам взаимной диффузии в жидких сплавах, в основном, лежит в пределах 8–15%. В [58, 80, 81] гамма-методом были проведены исследования взаимной диффузии в расплавах олово–свинец. Жидкая система Sn–Pb является одной из немногих систем, для которых литературные данные по коэффициентам взаимной диффузии неплохо согласуются между собой. Сопоставление результатов [58, 80, 81] с данными [82–84] подтвердило достоверность приведенных выше оценок погрешностей величин D , измеренных гамма-методом.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Данная глава посвящена, в основном, изложению результатов 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. Термические свойства твердых и жидких меди и никеля исследовались в очень большом количестве экспериментальных работ, выполненных различными методами. Данные большинства авторов по плотности и тепловому расширению твердых фаз, объемным изменениям при фазовых переходах и плотности жидких фаз этих металлов вблизи точки плавления хорошо согласуются между собой. Таким образом, сравнение полученных в работе результатов с литературными данными (а для твердого никеля – еще и с данными, полученными в нашей лаборатории дилатометрическим методом) позволило оценить надежность экспериментальных методик и аппаратуры и подтвердить достоверность оценки систематических погрешностей измерения термических свойств. Для расчета плотности использовались как относительный, так и абсолютный (в случае меди) варианты гамма-метода.

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 [85]. Новые, надежные данные по свойствам расплавов и их изменениям при кристаллизации могут служить научной базой для оптимизации промышленных процессов производства и использования этих материалов.

Основные результаты исследований опубликованы в работах, перечисленных в Приложении 4. В Приложении 1 представлены полученные температурные зависимости плотности изученных материалов в жидком состоянии. В Приложениях 2 и 3 приводятся справочные таблицы рекомендуемых значений плотности и коэффициентов взаимной диффузии, соответственно.

3.1. Переходные металлы (никель и медь)

Чистота металлов, использовавшихся для приготовления образцов, указана в табл. 2.2. Методика приготовления образцов никеля для гамма-экспериментов описана в разделе 2.4. Образцы меди вытачивались из исходных слитков и не подвергались каким-либо дополнительным процедурам, за исключением промывки в растворителях.

После измерений плотности твердых и жидких металлов гамма-методом, из бездефектной части полученных слитков вырезались образцы для определения их плотности ρ_r при комнатной температуре методом косвенного гидростатического взвешивания, а в случае никеля – еще и для измерения теплового расширения твердого металла дилатометрическим методом. В качестве эталонной жидкости использовалась дистиллированная и деаэрированная вода. Полученные значения ρ_r при 293,15 К представлены в табл. 3.1. Величина ρ_r для никеля оказалась на 0,18% меньше «рентгеновской» плотности металла, рассчитанной из параметров кристаллической решетки [86]. Для меди значения ρ_r и «рентгеновской» плотности [87] практически совпадают – отличие всего лишь 0,01%.

Таблица 3.1. Опорные значения плотности никеля и меди

Металл	ρ_r , кг/м ³	T_f , К	$\rho_c(T_f)$, кг/м ³
Никель	8892 ± 4,5	1728,1 ± 3	8210 ± 6,5
Медь	8933 ± 4,5	1357,8 ± 2	8358 ± 15,0

Тепловое расширение твердого никеля было измерено Ю.М. Козловским дилатометрическим методом на установке DIL-402С. Описание методики измерений, полученные результаты и их обсуждение подробно представлены в работе [9] из списка, приведенного в Приложении 4. Погрешность измерения ЛКТР дилатометрическим методом

не превышала $14 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$, и в основном лежала в пределах $(2-6) \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$. По данным о тепловом расширении, с использованием опорного значения ρ_r из табл. 3.1, была рассчитана температурная зависимость плотности твердого никеля вплоть до точки плавления. Значение $\rho_c(T_f)$ для никеля, полученное из дилатометрических измерений, приведено в табл. 3.1.

Температурная зависимость плотности твердой меди была построена по измеренному нами значению ρ_r и рекомендованным данным [88] по ЛКТР поликристаллической меди, которые на настоящий момент считаются наиболее надежными. Полученное таким образом значение $\rho_c(T_f)$ для меди также приведено в табл. 3.1.

Сопоставление данных по плотности твердого никеля, полученных дилатометрическим методом и гамма-методом, представлено на рис. 3.1. Первичные данные гамма-экспериментов пересчитывались в плотность по формуле (2.4) (относительный вариант метода), в качестве опорного значения плотности бралась величина ρ_r из табл. 3.1. Сравнение ЛКТР твердого никеля, измеренного двумя методами, показано на рис. 3.2. Видно, что результаты обоих экспериментов хорошо согласуются между собой, хотя гамма-метод, из-за более низкой чувствительности, не позволил выявить особенности в ЛКТР вблизи точки Кюри. Тем не менее, очевидно, что гамма-метод позволяет получать достаточно точные данные по тепловому расширению твердых материалов. Значение плотности твердого никеля при температуре плавления, измеренное гамма-методом отличается от значения $\rho_c(T_f)$, полученного дилатометрическим методом (см. табл. 3.1), лишь на 0,03%, однако оно имеет большую погрешность. По этой причине, а также для получения согласованных данных по ЛКТР и плотности твердого никеля, $\rho_c(T_f)$ из табл. 3.1 далее использовалось при определении плотности расплава никеля относительным вариантом гамма-метода. Аналогично, величина $\rho_c(T_f)$ для меди (табл. 3.1) бралась в качестве опорной плотности для расчета зависимостей $\rho_c(T)$ (вблизи точки плавления) и $\rho_m(T)$, см. рис. 3.3.

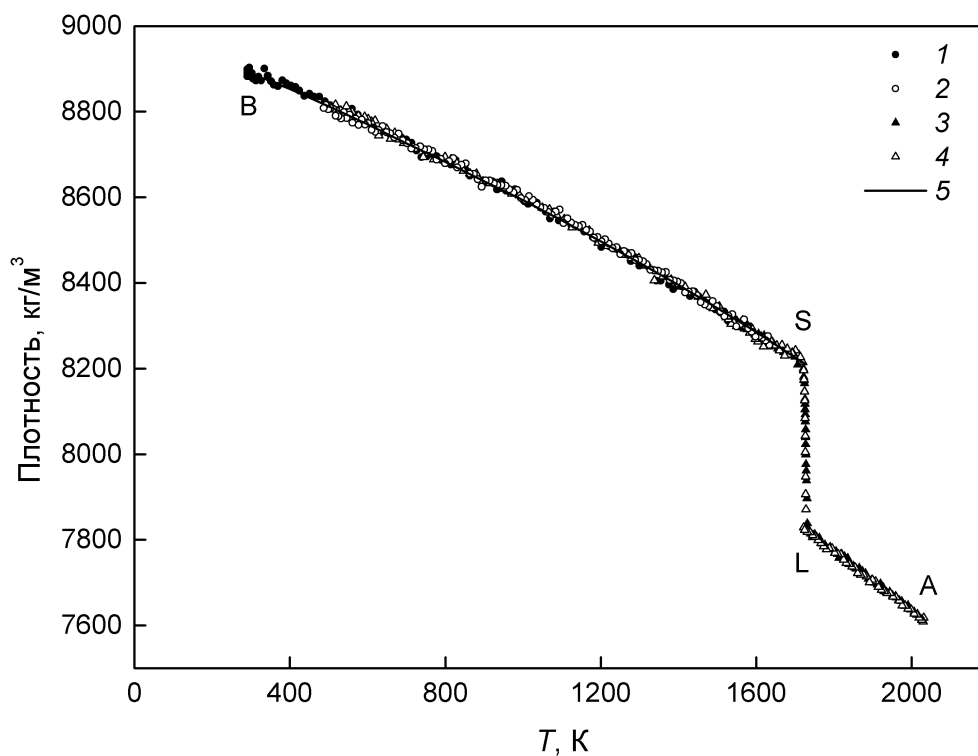


Рис. 3.1. Результаты измерений плотности никеля гамма-методом. LA – жидкое состояние, SL – плавление-кристаллизация, BS – твердое состояние. 1 – нагрев 1; 2 – охлаждение 1; 3 – нагрев 2; 4 – охлаждение 2; 5 – расчет по данным дилатометрических измерений.

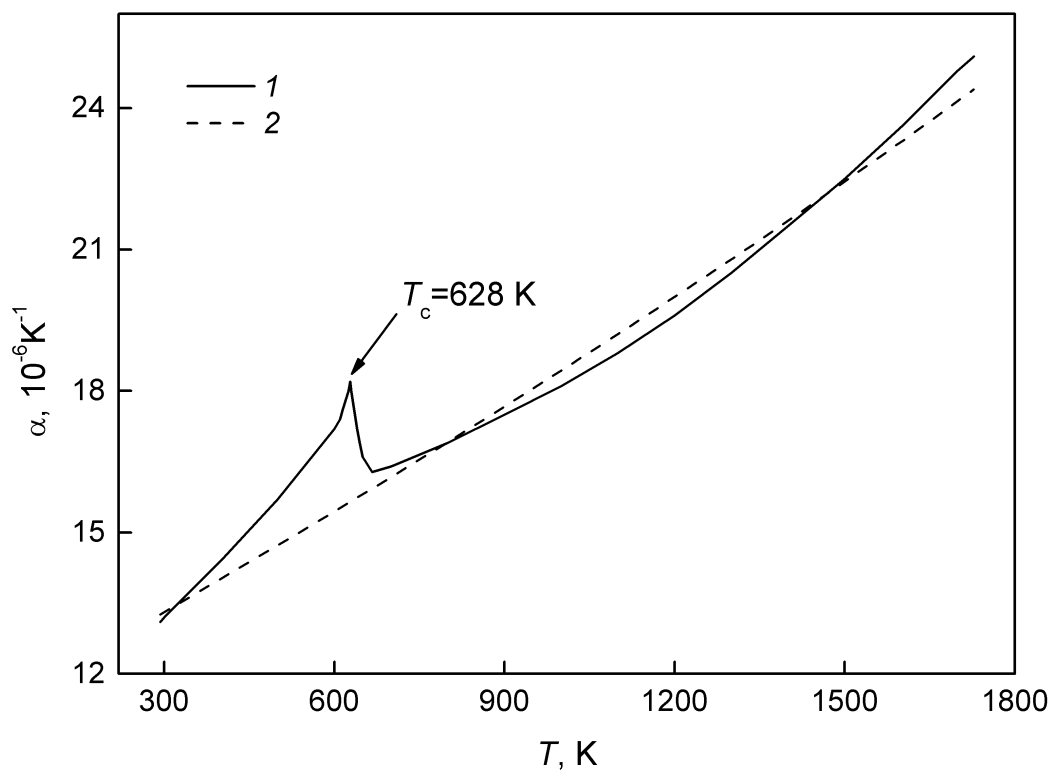


Рис. 3.2. ЛКТР твердого никеля по результатам дилатометрического (1) и гамма-экспериментов (2).

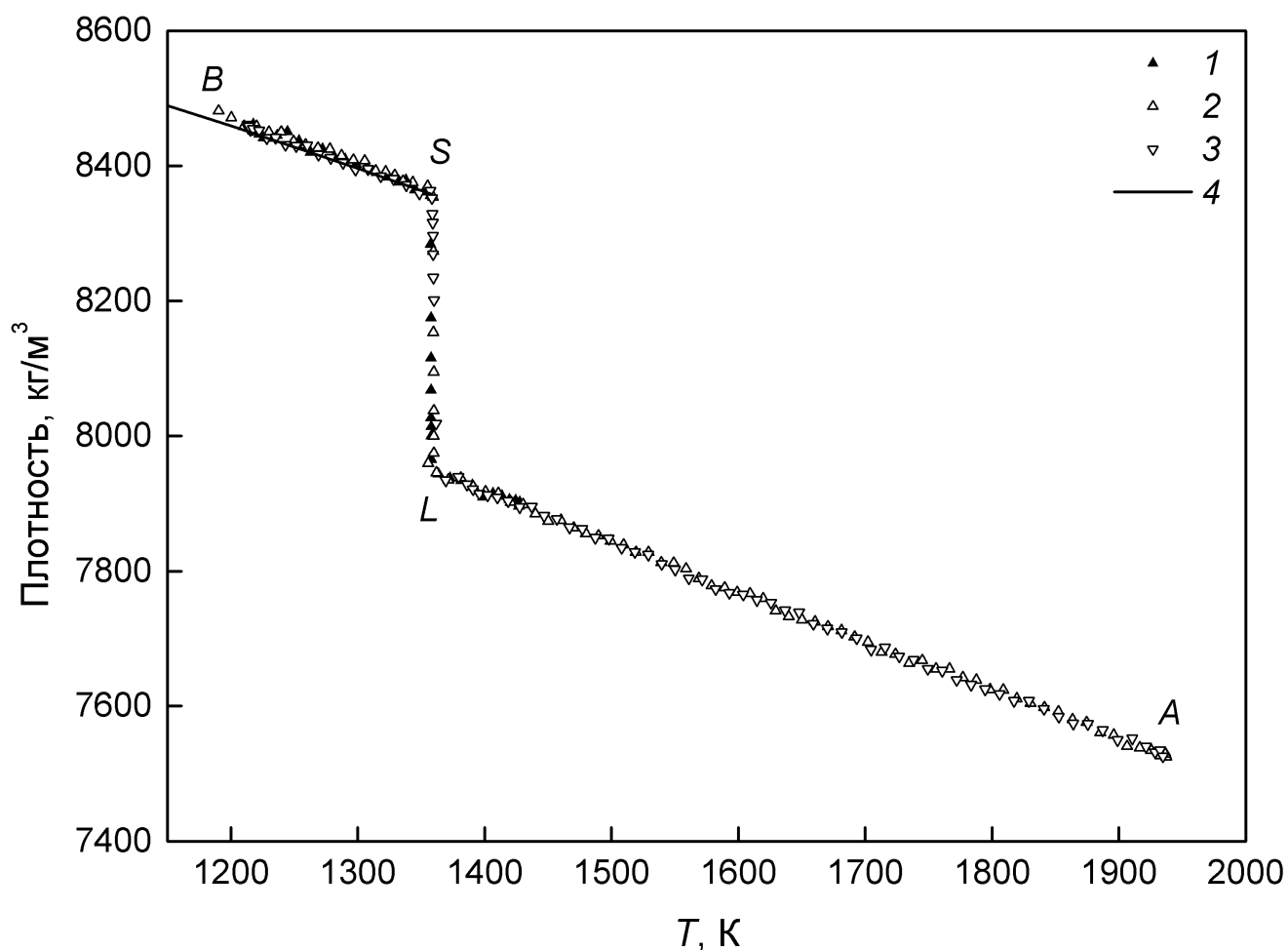


Рис. 3.3. Результаты измерений плотности меди гамма-методом. LA – жидкое состояние, SL – плавление-кристаллизация, BS – твердое состояние. 1 – охлаждение 1; 2 – охлаждение 2; 3 – нагрев 2; 4 – расчет по данным [88].

Кристаллизация расплавов никеля и меди начиналась после небольшого переохлаждения (до 5 К). Максимальные температуры саморазогрева образцов после начала спонтанной кристаллизации были приняты за температуры фазовых переходов «твердое тело – жидкость» T_f . Значения T_f (см. табл. 3.1), в пределах погрешностей измерений, совпали с температурами затвердевания меди и никеля по МТШ-90 (точки затвердевания меди и никеля являются, соответственно, реперной точкой и вторичной реперной точкой Международной температурной шкалы МТШ-90).

В исследованном интервале плотность жидких никеля и меди, в пределах ошибок, линейно уменьшается с ростом температуры, см. рис. 3.1 и 3.3. Значения объемных коэффициентов термического расширения и относительных скачков плотности при фазовом переходе, полученные в нескольких циклах нагревов и охлаждений, воспроизводились в

пределах случайных погрешностей измерений (см. табл. 3.2). Средневзвешенные величины $\delta\rho_f$ согласуются с рекомендованными значениями скачков плотности никеля и меди при плавлении [89] ($4,90 \pm 0,15\%$ и $5,00 \pm 0,15\%$, соответственно) в пределах суммарных ошибок. Опорные значения плотности $\rho_m(T_f)$, необходимые для построения температурных зависимостей плотности жидких фаз металлов, находились по $\rho_c(T_f)$ (см. табл. 3.1) и средневзвешенным относительным скачкам плотности при плавлении.

Таблица 3.2. Результаты измерений относительных скачков плотности при плавлении и объемного коэффициента термического расширения жидких никеля и меди*

Металл	Режим	$\delta\rho_f, \%$	$\beta_m(T_f), 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
Никель	нагрев	$4,66 \pm 0,10$	$8,77 \pm 0,21$
	охлаждение	$4,71 \pm 0,06$	$8,83 \pm 0,14$
	средневзвеш. значение	$4,70 \pm 0,15$	$8,81 \pm 0,22$
Медь	охлаждение 1	$4,95 \pm 0,09$	–
	нагрев 2	$4,94 \pm 0,05$	$9,16 \pm 0,08$
	охлаждение 2	$5,02 \pm 0,05$	$9,16 \pm 0,08$
	средневзвеш. значение	$4,97 \pm 0,12$	$9,16 \pm 0,15$

*Здесь для усредняемых величин приведена случайная погрешность, для средневзвешенных – общая. Доверительная вероятность – 95%.

Плотность жидкой меди также была рассчитана абсолютным вариантом гамма-метода (формула (2.12)), с использованием μ меди из табл. 2.2. Расхождение зависимостей $\rho_m(T)$, полученных двумя способами, составило 0,14%, что меньше оцениваемых погрешностей измерений. Таким образом, можно утверждать, что, при надежном определении геометрических размеров тигля и массового коэффициента ослабления излучения для исследуемого материала, точность абсолютного варианта гамма-метода сопоставима с точностью относительного варианта.

В табл. П2.1 и П2.2 Приложения 2 приведены сглаженные температурные зависимости плотности и коэффициентов термического расширения никеля и меди в

твердом и жидком состояниях, согласованные между собой.

В табл. 3.3 и 3.4 приведено сопоставление известных литературных данных по плотности и объемному коэффициенту теплового расширения жидких никеля и меди с результатами, полученными в настоящей работе. Как видно, значения плотности расплавов вблизи T_f , приводимые большинством авторов, включая настоящую работу, совпадают между собой в пределах суммарной погрешности измерений (если она указана). Однако, расхождение значений ОКТР достигает 100 % для никеля и 150% для меди. Сильный разброс величин β_m никеля демонстрируют, в основном, исследования, выполненные различными вариантами метода капли. Недостатком этого метода является то, что он не позволяет измерять температуру в объеме исследуемого расплава. Измеряется либо температура подложки, либо температура поверхности капли (пирометрическим методом). Температура подложки может сильно отличаться от температуры капли. Использование пирометра также может привести к неучтенным систематическим погрешностям, поскольку испарение и окисление расплава может привести к существенным и неконтролируемым изменениям оптических свойств поверхности образца. Можно, по-видимому, сделать вывод, что погрешности в величинах β_m , получаемых методом капли, связаны главным образом с ошибками в температуре. Однако, как видно из табл. 3.4, наибольшие отклонения β_m меди от наших данных наблюдаются в [90] и [91], где использовались дилатометрический метод и метод гидростатического взвешивания, соответственно. Вероятными источниками ошибок в данных работах, по-видимому, являются недостаточная чистота используемого металла и узкий интервал температур исследования жидкой меди.

Таблица 3.3. Сопоставление данных по плотности и объемному коэффициенту теплового расширения никеля в жидком состоянии. $\delta\rho$, $\delta\beta$ – относительное отклонение литературных данных по $\rho_m(T_f)$ и $\beta_m(T_f)$ от наших результатов

Год	Работа	Метод*	$\rho_m(T_f)$, кг/м ³	$\beta_m(T_f)$, 10 ⁻⁵ К ⁻¹	$\delta\rho$, %	$\delta\beta$, %
2015	[92]	Л (1,6%)	7867	16,8	0,55	91
1968	[93]	БК (1%)	7908	16,4	1,1	87
1969	[94, 95]	БК (1%)	7930	15,8	1,4	79
1964	[96]	Л (0,7%)	7892	15,2	0,9	73
1963	[97]	ГВ, МД (0,25%)	7905	14,7	1,0	66
1960	[98]	МД	7752	14,2	-0,9	61

Таблица 3.3. (продолжение)

Год	Работа	Метод*	$\rho_m(T_f)$, кг/м ³	$\beta_m(T_f)$, 10 ⁻⁵ К ⁻¹	$\delta\rho$, %	$\delta\beta$, %
1970	[99]	Л (1,5%)	7950	13,6	1,6	54
1965	[100]	БК (0,5%)	7830	13,3	0,08	51
2006	[101]	БК мод. (0,75%)	7890	12,7	0,8	44
2003	[102]	Л	7930	12,7	1,4	44
1967	[103]	Л	7914	12,6	1,2	43
1969	[104]	Л	7890	12,6	0,8	43
2012	[105]	Р (1,7%)	7861	12,47	0,5	42
1969	[106]	БК (1,8%)	7814	11,1	-0,13	26
1990	[107]	Гамма (0,2%)	7882	10,7	0,7	22
2015	[92]	ИН (3,5%)	7826	10,7	0,03	22
1964	[108]	БК	7780	7,71	-0,6	-12
1981	[109]	Гамма (0,2%)	7850	9,36	0,33	6,2
1995	[110]	Гамма (0,75%)	7810	9,30	-0,18	5,6
1985	[111]	Гамма (0,5%)	7781	9,25	-0,55	5,0
1996	[112]	Л (0,8%)	7870	8,55	0,59	-3,0
1972	[113]	ГВ (0,4%)	7790	8,73	-0,4	-0,9
2014	Данная	Гамма (0,18%)	7824	8,81	–	–

*Методы измерения: Гамма – гамма-метод, ГВ – гидростатического взвешивания, МД – максимального давления в газовом пузырьке, БК – большой капли, Л – левитирующей капли, Р – рекомендации из обзорных работ, ИН – импульсного нагрева.

Таблица 3.4. Сопоставление данных по плотности и объемному коэффициенту теплового расширения меди в жидком состоянии. $\delta\rho$, $\delta\beta$ – относительное отклонение литературных данных по $\rho_m(T_f)$ и $\beta_m(T_f)$ от наших результатов

Год	Работа	Метод*	$\rho_m(T_f)$, кг/м ³	$\beta_m(T_f)$, 10 ⁻⁵ К ⁻¹	$\delta\rho$, %	$\delta\beta$, %
1929	[90]	Д	7962	21,5	0,25	135
1922	[91]	ГВ	7990	18,2	0,6	99
1949	[114]	БК	8340	15,19	5,01	66
1964	[115]	МД	8000	12,45	0,73	36
1963	[116]	Л	8090	11,67	1,86	27
2015	[92]	ИН (5,2%)	7945	11	0,04	20

Таблица 3.4. (продолжение)

Год	Работа	Метод*	$\rho_m(T_f)$, кг/м ³	$\beta_m(T_f)$, 10 ⁻⁵ К ⁻¹	$\delta\rho$, %	$\delta\beta$, %
1995	[110]	Гамма (0,75%)	8020	7,59	0,98	-17
1986	[117]	ГВ (0,4%)	8060	10,55	1,49	15
2010	[118]	Р (1,3%)	7997	10,24	0,69	12
1964	[119]	МД	8030	10,2	1,11	11
2015	[92]	Л (1,5%)	7830	10,09	-1,41	10
1962	[120]	ГВ (0,05%)	7992	10,02	0,63	9,4
1972	[121]	МД (0,7%)	7859	8,36	-1,05	-8,7
1961	[122]	ГВ	8033	9,9	1,15	8,1
2003	[102]	Л (1%)	7900	9,68	-0,53	5,7
1972	[123]	БК	7927	9,46	-0,19	3,3
1930	[124]	ГВ (1,2%)	7924	9,4	0,23	2,6
1975	[125]	П (0,1%)	7940	9,28	-0,03	1,3
1974	[60]	Гамма (0,2%)	8019	9,1 ± 5%	0,97	-0,66
1981	[109]	Гамма (0,2%)	7893	9,21	-0,62	0,55
2014	Данная	Гамма абс. (0,2%)	7932	9,16	-0,13	0
2014	Данная	Гамма отн. (0,19%)	7942	9,16	–	–

*Методы измерения: Гамма – гамма-метод (абс. – абсолютный вариант, отн. – относительный вариант), ГВ – гидростатического взвешивания, МД – максимального давления в газовом пузырьке, БК – большой капли, Л – левитирующей капли, Р – рекомендации из обзорных работ, Д – дилатометрический, ИН – импульсного нагрева, П – пикнометрический.

3.2. Щелочные металлы (натрий и калий)

Натрий и калий являются компонентами систем Na–Pb и K–Pb, изучение которых было основной целью настоящей работы. В опытах с щелочными металлами была отработана конструкция герметичных измерительных ячеек (см. раздел 2.4) 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 (см. раздел 2.6.1).

На рис. 3.4 приведены экспериментальные данные по плотности щелочных металлов.

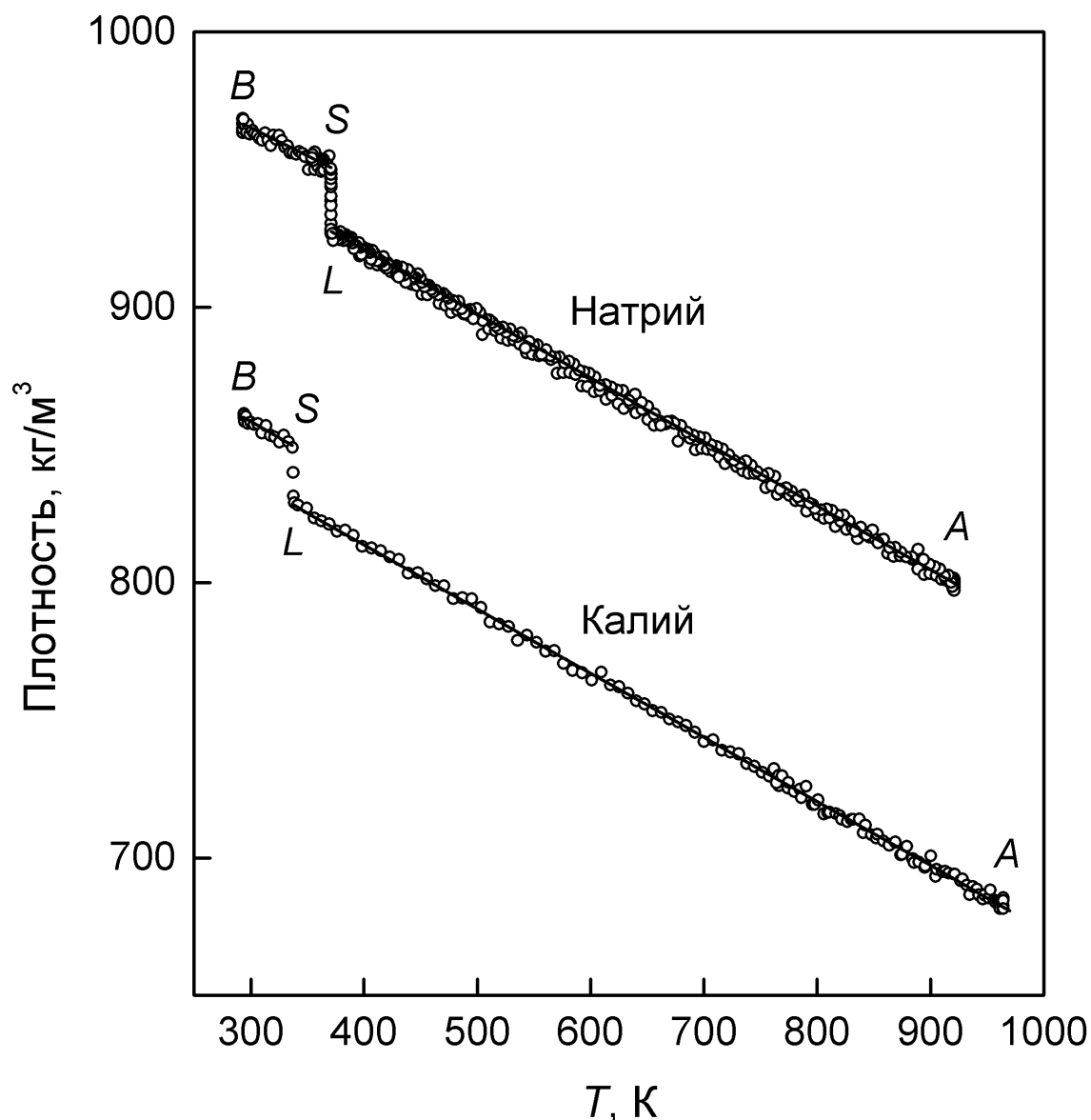


Рис. 3.4. Температурные зависимости плотности натрия и калия в твердом и жидком состояниях. LA – жидкое состояние, SL – плавление-кристаллизация, BS – твердое состояние. Точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация точек на участках LA и BS зависимостями вида (2.23).

Плотность натрия и калия рассчитывалась относительным методом. В качестве опорной плотности мы использовали рекомендованные значения плотности твердых металлов $\rho_s(T_f)$ из работы [73] (оцениваемая погрешность опорных значений плотности не превышает 0,05%). Отклонение наших результатов для жидких Na и K от достоверных справочных данных [65], полученных путем обобщения и критического анализа 14 экспериментальных работ, не превышает 0,4% при максимальных температурах (см. рис. 3.5, 3.6), что лежит в пределах оцениваемых погрешностей измерений.

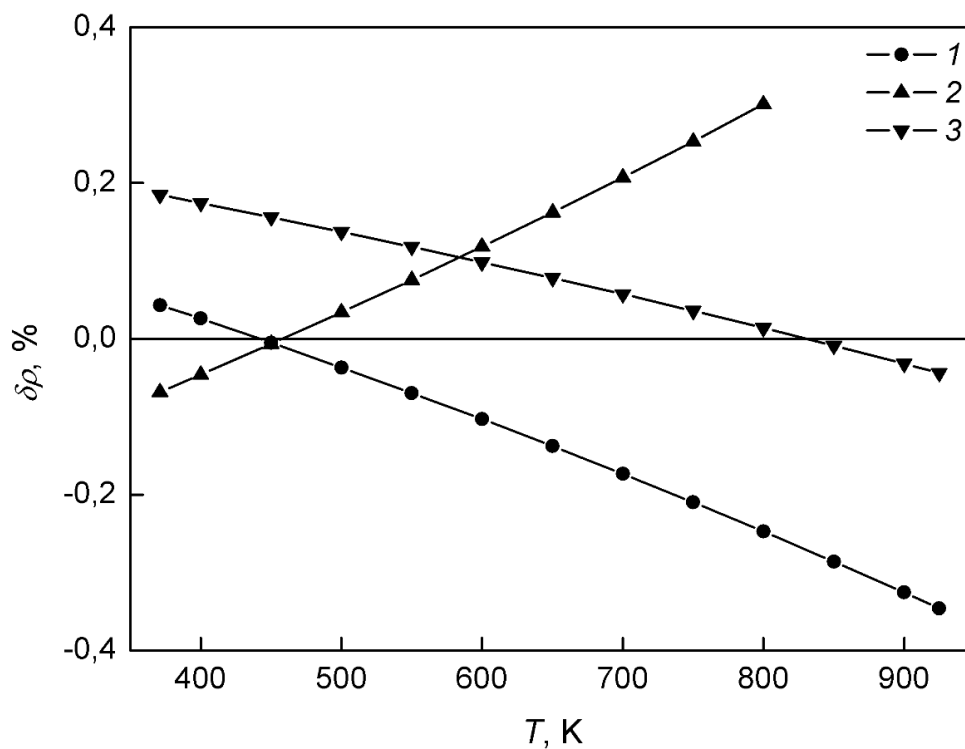


Рис. 3.5. Относительные отклонения литературных данных по плотности жидкого натрия от температурной зависимости (2.23). Здесь 1 – [65]; 2 – [8]; 3 – [42].

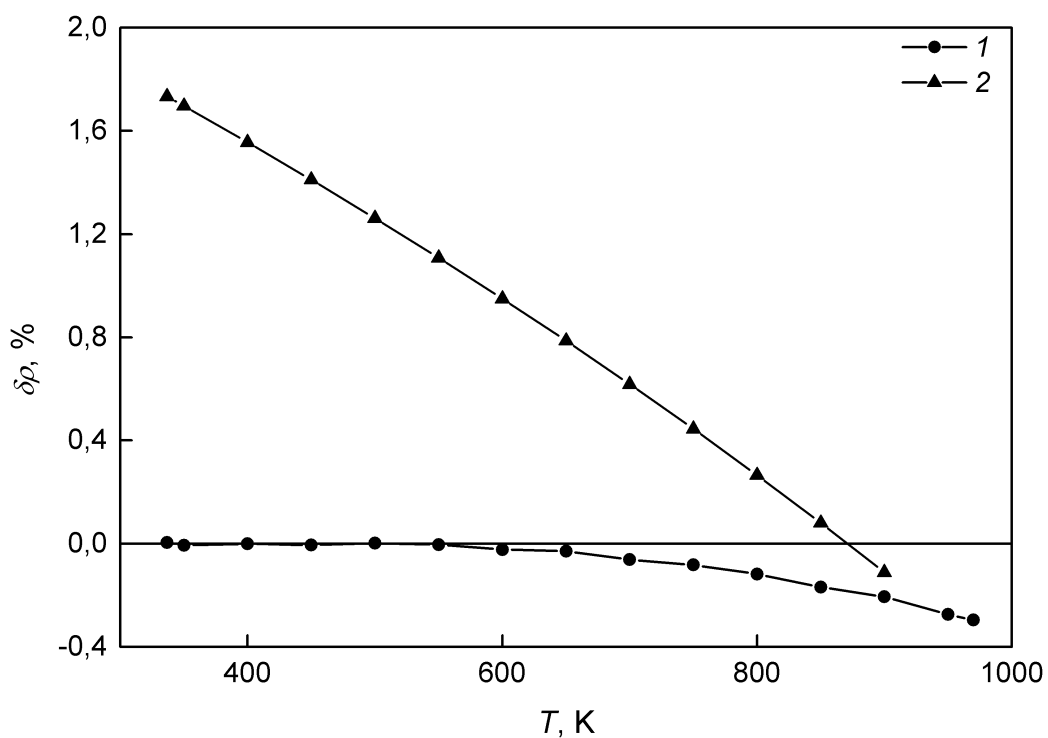


Рис. 3.6. Относительные отклонения литературных данных по плотности жидкого калия от температурной зависимости (2.23). Здесь 1 – [65]; 2 – [9].

Данные работ [8, 42] по плотности и коэффициенту теплового расширения расплава чистого натрия также неплохо согласуются с нашими результатами (см. рис. 3.5). Однако, зависимость $\rho_m(T)$ для калия, полученная в [9], существенно отклоняется от наших данных и рекомендованных значений [65] (рис. 3.6). При температуре плавления расхождение в плотности достигает 1,8%, а в ОКТР – почти 10%. Вероятно, что результаты [9] для жидких сплавов калий–свинец также недостаточно надежны.

В табл. 3.5 приведено сравнение измеренных нами относительных скачков плотности щелочных металлов при фазовом переходе «твердое тело – жидкость» с литературными данными.

Таблица 3.5. Относительные скачки плотности натрия и калия при плавлении

Na	K
2,44 ± 0,20 [126]	2,53 ± 0,20 [126]
2,46 [127]	2,48 [127]
1,50 [128]	2,42 ± 0,20 [128]
2,02 [129]	2,37 [129]
2,47 [130]	2,73 [130]
2,12 [131]	2,35 [131]
2,4 [132]	2,1 [132]
2,57 ± 0,15 [133]	2,48 [134]
–	2,70 ± 0,20 [135]
–	2,49 ± 0,15 [136]
2,54 ± 0,12*	2,51 ± 0,12*

* Результаты измерений данной работы.

Наиболее часто скачки плотности при переходе кристалл–расплав определяли для калия. Среднее по всем работам, кроме [135] (где использовался грязный металл) и [130], значение скачка плотности $\langle \delta\rho_f (K) \rangle = 2,45\%$ отличается от усредняемых величин не более, чем на 0,10%. Объемные изменения при плавлении натрия исследованы значительно хуже. Авторы [128] сами указывают на ненадежность их измерений, а данные [129, 131] значительно (на 0,4%) ниже $\delta\rho_f$ из других работ, поэтому они не учитывались при

усреднении, и таким образом $\langle \delta\rho_f(\text{Na}) \rangle = 2,50\%$. Усредненные значения скачков плотности для обоих металлов отличаются от результатов наших исследований не более, чем на 0,06%. Это меньше чем оцениваемые погрешности измерений $\delta\rho_f$ в данной работе, и, следовательно, мы можем рекомендовать последние в качестве справочных.

В целом, сравнение полученных в работе результатов по чистым металлам с литературными данными подтверждает, что в настоящее время гамма-метод является одним из наиболее надежных методов для измерения теплового расширения расплавов и объемных изменений при фазовых переходах «твердое тело – жидкость».

3.3. Легкоплавкие сплавы (Bi–Sn, Ag–Sn, Bi–In–Sn)

Как отмечалось выше, сплавы эвтектического состава в системах Bi–Sn, Ag–Sn и Bi–In–Sn рассматриваются в качестве перспективных безсвинцовых припоев. Однако, литературные данные по термическим и переносным свойствам как эвтектических сплавов, так и систем в целом, немногочисленны и противоречивы, а некоторые свойства, например, объемные изменения при плавлении–кристаллизации, вообще не были измерены. Поэтому результаты проведенных в работе исследований этих объектов представляют как научный, так и практический интерес. В двойных системах, помимо эвтектических сплавов, изучались сплавы и других составов, что позволило построить концентрационные зависимости некоторых измеренных свойств. В таблице 3.6 приведены сведения об условиях проведения экспериментов.

Таблица 3.6. Составы изученных сплавов и исследованные температурные интервалы

Система	Состав	Температурный интервал измерений плотности, К	Температурный интервал исследования взаимной диффузии, К
Bi–Sn	29,97 ат. % Bi	439,3–920	–
	43,96 ат. % Bi	288,5–922	564–853
	53,97 ат. % Bi	434,3–924	553–852

Таблица 3.6. Составы изученных сплавов и исследованные температурные интервалы (продолжение)

Система	Состав	Температурный интервал измерений плотности, К	Температурный интервал исследования взаимной диффузии, К
Bi–In–Sn	42,7 ат. % Bi; 33,65 ат. % In	352,2–942	–
Ag–Sn	59,30 ат. % Sn	709,7–941	775–944
	96,15 ат. % Sn	293–950	–

3.3.1 Термические свойства

В качестве примера на рис. 3.7–3.9 приведены полученные нами экспериментальные данные по плотности сплавов систем Bi–Sn (43,96 ат. % Bi), Bi–In–Sn (42,7 ат. % Bi; 33,65 ат. % In) и Ag–Sn (96,15 ат. % Sn). Концентрации перечисленных сплавов близки к приводимым в литературе составам эвтектик (см. табл. 3.7).

Таблица 3.7. Литературные данные по координатам эвтектических точек на фазовых диаграммах легкоплавких систем

Система	Координаты эвтектической точки		Работа
	Состав	Температура, К	
Bi–Sn	43 ат. % Bi	411-412	[18, 137]
	44 ат. % Bi	411-412	[85, 138]
Bi–In–Sn	42,68 ат. % Bi; 33,68 ат. % In	350,65	[139]
	42,46 ат. % Bi; 35,25 ат. % In	352,15	[85]
Ag–Sn	96,16 ат. % Sn	494	[18]

Кристаллизация эвтектических расплавов начиналась с небольшого переохлаждения (до 2 К) и после рекалесценции протекала практически при постоянной температуре.

Максимальные температуры саморазогрева образцов после начала спонтанной кристаллизации были приняты нами за температуры ликвидуса T_L (см. Приложение 1). Величины T_L в пределах погрешности совпали со значениями эвтектических температур, приведенных в табл. 3.7. Сканирование твердых сплавов показало их достаточно высокую макроскопическую однородность. Перепады плотности по высоте не превышали 2%.

Незначительные ликвационные эффекты при кристаллизации указывают на то, что составы приготовленных нами сплавов действительно близки к эвтектическим. Значения плотности эвтектических сплавов в твердом состоянии при температуре плавления $\rho_c(T_L)$ были получены в результате усреднения по высоте образцов и имеют несколько большую погрешность, чем значения ρ_m . По усредненным данным были рассчитаны относительные скачки плотности при фазовом переходе и температурные зависимости плотности твердых фаз.

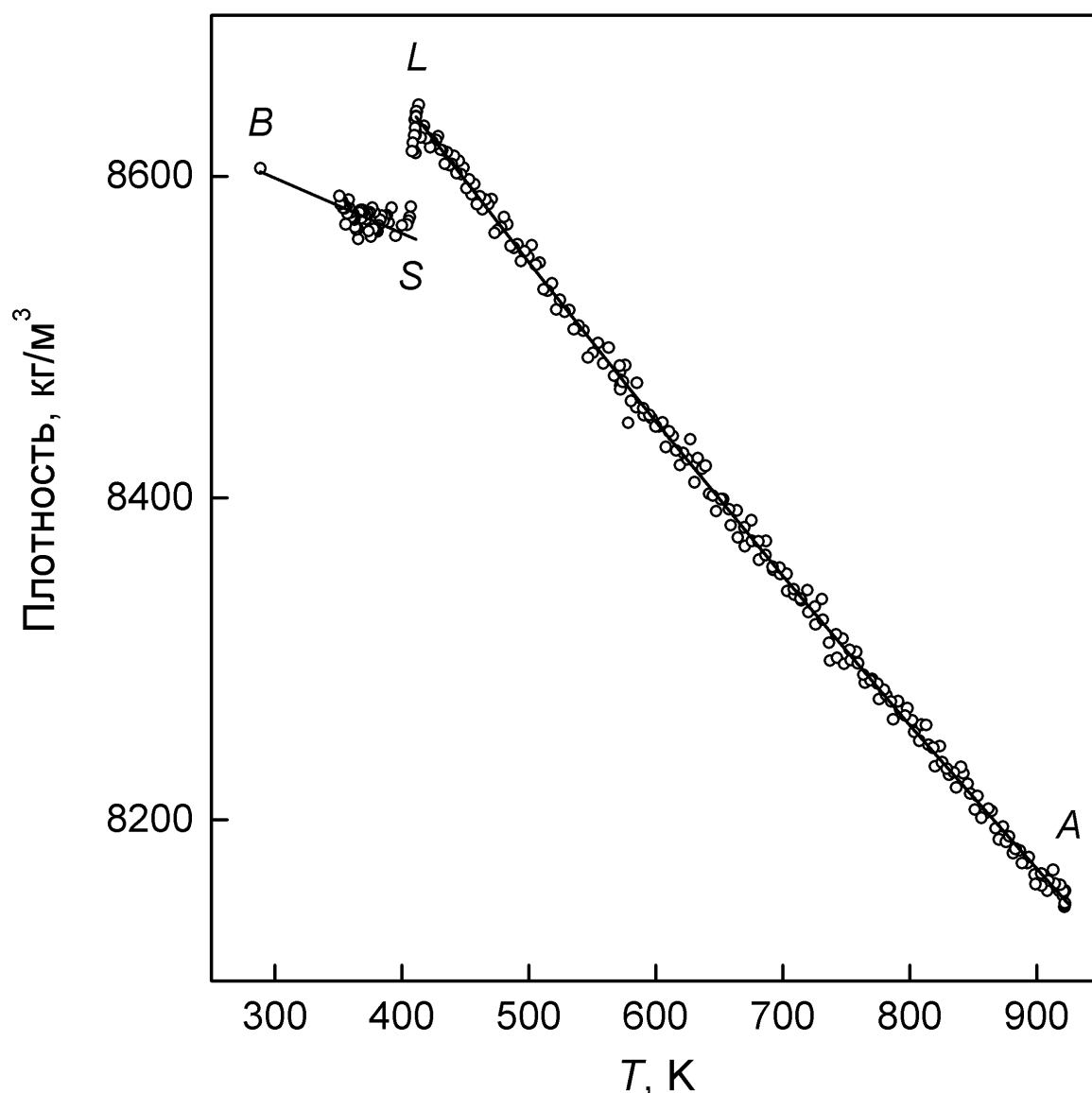


Рис. 3.7. Температурная зависимость плотности сплава $Bi-Sn$ эвтектического состава. LA – жидкое состояние, SL – плавление-кристаллизация, BS – твердое состояние. Точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация точек на участках LA и BS зависимостями вида (2.23).

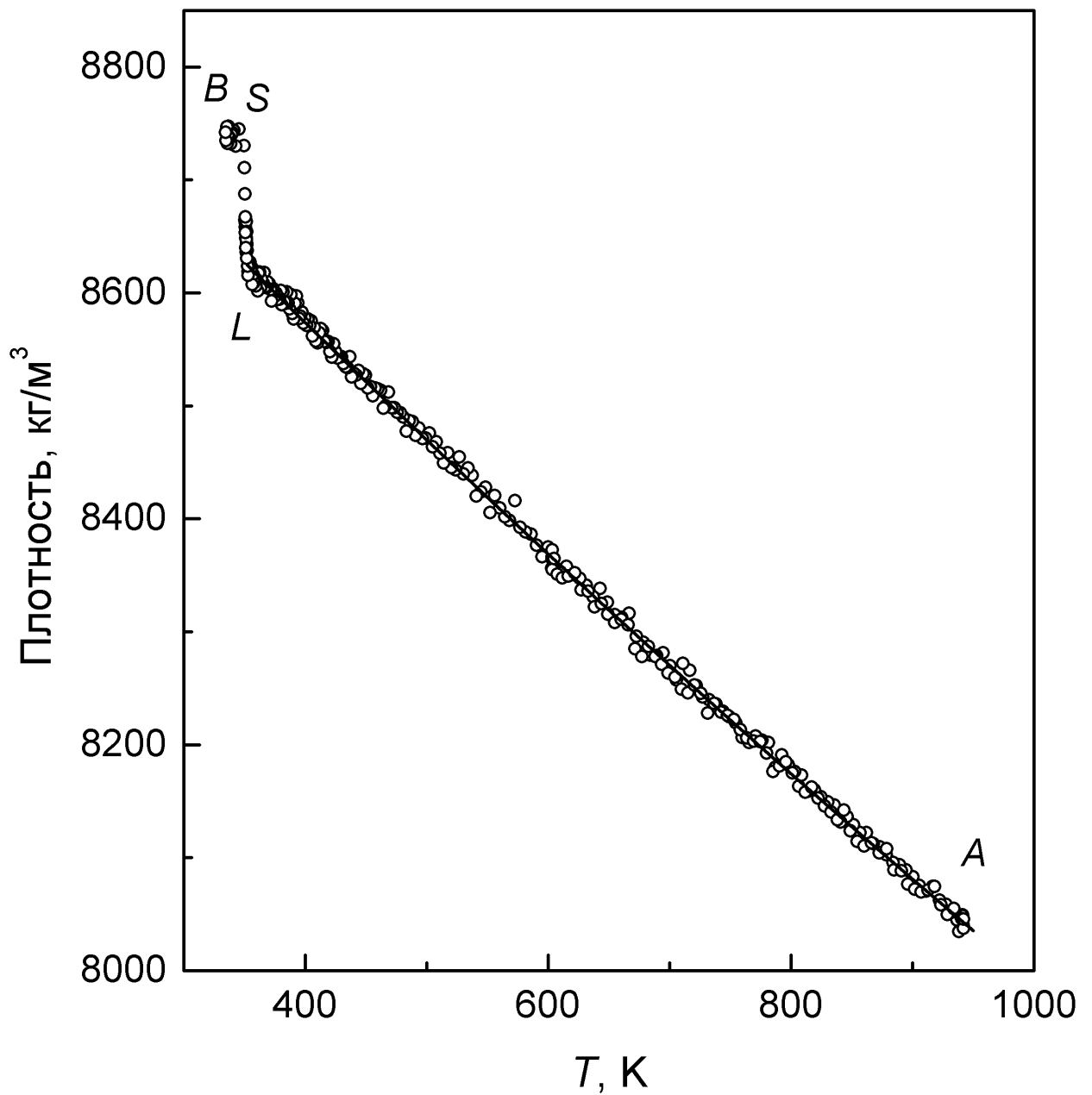


Рис. 3.8. Температурная зависимость плотности сплава $Bi-In-Sn$ эвтектического состава. LA – жидкое состояние, SL – плавление-кристаллизация, BS – твердое состояние. Точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимация точек на участке LA зависимостью вида (2.23).

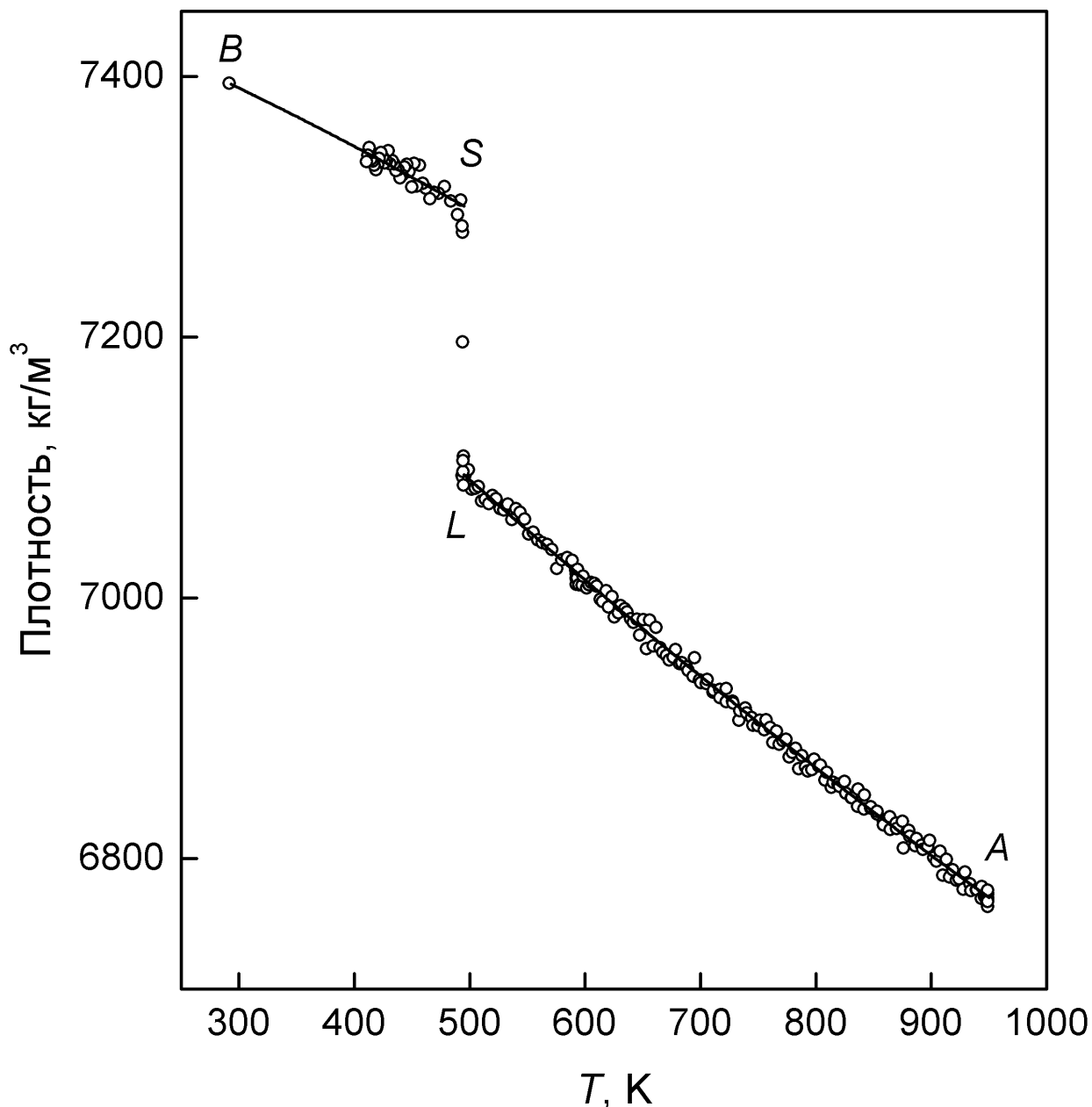


Рис. 3.9. Температурная зависимость плотности сплава Ag–Sn эвтектического состава. LA – жидкое состояние, SL – плавление-кристаллизация, BS – твердое состояние. Точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация точек на участках LA и BS зависимостями вида (2.23).

Как видно из рис. 3.7, для эвтектического сплава системы Bi–Sn скачок плотности при плавлении отрицателен, т.е. плотность твердого сплава меньше плотности расплава. Связано это, очевидно, с тем, что один из компонентов эвтектики (Bi) имеет аномальный скачок плотности $\delta\rho_f = -3,4\%$ (см. [11] из списка в Приложении 4). Но, несмотря на значительное содержание висмута, величина $\delta\rho_f$ для сплава Bi–In–Sn оказалась положительной. По-видимому, это объясняется тем, что в твердом сплаве Bi–In–Sn висмут

находится, в основном, в виде интерметаллического соединения BiIn [139], которое испытывает положительный скачок плотности при плавлении [140].

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. 3.10–3.13 представлены концентрационные зависимости мольного объема V и объемного коэффициента теплового расширения β для жидких систем Bi–Sn и Ag–Sn, построенные по данным настоящей работы и результатам проведенных ранее исследований расплавов чистых висмута, олова и серебра [141–143] (температурная зависимость плотности жидкого Ag из [143] экстраполировалась ниже точки кристаллизации данного металла). В пределах погрешностей измерений величина β_m для обеих систем линейно изменяется с концентрацией и слабо отклоняется от поведения идеального раствора, а зависимость $V(X)$ описывается параболой:

$$V(X) = V_{\text{Sn}}X + V_{\text{A}}(1 - X) + 4V_{\text{ex}}X(1 - X), \quad (3.1)$$

где X – атомная концентрация Sn в сплаве, V_{A} и V_{Sn} – мольные объемы компонентов (A – Bi или Ag); V_{ex} – избыточный мольный объем жидкой системы при $X = 0,5$ ат. доли Sn (50 ат. % Sn). В таблице 3.8 указаны значения V_{ex} .

Таблица 3.8. Коэффициенты V_{ex} полинома (3.1)

Система	Температура, К	V_{ex} , м ³ /моль	V_{ex}/V , %
Bi–Sn	800	$-(8,2 \pm 4,0) \times 10^{-8}$	–0,4
Ag–Sn	900	$-(3,0 \pm 0,4) \times 10^{-7}$	–2,1

Из таблицы 3.8 видно, что мольный объем систем Bi–Sn и Ag–Sn в жидком состоянии слабо отклоняется от правила аддитивности для идеального раствора. Для расплавов Bi–Sn эти отклонения лишь незначительно превосходят погрешности измерений. Отметим, что согласно [144] для жидкой системы Bi–Sn энтальпия смешения и избыточная энтропия смешения в пределах погрешности равны нулю, а свободная энергия смешения отличается

от свободной энергии смешения для идеального раствора не более чем на 8%. Таким образом, поведение калорических свойств жидкой системы достаточно хорошо описывается законами идеального раствора. Это согласуется с полученными в настоящей работе данными по термическим свойствам жидкой системы Bi–Sn.

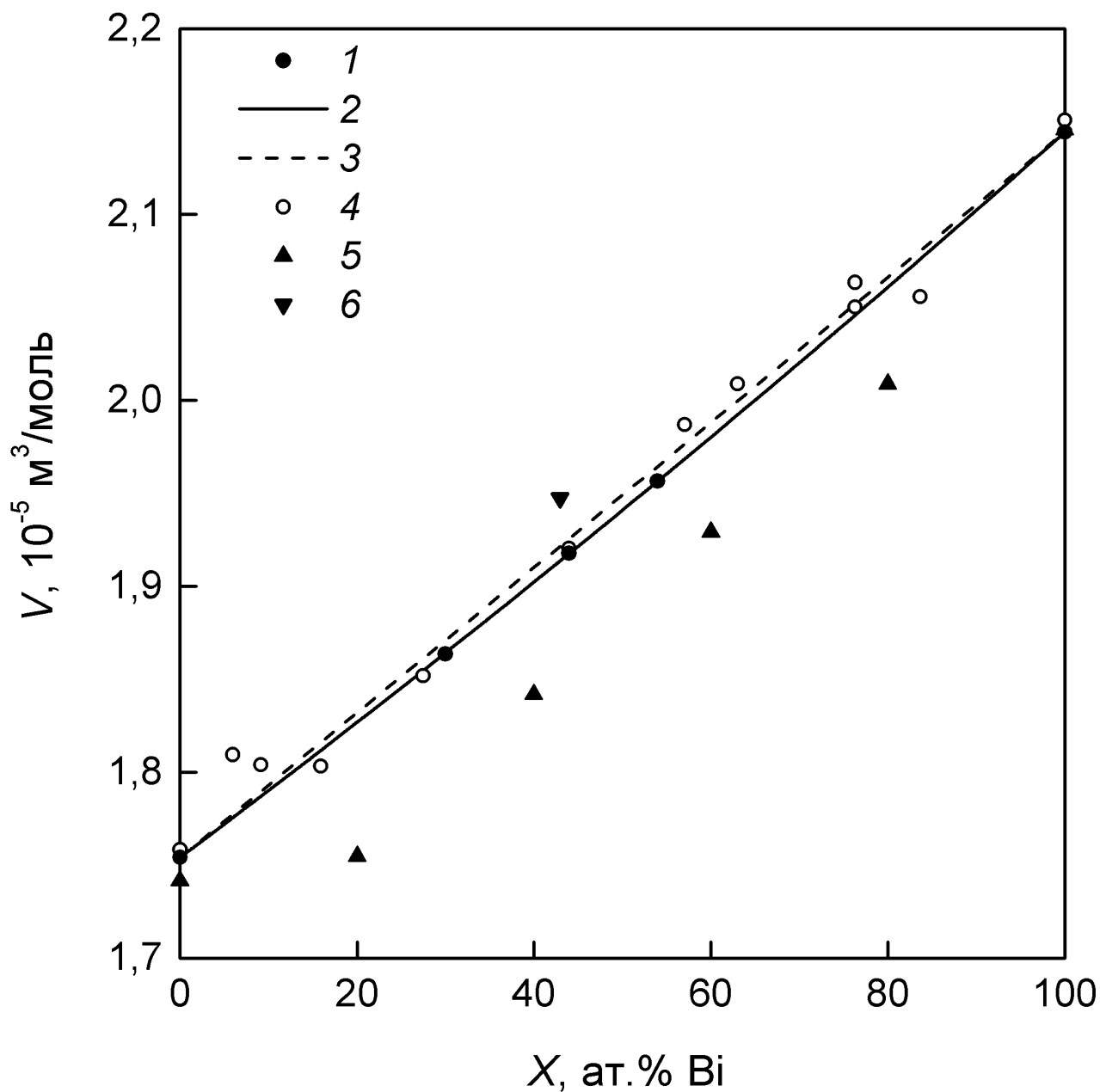


Рис. 3.10. Концентрационная зависимость мольного объема жидкой системы Bi–Sn при температуре 800 К. 1 – результаты настоящей работы; 2 – аппроксимация результатов настоящей работы зависимостью (3.1); 3 – зависимость $V(X)$ для идеального раствора; 4 – данные [138]; 5 – [145]; 6 – [146].

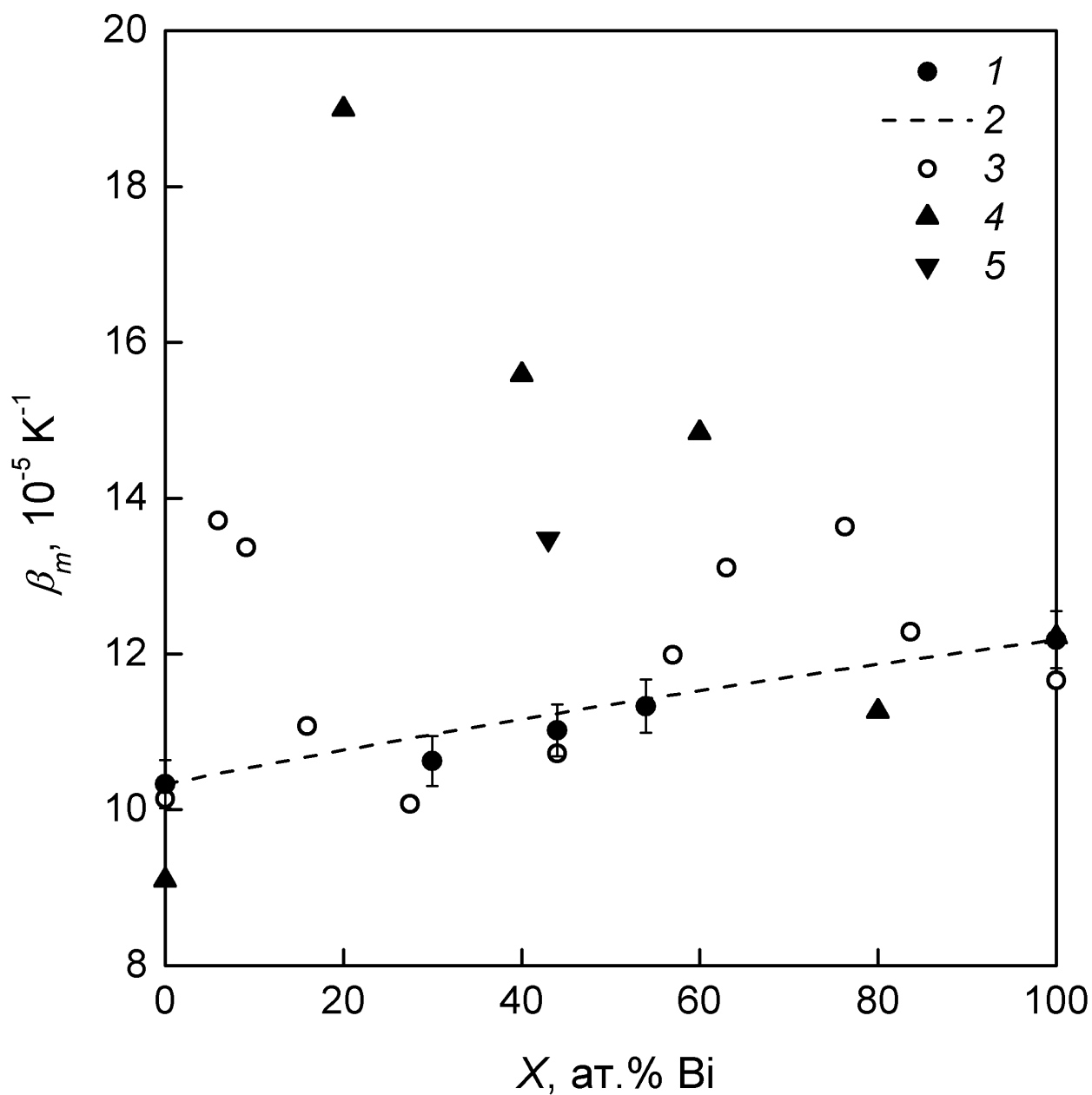


Рис. 3.11. Концентрационная зависимость объемного коэффициента теплового расширения жидкой системы Bi–Sn при температуре 800 К. 1 – результаты настоящей работы; 2 – зависимость $\beta_m(X)$ для идеального раствора; 3 – данные [138]; 4 – [145]; 5 – [146].

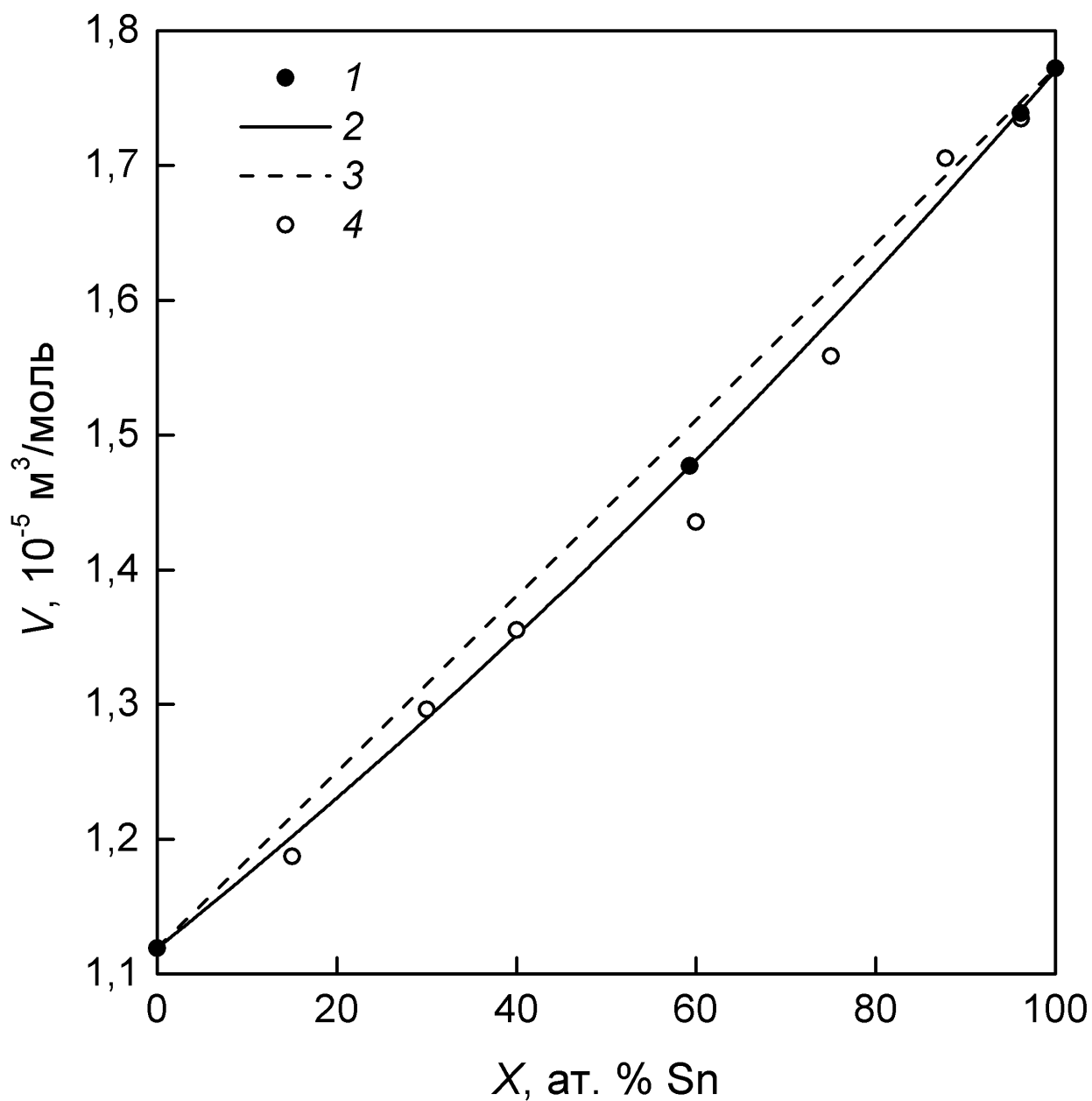


Рис. 3.12. Концентрационная зависимость мольного объема жидкой системы Ag–Sn при температуре 900 К. 1 – результаты настоящей работы; 2 – аппроксимация результатов настоящей работы зависимостью (3.1); 3 – зависимость $V(X)$ для идеального раствора; 4 – данные [147].

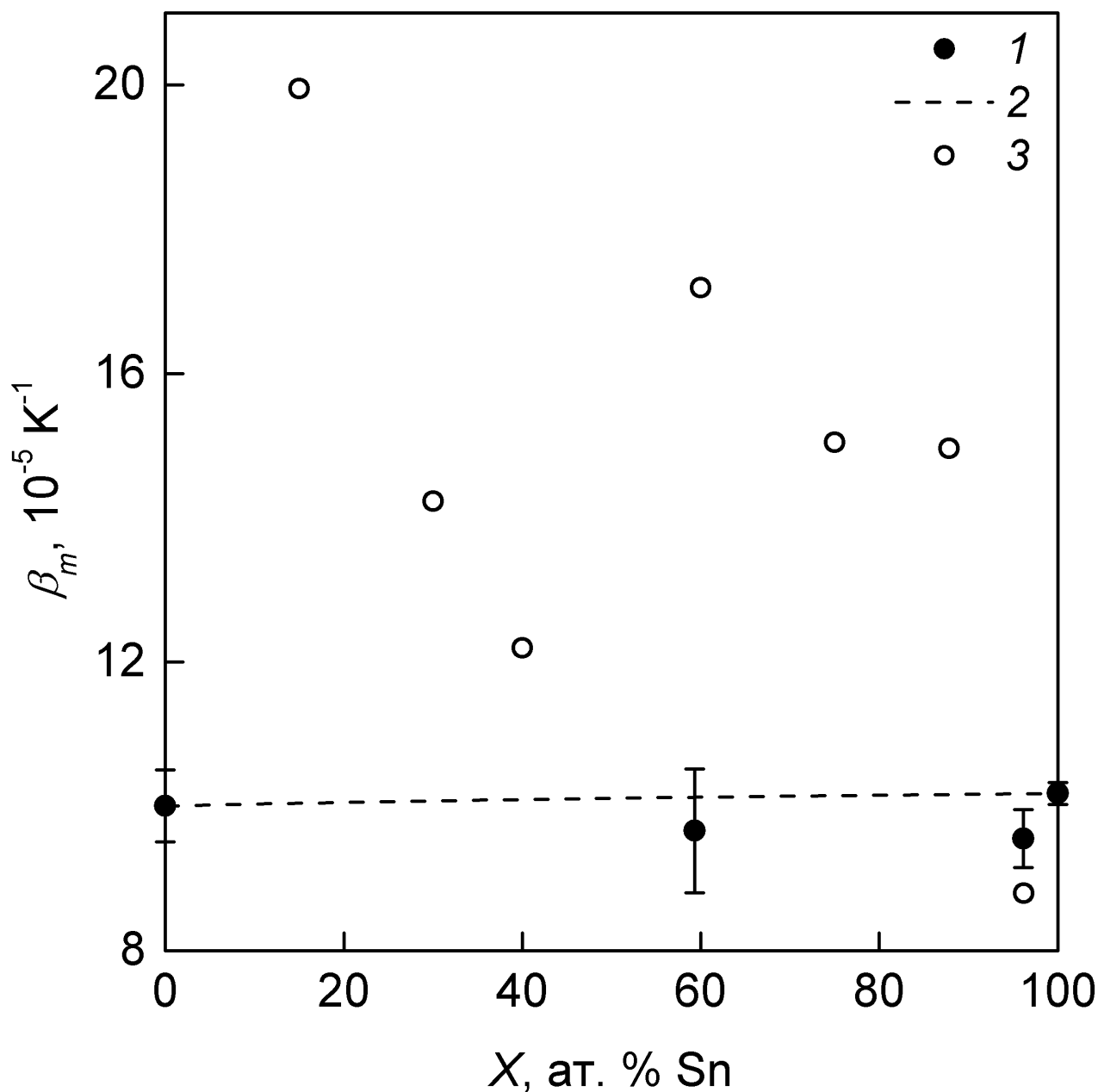


Рис. 3.13. Концентрационная зависимость объемного коэффициента теплового расширения жидкой системы Ag–Sn при температуре 900 К. 1 – результаты настоящей работы; 2 – зависимость $\beta_m(X)$ для идеального раствора; 3 – данные [147].

Как видно из рис. 3.10, значения молярных объемов расплавов висмут–олово, полученные в работе [138], удовлетворительно согласуются с зависимостью (3.1). Однако величины V из работ [145, 146] значительно отклоняются от правила аддитивности (причем эти отклонения имеют разные знаки) и, очевидно, отягощены заметными погрешностями. Данные по коэффициентам теплового расширения расплавов висмут–олово, представленные в [138, 145, 146] также ненадежны (см. рис. 3.11). Об этом свидетельствует

значительный разброс величин β_m , полученных в упомянутых работах, и их нерегулярное изменение с концентрацией.

Из рис. 3.12, 3.13 видно, что значения мольных объемов и, особенно, коэффициентов теплового расширения расплавов серебро–олово, полученные в работе [147], также нерегулярным образом меняются с концентрацией, при этом различия в величинах β_m для сплавов близких составов достигают 70%. Такому поведению термических свойств невозможно найти разумного физического объяснения, тем более что на диаграмме состояния системы Ag–Sn [18] в интервале 25–100 ат. % Sn нет промежуточных фаз. Очевидно, что «аномалии» на зависимостях $V(X)$ и $\beta_m(X)$, наблюдающиеся в [147], есть результат значительных ошибок измерений.

3.3.2. Взаимная диффузия

Результаты измерений коэффициентов взаимной диффузии в жидких сплавах висмут–олово, содержащих 44,0 и 54,0 ат. % Вi, представлены на рис. 3.14. В пределах погрешностей измерений экспериментальные значения D не зависят от концентрации и практически линейно изменяются с температурой. Последнее, очевидно, связано с тем, что исследования диффузии проводились в не очень широком температурном интервале. Тем не менее, аппроксимация экспериментальных данных проводилась температурной зависимостью типа Аррениуса, вытекающей из наиболее широко распространенной активационной модели диффузии [148]:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (3.2)$$

где $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; $D_0 = (2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ см²/с; $Q = (10187 \pm 780)$ Дж/моль – энергия активации. Данные работ [83, 149] для жидких сплавов с концентрацией 50 ат. % Вi отклоняются от зависимости (3.2) не более чем на 20–27%. Интересно, что результаты [148] для разбавленного раствора висмута в жидком олове отлично согласуются с нашими данными: различия не превышают 5%. Отсюда можно сделать вывод, что коэффициент взаимной диффузии в расплавах висмут–олово слабо зависит от концентрации, во всяком случае, в интервале 0–54 ат. % Вi.

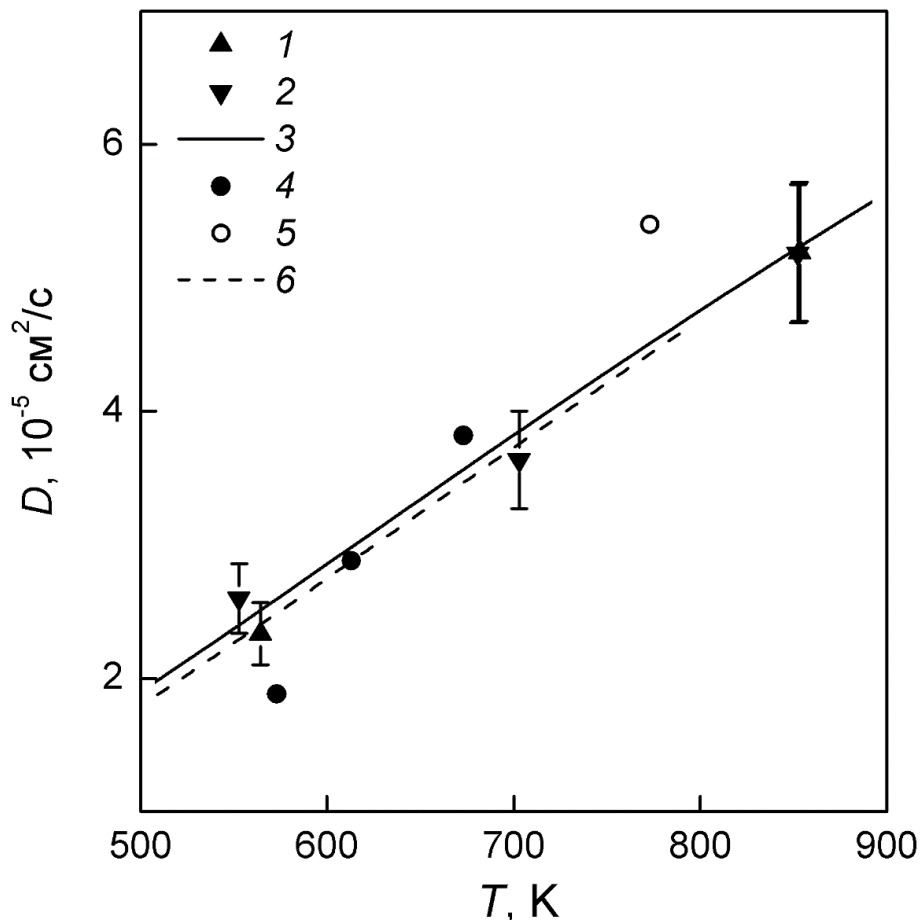


Рис. 3.14. Температурная зависимость коэффициентов взаимной диффузии в расплавах Bi-Sn . 1, 2 – результаты настоящей работы для жидких сплавов, содержащих 44,0 и 54,0 ат. % Bi , соответственно; 3 – аппроксимация результатов настоящей работы уравнением Аррениуса (3.2); 4 – данные [149] (концентрация 50 ат. % Bi); 5 – данные [83] (50 ат. % Bi); 6 – [148] ($\sim 0,001$ ат. % Bi).

Результаты исследования взаимной диффузии в жидком сплаве серебро–олово, содержащем 59,3 ат. % Sn , представлены на рис. 3.15. В пределах погрешностей измерений экспериментальные значения D линейно изменяются с температурой, что, как и в случае с системой висмут–олово, связано с тем, что измерения проводились в недостаточно широком интервале температур. Нам не удалось обнаружить в литературе сведений об исследованиях взаимной диффузии в жидких сплавах, однако имеются данные о коэффициентах самодиффузии атомов Ag и Sn в расплавах серебра и олова [150]. Эти результаты получены методом «меченых атомов», с использованием радиоактивных изотопов Ag^{110} и Sn^{113} . Из данных по самодиффузии в компонентах, используя линейную аппроксимацию по концентрации, можно рассчитать коэффициенты самодиффузии Ag и Sn в расплаве, содержащем 59,3 ат. % Sn . Далее, в приближении идеального раствора, находится

коэффициент взаимной диффузии [151]:

$$D = X \cdot D_{\text{Ag}} + (1 - X) \cdot D_{\text{Sn}}, \quad (3.3)$$

где D_{Ag} , D_{Sn} – коэффициенты самодиффузии Ag и Sn в сплаве; X – концентрация олова в сплаве, в атомных долях. Последнее приближение представляется оправданным, поскольку концентрационные зависимости как термических (см. выше), так и калорических [144] свойств расплавов серебро–олово незначительно отклоняются от соответствующих зависимостей для идеальной системы. Результаты расчета представлены на рис. 3.15. Как видно, несмотря на большое количество допущений, расчетная зависимость $D(T)$ удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. Заметное различие в наклонах возможно связано с тем, что температурные зависимости коэффициентов самодиффузии Ag и Sn в жидком серебре экстраполировались на широкий интервал ниже точки плавления данного металла (1235 К). Это неизбежно приводило к увеличению погрешностей вычислений.

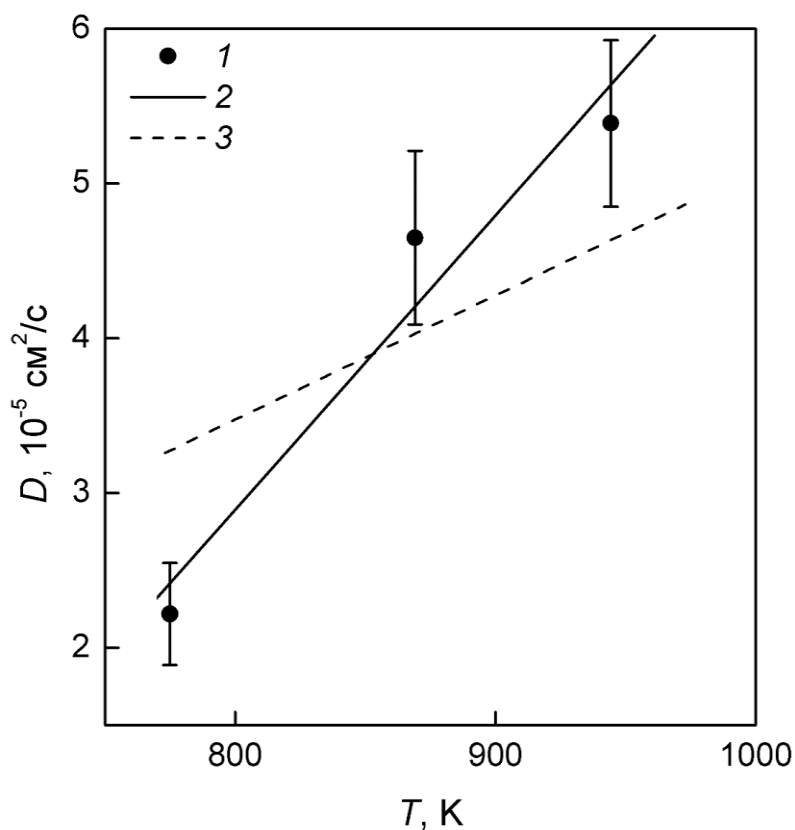


Рис. 3.15. Температурная зависимость коэффициентов взаимной диффузии в расплаве Ag–Sn (59,3 ат. % Sn). 1 – результаты настоящей работы; 2 – аппроксимация результатов настоящей работы линейной зависимостью; 3 – расчет D по уравнению (3.3).

В целом, сопоставление экспериментальных величин D для расплавов Bi–Sn и Ag–Sn с литературными и расчетными данными показывает, что использованная в работе методика исследования взаимной диффузии позволяет получать достаточно надежные результаты, и подтверждает достоверность приведенных в разделе 2.6.3.2. оценок погрешностей измерений.

3.4. Сплавы щелочных металлов со свинцом (Na–Pb, K–Pb)

В данном разделе приводятся результаты исследований термических свойств жидких сплавов систем натрий–свинец (с содержанием свинца 2,50; 5,00; 7,50; 9,99; 21,03; 30,77; 41,10; 50,00; 63,50; 70,01 ат. %) и калий–свинец (30,01; 39,99; 50,00; 66,66; 84,40; 90,70 ат. % Pb), а также взаимной диффузии в расплавах Na–Pb (2,50; 5,00; 7,50; 9,99; 21,03; 41,10; 50,00 ат. % Pb) и K–Pb (30,01; 39,99; 50,00; 66,66; 84,40 ат. % Pb).

3.4.1 Термические свойства

Как указывалось в главе 1, среди перспективных жидкометаллических теплоносителей для ядерных реакторов следующего поколения рассматриваются расплавы системы Na–Pb в области богатой натрием (до 10 ат. % Pb) и эвтектический сплав калия со свинцом (90,7 ат. % Pb). В качестве примера на рис. 3.16 приведены экспериментальные данные по плотности жидких сплавов Na–Pb с малым содержанием свинца. Из графика видно, что плотность расплавов в этой области концентраций линейно зависит от температуры.

Для эвтектического сплава калий–свинец удалось получить данные не только по плотности в жидком состоянии, но и впервые измерить скачок плотности при плавлении–кристаллизации, а также плотность твердой фазы. Было проведено два эксперимента (далее они обозначаются как «охлаждение 1» и «охлаждение 2») по определению температурной зависимости плотности. В первом опыте ось пучка гамма-излучения проходила в 17,3 мм от дна ячейки, а во втором – в 5,8 мм. Результаты измерений приведены в табл. 3.9 и на рис. 3.17. Данные по плотности образца в жидком состоянии, полученные в двух опытах, совпали в пределах случайной погрешности, что говорит о высокой гомогенности расплава.

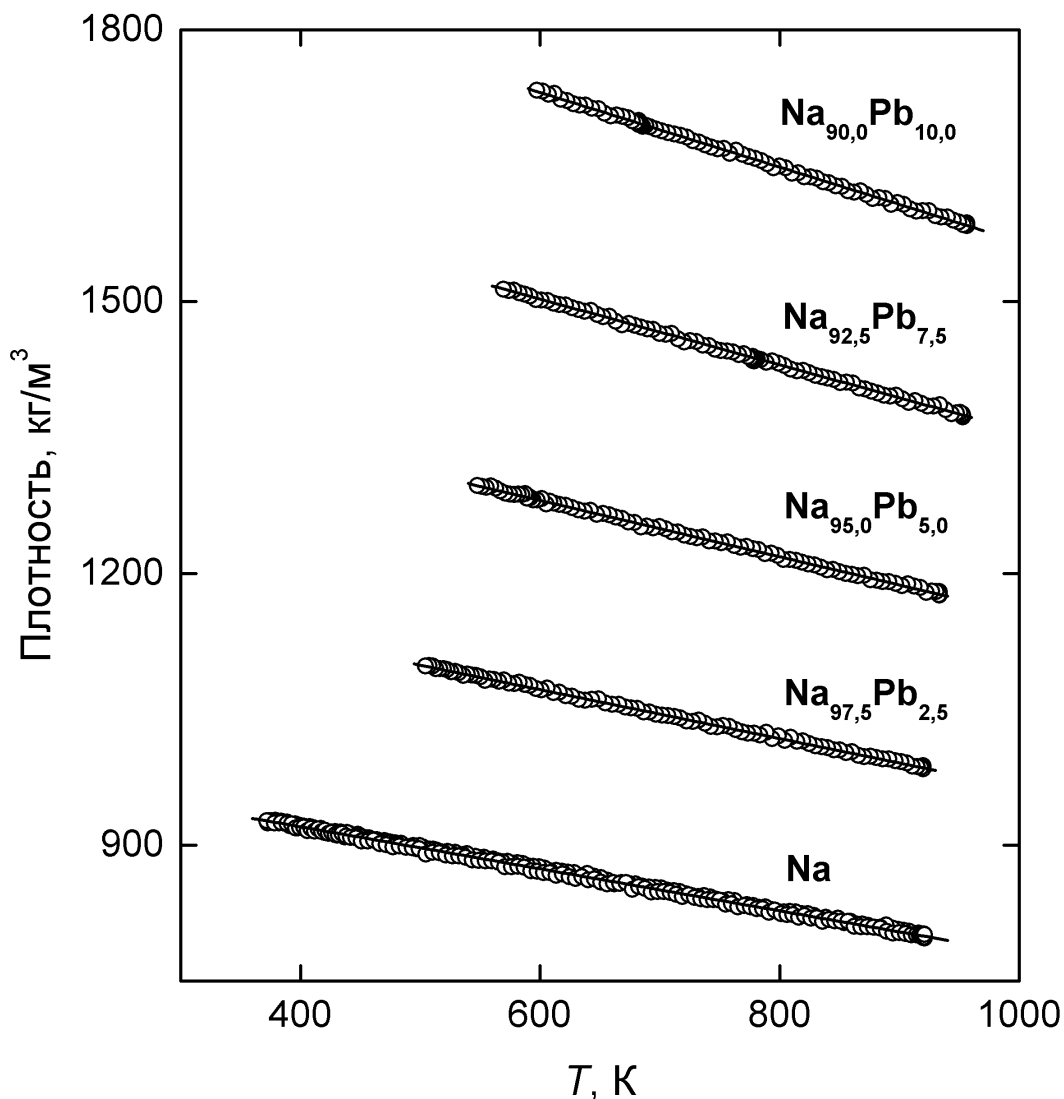


Рис. 3.16. Температурные зависимости плотности жидкого натрия и расплавов Na–Pb с содержанием свинца 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 ат. %. Точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация точек зависимостями вида (2.23).

Таблица 3.9. Результаты измерений термических свойств сплава $K_{9,3}Pb_{90,7}$ в твердом и жидком состояниях

Эксперимент	$\rho_m(T_L)$, кг/м ³	$\beta_m(T_L)$, $10^{-5} K^{-1}$	$\rho_c(293)$, кг/м ³	$\beta_c(293)$, $10^{-5} K^{-1}$	$\delta\rho_f$, %
Охлаждение 1	9633 ± 3	$13,23 \pm 0,12$	10228 ± 7	$6,66 \pm 1,01$	$3,60 \pm 0,11$
Охлаждение 2	9629 ± 3	$13,29 \pm 0,11$	10199 ± 8	$5,93 \pm 1,16$	$3,83 \pm 0,14$
Средневзвешенное значение*	9631 ± 19	$13,26 \pm 0,16$	10214 ± 61	$6,36 \pm 1,08$	$3,72 \pm 0,37$

* Для измеренных величин приведена случайная погрешность, для средневзвешенных – общая. Доверительная вероятность – 95%.

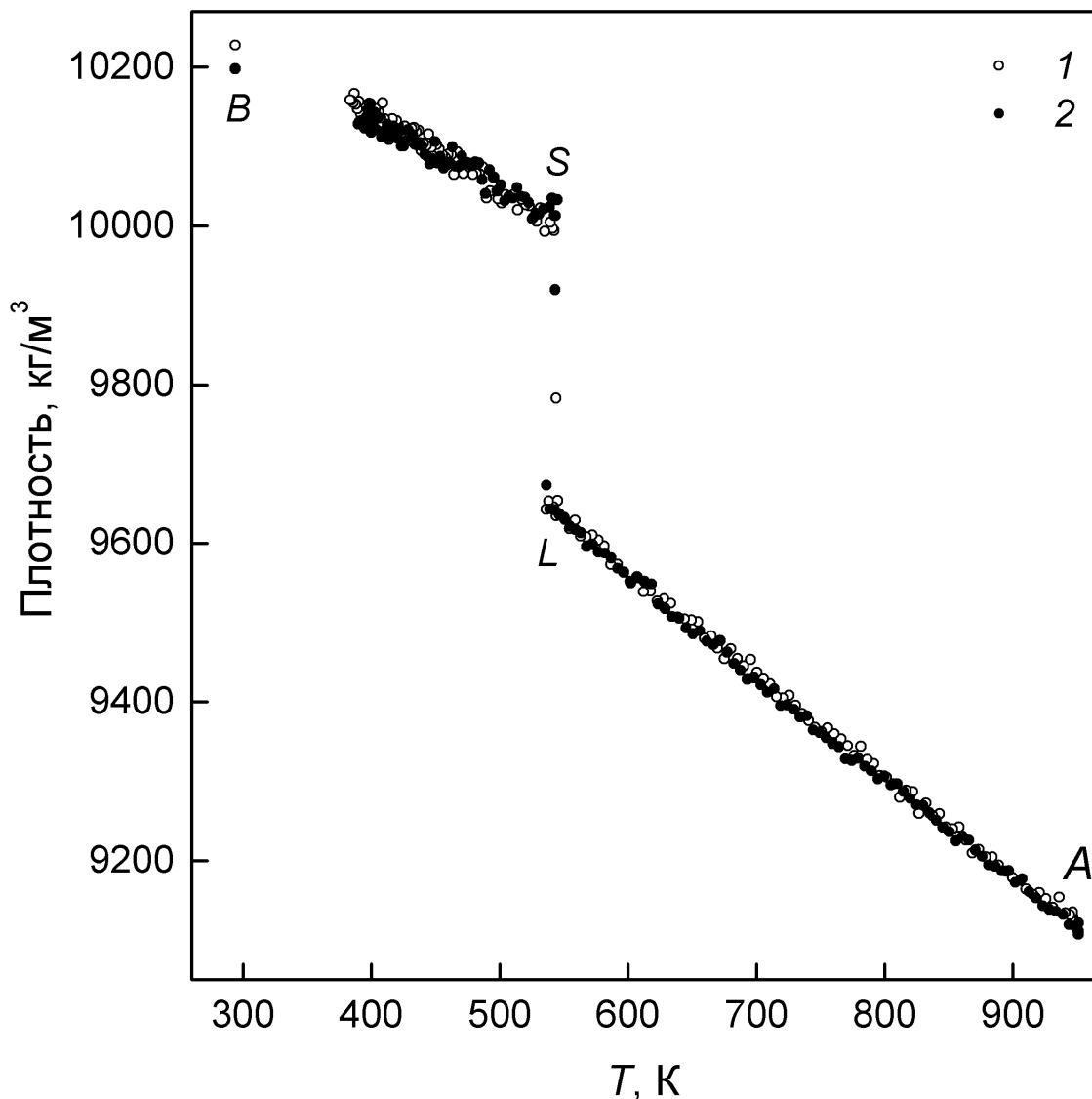


Рис. 3.17. Экспериментальные данные по плотности сплава $K_{9,3}Pb_{90,7}$. 1 – охлаждение 1, 2 – охлаждение 2. LA – жидкое состояние, SL – плавление-кристаллизация, BS – твердое состояние.

Кристаллизация расплава $K_{9,3}Pb_{90,7}$ начиналась из переохлажденного на 9–10 К состояния и после рекалесценции протекала практически при постоянной температуре. Максимальная температура саморазогрева образца после начала спонтанной кристаллизации составила $T_L = 545,3 \pm 1,0$ К и была принята за температуру ликвидуса. Величина T_L в пределах погрешности совпала со значением эвтектической температуры, приведенной в [18]: $T_L = 545$ К. Сканирование твердого образца показало, что перепады плотности по его высоте не превышают 1,2% (это соответствует перепаду концентрации порядка 1 ат. %), а усредненные по высоте величины ρ_c для двух экспериментов совпали в пределах 0,3%. Средневзвешенное значение скачка плотности при фазовом переходе для

сплава (см. табл. 3.9) оказалось несколько больше скачка плотности при плавлении чистого свинца (3,3%) [78].

Погрешности плотности и ОКТР для твердого сплава $K_{9,3}Pb_{90,7}$ выше, чем для расплава, и достигают, соответственно, 0,6% и 17% (см. таблицу П2.26 в Приложении 2). Это связано с неомогенностью твердого образца, относительно коротким исследованным температурным интервалом и нелинейной температурной зависимостью плотности в твердом состоянии.

Согласно нашим сведениям в литературе отсутствуют какие-либо данные о плотности жидкого сплава калия со свинцом с содержанием 90,7 ат. % Pb. Однако в работах [4, 9, 43] исследовались расплавы с составами близкими к эвтектическому. Как видно из рис. 3.18, значения плотности расплавов калий–свинец, полученные в работах [9] (90,25 ат. % Pb) и [4] (91,1 ат. % Pb), неплохо согласуются с полученной нами зависимостью $\rho_m(T)$. Величины ρ_m из работы [43] (91,03 ат. % Pb) заметно отклоняются от наших данных (причем это отклонение отрицательно, несмотря на несколько большее содержание свинца в сплаве, и доходит до 2%) и, очевидно, отягощены существенными систематическими погрешностями.

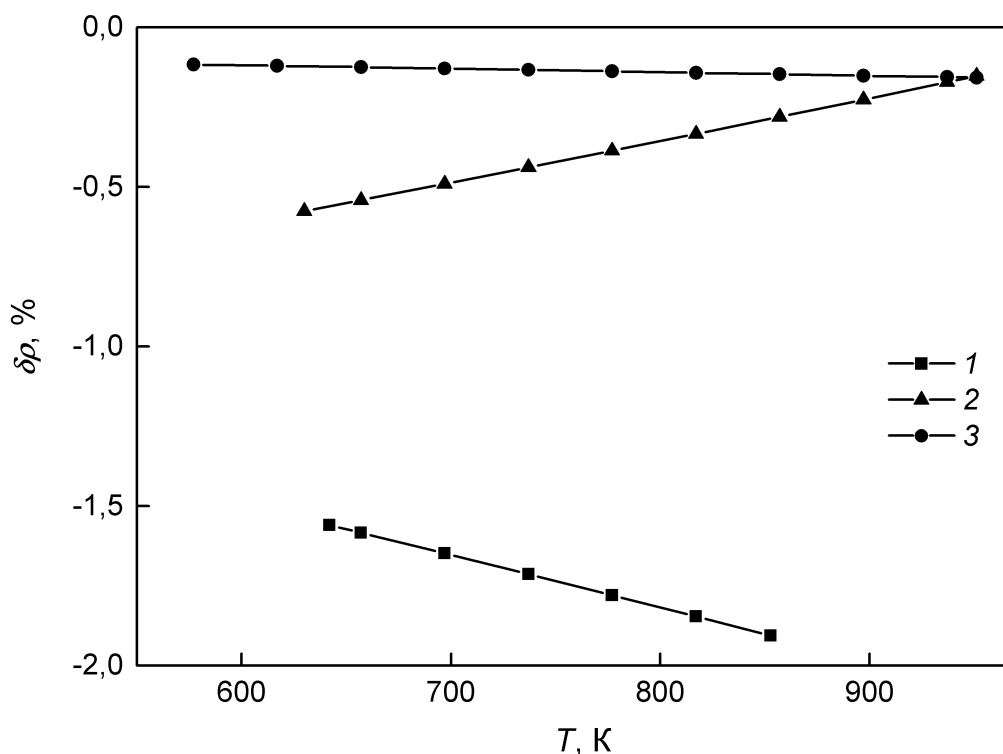


Рис. 3.18. Относительные отклонения литературных данных по плотности жидких сплавов калий–свинец с составами, близкими к эвтектическому, от плотности расплава $K_{9,3}Pb_{90,7}$, полученной в настоящей работе. 1 – [43] (91,03 ат. % Pb); 2 – [9] (90,25 ат. % Pb); 3 – [4] (91,1 ат. % Pb).

На рис. 3.19, 3.20 представлены обобщенные диаграммы состояния систем Na–Pb и K–Pb [18], а также экспериментальные значения температур ликвидуса для различных составов, полученные нами и другими авторами. Как видно из рис. 3.19, литературные данные по координатам точек на линии ликвидуса фазовой диаграммы системы Na–Pb в целом хорошо согласуются друг с другом и с нашими результатами. Для системы калий–свинец также наблюдается удовлетворительное согласие между литературными и нашими данными (см. рис. 3.20), за исключением температуры ликвидуса эквипотенциального соединения $K_{0,5}Pb_{0,5}$. Величина T_L для этого состава, приведенная в [9], меньше температуры ликвидуса, полученной в настоящей работе и в [152], примерно на 14 К.

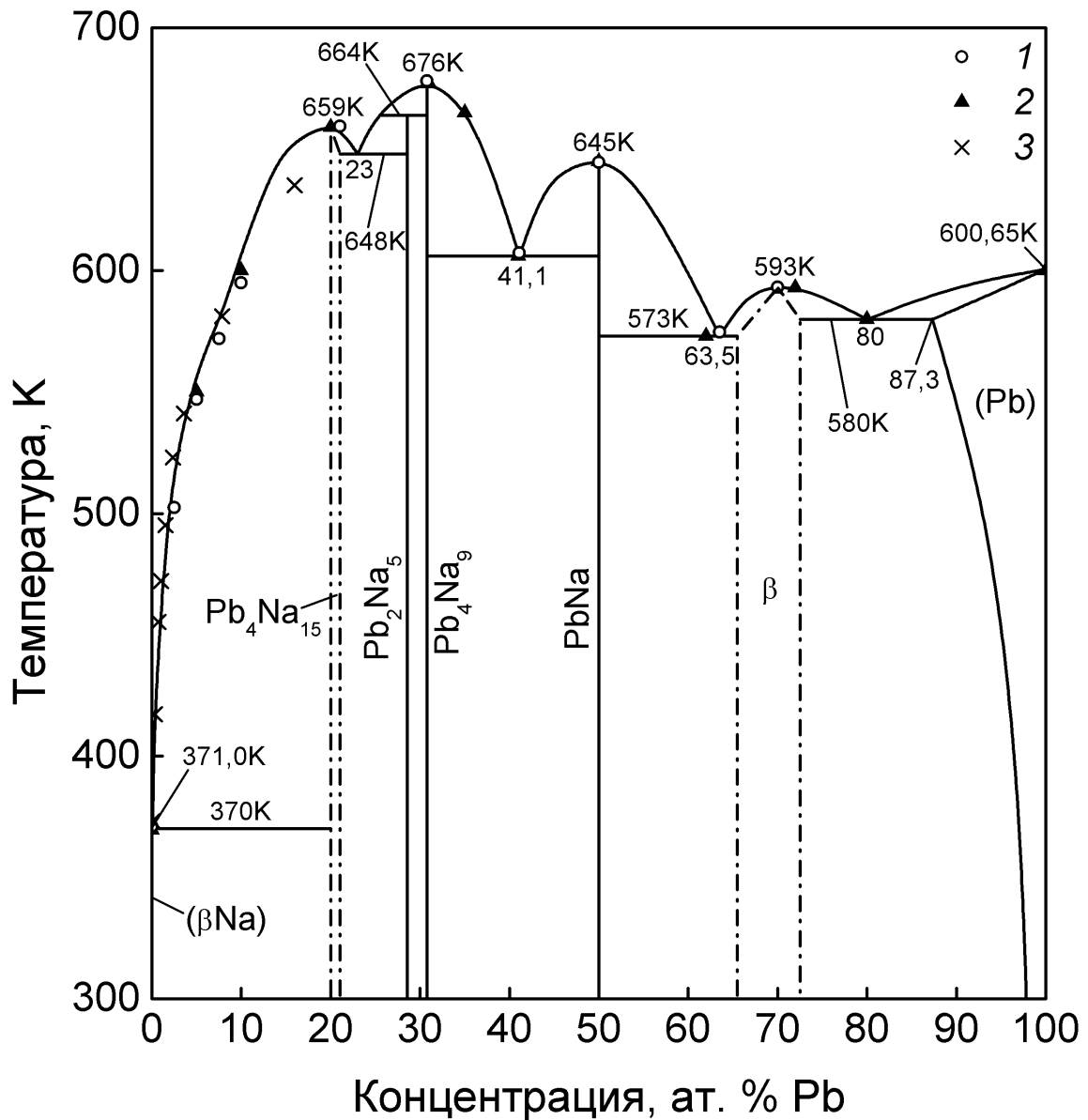


Рис. 3.19. Фазовая диаграмма системы Na–Pb [18]. Точки (1) – температуры ликвидуса, измеренные в данной работе, (2) – данные [8]; (3) – [16].

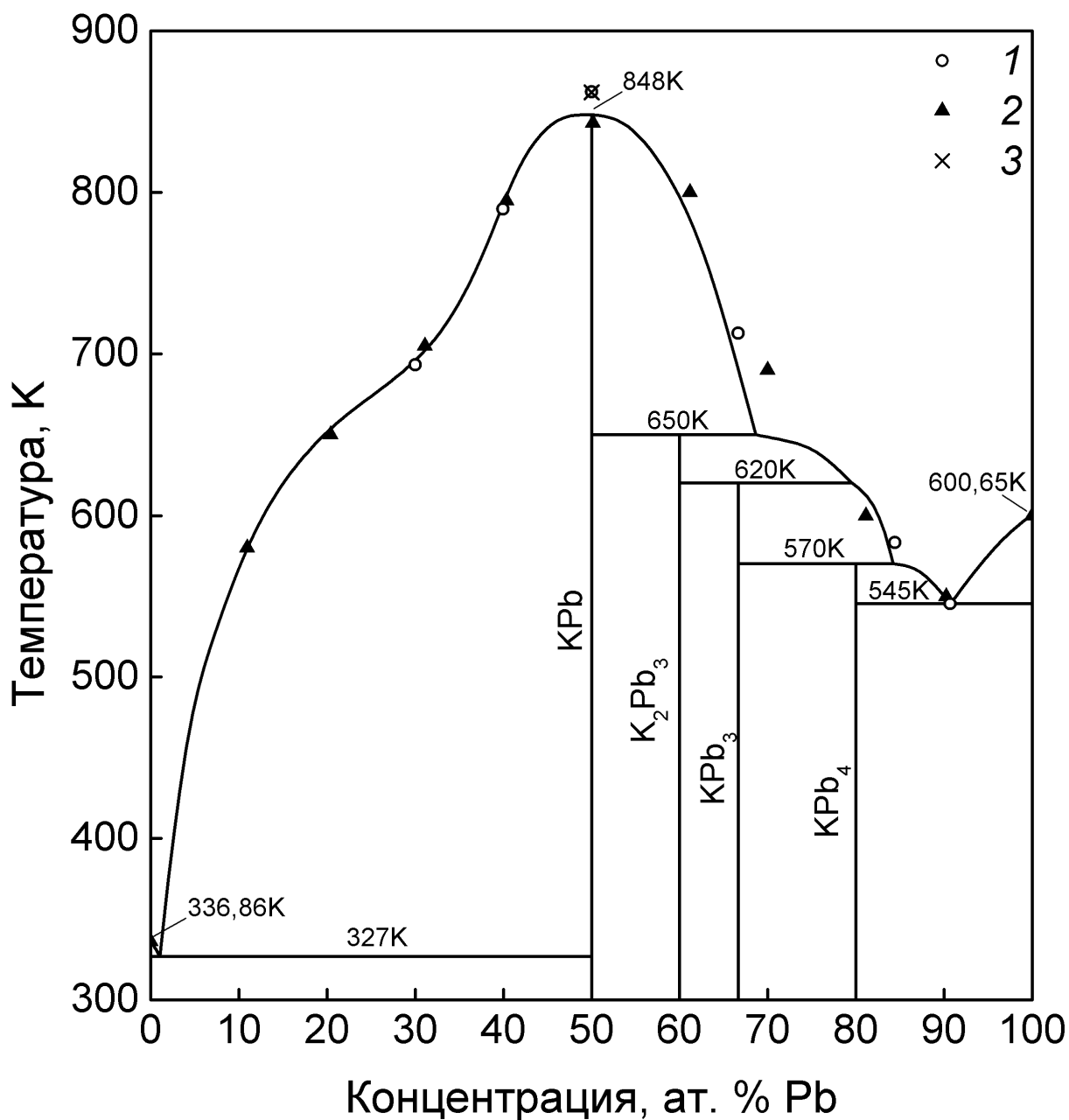


Рис. 3.20. Фазовая диаграмма системы К–Рb [18]. Точки (1) – температуры ликвидуса, измеренные в данной работе, (2) – данные [9]; (3) – [152].

На рис. 3.21, 3.22 представлены концентрационные зависимости мольного объема для жидких систем Na–Pb и K–Pb, построенные по данным настоящей работы и предыдущего исследования расплава чистого свинца [153], также выполненного гамма-методом. Как наши данные, так и результаты других авторов [4, 8, 9, 41–43] показывают сильное отрицательное отклонение мольного объема расплавов обеих систем от правила аддитивности для идеального раствора. Для системы натрий–свинец величина

относительного избыточного мольного объема составляет $-17,3\%$ при концентрации ~ 30 ат. % Pb, а для системы калий–свинец достигает -27% в области эквимолярного состава. Столь значительное уменьшение объема косвенно подтверждает наличие заметной ионной связи между атомами свинца и щелочных металлов [154].

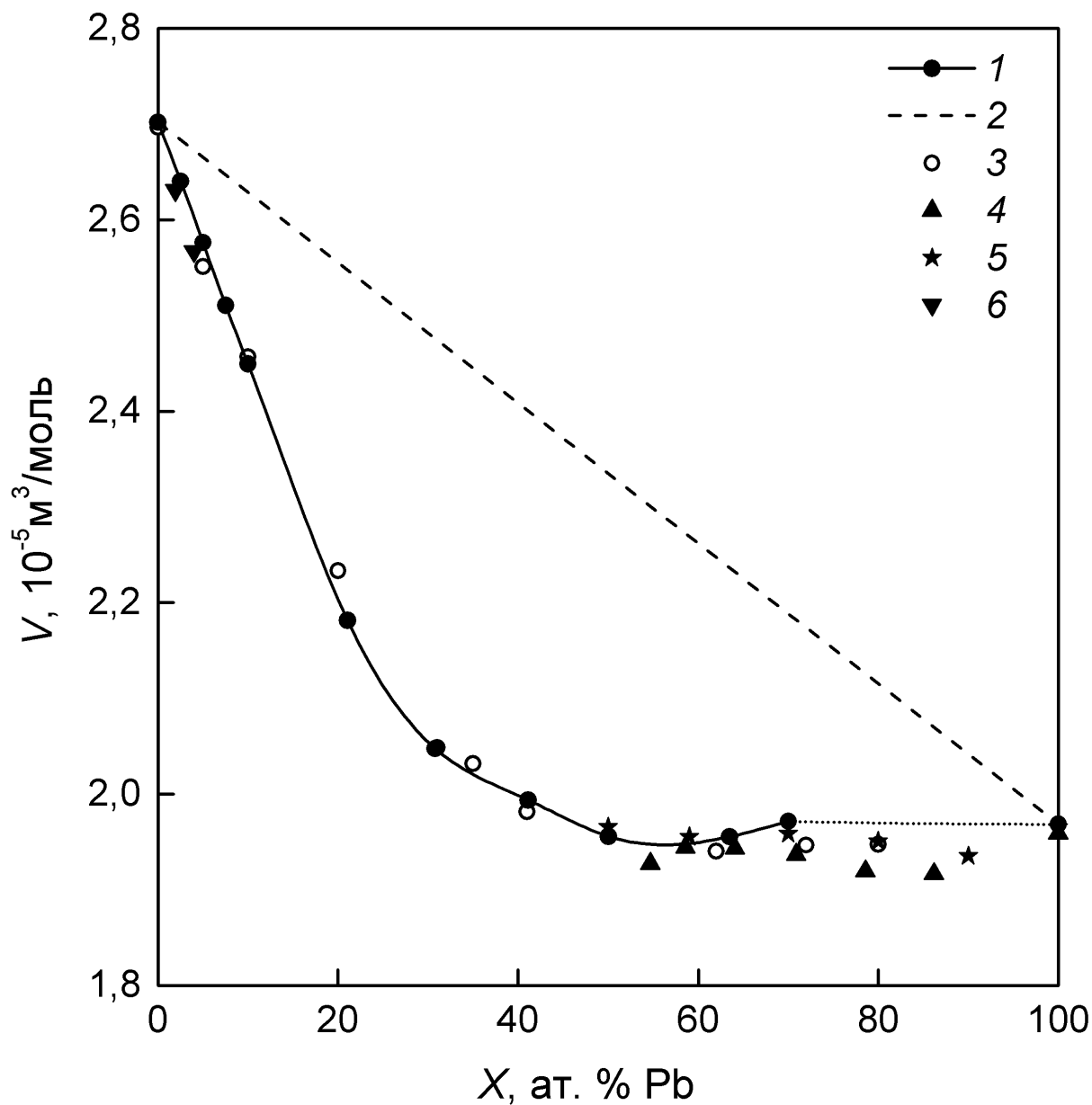


Рис. 3.21. Концентрационная зависимость мольного объема жидкой системы Na–Pb при температуре 700 К. 1 – наши данные и их сплайн-интерполяция (пунктирная часть линии – оценочная зависимость); 2 – зависимость $V(X)$ для идеального раствора; 3 – данные [8]; 4 – [4]; 5 – [41]; 6 – [42].

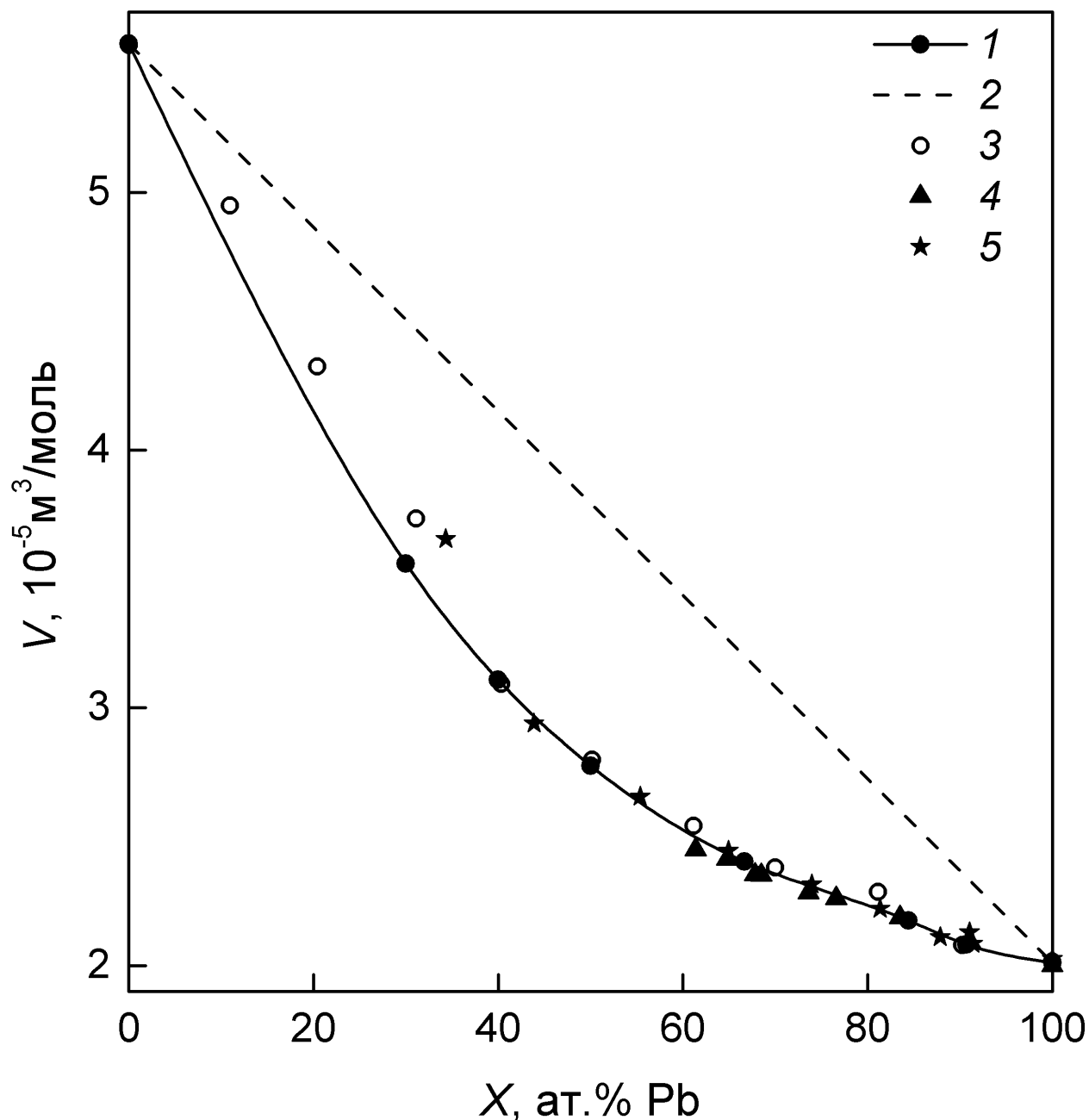


Рис. 3.22. Концентрационная зависимость мольного объема жидкой системы K–Pb при температуре 880 К. 1 – наши данные и их сплайн-интерполяция; 2 – зависимость $V(X)$ для идеального раствора; 3 – данные [9]; 4 – [4]; 5 – [43].

Наши данные по плотности расплавов Na–Pb находятся в хорошем согласии с [4, 8, 41, 42] (см. рис. 3.21): расхождение не превышает 0,2–2%, что практически лежит в пределах суммарной погрешности измерений. Отметим, что зависимость $V(X)$ для жидкой системы Na–Pb в пределах погрешностей измерений является линейной в области концентраций от 0 до 21 ат. % Pb. Сравнение наших и литературных данных [4, 9, 43] по мольным объемам жидких сплавов калий–свинец (см. рис. 3.22) показало, что для расплавов с содержанием

свинца 40–100 ат. % результаты всех работ хорошо согласуются между собой: разброс полученных значений V практически для всех составов не превышает 1,5%. Расхождение данных для сплавов К–Pb с меньшим содержанием Pb более значительно. В частности, величина мольного объема расплава с 34,3 ат. % Pb, измеренная в [43], отличается от построенной нами зависимости $V(X)$ более чем на 9%.

Как видно из рис. 3.23, согласно нашим данным, концентрационная зависимость объемного коэффициента теплового расширения расплавов системы Na–Pb имеет максимум вблизи 21 ат. % Pb. Кроме того, проведенные эксперименты показали, что для этого состава плотность расплава нелинейно зависит от температуры (см. Приложение 1). Эти особенности на зависимости $\beta_m(X)$ обнаружены впервые, поскольку значения ОКТР для расплавов натрий–свинец из [8, 41, 42] демонстрируют очень сильный разброс, нерегулярным образом изменяются с концентрацией и, очевидно, отягощены существенными погрешностями, что не позволяло их выявить.

Концентрационная зависимость объемного коэффициента теплового расширения $\beta_m(X)$ для жидкой системы К–Pb приведена на рис. 3.24. Как и для системы Na–Pb, литературные данные по коэффициентам расширения расплавов калий–свинец очень сильно расходятся между собой. Так, значения β_m для жидких сплавов с содержанием свинца ~ 35 ат. %, полученные в работах [9, 43], различаются в три раза. Кроме того, согласно [43], коэффициент расширения нерегулярным образом меняется с концентрацией. Такое поведение β_m никак не коррелирует с концентрационными зависимостями других теплофизических и электрофизических свойств расплавов [7, 24] и с фазовой диаграммой системы К–Pb [18]. Очевидно, что «аномалии» на зависимости $\beta_m(X)$, наблюдающиеся в [43], есть результат значительных ошибок измерений. Возможные источники погрешностей измерений, выполненных в [4, 8, 9, 41–43], рассмотрены в главе 1.

Согласно нашим данным, концентрационная зависимость ОКТР для жидкой системы К–Pb имеет минимум при, примерно, 40 ат. % Pb и максимум в районе 50–55 ат. % Pb. Однако величина этих экстремумов невелика по сравнению с максимумом на зависимости $\beta_m(X)$ для системы Na–Pb. Экспериментальные значения ОКТР для расплавов калий–свинец всех исследованных составов лежат заметно ниже зависимости $\beta_m(X)$ для идеальных растворов.

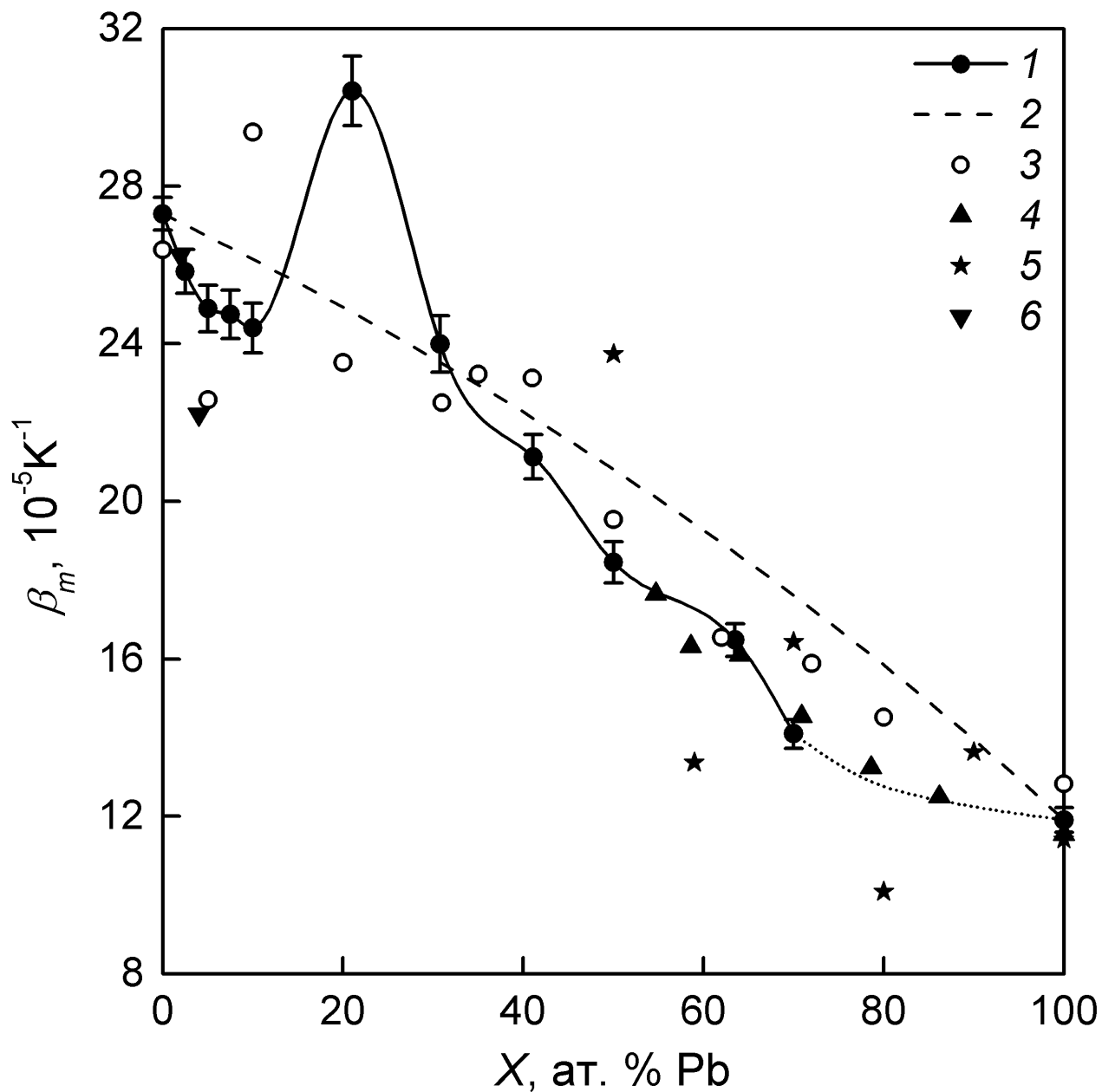


Рис. 3.23. Концентрационная зависимость объемного коэффициента теплового расширения жидкой системы Na–Pb при температуре 700 К. 1 – наши данные и их сплайн-интерполяция (пунктирная часть линии – оценочная зависимость); 2 – зависимость $\beta_m(X)$ для идеального раствора; 3 – данные [8]; 4 – [4]; 5 – [41]; 6 – [42].

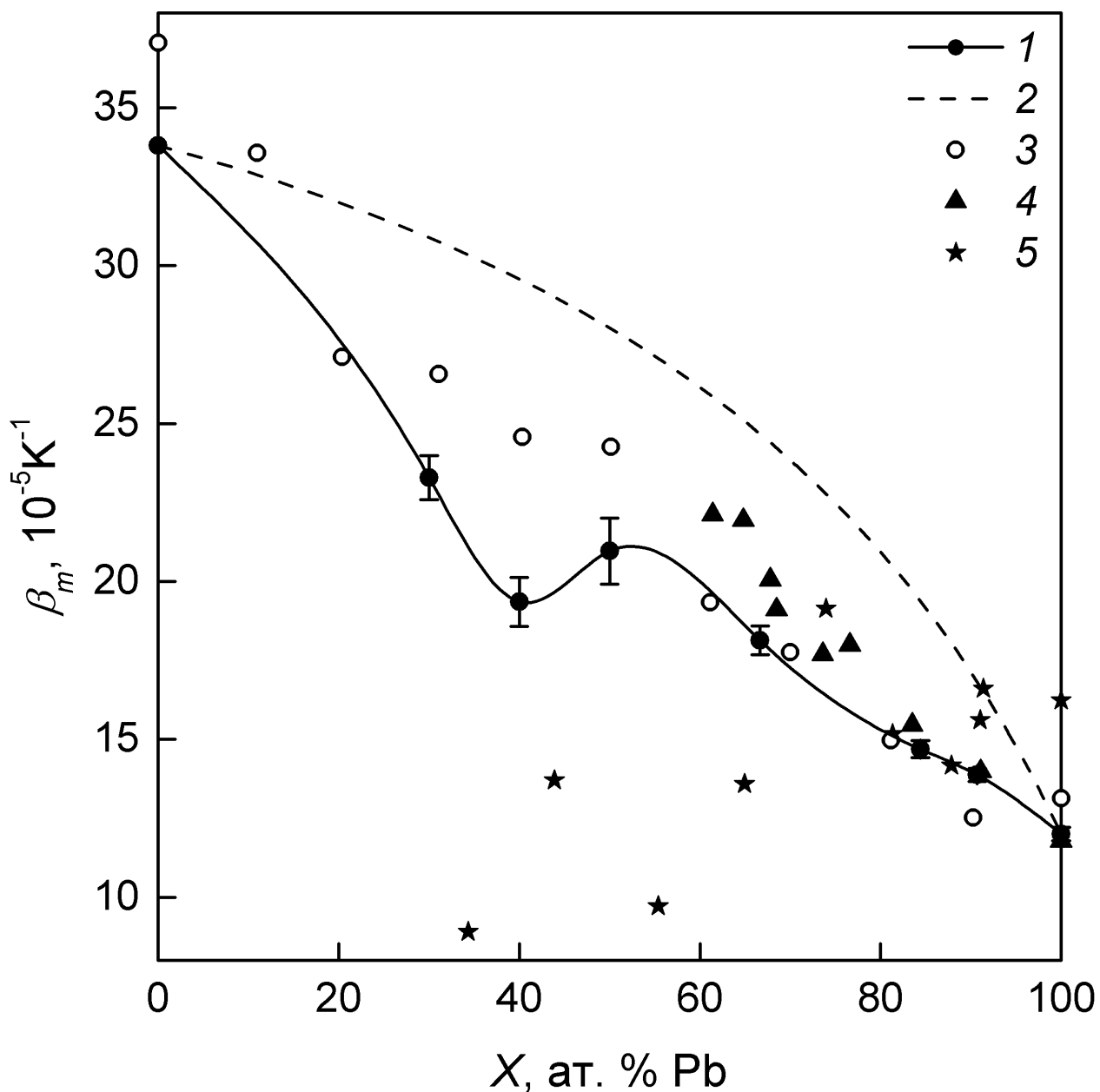


Рис. 3.24. Концентрационная зависимость объемного коэффициента теплового расширения жидкой системы $K-Pb$ при температуре 880 К. 1 – наши данные и их сплайн-интерполяция; 2 – зависимость $\beta_m(X)$ для идеального раствора; 3 – данные [9]; 4 – [4]; 5 – [43].

3.4.2. Взаимная диффузия

На рис. 3.25 приведены экспериментальные данные по коэффициентам взаимной диффузии D в изученных нами расплавах системы $Na-Pb$, а также данные из работы [46] для состава 88 ат. % Pb .

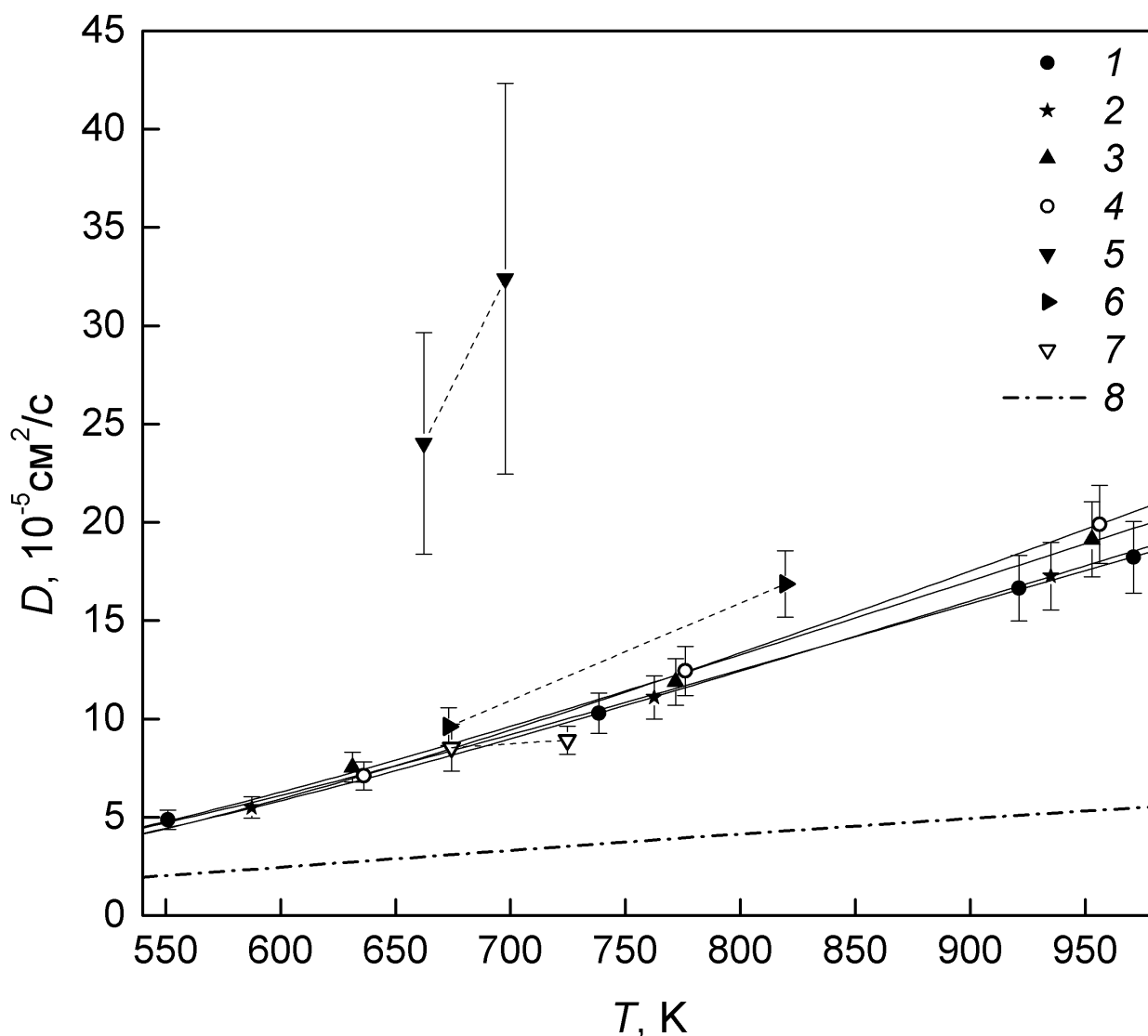


Рис. 3.25. Температурные зависимости коэффициентов взаимной диффузии в расплавах Na–Pb. 1–7 – результаты настоящей работы для расплавов, содержащих 2,5; 5; 7,5; 10; 21; 41,1 и 50 ат. % Pb, соответственно, 8 – данные [46] (концентрация 88 ат. % Pb). Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных для составов 2,5; 5; 7,5 и 10 ат. % Pb уравнением (3.2). Штриховые линии – аппроксимация экспериментальных данных для составов 21; 41,1 и 50 ат. % Pb линейными температурными зависимостями.

В табл. 3.10, в качестве примера, приведены подробные результаты экспериментов с расплавом, содержащим 10 ат. % Pb (см., также, рис. 2.1 и 2.2). Отметим, что согласие, в пределах погрешностей, величин D , полученных из данных по релаксации плотности вблизи верхней и нижней границ образца, показывает, что в расплаве отсутствовала заметная конвекция, которая могла бы исказить результаты опытов [58].

Таблица 3.10. Результаты обработки релаксационных кривых для расплава Na–Pb с содержанием 10 ат. % Pb*

T, K	$L, \text{см}$	$h_1, \text{см}$	$X_H/X_K(h_1),$ ат. % Pb	$h_2, \text{см}$	$X_H/X_K(h_2),$ ат. % Pb	$D_1, 10^{-5}$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$D_2, 10^{-5}$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
956,3	3,9	0,6	11,0/10,1	3,4	8,5/9,8	20,55	19,23
776,1	3,7	0,6	11,7/10,6	3,3	7,2/9,4	12,44	12,44
636,2	3,6	0,6	12,2/11,2	3,2	7,0/8,8	7,14	7,06

* L – высота столба расплава; h_1, h_2 – координаты точек, в которых регистрировались релаксационные кривые; X_H, X_K – начальная и конечная концентрации расплава в соответствующих точках; D_1, D_2 – коэффициенты взаимной диффузии, полученные из релаксационных кривых.

Экспериментальные данные для расплавов с малым содержанием свинца (до 10 ат. % Pb) аппроксимировались температурными зависимостями типа уравнения Аррениуса (3.2). Как видно из рис. 3.26, экспериментальные зависимости $\ln D$ от обратной температуры, действительно, с высокой точностью являются линейными, что подтверждает допустимость такого подхода к обработке результатов. Коэффициенты D_0 и Q уравнения (3.2) приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11. Коэффициенты уравнения (3.2) для температурных зависимостей коэффициента взаимной диффузии в расплавах Na–Pb

Состав, ат. % Pb	$D_0, 10^{-5} \text{см}^2/\text{с}$	$Q, \text{кДж/моль}$
2,50	107,0	14,280
5,00	120,2	15,090
7,50	125,2	14,935
9,99	153,0	16,213

Исследования взаимной диффузии в расплавах Na–Pb с составами 21,0; 41,1 и 50,0 ат. % Pb проводились только при двух температурах. В связи с этим, экспериментальные данные для этих составов аппроксимировались линейными температурными зависимостями (см. рис. 3.25).

Результаты исследования взаимной диффузии в расплавах калий–свинец представлены на рис. 3.27 и 3.28. Как видно из рис. 3.28, зависимости $D(T)$ для жидкой системы K–Pb не подчиняются закону Аррениуса (зависимости $\ln D$ от $1/T$ существенно нелинейны). Для аппроксимации экспериментальных данных мы применили уравнение, использованное в работах [49, 50] для описания неаррениусовской температурной

зависимости коэффициентов самодиффузии в переохлажденных расплавах:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{R(T-T_0)}\right). \quad (3.4)$$

Значения коэффициентов D_0 , Q и T_0 приведены в табл. 3.12.

Таблица 3.12. Коэффициенты уравнения (3.4) для температурных зависимостей коэффициентов взаимной диффузии в расплавах К–Рb

Состав, ат. % Рb	$D_0, 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$	$Q, \text{ Дж/моль}$	$T_0, \text{ К}$
30,0	54,4	5676,6	395,3
40,0	22,9	122,4	759,1
66,7	16,7	792,5	667,5
84,4	15,5	4190,9	414,2

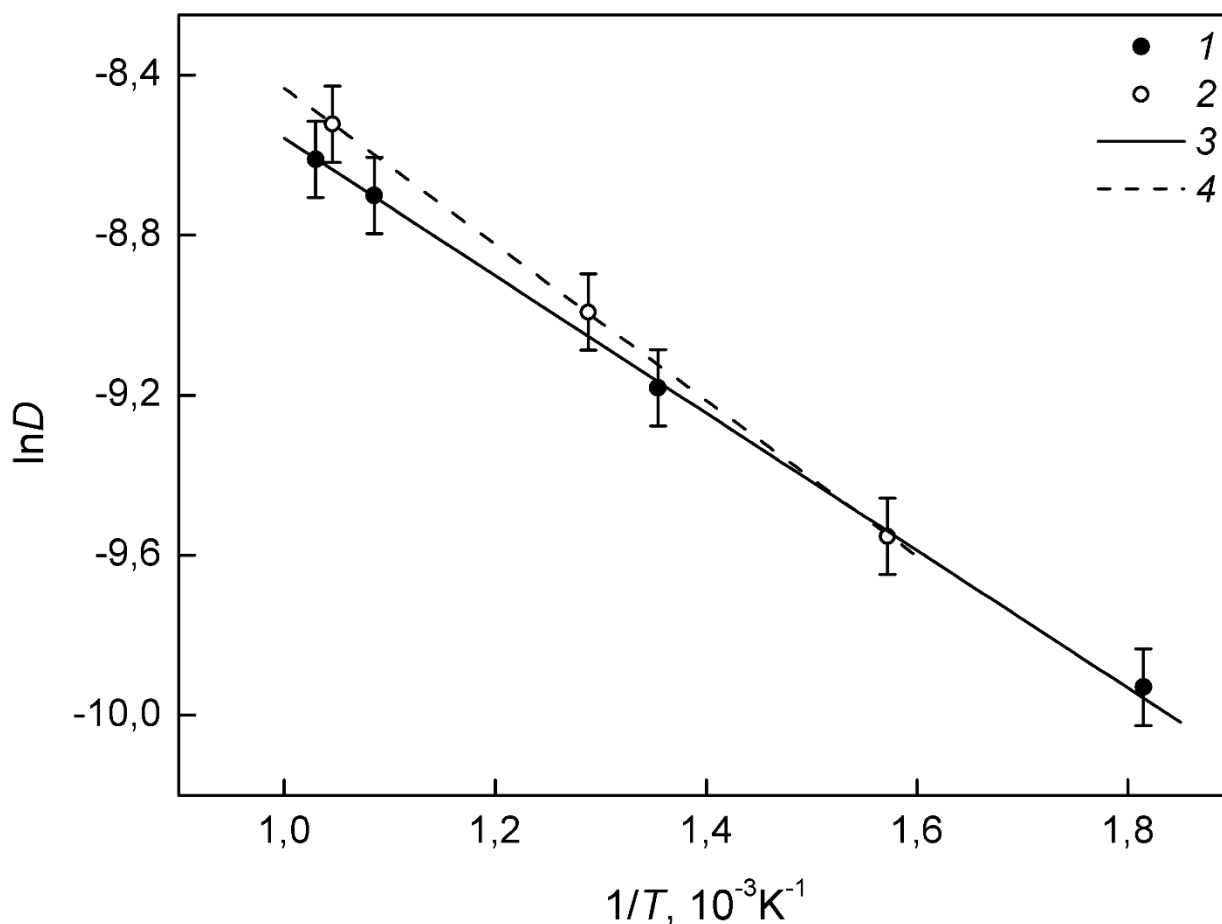


Рис. 3.26. Зависимость $\ln D$ от обратной температуры. 1, 2 – результаты настоящей работы для расплавов Na–Pb, содержащих 2,5 и 10 ат. % Рb соответственно; 3, 4 – линейная аппроксимация экспериментальных данных.

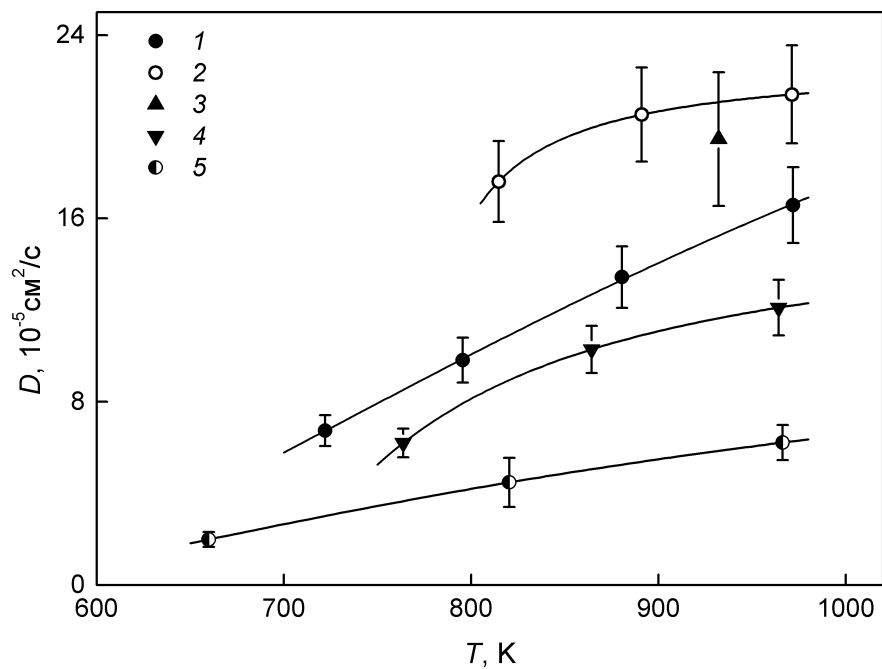


Рис. 3.27. Коэффициенты взаимной диффузии в расплавах калий–свинец: 1 – 30,0 ат. % Pb; 2 – 40,0 ат. % Pb; 3 – 50,0 ат. % Pb; 4 – 66,7 ат. % Pb; 5 – 84,4 ат. % Pb. Линии – аппроксимация экспериментальных данных уравнением (3.4).

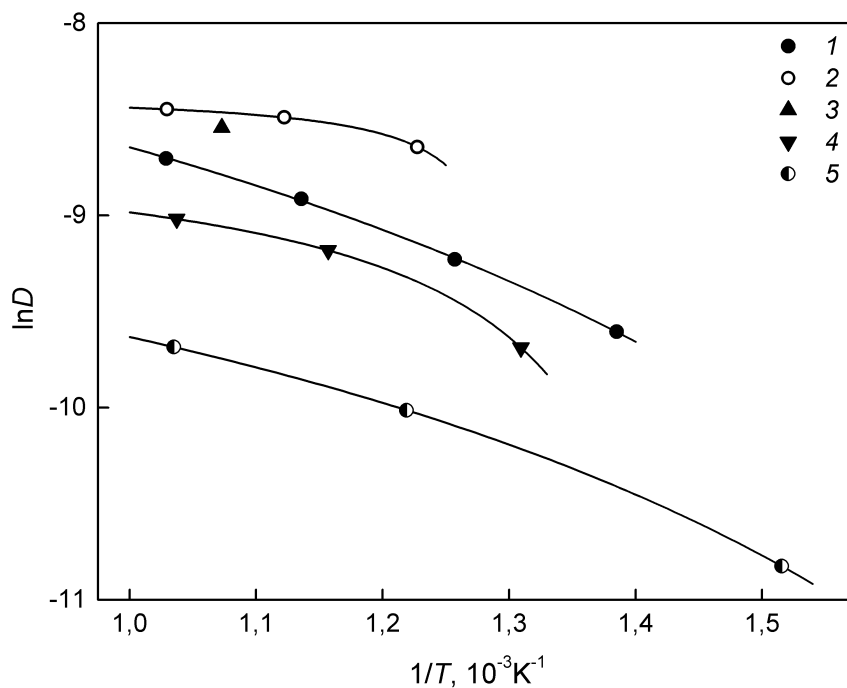


Рис. 3.28. Зависимость $\ln D$ от обратной температуры для расплавов калий–свинец. 1 – 30,0 ат. % Pb; 2 – 40,0 ат. % Pb; 3 – 50,0 ат. % Pb; 4 – 66,7 ат. % Pb; 5 – 84,4 ат. % Pb. Линии – аппроксимация экспериментальных данных уравнением (3.4).

На рис. 3.29 показаны оценочные концентрационные зависимости коэффициента взаимной диффузии 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. Такое поведение $D(X)$ для обеих систем свидетельствует о существенном изменении структуры расплавов в области составов, близких к 20 и 50 ат. % Pb, соответственно.

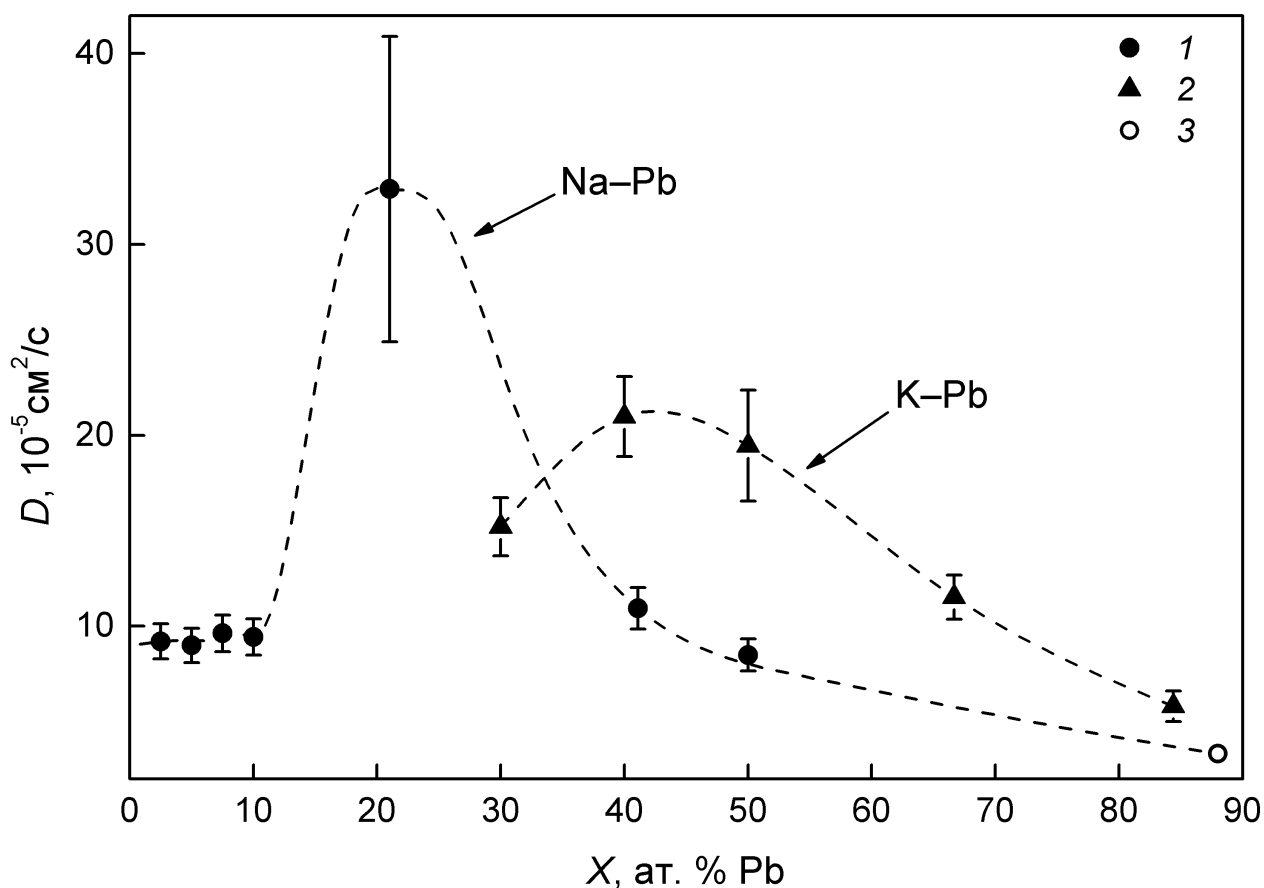


Рис. 3.29. Оценка концентрационных зависимостей коэффициента взаимной диффузии для жидких систем Na–Pb при 700 К и K–Pb при 879 К. 1 – расчет D по температурным зависимостям, показанным на рис. 3.25; 2 – расчет D по температурным зависимостям, показанным на рис. 3.27; 3 – данные [46].

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

4.1 Анализ концентрационных зависимостей свойств жидких систем Na–Pb и K–Pb

Как показано в предыдущем разделе, результаты нашего исследования подтверждают имеющиеся в литературе сведения о сильном отрицательном отклонении мольных объемов расплавов натрия–свинец и калий–свинец от правила аддитивности для идеальных растворов. На рис. 4.1 и 4.2 приведены концентрационные зависимости относительного избыточного мольного объема $\frac{(V - V_{id})}{V_{id}}$ (V_{id} – мольный объем идеального раствора) жидких систем Na–Pb и K–Pb, построенные по нашим данным.

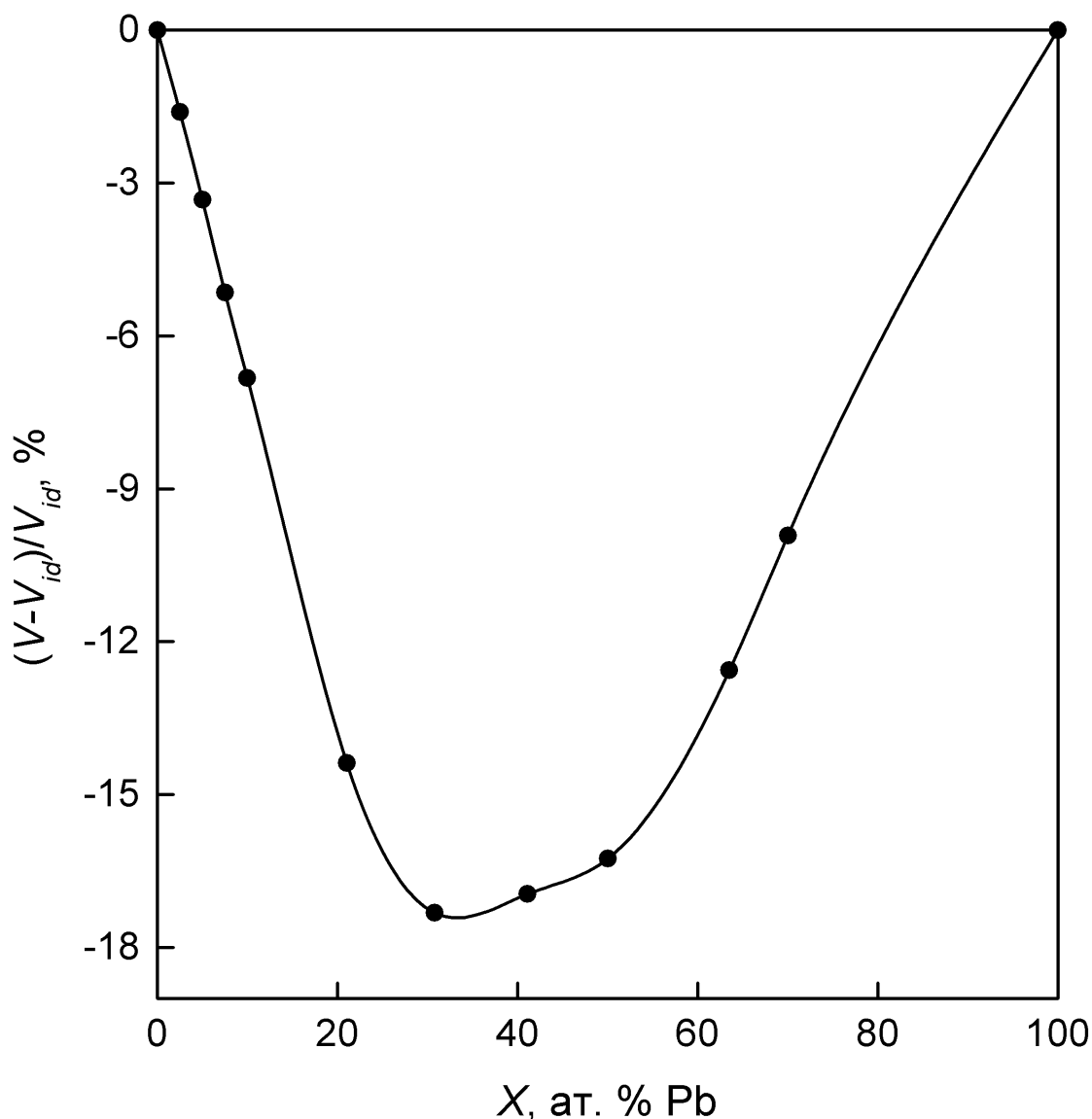


Рис. 4.1. Концентрационная зависимость относительного избыточного мольного объема жидкой системы Na–Pb при температуре 700 К, построенная по результатам настоящей работы.

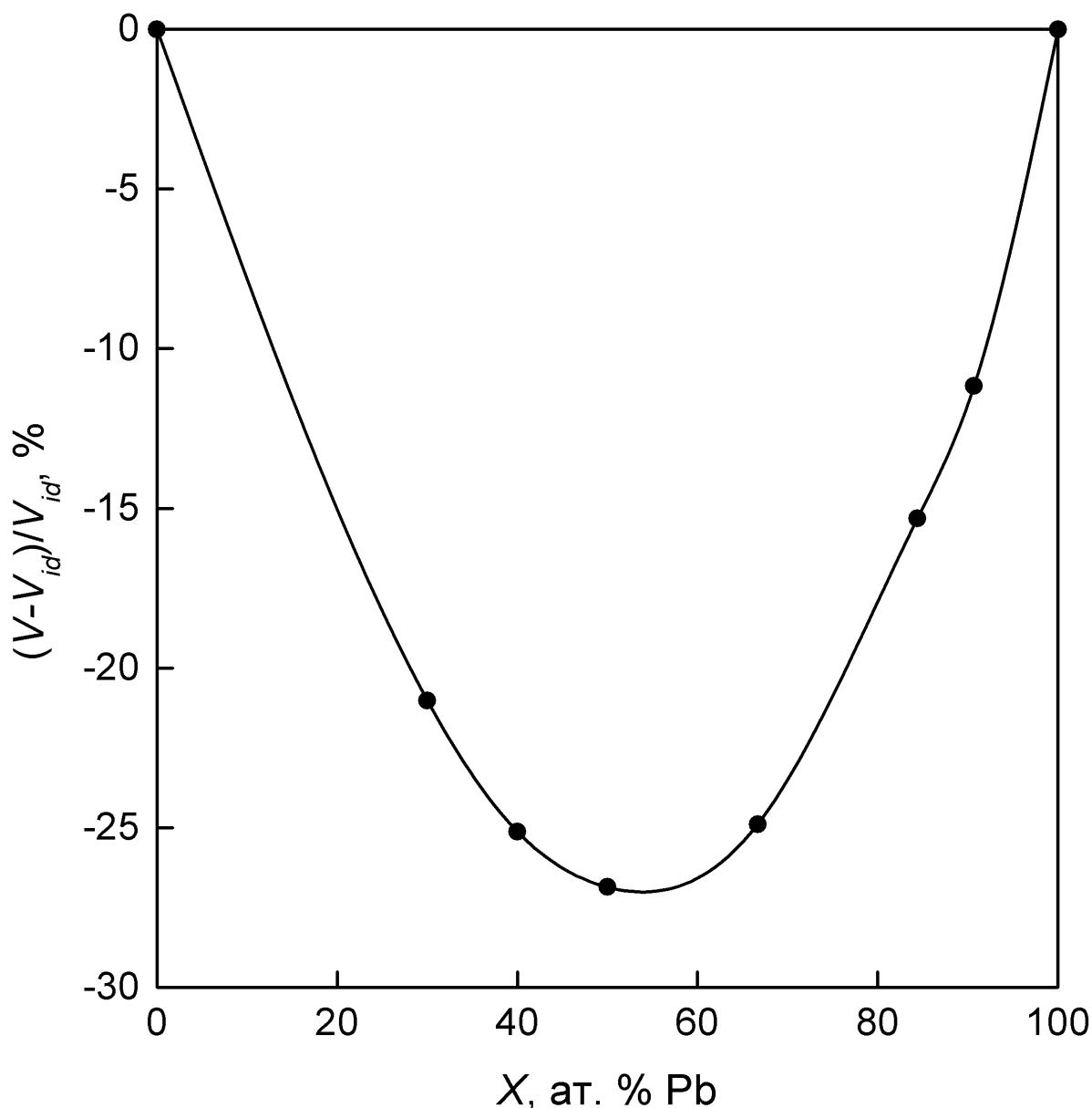


Рис. 4.2. Концентрационная зависимость относительного избыточного мольного объема жидкой системы К–Рb при температуре 880 К, построенная по результатам настоящей работы.

Для системы К–Рb минимум на концентрационной зависимости находится вблизи эквиатомного состава. Это подтверждает существующие представления (см. главу 1) о наличии в жидких сплавах калия со свинцом плотных ионных комплексов Зинтля K_4Pb_4 , концентрация которых достигает максимума для составов, близких к 50 ат. % Рb. Что касается системы Na–Рb, то здесь минимум расположен вблизи 30 ат. % Рb, то есть, в промежутке между стехиометрическими составами 4:1 и 1:1. Этот факт, до определенной степени, подтверждает выдвигаемую некоторыми авторами модель (см. главу 1), согласно

которой в расплавах натрий–свинец могут существовать два типа ассоциированных комплексов (Na_4Pb и Na_4Pb_4 , с преобладанием первых).

Другая особенность жидкой системы натрий–свинец, впервые обнаруженная в данной работе, – это наличие ярко выраженного максимума на концентрационной зависимости объемного коэффициента теплового расширения в районе 20 ат. % Pb (см. рис. 3.23). Такое поведение свидетельствует о существенных изменениях ближнего порядка и характера межатомных связей при нагреве расплавов Na–Pb в этой области концентраций, что, естественно, должно сказаться на температурных зависимостях других термодинамических и транспортных свойств этих жидкостей. Действительно, как указывалось в главе 1, температурный коэффициент удельного электросопротивления $\frac{\partial \rho_{el}}{\partial T}$

жидких сплавов Na–Pb принимает отрицательные значения для составов с содержанием свинца от ~ 10 до ~ 30 ат. % и достигает минимума в окрестности 20 ат. % Pb (см. рис. 1.5 в главе 1). Это, как считают некоторые авторы, связано с постепенным разрушением ионных комплексов Na_4Pb при увеличении температуры [28, 29]. Такое объяснение согласуется с обнаруженной нами особенностью в поведении зависимости $\beta_m(X)$, поскольку разрушение ближнего порядка в расплавах должно не только приводить к росту электрической проводимости, но и давать дополнительный вклад в тепловое расширение. Результатом этого вклада является, кроме максимума на изотерме $\beta_m(X)$ в окрестности 20 ат. % Pb, еще и нелинейная температурная зависимость плотности расплава с составом 21,03 ат. % Pb, где доля комплексов Na_4Pb наиболее велика, и их диссоциация с ростом температуры проявляется наиболее ярко. Следует отметить, что ранее авторами работы [155] были экспериментально обнаружены аналогичные аномалии на концентрационной зависимости коэффициента расширения для жидкой системы Li–Pb.

Для расплавов K–Pb не наблюдается столь заметной корреляции между концентрационными зависимостями ТКС и ОКТР (сравните рис. 1.6 и 3.24). В данном случае ТКС достигает минимального значения в районе 50 ат. % Pb, что может свидетельствовать о диссоциации комплексов Зинтля K_4Pb_4 по мере увеличения температуры. Согласно полученным нами результатам, на зависимости $\beta_m(X)$ в этой области составов действительно имеется максимум, однако его величина относительно невелика и остается меньше значения ОКТР для идеального раствора.

Анализ полученных в настоящей работе данных по взаимной диффузии в жидких

сплавах натрий–свинец и калий–свинец также позволяет сделать важные выводы об особенностях их структуры. Известно, что коэффициент взаимной диффузии D связан с функцией стабильности S соотношением Даркена [156]:

$$\frac{D}{D_{id}} = \frac{1}{RT} \cdot X \cdot (1 - X) \cdot S. \quad (4.1)$$

Напомним (см. главу 1), что функция стабильности Даркена $S = \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial X^2} \right)_{P,T}$, где ΔG – свободная энергия смешения Гиббса. Положение максимумов на концентрационных зависимостях функции стабильности указывает на стехиометрический состав ассоциированных комплексов в жидких растворах или сплавах. D_{id} – коэффициент взаимной диффузии в гипотетическом идеальном растворе с теми же самыми компонентами:

$$D_{id} = X \cdot D_M + (1 - X) \cdot D_{Pb}, \quad (4.2)$$

где X – концентрация свинца в расплаве (в атомных долях), D_M (M – Na или K) и D_{Pb} – коэффициенты самодиффузии атомов компонентов в жидком сплаве. Как правило, коэффициенты самодиффузии и, соответственно, D_{id} являются монотонными функциями состава (либо имеют минимумы в области концентраций, близких к составам ассоциированных комплексов, см. главу 1). Тогда, как видно из формулы (4.1), концентрационные зависимости $S(X)$ и $D(X)$ для жидкой системы должны коррелировать друг с другом и, в частности, максимумы на этих зависимостях должны находиться при одних и тех же составах. На рис. 4.3 и 4.4 представлено сопоставление графиков $D(X)$, построенных по нашим и литературным данным, и $S(X)$ из работ [6, 7] для, соответственно, расплавов натрий–свинец и калий–свинец. В случае с системой K–Pb обе зависимости имеют один пик вблизи эквиатомного 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» ($4K + 4Pb = K_4Pb_4$). Эта «реакция» ускоряет скорость гомогенизации расплава, что проявляется как увеличение коэффициента взаимной диффузии. Аналог этого явления – хорошо известный эффект ускорения массопереноса в неоднородных по составу жидких и

газообразных растворах с химически реагирующими компонентами [157].

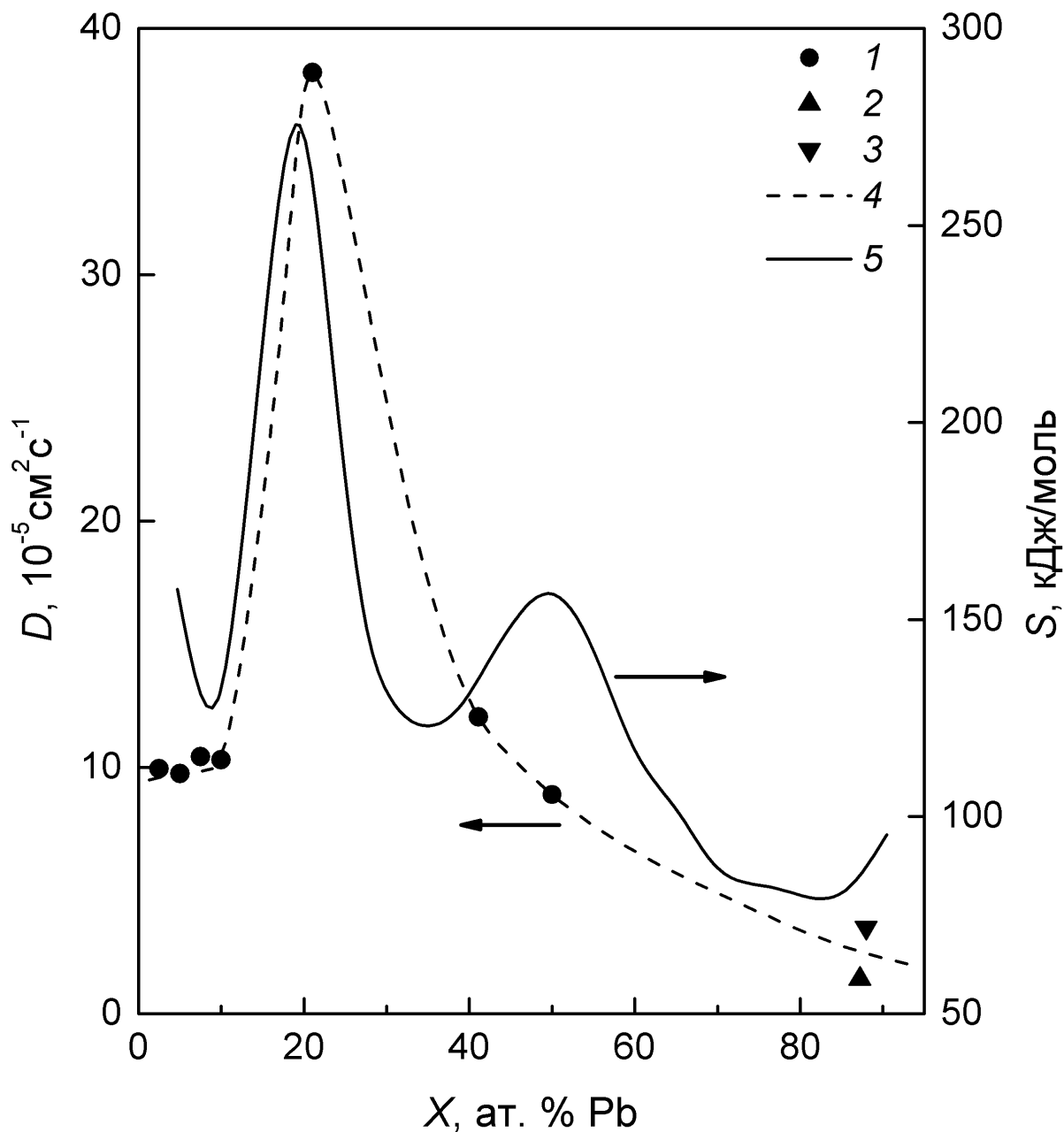


Рис. 4.3. Сопоставление концентрационных зависимостей коэффициента взаимной диффузии и функции стабильности Даркена для жидкой системы Na–Pb при 723 К. 1 – наши данные; 2 – данные [45]; 3 – [46]; 4 – оценочная зависимость $D(X)$; 5 – зависимость $S(X)$ из [6].

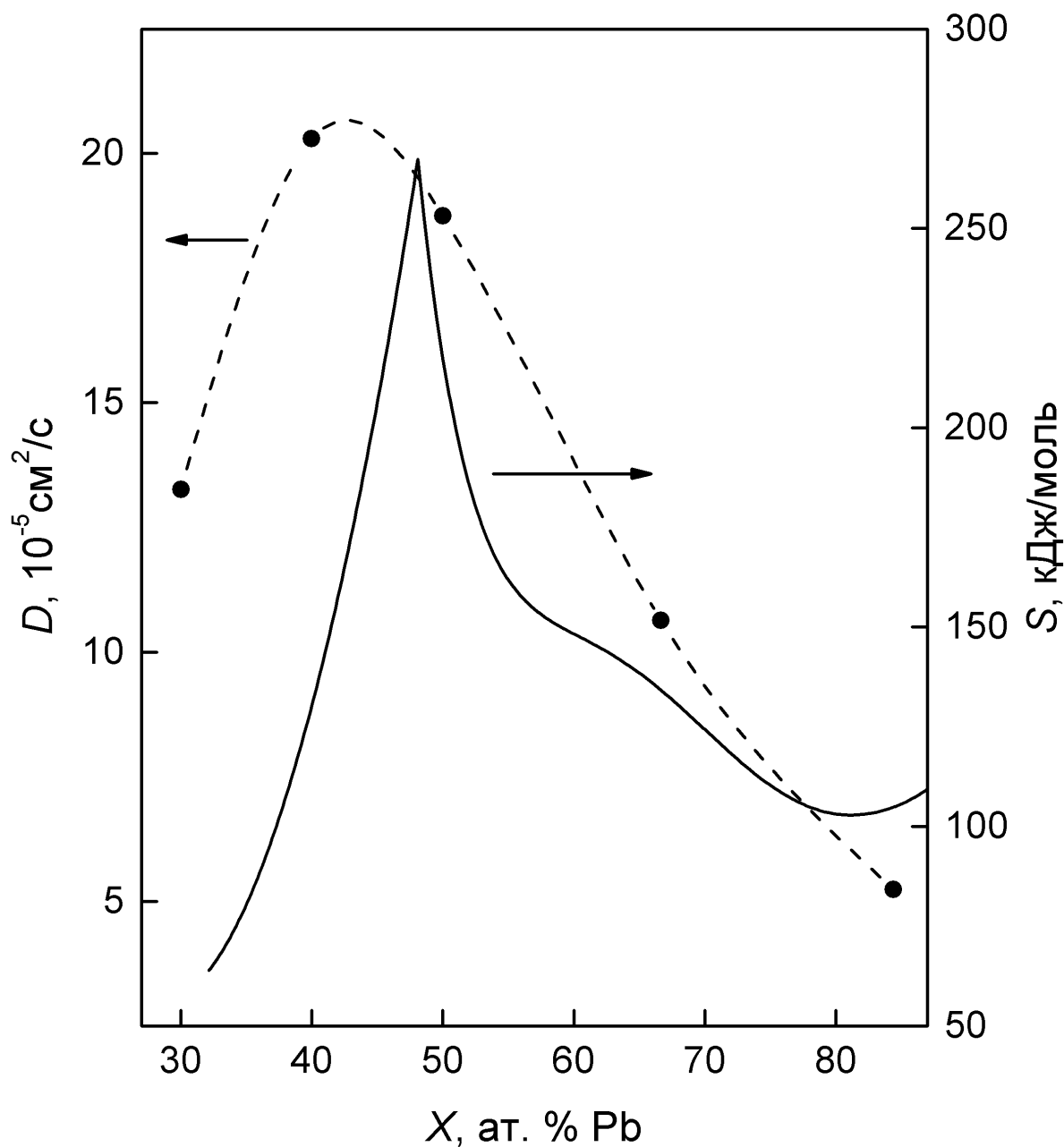


Рис. 4.4. Сопоставление концентрационных зависимостей коэффициента взаимной диффузии (построена по данным настоящей работы) и функции стабильности Даркена [7] для жидкой системы K–Pb при 879 K.

Для жидкой системы Na–Pb, как видно из рис. 4.3 данные по взаимной диффузии подтверждают наличие в структуре расплавов ассоциированных комплексов состава 4:1 (Na_4Pb). Однако, на зависимости $D(X)$, в отличие от $S(X)$, 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.

4.2 Оценка вязкости расплавов

Одним из факторов, влияющих на выбор той или иной жидкости в качестве теплоносителя, является величина ее вязкости. Однако, как указывалось в главе 1, имеется, по-видимому, лишь одна работа [5], 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, нами была проведена оценка 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.

На первом этапе, из полученных нами значений D и избыточных функций стабильности ES из работ [6, 7], с помощью соотношения Даркена (4.1), вычислялись коэффициенты взаимной диффузии D_{id} для гипотетических идеальных растворов натрий–свинец и калий–свинец. В связи с тем, что зависимость $ES(X)$ из [6] для жидкой системы Na-Pb вероятно завышена в области 50 ат. % Pb (см. главу 1 и предыдущий раздел), расчеты для расплавов натрий–свинец проводились для концентраций от 2,5 до 41 ат. % Pb . Концентрационные зависимости коэффициентов D_{id} представлены на рис. 4.5 и 4.6. Величина D_{id} для жидкой системы Na-Pb в интервале составов 2,5–41 ат. % Pb практически монотонно уменьшается с ростом содержания свинца. В случае с системой K-Pb зависимость $D_{id}(X)$ имеет минимум в районе эквипомного состава.

Полученные результаты по коэффициентам D_{id} позволяют оценить концентрационную зависимость вязкости жидких систем натрий–свинец и калий–свинец с помощью соотношения Стокса – Эйнштейна:

$$D_i = \frac{k_B T}{C \pi \eta r_i}, \quad (4.3)$$

где k_B – постоянная Больцмана; η – динамическая вязкость расплава; D_i , r_i – коэффициент самодиффузии и радиус частицы i , соответственно; C – константа, которая зависит от гидродинамических граничных условий и может варьироваться от 4 до 6 [51].

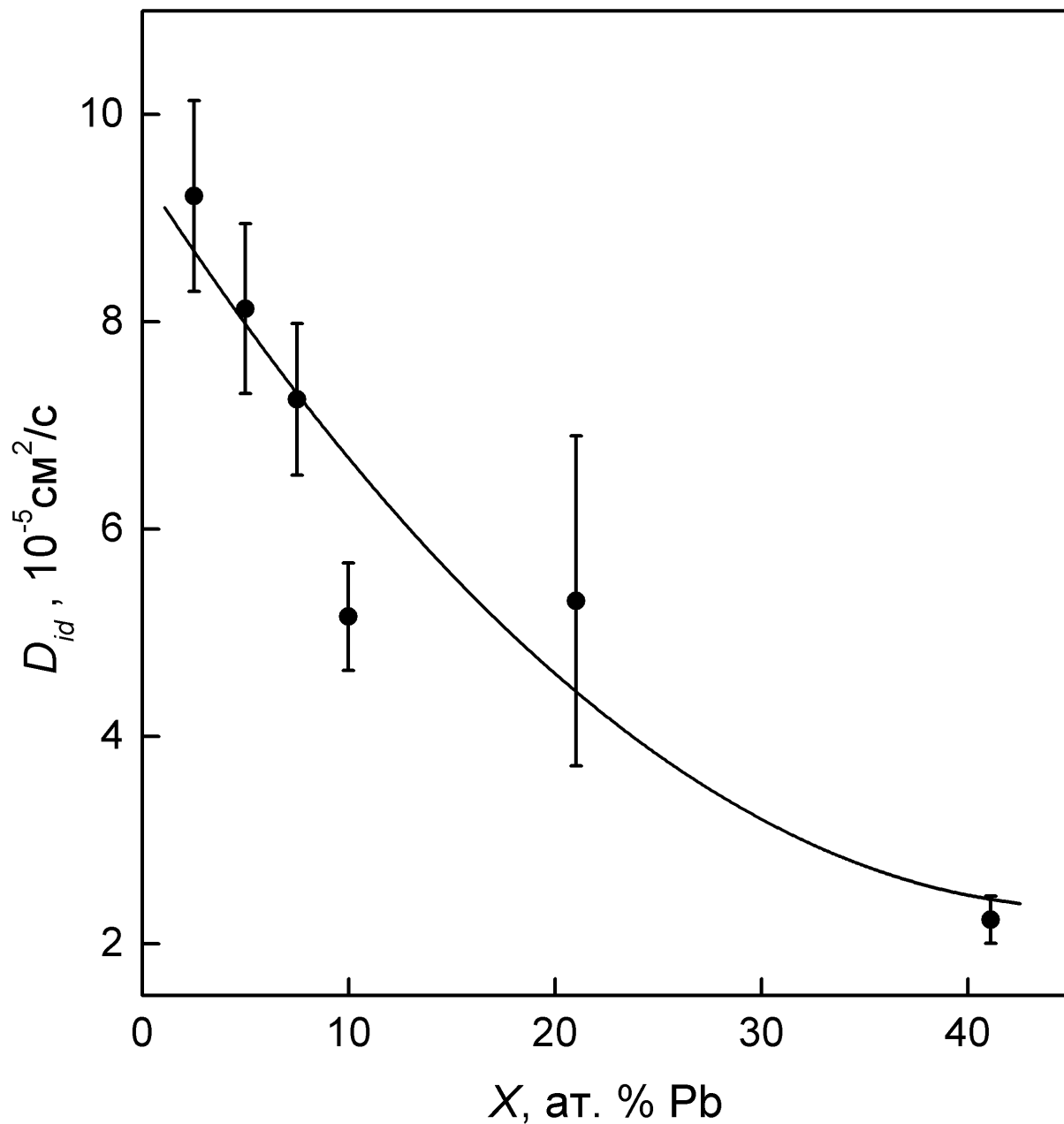


Рис. 4.5. Концентрационная зависимость D_{id} для жидкой системы Na-Pb при 723 К. Точки – расчет по уравнению Даркена (4.1). Линия – аппроксимация расчетных точек полиномом второй степени.

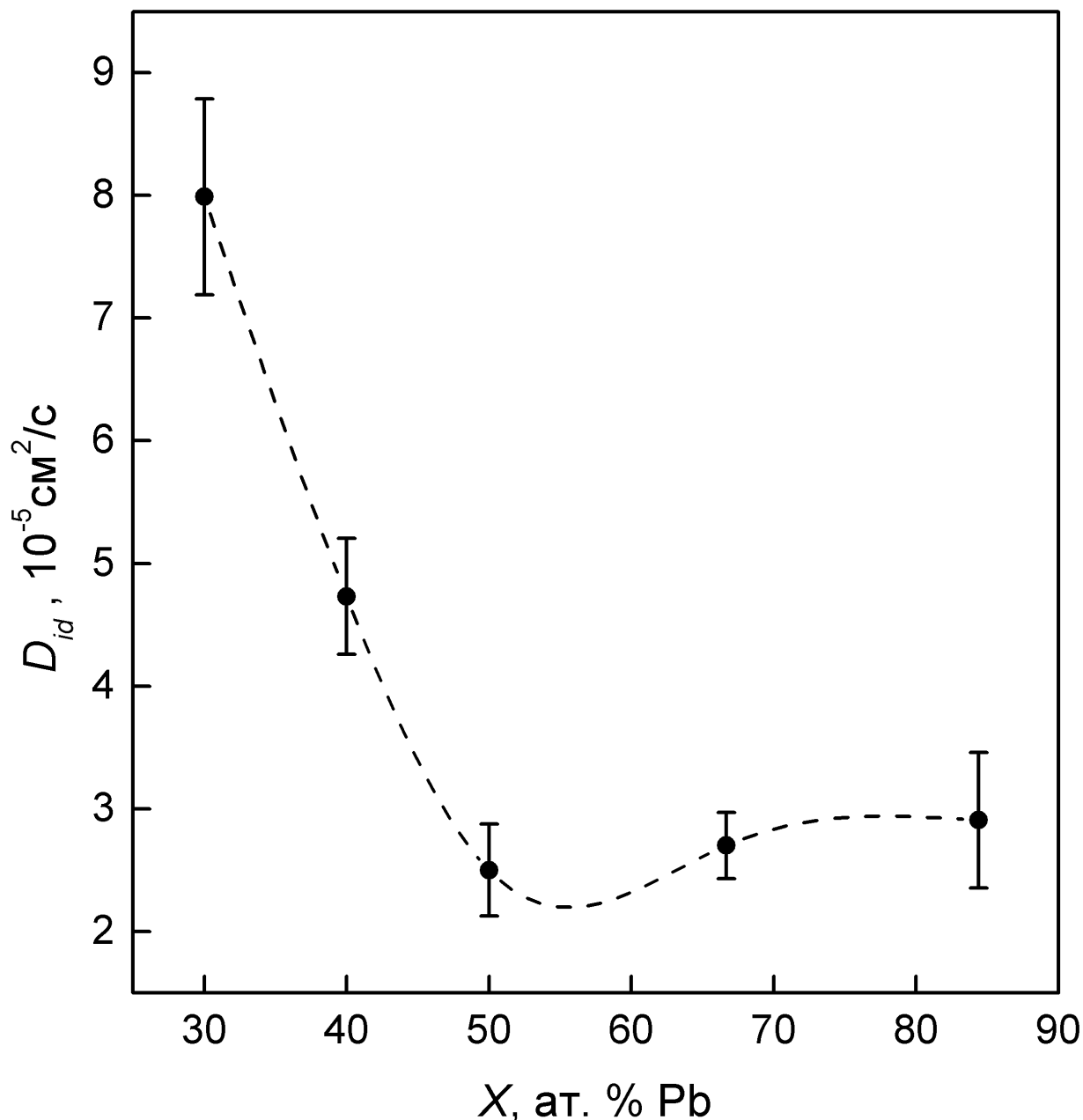


Рис. 4.6. Концентрационная зависимость D_{id} для жидкой системы К–Рb при 879 К. Точки – расчет по уравнению Даркена (4.1). Линия – сплайн-интерполяция расчетных точек.

Из (4.3), с учетом (4.2), получаем расчетную формулу для оценки вязкости:

$$\eta = \frac{k_B T}{C \pi D_{id}} \left(\frac{X}{r_M} + \frac{(1-X)}{r_{Pb}} \right), \quad (4.4)$$

где X – концентрация свинца в расплаве (в атомных долях), r_M (M – Na или K) и r_{Pb} – радиусы атомов компонентов в жидком сплаве. В качестве радиусов частиц мы использовали т.н. эмпирические атомные радиусы из работы Слэйтера (Slater) [158]:

$r_{\text{Pb}} = 180 \text{ пм}$; $r_{\text{Na}} = 180 \text{ пм}$; $r_{\text{K}} = 220 \text{ пм}$.

Как видно из рис. 4.7, оценка вязкости расплавов К–Рв с помощью (4.4) дает хорошее согласие с экспериментальными данными [5] при $C = 4$ (для пересчета динамической вязкости в кинематическую использовались наши данные по плотности).

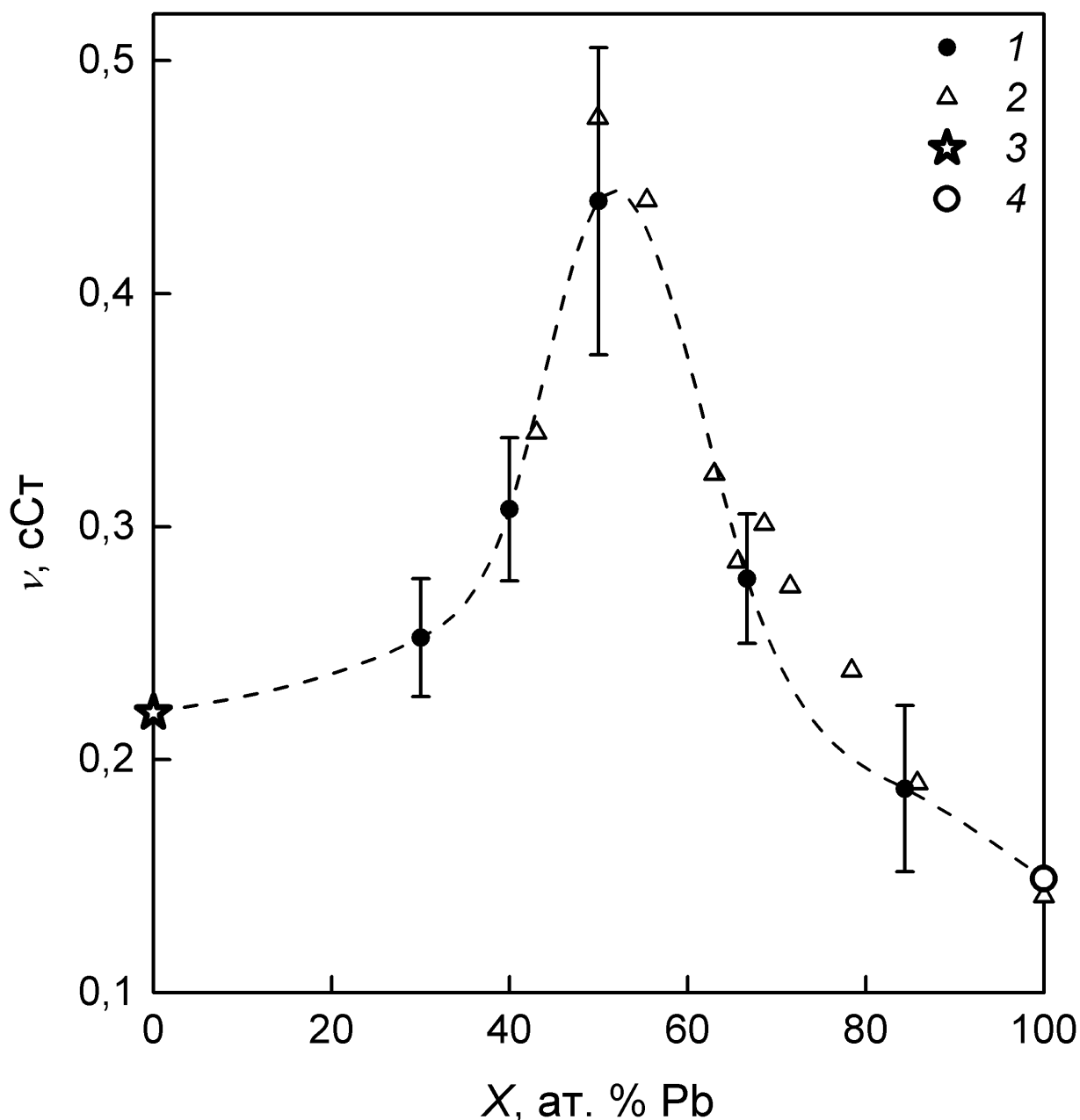


Рис. 4.7. Оценка концентрационной зависимости кинематической вязкости жидкой системы К–Рв при 879 К. Точки 1 – расчет по формуле (4.4) с коэффициентом $C = 4$; 2 – экспериментальные данные [5] для жидких сплавов и свинца; 3 – данные [65] для калия; 4 – данные [159] для свинца. Линия – сплайн-интерполяция расчетных точек 1 с учетом справочных данных [65, 159] для чистых металлов.

Результаты оценок вязкости расплавов Na–Рв (с коэффициентом $C = 6$) при

температуре 723 К показаны на рис. 4.8. Границы погрешностей D_{id} и η на рис. 4.5–4.8 приведены с учетом только ошибок измерений коэффициентов взаимной диффузии в нашей работе (не учитывались погрешности $S(X)$ из [6, 7], а также приближенный характер формулы (4.1)).

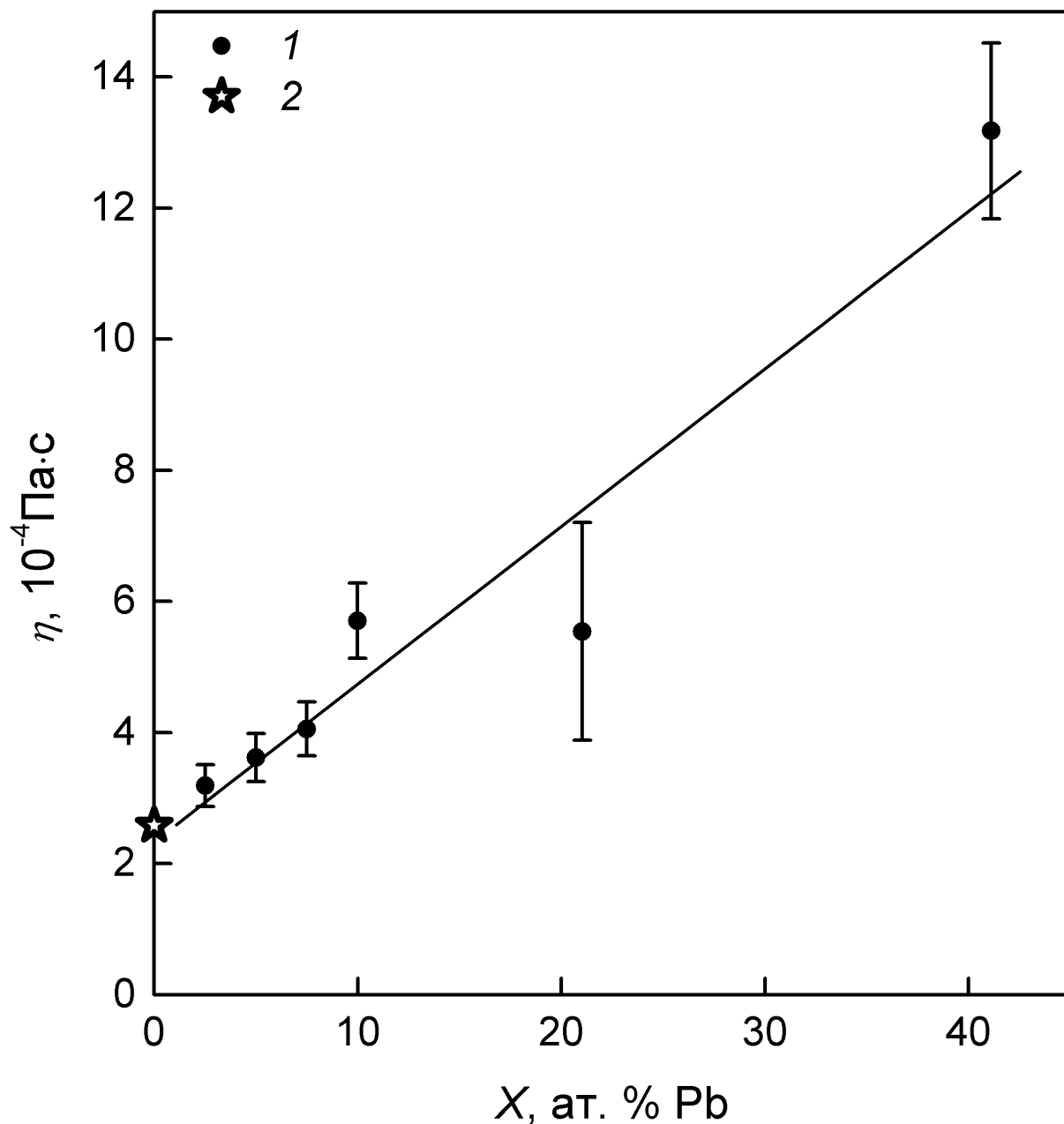


Рис. 4.8. Оценка концентрационной зависимости динамической вязкости для жидкой системы Na–Pb при 723 К. Точки 1 – расчет по формуле (4.4) с коэффициентом $C = 6$; 2 – данные [65] для чистого натрия; линия – аппроксимация расчетных точек 1 зависимостью (4.5).

Аппроксимация расчетных точек дает следующее выражение для концентрационной

зависимости вязкости жидкой системы натрий–свинец при 723 К:

$$\eta(X) = 2,34 \cdot 10^{-4} + 2,4 \cdot 10^{-5} X, \text{ Па}\cdot\text{с}. \quad (4.5)$$

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 (4.5) к чистому натрию дает значение, всего лишь на 10% отличающееся от вязкости расплава данного металла при 723 К, приведенной в монографии [65]: $\eta_{\text{Na}} = 2,58 \cdot 10^{-4}$ Па·с. Отметим, что рекомендуемая температурная зависимость вязкости жидкого натрия получена авторами [65] в результате обобщения и анализа результатов 10 экспериментальных работ, и ее погрешность оценивается в 3–5%.

Хорошее согласование расчетных и справочных значений вязкости натрия, а также наших оценок вязкости жидких сплавов K–Pb с экспериментальными данными из работы [5] указывает на надежность описанной выше методики оценки вязкости расплавов по данным о взаимной диффузии и термодинамическим свойствам. Отметим, 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nguyen V.T. The electronic structure of lithium-based liquid semiconducting alloys / V.T. Nguyen, J.E. Enderby // *Philosophical Magazine* – 1977. – Vol. 35, No. 4. – P. 1013–1019.
2. Морачевский А.Г. Физико-химические, структурные и технологические исследования жидких сплавов калия со свинцом / А.Г. Морачевский // *Журн. прикл. химии.* – 1992. – Т. 65, Вып. 6. – С. 1201–1218.
3. Морачевский А.Г. Физико-химические свойства, структура и электрохимическое поведение жидких сплавов системы натрий-свинец (обзор) / А.Г. Морачевский // *Журн. прикл. химии.* – 1997. – Т. 70, Вып. 7. – С. 1057–1071.
4. Буссе-Мачукас В.Б. Плотность жидких сплавов свинец-натрий и свинец-калий / В.Б. Буссе-Мачукас, А.Г. Морачевский // *Изв. вузов. Цв. металлургия.* – 1986. – № 4. – С. 33–36.
5. Буссе-Мачукас В.Б. Вязкость жидких сплавов системы свинец-калий / В.Б. Буссе-Мачукас, А.Г. Морачевский, И.Б. Маланина, С.И. Стаценко // *Изв. вузов. Цв. металлургия.* – 1975. – № 2. – С. 35–37.
6. Saboungi M.-L. Thermodynamic properties of molten sodium-lead alloys: EMF measurements and interpretation / M.-L. Saboungi, S.J. Herron, R. Kumar // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* – 1985. – Vol. 89, No. 4. – P. 375–380.
7. Saboungi M.-L. Anomalous behavior of liquid K–Pb alloys: excess stability, entropy, and heat capacity / M.-L. Saboungi, S.R. Leonard, J. Ellefson // *The Journal of Chemical Physics.* – 1986. – Vol. 85, No. 10. – P. 6072–6081.
8. Ruppertsberg H. Determination of the heat capacity of liquid alloys according to the $(\partial p/\partial T)_s$ procedure: Pb/Na / H. Ruppertsberg, J. Jost // *Thermochimica Acta.* – 1989. – Vol. 151. – P. 187–195.
9. Saar J. Specific heat of liquid K/Pb alloys calculated from $(\partial p/\partial T)_s$ and $q(T)$ data / J. Saar, H. Ruppertsberg // *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* – 1988. – Vol. 156, No. 2. – P. 587–591.
10. Matsunaga S. Magnetic susceptibilities of liquid Na-Pb alloys / S. Matsunaga, S. Takeda, S. Tamaki // *Journal of the Physical Society of Japan.* – 1984. – Vol. 53, No. 12. – P. 4362–4366.

11. Россия делает очередные шаги по переходу на замкнутый ядерный топливный цикл [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.rosatominternational.com/news/2016/11/29-11-1>.
12. Рачков В.И. Концепция перспективного энергоблока с быстрым натриевым реактором БН-1200 / В.И. Рачков, В.М. Поплавский, А.М. Цибуля, Ю.Е. Багдасаров, Б.А. Васильев, Ю.Л. Каманин, С.Л. Осипов, Н.Г. Кузавков, В.Н. Ершов, М.Р. Аширметов // Атомная энергия. – 2010. – Т. 108, № 4. – С. 201–205.
13. Поплавский В.М. Активная зона и топливный цикл для перспективного быстрого натриевого реактора / В.М. Поплавский, А.М. Цибуля, Ю.С. Хомяков, В.И. Матвеев, В.А. Елисеев, А.Г. Цикунов, Б.А. Васильев, С.Б. Белов, М.Р. Фаракшин // Атомная энергия. – 2010. – Т. 108, № 4. – С. 206–211.
14. БН-1200 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.ippe.ru/nuclear-power/fast-neutron-reactors/122-bn1200-reactor>.
15. Субботин В.И. Жидкометаллические теплоносители для ядерной энергетики / В.И. Субботин, М.Н. Арнольдов, Ф.А. Козлов, А.Л. Шимкевич // Атомная энергия. – 2002. – Т. 92, № 1. – С. 31.
16. Засорин И.И. Исследование свойств сплава натрия-свинец с целью выбора состава пожаробезопасного теплоносителя / И.И. Засорин, В.В. Кузнецова, В.В. Кумской, Н.И. Логинов, А.С. Михеев, А.В. Морозов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: физика ядерных реакторов. – 2008. – № 4. – С. 72–77.
17. Кузьмин А.М. Исследование характеристик внутренней самозащищенности быстрого реактора с натриево-свинцовым охлаждением активной зоны / А.М. Кузьмин, В.С. Окунев // Изв. вузов. Ядерная энергетика. – 2000. – № 2. – С. 94–100.
18. SpringerMaterials – properties of materials [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://materials.springer.com>.
19. Глазов А.Г. Реактор БРЕСТ и пристанционный ядерный топливный цикл / А.Г. Глазов, В.Н. Леонов, В.В. Орлов, А.Г. Сила-Новицкий, В.С. Смирнов, А.И. Филин, В.С. Цикунов // Атомная энергия. – 2007. – Т. 103, № 1. – С. 15–21.
20. БРЕСТ-ОД-300 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.ippe.ru/nuclear-power/fast-neutron-reactors/120-brest-300-nuclear-reactor>.
21. Колокол А.С. МД–моделирование металлических расплавов в обоснование концепции конструирования жидкометаллических теплоносителей. Препринт №

- ИАЭ-6281/11 / А.С. Колокол, Н.Н. Пономарев-Степной, И.Ю. Шимкевич, А.Л. Шимкевич – Москва: Российский научный центр «Курчатовский институт», 2003. – 41 с.
22. Darken L.S. Thermodynamics of binary metallic solutions / L.S. Darken // *Trans. Met. Soc. AIME* – 1967. – Vol. 239, No. 1. – P. 80–89.
 23. Calaway W.F. Electrical resistivity of the Na-Pb system: measurements and interpretation / W.F. Calaway, M.-L. Saboungi // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1983. – Vol. 13, No. 6. – P. 1213–1223.
 24. Meijer J.A. Electrical resistivities of liquid alkali-lead and alkali-indium alloys / J.A. Meijer, W. Geertsma, W. van der Lugt // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1985. – Vol. 15, No. 4. – P. 899–910.
 25. van der Marel C. The electrical resistivity of liquid Li-Sn, Na-Sn and Na-Pb alloys: strong effects of chemical interactions / C. van der Marel, A.B. van Oosten, W. Geertsma, W. van der Lugt // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1982. – Vol. 12, No. 10. – P. 2349–2361.
 26. Matsunaga S. Compound-forming effect in the resistivity of liquid Na-Pb alloys / S. Matsunaga, S. Tamaki // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1983. – Vol. 52, No. 5. – P. 1725–1729.
 27. Гантмахер В.Ф. Химическая локализация / В.Ф. Гантмахер // *Успехи физических наук*. – 2002. – Vol. 172, No. 11 – P. 1283–1293.
 28. van der Lugt W. Polyanions in liquid ionic alloys: a decade of research / W. van der Lugt // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1996. – Vol. 8, No. 34. – P. 6115–6138.
 29. Saboungi M.-L. Ordering in liquid alloys / M.-L. Saboungi, W. Geertsma, D.L. Price // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 1990. – Vol. 41, No. 1. – P. 207–244.
 30. Geertsma W. Electronic structure and charge-transfer-induced cluster formation in alkali-group-IV alloys / W. Geertsma, J. Dijkstra, W. van der Lugt // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1984. – Vol. 14, No. 8. – P. 1833–1845.
 31. Matsunaga S. Thermodynamic properties of liquid Na-Pb alloys / S. Matsunaga, T. Ishiguro, S. Tamaki // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1983. – Vol. 13, No. 3. – P. 587–595.
 32. Vetter F.A. Vapor pressure of magnesium over its binary liquid alloys with antimony and bismuth / F.A. Vetter, O. Kubaschewski // *Z. Electrochem.* – 1953. – Vol. 57, No. 4. – P. 243–248.

33. Bookless J.S. Use of F centers for the investigation of alloy thermodynamics. Potassium-lead system / J.S. Bookless, J.J. Egan // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1972. – Vol. 76, No. 8. – P. 1202–1205.
34. Johnson G.K. Heat capacity of liquid equiatomic potassium–lead alloy: anomalous temperature dependence / G.K. Johnson, M.-L. Saboungi // *The Journal of Chemical Physics*. – 1987. – Vol. 86, No. 11. – P. 6376–6380.
35. Takeda S. Structural study of liquid Na–Pb alloys by neutron diffraction / S. Takeda, S. Harada, S. Tamaki, E. Matsubara, Y. Waseda // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1987. – Vol. 56, No. 11. – P. 3934–3940.
36. Senda Y. The origin of the first sharp diffraction peak in liquid Na-Pb alloys: *ab initio* molecular-dynamics simulations / Y. Senda, F. Shimojo, K. Hoshino // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1999. – Vol. 11, No. 10. – P. 2199–2210.
37. Reijers H.T.J. Structure of liquid K-Pb alloys / H.T.J. Reijers, W. van der Lugt, C. van Dijk, M.-L. Saboungi // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1989. – Vol. 1, No. 31. – P. 5229–5241.
38. Reijers H.T.J. Structural properties of liquid alkali-metal – lead alloys: NaPb, KPb, RbPb, and CsPb / H.T.J. Reijers, M.-L. Saboungi, D.L. Price, J.W. Richardson, K.J. Volin, W. van der Lugt // *Physical Review B*. – 1989. – Vol. 40, No. 9. – P. 6018–6029.
39. Reijers H.T.J. Molecular-dynamics study of liquid NaPb, KPb, RbPb, and CsPb alloys / H.T.J. Reijers, W. van der Lugt, M.-L. Saboungi // *Physical Review B*. – 1990. – Vol. 42, No. 6. – P. 3395–3405.
40. van der Lugt W. Zintl ions as structural units in liquid alloys / W. van der Lugt // *Physica Scripta*. – 1991. – Vol. T39. – P. 372–377.
41. Hesson J.C. Densities of molten sodium-lead and sodium-bismuth alloys / J.C. Hesson, H. Shimotake, J.M. Tralmer // *JOM-Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. – 1968. – Vol. 20, No. 2. – P. 6–7.
42. McAlister S.P. The compressibility of liquid sodium alloys / S.P. McAlister // *Phil. Mag.* – 1972. – Vol. 26, No. 4. – P. 853–863.
43. Tumidajski P.J. Densities of liquid K–Pb alloys by a dilatometric method / P.J. Tumidajski // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 1991. – Vol. 30, No. 4. – P. 271–273.
44. Srikanth S. Volume effects and complexing in liquid K–Pb alloys / S. Srikanth, S. Chattopadhyay // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 1993. – Vol. 32, No. 2. – P. 103–107.

45. Морачевский А.Г. О диффузии натрия в жидкий свинец / А.Г. Морачевский, Е.А. Черепанова, А.Ф. Алабышев // Изв. вузов. Цв. металлургия. – 1960. – № 3. – С. 70–73.
46. Edwards J.B. The measurement of diffusion coefficients in binary liquid metals with a concentration cell / J.B. Edwards, E.E. Hucke, J.J. Martin // J. Electrochem. Soc. – 1968. – Vol. 115, No. 5. – P. 488–492.
47. Де Гроот С. Неравновесная термодинамика: Пер. с англ. / С. Де Гроот, П. Мазур. – М.: Мир, 1964. – 456 с.
48. Nath P.P. Characteristic Bhatia-Thornton static structure and diffusion coefficients of liquid LiNa and KPb alloys / P.P. Nath, R.N. Joarder // Indian Journal of Pure & Applied Physics. – 2005. – Vol. 43. – P. 180–183.
49. Brillo J. Relation between self-diffusion and viscosity in dense liquids: new experimental results from electrostatic levitation / J. Brillo, A.I. Pommrich, A. Meyer // Phys. Rev. Lett. – 2011. – Vol. 107, No. 16. – P. 165902.
50. Murarka R.K. Diffusion and viscosity in a supercooled polydisperse system / R.K. Murarka, B. Bagchi // Phys. Rev. E. – 2003. – Vol. 67, No. 5. – P. 51504.
51. Evans D.F. Tracer diffusion in polyatomic liquids / D.F. Evans, T. Tominaga, H.T. Davis // The Journal of Chemical Physics. – 1981. – Vol. 74 – No. 2 – P. 1298–1305.
52. Захаров М.С. Определение коэффициентов диффузии атомов металла в ртути / М.С. Захаров // Журнал физической химии. – 1965. – Т. 39, № 2. – С. 509.
53. Baranski A. Diffusion coefficients of metals in mercury / A. Baranski, S. Fitak, Z. Galus // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1975. – Vol. 60, No. 2. – P. 175–181.
54. Galus Z. Diffusion coefficients of metals in mercury / Z. Galus // Pure and Applied Chemistry. – 1984. – Vol. 56, No. 5. – P. 635–644.
55. Jain K.C. Transport properties in liquid metal binary alloys / K.C. Jain, N. Gupta, N.S. Saxena // physica status solidi (b). – 1993. – Vol. 178, No. 1. – P. 109–114.
56. Гарт Г. Радиоизотопное измерение плотности жидкостей и бинарных систем: Сокр. пер. с нем. / Г. Гарт. – М.: Атомиздат, 1975. – 184 с.
57. Басин А.С. Экспериментальное исследование плотности рубидия и цезия в интервале температур от 15 до 1300 °С: Дис... канд. техн. наук: 01.04.14 / А.С. Басин. – Новосибирск, 1970. – 164 с.

58. Хайрулин Р.А. Плотность, тепловое расширение и фазовые превращения жидких металлов, сплавов и соединений редкоземельных элементов: Дис... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14 / Р.А. Хайрулин. – Новосибирск, 2003. – 283 с.
59. Станкус С.В. Методика экспериментального определения плотности твердых и жидких материалов гамма-методом. Методика ГСССД МЭ 206–2013 / С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин, П.С. Попель. – М.: Стандартинформ, 2013. – 54 с.
60. Явойский В.И. Измерение плотности жидких металлов с помощью гамма-излучения / В.И. Явойский, А.А. Ежов, В.Ф. Кравченко, В.С.Усков, Ю.И. Небосов, Ю.А. Чернов // Изв. АН СССР, Металлы. – 1974. – № 4. – С. 61–66.
61. Немец О.Ф. Справочник по ядерной физике / О.Ф. Немец, Ю.В. Гофман. – Киев: Наукова думка, 1975. – 414 с.
62. Jost W. Diffusion in solids, liquids, gases / W. Jost. – New York: Academic Press, 1960.
63. Станкус С.В. Измерение термических свойств платины в интервале температур 293–2300 К методом проникающего излучения / С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин // Теплофизика высоких температур. – 1992. – Т. 30, № 3. – С. 487–494.
64. Hultgren R. Selected values of the thermodynamic properties of elements / R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley. – Ohio: Amer. Soc. Met., 1973. – 636 p.
65. Шпильрайн Э.Э. Теплофизические свойства щелочных металлов / Э.Э. Шпильрайн, К.А. Якимович, Е.Е. Тоцкий, Д.Л. Тимрот, В.А. Фомин. – М.: Издательство стандартов, 1970. – 485 с.
66. Блок управления тиристорами и симисторами ОВЕН БУСТ. Краткое описание [Электронный ресурс]. Режим доступа:
http://www.owen.ru/catalog/blok_upravleniya_tiristorami_i_simistorami_owen_bust/opisanie.
67. Модули АЦП ЦАП цифрового ввода / вывода на шины USB, Ethernet, RS-485 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.lcard.ru/products/ltr/about>.
68. Станкус С.В. Исследование плотности и теплового расширения лантаноидов в широком интервале температур твердого и жидкого состояний: Дис... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / С.В. Станкус. – Новосибирск, 1983. – 246 с.
69. Гольданский В.И. Статистика отсчетов при регистрации ядерных частиц / В.И. Гольданский, А.В. Куценко, М.М. Подгорецкий. – М.: Наука, 1959. – 412 с.

70. Hubbel J.H. Tables of X-ray mass attenuation coefficients and energy-absorption coefficients 1 keV to 20 MeV for elements Z=1 to 92 and 48 additional substances of dosimetric interest / J.H. Hubbel, S.M. Seltzer. – Gaithersburg (USA): NIST Ionizing Radiation Division, 1995. – 111 p.
71. Kozlovskii Y.M. Thermal expansion of beryllium oxide in the temperature interval 20–1550°C / Y.M. Kozlovskii, S.V. Stankus // High Temperature. – 2014. – Vol. 52, No. 4. – P. 536–540.
72. ГСССД 59-83. Молибден, монокристаллическая окись алюминия, сталь 12Х18Н10Т. Температурный коэффициент линейного расширения. – М.: Издательство стандартов, 1984. – 7 с.
73. Мельникова Т.Н. Термические свойства щелочных металлов в твердой фазе / Т.Н. Мельникова. – М.: ИВТАН СССР, 1988. – Вып. 6 – 48 с.
74. Gerward L. WinXCom—a program for calculating X-ray attenuation coefficients / L. Gerward, N. Guilbert, K.B. Jensen, H. Levring // Radiation Physics and Chemistry. – 2004. – Vol. 71, No. 3–4. – P. 653–654.
75. Станкус С.В. Расчет погрешностей измерений гамма-методом плотности и коэффициентов расширения материалов / С.В. Станкус // Гамма-метод в металлургическом эксперименте : Сб. науч. тр. – Новосибирск, 1981. – С. 71–75.
76. Рабинович С.Г. Погрешности измерений / С.Г. Рабинович. – Л.: Энергия, 1978. – 262 с.
77. Хайрулин Р.А. Термические свойства редкоземельных металлов в твердом и жидком состояниях: Дис... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / Р.А. Хайрулин. – Новосибирск, 1991. – 228 с.
78. Станкус С.В. Изменение плотности элементов при плавлении (общие закономерности). Препринт № 257. / С.В. Станкус. – Новосибирск: СО АН СССР, Институт теплофизики, 1991. – 45 с.
79. Станкус С.В. Термодинамические свойства и фазовые превращения редких элементов, их сплавов и соединений в конденсированном состоянии: Дис... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14 / С.В. Станкус. – Новосибирск, 1991. – 400 с.
80. Khairulin R.A. Study of the binary diffusion in liquid Sn–Pb and Al–Ge alloys by measurement of the melt concentration / R.A. Khairulin, S.V. Stankus, P.P. Bezverkhy // Journal of Alloys and Compounds. – 2000. – Vol. 312, No. 1–2. – P. 211–218.

81. Khairulin R.A. The interdiffusion in melts of tin-lead system of eutectic and near-eutectic composition / R.A. Khairulin, S.V. Stankus, A.S. Kosheleva // High Temperature. – 2008. – Vol. 46, No. 2. – P. 212–217.
82. Кузьменко П.П. Диффузия некоторых примесей в жидких Bi, Pb и Sn / П.П. Кузьменко, Г.И. Оноприенко, Е.И. Харьков // Журн. физ. химии. – 1966. – Т. 40, № 4. – С. 818–821.
83. Niwa K. Studies on diffusion in molten metals / K. Niwa, M. Shimoji, S. Kado, Y. Watanabe, T. Yokokawa // JOM. – 1957. – Vol. 9, No. 1. – P. 96–101.
84. Roberts-Austen W. On the diffusion of gold in solid lead at the ordinary temperature / W. Roberts-Austen // Proceedings of the Royal Society of London. – 1900. – Vol. 67, No. 435–441. – P. 101–105.
85. Lee N.-C. Getting ready for lead free solders / N.-C. Lee // Soldering and Surface Mount Technology. – 1997. – Vol. 9. – P. 65.
86. Kantola M. X-ray studies on the thermal expansion of copper- nickel alloys / M. Kantola, E. Tokola // Ann. Acad. Sci. Fenn. – 1967. – Vol. A VI (223). – P. 11.
87. Batchelder D.N. X-ray lattice constants of crystals by a rotating-camera method: Al, Ar, Au, CaF₂, Cu, Ge, Ne, Si / D.N. Batchelder, R.O. Simmons // Journal of Applied Physics. – 1965. – Vol. 36, No. 9. – P. 2864–2868.
88. White G.K. Problems in pressing key values: linear expansivity of copper / G.K. White, R.B. Roberts // High Temp.- High Press. – 1980. – Vol. 12, No. 3 – P. 311–316.
89. Станкус С.В. Изменение плотности элементов при плавлении. Методы и экспериментальные данные. Препринт № 247-91. / С.В. Станкус. – Новосибирск: СО АН СССР, Институт теплофизики, 1991. – 78 с.
90. Zimmermann L. Ueber das spezifische volumen von weißem roheisen / L. Zimmermann, H. Esser // Archiv für das Eisenhüttenwesen. – 1929. – Vol. 2, No. 12. – P. 867–870.
91. Bornemann K. Dichtemessungen von metallen und legierungen bei hohen temperaturen mit besonderer berücksichtigund des flüssigen zustandes. Messungen nach dem auftriebsverfahren. Die Systeme Cu-Sn und Cu-Al. / K. Bornemann, F. Sauerwald // Zeitschrift für metallkunde. – 1922. – Vol. 14. – P. 145–159.
92. Schmon A. Density determination of liquid copper and liquid nickel by means of fast resistive pulse heating and electromagnetic levitation / A. Schmon, K. Aziz, G. Pottlacher // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2015. – Vol. 46, No. 6. – P. 2674–2679.

93. Ухов В.Ф. Поверхностные свойства и плотности сплавов на основе палладия: Автореф. дис... канд. наук / В.Ф. Ухов. – Свердловск, 1968. – 19 с.
94. Аюшина Г.Д. Влияние температуры и состава на плотность и поверхностную энергию жидких сплавов алюминия с никелем / Г.Д. Аюшина, Е.С. Левин, П.В. Гельд // Журн. физ. химии. – 1969. – Т. 43, № 11. – С. 2756–2760.
95. Левин Е.С. Влияние температуры на плотность и поверхностную энергию жидкого никеля / Е.С. Левин, В.К. Завьялов, Г.Д. Аюшина // Физические свойства металлов и сплавов: тр. УПИ. – 1970. – № 186. – С. 98–102.
96. Shiraishi S.Y. The density of nickel in the superheated and supercooled liquid states / S.Y. Shiraishi, R.G. Ward // Canadian Metallurgical Quarterly. – 1964. – Vol. 3, No. 1 – P. 117–122.
97. Kirshenbaum A.D. The densities of liquid nickel and cobalt and estimate of their critical constants / A.D. Kirshenbaum, J.A. Cahill // Trans. of A.S.M. – 1963. – Vol. 56. – P. 281–286.
98. Lucas L.D. Densite du fer, du nickel et du cobalt a l'etat liquide / L.D. Lucas // C.r. Acad. Sci. Compt. Rend. – 1960. – Vol. 250. – P. 1850–1852.
99. Saito T. Densities of pure iron, cobalt and nickel in the molten state / T. Saito, Y. Sakuma // Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy. – 1970. – Vol. 22. – P. 57–65.
100. Тавадзе Ф.Н. Поверхностное натяжение и плотность боридов железа, кобальта и никеля / Ф.Н. Тавадзе, И.А. Байрамашвили, Д.В. Хантадзе // В сб. "Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах". – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет, 1965. – С. 376–382.
101. Fang L. Density and molar volume of liquid Ni–Co binary alloys / L. Fang, F. Xiao, Y.F. Wang, Z.N. Tao, K. MuKai // Materials Science and Engineering: B. – 2006. – Vol. 132, No. 1–2. – С. 174–178.
102. Brillo J. Density determination of liquid copper, nickel, and their alloys / J. Brillo, I. Egrý // International Journal of Thermophysics. – 2003. – Vol. 24, No. 4. – P. 1155–1170.
103. Saito T. Densities of pure iron, cobalt, nickel in the molten state / T. Saito, Y. Sakuma // J. Jap. Inst. Met. – 1967. – Vol. 31, No. 10 – P. 1140–1144.

104. Saito T. Density measurement of molten metals by levitation technique at temperatures between 1800 and 2200 °C / T. Saito, Y. Shiraishi, Y. Sakuma // TRANS IRON STEEL INST JAPAN. – 1969. – Vol. 9, No. 2. – P. 118–126.
105. Assael M.J. Reference data for the density and viscosity of liquid antimony, bismuth, lead, nickel and silver. / M.J. Assael, A.E. Kalyva, K.D. Antonia, R.M. Banish, I. Egry, J. Wu, E. Kaschnitz, W.A. Wakeham // High Temperatures-High Pressures. – 2012. – Vol. 41, No. 3. – P. 161–184.
106. Попель С.И. Температурная зависимость плотностей и поверхностного натяжения расплавов железо-никель / С.И. Попель, Л.М. Шергин, Б.В. Царевский // Журн. физ. хим. – 1969. – Т. 43, № 9. – С. 2365–2368.
107. Макеев В.В. Плотность и температурные коэффициенты расширения никеля, хрома и скандия в твердом и жидком состояниях / В.В. Макеев, П.С. Попель // Теплофизика высоких температур. – 1990. – Т. 28, № 4. – С. 704–707.
108. Еременко В.Н. Поверхностные свойства жидких сплавов на основе никеля. I. Система Ni – Sn – Al₂O₃ / В.Н. Еременко, В.И. Ниженко // Укр. хим. журн. – 1964. – Т. 30, № 2. – С. 125–132.
109. Drotning W.D. Thermal expansion of iron, cobalt, nickel, and copper at temperatures up to 600 K above melting / W.D. Drotning // High Temperatures-High Pressures. – 1981. – Vol. 13, № 4. – P. 441–458.
110. Nasch P.M. Density and thermal expansion of molten manganese, iron, nickel, copper, aluminum and tin by means of the gamma-ray attenuation technique / P.M. Nasch, S.G. Steinemann // Physics and Chemistry of Liquids. – 1995. – Vol. 29, No. 1. – P. 43–58.
111. Станкус С.В. Плотность жидких германия, кремния и никеля в переохлажденном состоянии / С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин // Тезисы докладов Всесоюз. совещ. "Теплофизика метастабильных жидкостей в связи с явлениями кипения и кристаллизации", ноябрь 1985 г. – Свердловск, 1985. – С. 203 – 204.
112. Chung S.K. A noncontact measurement technique for the density and thermal expansion coefficient of solid and liquid materials / S.K. Chung, D.B. Thiessen, W. Rhim // Review of Scientific Instruments. – 1996. – Vol. 67, No. 9. – P. 3175–3181.
113. Lucas L.D. Densite de metaux a haute temperature / L.D. Lucas // Memoires Sci. Revue Metallurgie. – 1972. – Vol. 69, No. 6. – P. 479.

114. Becker G. Ermittlung der oberflächenspannung geschmolzener metalle aus der form ruhender tropfen / G. Becker, F. Harders, H. Kornfeld // Archiv für das Eisenhüttenwesen. – 1949. – Vol. 20, No. 11–12. – P. 363–367.
115. Frohberg M.G. Von dichtemessungen an eisen-kobalt- und eisen-kupfer-legierungen / M.G. Von Frohberg, R. Weber // Arch. Eisenhuettenwes. – 1964. – Vol. 35. – P. 877–883.
116. El-Mehairy A.E. A new technique for determination of density of liquid metals: application to copper / A.E. El-Mehairy, R.G. Ward // Trans. Met. Soc. AIME. – 1963. – Vol. 227, No. 5. – P. 1226–1229.
117. Bian M. A new method for measuring density of high temperature melt / M. Bian, L. Ma, J. Wang // Acta Metall Sin. – 1986. – Vol. 22, No. 2 – P. 134–140.
118. Assael M.J. Reference data for the density and viscosity of liquid copper and liquid tin / M.J. Assael, A.E. Kalyva, K.D. Antoniadis, R. Michael Banish, I. Egry, J. Wu, E. Kaschnitz, W.A. Wakeham // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2010. – Vol. 39, No. 3. – P. 33105.
119. Lucas L.D. Volume of metals a. liquid alloys at high temperatures / L.D. Lucas // Mem. Sci. Rev. Met. – 1964. – Vol. 61. – P. 1–64.
120. Cahill J.A. The density of liquid copper from its melting point (1356°K.) to 2500°K. and an estimate of its critical constants / J.A. Cahill, A.D. Kirshenbaum // The Journal of Physical Chemistry. – 1962. – Vol. 66, No. 6. – P. 1080–1082.
121. Watanabe S. Densities of binary copper based alloys in liquid state / S. Watanabe, T. Saito // Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1972. – Vol. 13, No. 3. – P. 186–191.
122. Lucas L.D. Densite de l'argent, du cuivre, du palladium et du platine a l'etat liquide / L.D. Lucas // COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCES DE L'ACADEMIE DES SCIENCES. – 1961. – Vol. 253, No. 22. – P. 2526.
123. Ченцов В.П. Поверхностные свойства и плотность сплавов на основе серебра: Автореф. дис... канд. техн. наук / В.П. Ченцов. – Свердловск: АН СССР, УИЦ, Ин-т электрохимии, 1972. – 24 с.
124. 124. Widawski E. Dichtemessungen bei hohen Temperaturen. X. Über die direkte auftriebsmethode und die dichte schmelzflüssiger metalle, insbesondere von eisenlegierungen bei temperaturen bis 1600° / E. Widawski, F. Sauerwald // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1930. – Vol. 192, No. 1. – P. 145–160.

125. Ruud C.O. Copper and copper alloy density measurements / C.O. Ruud, M.T. Hepworth, J.M. Fernandez // *Metallurgical Transactions B.* – 1975. – Vol. 6, No. 2. – P. 351–352.
126. Hagen E.B. Ueber die wärmeausdehnung des natriums, des kaliums und deren legirung im festen und im geschmolzenen zustande / E.B. Hagen // *Annalen der Physik.* – 1883. – Vol. 255, No. 7. – P. 436–474.
127. Toepler M. Bestimmung der volumänderung beim schmelzen für eine anzahl von elementen / M. Toepler // *Annalen der Physik.* – 1894. – Vol. 289, No. 10. – P. 343–378.
128. Hackspill M.L. Densité, coefficients de dilatation et variation de volume à la fusion des métaux alcalins / M.L. Hackspill // *Comp. rend.* – 1911. – Vol. 152. – P. 259–262.
129. Bernini A. Sulla dilatazione termica del sodio, del potassio e del litio / A. Bernini, C. Cantoni // *Il Nuovo Cimento.* – 1914. – Vol. 8, No. 1. – P. 241–260.
130. Endo H. On the measurement of the change of volume in metals during solidification / H. Endo // *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.* – 1925. – Vol. 13. – P. 193–229.
131. Losana L. Variazione di volume degli element allatto della fusione. Nota 1 / L. Losana // *Gazz. Chem. Ital.* – 1935. – Vol. 65. – P. 851–864.
132. Кутовой В.И. Зависимость линейного коэффициента ослабления γ -излучения Co^{60} от температуры металла-поглотителя / В.И. Кутовой, В.И. Стеценко // *Атомная энергия.* – 1964. – Т. 17, № 3. – С. 224–225.
133. Иванов В.А. Плавление натрия при высоких давлениях / В.А. Иванов, И.Н. Макаренко, С.М. Стишов // *Письма в ЖЭТФ.* – 1970. – Т. 12, № 1. – С. 12–15.
134. Stokes R.H. The molar volumes and thermal expansion coefficients of solid and liquid potassium from 0–85 °C / R.H. Stokes // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 1966. – Vol. 27, No. 1. – P. 51–56.
135. Басин А.С. Исследование плотности легкоплавких металлов при переходе через точку плавления / А.С. Басин, С.П. Волчкова, А.Н. Соловьев // *ПМТФ.* – 1969. – № 6. – С. 128–133.
136. Макаренко И.Н. Термодинамика плавления щелочных металлов / И.Н. Макаренко, А.М. Николаенко, С.М. Стишов // *ЖЭТФ.* – 1978. – Т. 74, № 6. – С. 2175–2183.
137. Hansen M. Constitution of binary alloys / M. Hansen, K. Anderko. – New York: McGraw-Hill, 1958. – 1305 с.
138. Bornemann K. Dichtemessungen von metallen und legierungen bei hohen temperaturen mit besonderer berücksichitigung des flüssigen zustandes. Messungen nach dem

- dilatometerverfahren. Das system Sn-Bi / K. Bornemann, P. Siebe // Zeitschrift fur metallkunde. – 1922. – Vol. 14. – P. 329.
139. Sengupta S. Evolution of microstructure in bismuth–indium–tin eutectic alloy / S. Sengupta, H. Soda, A. Mclean // Journal of materials science. – 2005. – Vol. 40, No. 9–10. – P. 2607–2610.
140. Khairulin R.A. The density and the binary diffusion coefficients of bismuth-indium melts / R.A. Khairulin, S.V. Stankus, A.V. Baginskii, V.A. Bityutskii // High Temperatures-High Pressures. – 2009. – Vol. 38, No. 3. – P. 233–243.
141. Станкус С.В. Экспериментальное исследование плотности висмута в конденсированном состоянии в широком интервале температур / С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин, А.Г. Мозговой, В.В. Рощупкин, М.А. Покрасин // Теплофизика высоких температур. – 2005. – Т. 43, № 3. – С. 374–384.
142. Станкус С.В. Аномалии теплового расширения полуметаллов в жидком состоянии / С.В. Станкус, П.В. Тягельский // Расплавы. – 1991. – № 2. – С. 14–19.
143. Stankus S.V. Density of group IB liquid metals and their changes on crystallization / S.V. Stankus, P.V. Tyagelsky // Russ. J. Eng. Thermophys. – 1992. – Vol. 2, No. 2. – P. 93–101.
144. Hultgren R. Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys / R. Hultgren, R.L. Orr, P.D. Anderson – New York-London: John Wiley & Sons, 1963. – 963 p.
145. Moser Z. Surface tension measurements of the Bi-Sn and Sn-Bi-Ag liquid alloys / Z. Moser, W. Gasior, J. Pstrus // Journal of electronic materials. – 2001. – Vol. 30. – P. 1104.
146. Wang L. Density measurement of Sn-40Pb, Sn-57Bi, and Sn-9Zn by indirect archimedean method / L. Wang, A.P. Xian // Journal of Electronic Materials. – 2005. – Vol. 34, No. 11. – P. 1414–1419.
147. Moser Z. Surface tension of liquid Ag-Sn alloys: experiment versus modeling / Z. Moser, W. Gasior, J. Pstrus // Journal of Phase Equilibria. – 2001. – Vol. 22, No. 3. – P. 254.
148. Verhoeven J.D. The diffusion coefficient of Bi in dilute liquid alloys of Bi in Sn / J.D. Verhoeven, E.D. Gibson, M.B. Beardsley // Metallurgical Transactions B. – 1975. – Vol. 6, No. 2. – P. 349.
149. Buell C.H. Diffusion in the liquid Bi-Sn system / C.H. Buell, F.O. Shuck // Metallurgical Transactions. – 1970. – Vol. 1, No. 7. – P. 1875–1880.
150. Белашенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках / Д.К. Белашенко. – М.: Атомиздат, 1970. – 400 с.

151. Singh R.N. Segregation and immiscibility in liquid binary alloys / R.N. Singh, F. Sommer // Reports on Progress in Physics. – 1997. – Vol. 60, No. 1. – P. 57–150.
152. Price D.L. Melting in alkali-metal–lead alloys: KPb and CsPb / D.L. Price, M.-L. Saboungi // Physical Review B. – 1991. – Vol. 44, No. 14. – P. 7289–7296.
153. Khairulin R.A. The concentration dependences of molar volume, thermal expansion coefficient, and interdiffusion coefficient for liquid lead–magnesium system / R.A. Khairulin, S.V. Stankus // Journal of Nuclear Materials. – 2008. – Vol. 377, No. 3. – P. 501–505.
154. Franz J.R. Metal-non-metal transition in liquid alloys with polyvalent components / J.R. Franz, F. Brouers, C. Holzhey // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1982. – Vol. 12, No. 11. – P. 2611–2623.
155. Saar J. Calculation of $C_p(T)$ for liquid Li/Pb alloys from experimental $\rho(T)$ and $(\delta p/\delta T)_s$ data / J. Saar, H. Ruppertsberg // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1987. – Vol. 17, No. 2. – P. 305–314.
156. Soltwisch M. Dynamics of concentration fluctuations in a heterocoordinated binary liquid alloy / M. Soltwisch, D. Quitmann, H. Ruppertsberg, J.B. Suck // Physical Review B. – 1983. – Vol. 28, No. 10. – P. 5583–5598.
157. Rajalo G. Mass transfer in a liquid-liquid ozonation process / G. Rajalo, T. Petrovskaya, M. Glushko // Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry. – 2001. – Vol. 50, No. 1. – P. 18–27.
158. Slater J.C. Atomic radii in crystals / J.C. Slater // The Journal of Chemical Physics. – 1964. – Vol. 41, No. 10. – P. 3199–3204.
159. Sobolev V. Thermophysical properties of lead and lead–bismuth eutectic / V. Sobolev // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – Vol. 362, No. 2–3. – P. 235–247.

Таблица П1. Коэффициенты аппроксимационных полиномов (2.23) 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)	Интервал температур, 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

Таблица III. Коэффициенты аппроксимационных полиномов (2.23) для температурных зависимостей плотности исследованных жидких металлов и сплавов (продолжение)

Состав	T_0, K	$A_0, \text{кг/м}^3$	$-A_1, \text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{K})$	$A_2, 10^{-4} \cdot \text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{K}^2)$	Интервал температур, K
Na–Pb					
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

Таблица III. Коэффициенты аппроксимационных полиномов (2.23) для температурных зависимостей плотности исследованных жидких металлов и сплавов (продолжение)

Состав	T_0, K	$A_0, \text{кг/м}^3$	$-A_1, \text{кг/(м}^3 \cdot K)$	$A_2, 10^{-4} \cdot \text{кг/(м}^3 \cdot K^2)$	Интервал температур, K
K–Pb					
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

**Рекомендуемые данные по плотности и коэффициентам теплового расширения
исследованных жидких металлов и сплавов**

Таблица П2.1. Термические свойства никеля

Фаза	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} K^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
Твердое	145	8938	2,76	0,05	10,9
	160	8934	2,95	0,05	5,1
	180	8928	3,17	0,05	1,9
	200	8922	3,36	0,05	1,8
	220	8916	3,52	0,05	1,7
	240	8910	3,65	0,05	1,6
	260	8903	3,77	0,05	1,4
	280	8897	3,86	0,05	1,2
ГЦК	273,15	8899	3,83	0,05	1,2
	293,15	8892	3,92	0,05	1,1
	300	8890	3,95	0,05	1,1
	400	8853	4,31	0,05	1,0
	500	8813	4,70	0,05	1,0
	600	8770	5,14	0,05	0,9
	610	8765	5,21	0,05	1,1
	615	8763	5,25	0,05	1,1
	620	8761	5,30	0,05	1,1
	625	8758	5,36	0,05	1,1
T_C	628	8757	5,43	0,05	1,6
	630	8756	5,37	0,05	1,7
	635	8754	5,24	0,05	1,4
	640	8752	5,13	0,05	1,2
	645	8749	5,04	0,05	1,2
	650	8747	4,97	0,05	1,2
	700	8726	4,89	0,05	0,9
	ГЦК	800	8683	5,03	0,06

Таблица П2.1. Термические свойства никеля (продолжение)

Фаза	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} K^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
ГЦК	900	8638	5,19	0,06	0,9
	1000	8593	5,37	0,06	0,8
	1100	8546	5,58	0,06	0,8
	1200	8497	5,80	0,07	0,8
	1300	8447	6,05	0,07	0,7
	1400	8395	6,32	0,07	0,7
	1500	8341	6,61	0,07	0,7
	1600	8285	6,92	0,08	0,8
	1700	8226	7,25	0,08	0,8
	T_f^c	1728	8210	7,35	0,08
T_f^m Расплав	1728	7824	8,81	0,18	2,5
	1800	7774	8,87	0,20	2,5
	1900	7705	8,95	0,22	2,5
	2000	7636	9,03	0,24	2,5
	2030	7616	9,05	0,25	2,5

Таблица П2.2. Термические свойства меди

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} K^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
Твердое	1200	8464,3	7,96	0,22	5,7
	1300	8397,0	8,02	0,18	5,7
	T_f^c	1357,77	8358,1	8,06	0,15
T_f^m Расплав	1357,77	7942,3	9,16	0,19	1,6
	1400	7911,6	9,19	0,20	1,6
	1500	7838,8	9,28	0,22	1,6
	1600	7766,1	9,36	0,23	1,6
	1700	7693,4	9,45	0,25	1,6
	1800	7620,7	9,54	0,27	1,6
	1900	7547,9	9,64	0,28	1,6
	1940	7518,8	9,67	0,29	1,6

Таблица П2.3. Термические свойства расплава $\text{Bi}_{29,97}\text{Sn}_{70,03}$

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} \text{K}^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
T_L	439,3	8155,3	12,5	0,2	4,0
Расплав	450	8144,4	12,4	0,2	3,7
	500	8094,5	12,2	0,2	3,3
	550	8045,8	11,9	0,3	2,8
	600	7998,4	11,7	0,3	2,3
	650	7952,3	11,4	0,3	2,1
	700	7907,6	11,2	0,3	2,0
	750	7864,1	10,9	0,3	2,5
	800	7821,9	10,6	0,3	3,0
	850	7780,9	10,3	0,3	3,7
	900	7741,3	10,1	0,4	4,4
	920	7725,8	10,0	0,4	4,7

Таблица П2.4. Термические свойства эвтектического сплава $\text{Bi}_{43,96}\text{Sn}_{56,04}$

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} \text{K}^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
Твердое	288,5	8602,8	4,0	0,4	18
	293,15	8601,2	4,0	0,4	18
	300	8598,8	4,0	0,4	18
	350	8581,7	4,0	0,3	18
	400	8564,5	4,0	0,3	18
	T_f^c	411,2	8560,7	4,0	0,3
T_f^m Расплав	411,2	8637,1	12,0	0,2	3,8
	450	8597,1	11,9	0,2	3,4
	500	8546,4	11,8	0,2	3,0
	550	8496,5	11,7	0,3	2,6
	600	8447,4	11,5	0,3	2,1
	650	8399,0	11,4	0,3	2,1

Таблица П2.4. Термические свойства эвтектического сплава $\text{Bi}_{43,96}\text{Sn}_{56,04}$
(продолжение)

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} \text{K}^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
Расплав	700	8351,5	11,3	0,3	2,1
	750	8304,8	11,2	0,3	2,5
	800	8258,9	11,0	0,3	3,0
	850	8213,8	10,9	0,4	3,6
	900	8169,5	10,7	0,4	4,2
	922	8150,3	10,7	0,4	4,4

Таблица П2.5. Термические свойства расплава $\text{Bi}_{53,97}\text{Sn}_{46,03}$

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} \text{K}^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
T_L	434,3	8931,7	12,1	0,2	4,2
Расплав	450	8914,7	12,1	0,2	3,8
	500	8861,3	12,0	0,2	3,4
	550	8808,6	11,9	0,3	2,8
	600	8756,7	11,8	0,3	2,3
	650	8705,5	11,7	0,3	2,1
	700	8655,1	11,6	0,3	1,9
	750	8605,5	11,4	0,3	2,5
	800	8556,7	11,3	0,3	3,0
	850	8508,6	11,2	0,4	3,7
	900	8461,2	11,1	0,4	4,5
	924	8438,8	11,0	0,4	4,8

Таблица П2.6. Термические свойства расплава $\text{Ag}_{41,7}\text{Sn}_{59,3}$

Состояние	T , К	ρ , кг/м ³	β , 10 ⁻⁵ К ⁻¹	Погрешность, %	
				ρ	β
T_L	709,7	7895,6	11,4	0,2	12,0
Расплав	750	7859,8	11,1	0,3	8,2
	800	7817,3	10,6	0,3	4,4
	850	7776,8	10,1	0,3	6,6
	900	7738,4	9,7	0,4	8,9
	941	7708,5	9,3	0,4	13,8

Таблица П2.7. Термические свойства эвтектического сплава $\text{Ag}_{3,85}\text{Sn}_{96,15}$

Состояние	T , К	ρ , кг/м ³	β , 10 ⁻⁵ К ⁻¹	Погрешность, %	
				ρ	β
Твердое	293,15	7393,9	5,7	0,5	24,2
	300	7391,0	5,8	0,5	22,4
	350	7369,2	6,0	0,5	15,5
	400	7346,5	6,3	0,4	8,6
	450	7322,7	6,6	0,4	17,1
	T_f^c	495	7300,5	6,9	0,3
T_f^m Расплав	495	7094,5	11,2	0,2	4,4
	500	7090,5	11,2	0,2	4,3
	550	7051,4	11,0	0,2	3,6
	600	7013,2	10,8	0,2	2,8
	650	6975,9	10,6	0,3	2,2
	700	6939,4	10,4	0,3	1,6
	750	6903,8	10,2	0,3	2,0
	800	6869,1	10,0	0,3	2,3
	850	6835,3	9,8	0,3	3,3
	900	6802,3	9,6	0,3	4,2
	950	6770,3	9,3	0,3	5,3

Таблица П2.8. Термические свойства эвтектического сплава $\text{Bi}_{42,7}\text{In}_{33,65}\text{Sn}_{23,65}$

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} \text{K}^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
Твердое (T_f^c)	352,2	8741,0	–	0,4	–
T_f^m Расплав	352,2	8624,3	12,3	0,2	3,5
	400	8573,7	12,3	0,2	3,2
	450	8521,4	12,2	0,2	2,9
	500	8469,8	12,1	0,3	2,7
	550	8418,9	12,0	0,3	2,5
	600	8368,7	11,9	0,3	2,3
	650	8319,1	11,8	0,3	2,4
	700	8270,1	11,8	0,3	2,4
	750	8221,9	11,7	0,3	2,7
	800	8174,3	11,6	0,4	3,0
	850	8127,3	11,5	0,4	3,3
	900	8081,1	11,4	0,4	3,7
	942	8042,7	11,3	0,4	4,0

Таблица П2.9. Термические свойства натрия

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} \text{K}^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
Твердое	293,15	968,3	22,4	0,4	10,1
	300	966,8	22,4	0,4	10,1
	350	956,0	22,6	0,3	10,1
	T_f^c 370,98	951,5	22,8	0,2	10,1
T_f^m Расплав	370,98	927,3	25,05	0,2	1,3
	400	920,6	25,2	0,2	1,3
	450	908,9	25,6	0,2	1,3
	500	897,3	25,9	0,3	1,3
	550	885,7	26,2	0,3	1,3
	600	874,1	26,6	0,3	1,3
	650	862,5	26,9	0,3	1,3

Таблица П2.9. Термические свойства натрия (продолжение)

Состояние	T , К	ρ , кг/м ³	β , 10 ⁻⁵ К ⁻¹	Погрешность, %	
				ρ	β
Расплав	700	850,9	27,3	0,3	1,3
	750	839,3	27,7	0,4	1,3
	800	827,6	28,1	0,4	1,3
	850	816,0	28,5	0,4	1,3
	900	804,4	28,9	0,4	1,3
	920	799,8	29,0	0,4	1,3

Таблица П2.10. Термические свойства расплава Na_{97,5}Pb_{2,5}

Состояние	T , К	ρ , кг/м ³	β , 10 ⁻⁵ К ⁻¹	Погрешность, %	
				ρ	β
T_L	502,5	1098,4	24,6	0,2	1,9
Расплав	550	1085,6	24,9	0,2	1,9
	600	1072,1	25,2	0,3	1,9
	650	1058,6	25,5	0,3	1,9
	700	1045,1	25,8	0,3	1,9
	750	1031,6	26,2	0,3	1,9
	800	1018,1	26,5	0,4	1,9
	850	1004,6	26,9	0,4	1,9
	900	991,1	27,2	0,4	1,9
	950	977,6	27,6	0,5	1,9
	970	972,2	27,8	0,5	1,9

Таблица П2.11. Термические свойства расплава Na_{95,0}Pb_{5,0}

Состояние	T , К	ρ , кг/м ³	β , 10 ⁻⁵ К ⁻¹	Погрешность, %	
				ρ	β
T_L	547	1297,4	24,0	0,2	1,9
Расплав	550	1296,5	24,0	0,2	1,9
	600	1281,0	24,3	0,2	1,9

Таблица П2.11. Термические свойства расплава $\text{Na}_{95,0}\text{Pb}_{5,0}$ (продолжение)

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} \text{K}^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
Расплав	650	1265,4	24,6	0,3	1,9
	700	1249,8	24,9	0,3	1,9
	750	1234,3	25,2	0,3	1,9
	800	1218,7	25,5	0,3	1,9
	850	1203,2	25,9	0,4	1,9
	900	1187,6	26,2	0,4	1,9
	935	1176,7	26,4	0,4	1,9

Таблица П2.12. Термические свойства расплава $\text{Na}_{92,5}\text{Pb}_{7,5}$

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} \text{K}^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
T_L	571,9	1512,5	24,0	0,2	2,5
Расплав	600	1502,3	24,1	0,2	2,5
	650	1484,2	24,4	0,2	2,5
	700	1466,0	24,7	0,3	2,5
	750	1447,9	25,1	0,3	2,5
	800	1429,8	25,4	0,4	2,5
	850	1411,6	25,7	0,4	2,5
	900	1393,5	26,0	0,4	2,5
	950	1375,4	26,4	0,5	2,5
	953	1374,3	26,4	0,5	2,5

Таблица П2.13. Термические свойства расплава $\text{Na}_{90,0}\text{Pb}_{10,0}$

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} \text{K}^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
T_L	594,9	1733,1	23,8	0,2	2,4
Расплав	600	1731,0	23,8	0,2	2,4
	650	1710,4	24,1	0,2	2,4

Таблица П2.13. Термические свойства расплава $\text{Na}_{90,0}\text{Pb}_{10,0}$ (продолжение)

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} \text{K}^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
Расплав	700	1689,8	24,4	0,3	2,4
	750	1669,2	24,7	0,3	2,4
	800	1648,6	25,0	0,3	2,4
	850	1628,0	25,3	0,4	2,4
	900	1607,3	25,7	0,4	2,4
	950	1586,7	26,0	0,4	2,4
	956	1584,3	26,0	0,4	2,4

Таблица П2.14. Термические свойства расплава $\text{Na}_{79,0}\text{Pb}_{21,0}$

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} \text{K}^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
T_L	659,5	2865,1	30,9	0,2	3,4
Расплав	700	2829,7	30,4	0,2	3,0
	750	2787,4	29,8	0,3	2,7
	800	2746,6	29,2	0,3	2,3
	850	2707,2	28,5	0,4	2,7
	900	2669,4	27,8	0,4	3,1
	950	2632,9	27,1	0,5	3,8

Таблица П2.15. Термические свойства расплава $\text{Na}_{69,2}\text{Pb}_{30,8}$

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} \text{K}^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
T_L	678	3911,7	23,9	0,2	2,5
Расплав	700	3891,1	24,0	0,2	2,5
	750	3844,5	24,3	0,2	2,5
	800	3797,8	24,6	0,3	2,5
	850	3751,1	24,9	0,3	2,5
	900	3704,4	25,2	0,4	2,5
	950	3657,7	25,5	0,4	2,5
	963	3645,6	25,6	0,4	2,5

Таблица П2.16. Термические свойства расплава $\text{Na}_{58,9}\text{Pb}_{41,1}$

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} \text{K}^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
T_L	607,2	5047,9	20,7	0,2	2,5
Расплав	650	5003,1	20,9	0,2	2,5
	700	4950,8	21,1	0,3	2,5
	750	4898,5	21,4	0,3	2,5
	800	4846,2	21,6	0,3	2,5
	850	4793,9	21,8	0,3	2,5
	900	4741,5	22,1	0,4	2,5
	950	4689,2	22,3	0,4	2,5
	954	4685,0	22,3	0,4	2,5

Таблица П2.17. Термические свойства расплава $\text{Na}_{50,0}\text{Pb}_{50,0}$

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} \text{K}^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
T_L	644,6	5945,6	18,3	0,2	2,5
Расплав	650	5939,7	18,3	0,2	2,5
	700	5885,4	18,5	0,2	2,5
	750	5831,1	18,6	0,3	2,5
	800	5776,8	18,8	0,3	2,5
	850	5722,5	19,0	0,3	2,5
	900	5668,2	19,2	0,3	2,5
	950	5613,9	19,3	0,4	2,5
	966	5596,5	19,4	0,4	2,5

Таблица П2.18. Термические свойства расплава $\text{Na}_{36,5}\text{Pb}_{63,5}$

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} \text{K}^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
T_L	574,65	7305,7	16,1	0,2	2,5
Расплав	600	7275,8	16,2	0,2	2,5

Таблица П2.18. Термические свойства расплава $\text{Na}_{36,5}\text{Pb}_{63,5}$ (продолжение)

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} \text{K}^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
Расплав	650	7216,8	16,3	0,2	2,5
	700	7157,8	16,5	0,3	2,5
	750	7098,9	16,6	0,3	2,5
	800	7039,9	16,8	0,3	2,5
	820	7016,3	16,8	0,3	2,5

Таблица П2.19. Термические свойства расплава $\text{Na}_{30,0}\text{Pb}_{70,0}$

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} \text{K}^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
T_L	593,1	7823,7	13,9	0,2	2,5
Расплав	600	7816,2	13,9	0,2	2,5
	650	7761,8	14,0	0,2	2,5
	700	7707,5	14,1	0,2	2,5
	750	7653,2	14,2	0,3	2,5
	800	7598,9	14,3	0,3	2,5
	803	7595,6	14,3	0,3	2,5

Таблица П2.20. Термические свойства калия

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} \text{K}^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
Твердое	293,15	860,2	27,7	0,4	12,1
	300	858,6	27,8	0,4	12,1
T_f^c	336,66	849,8	28,1	0,2	12,1
Расплав	T_f^m 336,66	828,5	28,1	0,2	1,3
	350	825,4	28,2	0,2	1,3
	400	813,7	28,7	0,2	1,3
	450	802,0	29,1	0,2	1,3
	500	790,4	29,5	0,3	1,3

Таблица П2.20. Термические свойства калия (продолжение)

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} K^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
Расплав	550	778,7	29,9	0,3	1,3
	600	767,1	30,4	0,3	1,3
	650	755,4	30,9	0,3	1,3
	700	743,8	31,3	0,4	1,3
	750	732,1	31,8	0,4	1,3
	800	720,4	32,4	0,4	1,3
	850	708,8	32,9	0,5	1,3
	900	697,1	33,4	0,5	1,3
	950	685,5	34,0	0,5	1,3
	965	682,0	34,2	0,5	1,3

Таблица П2.21. Термические свойства расплава $K_{70,0}Pb_{30,0}$

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} K^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
T_L	693,2	2617,2	19,3	0,2	4,6
Расплав	700	2613,8	19,5	0,2	4,4
	750	2587,8	20,5	0,3	3,0
	800	2560,8	21,5	0,3	1,6
	850	2532,7	22,6	0,3	1,8
	900	2503,5	23,7	0,3	1,9
	950	2473,2	24,9	0,4	3,0
	974	2458,3	25,5	0,4	3,5

Таблица П2.22. Термические свойства расплава $K_{60,0}Pb_{40,0}$

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} K^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
T_L	789,7	3475,7	16,5	0,2	10,5
Расплав	800	3469,7	16,8	0,2	9,4

Таблица П2.22. Термические свойства расплава $K_{60,0}Pb_{40,0}$ (продолжение)

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} K^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
Расплав	850	3439,3	18,4	0,3	5,9
	900	3406,4	20,0	0,4	2,3
	950	3371,1	21,7	0,4	5,4
	972	3353,3	22,5	0,4	6,8

Таблица П2.23. Термические свойства расплава $K_{50,0}Pb_{50,0}$

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} K^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
T_L	862,2	4453,1	20,7	0,2	8,0
Расплав	900	4417,9	21,2	0,3	3,8
	950	4370,6	21,9	0,3	5,7
	982	4339,9	22,3	0,4	7,6

Таблица П2.24. Термические свойства расплава $K_{33,3}Pb_{66,7}$

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} K^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
T_L	712,9	6479,1	17,6	0,2	1,5
Расплав	750	6436,8	17,7	0,2	1,5
	800	6379,8	17,9	0,2	1,5
	850	6322,8	18,0	0,2	1,5
	900	6265,7	18,2	0,3	1,5
	950	6208,7	18,4	0,3	1,5
	965	6181,3	18,5	0,3	1,5

Таблица П2.25. Термические свойства расплава $K_{15,6}Pb_{84,4}$

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} K^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
T_L	583,3	8686,5	14,1	0,2	1,4
Расплав	600	8666,0	14,1	0,2	1,4
	650	8604,9	14,2	0,2	1,4
	700	8543,7	14,3	0,2	1,4
	750	8482,6	14,4	0,2	1,4
	800	8421,4	14,5	0,3	1,4
	850	8360,3	14,6	0,3	1,4
	900	8299,1	14,7	0,3	1,4
	950	8238,0	14,8	0,3	1,4
	963	8222,1	14,9	0,3	1,4

Таблица П2.26. Термические свойства эвтектического сплава $K_{9,3}Pb_{90,7}$

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} K^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
Твердое	293,15	10214	6,4	0,6	17
	300	10210	6,5	0,6	17
	350	10175	7,2	0,6	11
	400	10136	8,0	0,5	5
	450	10094	8,8	0,5	4
	500	10048	9,6	0,5	7
	T_f^c	545,3	10003	10,3	0,4
T_f^m Расплав	545,3	9631	13,3	0,2	1,2
	550	9625	13,3	0,2	1,2
	600	9561	13,4	0,2	1,2
	650	9497	13,5	0,2	1,2
	700	9434	13,5	0,2	1,2
	750	9370	13,6	0,2	1,2
	800	9306	13,7	0,2	1,2

Таблица П2.26. Термические свойства эвтектического сплава $K_{9,3}Pb_{90,7}$
(продолжение)

Состояние	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta, 10^{-5} K^{-1}$	Погрешность, %	
				ρ	β
Расплав	850	9242	13,8	0,3	1,2
	900	9178	13,9	0,3	1,2
	950	9114	14,0	0,3	1,2

**Экспериментальные данные по коэффициентам взаимной диффузии в
исследованных жидких сплавах**

Таблица ПЗ.1. Коэффициенты взаимной диффузии в расплавах системы К–Рb

Состав, ат. % Рb	Температура, К	D , 10^{-5} см ² /с
30,0	722,0	$6,7 \pm 0,7$
30,0	795,5	$9,8 \pm 1,0$
30,0	880,5	$13,4 \pm 1,3$
30,0	971,9	$16,6 \pm 1,7$
40,0	814,7	$17,6 \pm 1,8$
40,0	891,0	$20,5 \pm 2,1$
40,0	971,3	$21,4 \pm 2,1$
50,0	932,1	$19,5 \pm 2,9$
66,7	763,7	$6,2 \pm 0,6$
66,7	864,3	$10,3 \pm 1,0$
66,7	964,1	$12,1 \pm 1,2$
84,4	659,8	$2,0 \pm 0,3$
84,4	820,4	$4,5 \pm 1,1$
84,4	966,3	$6,2 \pm 0,8$

Таблица ПЗ.2. Коэффициенты взаимной диффузии в расплавах системы Na–Рb

Состав, ат. % Рb	Температура, К	D , 10^{-5} см ² /с
2,5	551,0	$4,9 \pm 0,5$
2,5	738,4	$10,3 \pm 1,0$
2,5	921,3	$16,7 \pm 1,7$
2,5	971,1	$18,2 \pm 1,8$
5,0	587,5	$5,5 \pm 0,5$
5,0	762,6	$11,1 \pm 1,1$
5,0	935,0	$17,3 \pm 1,7$
7,5	631,3	$7,5 \pm 0,8$

Таблица ПЗ.2. Коэффициенты взаимной диффузии в расплавах системы Na–Pb (продолжение)

Состав, ат. % Pb	Температура, К	D , 10^{-5} см ² /с
7,5	771,9	$11,9 \pm 1,2$
7,5	952,9	$19,1 \pm 1,9$
10,0	636,2	$7,1 \pm 0,7$
10,0	776,1	$12,4 \pm 1,2$
10,0	956,3	$19,9 \pm 2,0$
21,0	662,3	$24,0 \pm 5,6$
21,0	697,8	$32,4 \pm 9,9$
41,1	673,1	$9,6 \pm 1,0$
41,1	819,6	$16,9 \pm 1,7$
50,0	674,3	$8,5 \pm 1,2$
50,0	724,7	$8,9 \pm 0,7$

Таблица ПЗ.3. Коэффициенты взаимной диффузии в расплавах системы Bi–Sn

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

Таблица ПЗ.4. Коэффициенты взаимной диффузии в расплавах системы Ag–Sn

Состав, ат. % Sn	Температура, К	D , 10^{-5} см ² /с
59,3	774,9	$2,2 \pm 0,3$
59,3	869,2	$4,7 \pm 0,6$
59,3	944,3	$5,4 \pm 0,5$

Список основных публикаций автора по теме диссертационной работы

Статьи в рецензируемых журналах (список ВАК)

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.
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.
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.
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.
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.
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.
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.
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.
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.
10. Хайрулин Р.А. Термические свойства жидких сплавов системы К–Pb / Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус, Р.Н. Абдуллаев // Теплофизика и аэромеханика. – 2015. – Т. 22, № 3. – С. 359–364.
 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.

Тезисы докладов и труды конференций

1. Абдуллаев Р.Н. Плотность и коэффициенты взаимной диффузии расплавов висмут–олово эвтектического и околоэвтектического составов / Р.Н. Абдуллаев // Материалы XLVII Международной конференции «Студент и научно-технический прогресс»: Физика, 11–15 апреля 2009 г. – Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2009. – С. 207.
2. 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.
3. Абдуллаев Р.Н. Термические свойства и коэффициенты взаимной диффузии расплавов системы натрий–свинец / Р.Н. Абдуллаев // Материалы XLVIII международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, 10–14 апрель 2010 г. – Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2010. – С. 28.
4. Хайрулин Р.А. Термические свойства и коэффициенты взаимной диффузии жидких сплавов системы Na–Pb с малым содержанием свинца / Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус, Р.Н. Абдуллаев, Н.И. Логинов // Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции «XXIX Сибирский теплофизический семинар», Новосибирск, 15–17 ноября 2010 г. – Новосибирск: Изд-во Института теплофизики СО РАН, 2010. – С. 211–212.
5. Абдуллаев Р.Н. Термические свойства и коэффициенты взаимной диффузии расплавов системы натрий–свинец / Р.Н. Абдуллаев // Тезисы докладов XI Всероссийской школы-конференции молодых учёных «Актуальные вопросы

- теплофизики и физической гидродинамики», 17–19 ноября 2010 г. – Новосибирск, 2010. – С. 3.
6. 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).
 7. 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.
 8. 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.
 9. Абдуллаев Р.Н. Термические свойства жидкой системы Na–Pb / Р.Н. Абдуллаев // Тезисы докладов XII Международной конференции молодых учёных «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидродинамики», 13–16 июня 2012 г. – Новосибирск, 2012. – С. 3.
 10. Абдуллаев Р.Н. Термические свойства и коэффициенты взаимной диффузии расплавов системы натрий–свинец в широких интервалах концентраций и температур / Р.Н. Абдуллаев, Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус // Тезисы докладов научно-технической конференции «Теплофизические экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в обоснование характеристик и безопасности ядерных реакторов на быстрых нейтронах», 24–26 октября 2012 г. – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2012. – С. 82.
 11. Абдуллаев Р.Н. Термические свойства и коэффициенты взаимной диффузии жидкой системы натрий–свинец в широком интервале концентраций / Р.Н. Абдуллаев, А.Ш. Агажанов // Материалы 51-ой Международной конференции «Студент и научно-технический прогресс»: Физика, 12–18 апреля 2013 г. – Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2013. – С. 38.
 12. Абдуллаев Р.Н. Термические свойства и коэффициенты взаимной диффузии жидких сплавов системы калий–свинец / Р.Н. Абдуллаев // Неорганические соединения и

функциональные материалы: программа и сборник тез. докл. Школы-конференции молодых ученых, посвящ. памяти проф. С.В. Земскова, Новосибирск, 30 сентября – 4 октября 2013 года. – Новосибирск, 2013. – С. 43.

13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. Абдуллаев Р.Н. Термические свойства расплавов систем натрия–свинец и калий–свинец / Р.Н. Абдуллаев // Тезисы докладов XIII Всероссийской школы-конференции с международным участием «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики», 20–23 ноября 2014 г. – Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2014.– С. 11.
17. 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.

Авторская справка

Основные результаты данной диссертационной работы были получены в соавторстве с Р.А. Хайрулиным (научный руководитель) и С.В. Станкусом.

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, выполнены автором лично.

Участие научного руководителя Р.А. Хайрулина и С.В. Станкуса состояло в постановке задач исследования, совместной с автором разработке метода оценки вязкости расплавов бинарных систем (с использованием экспериментальных данных по их функции стабильности и коэффициентам взаимной диффузии), обсуждении полученных результатов и написании совместных статей.

Автор выражает огромную благодарность ГНЦ РФ – ФЭИ (г. Обнинск) за приготовление исследованных в данной работе образцов сплавов натрий–свинец и калий–свинец, заполнение, эвакуацию и герметизацию измерительных ячеек, а также Ю.М. Козловскому (м.н.с. ИТ СО РАН) за проведение измерений линейного коэффициента термического расширения твердого никеля и материалов тиглей, использованных в данной работе.

Автор выражает искреннюю признательность коллегам из других организаций за их вклад в совместные исследования, а также, отдельно, благодарит ведущего конструктора Института теплофизики СО РАН В.М. Бодрова и лаборанта О.С. Яцука за их большой вклад в модернизацию и автоматизацию экспериментальных установок.