

На правах рукописи



Хайрулин Андрей Рашидович

**Экспериментальное исследование энтальпии и теплоемкости
жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом**

1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук (ИТ СО РАН)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор, Станкус Сергей Всеволодович

Официальные
оппоненты: Сидоров Валерий Евгеньевич, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный педагогический университет», директор Научно-образовательного центра «Расплав»

Быков Виктор Анатольевич, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук

Защита состоится 16 сентября 2026 года в 09 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.1.129.01, созданного на базе ИТ СО РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИТ СО РАН: www.itp.nsc.ru. Отзыв на автореферат, заверенный печатью учреждения, просьба отправлять на имя ученого секретаря диссертационного совета по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 1. (e-mail: dissovet@itp.nsc.ru).

Автореферат разослан «___» июля 2026 года.

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



Терехов Владимир Викторович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Жидкие сплавы бинарных систем щелочных металлов (ЩМ) со свинцом и висмутом относятся к достаточно редкому классу так называемых ионно-металлических расплавов. В данных расплавах, из-за значительной разницы в электроотрицательности компонентов, наряду с металлическим типом межатомного взаимодействия в значительной степени проявляется и ионная связь (van der Lugt, 1991). Наиболее ярко наличие ионной связи сказывается на поведении электрофизических свойств расплавов. В частности, на концентрационных зависимостях удельного электросопротивления жидких систем «щелочной металл – свинец» и «щелочной металл – висмут» обнаружены гигантские максимумы при определенных стехиометрических соотношениях компонентов. Электросопротивление сплавов в районе этих максимумов превосходит соответствующие величины для чистых свинца и висмута в несколько и даже в несколько десятков раз. Аналогичные особенности наблюдаются на концентрационных зависимостях ряда других структурно-чувствительных свойств данных систем (Агажанов и др., 2024; Хайрулин Р.А. и др., 2024).

С целью качественного объяснения обнаруженных особенностей в поведении физико-химических свойств расплавов были предложены модели их структуры, предполагающие наличие ионных комплексов в жидком состоянии. Согласно этим моделям, данные комплексы состоят из аниона (или полианиона) свинца (висмута), окруженного катионами щелочного металла, так что суммарный заряд комплекса равен нулю. Доля ионных комплексов в расплаве, в зависимости от их конфигурации, достигает максимума при определенных стехиометрических составах, и именно для этих составов наблюдаются наиболее ярко выраженные аномалии в поведении структурно-чувствительных свойств

Следует отметить, что, несмотря на более чем полувековую историю исследований ионно-металлических расплавов, теория данного явления все еще далека от своего завершения. Связано это, в том числе, с недостатком экспериментальных данных по структуре и структурно-чувствительным свойствам таких жидкометаллических систем. К числу наименее изученных относятся калорические свойства расплавов ЩМ–Pb и ЩМ–Bi (энтальпия, теплоемкость, энтальпия смешения), хотя эти свойства важны для верификации расчетных *ab initio* моделей. Так, прямые измерения энтальпии и теплоемкости в системах Na–Pb, K–Pb и Cs–Pb проводились только для эквиатомных составов (Saboungi et al, 1988), а система Cs–Bi, по-видимому, вообще ранее не исследовалась. Калорические свойства жидких сплавов легких щелочных металлов (литий, калий, натрий) со свинцом и висмутом исследовались в нескольких экспериментальных работах, однако в

большинстве из них использовались косвенные экспериментальные методики, обладающие низкой точностью измерений.

Практический интерес к исследованию жидких сплавов литий–свинец, натрий–свинец и калий–свинец связан, в первую очередь, с перспективами их применения в ядерной и термоядерной энергетике. Так, было показано, что жидкий сплав натрий–свинец, содержащий 10 ат. % свинца не горит на воздухе (вплоть до 700 °C) и менее взрывоопасен при контакте с водой по сравнению с чистым натрием, а небольшие добавки калия к свинцу уменьшают коррозионную активность теплоносителя (Засорин и др, 2008; Субботин, 2002). Важной частью разрабатываемых проектов термоядерного реактора является его бланкет, служащий для утилизации энергии нейтронов и воспроизведения трития. Одними из кандидатов для применения в качестве теплоносителя и материала blankets термоядерного реактора являются литий и сплав литий–свинец эвтектического состава (Ihli et al, 2008). Разработка эффективной и безопасной конструкции реактора требует выполнения большого числа тепловых, гидравлических и прочностных расчетов. Для этого необходимы достоверные данные по целому комплексу теплофизических свойств жидкометаллического теплоносителя в широких интервалах температур, включая область тяжелых запроектных аварий. К числу важнейших теплофизических характеристик теплоносителя относятся и калорические свойства.

Исходя из всего вышесказанного, можно утверждать, что экспериментальные исследования калорических свойств жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом в широких интервалах концентраций и температур важны как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Цель работы состояла в получении новых прецизионных экспериментальных данных по энтальпии и теплоемкости твердых и жидких сплавов систем щелочных металлов со свинцом и висмутом в широких интервалах температур и концентраций; а также в установлении закономерностей изменения свойств расплавов от их состава.

Задачи исследования, решенные в ходе выполнения диссертационной работы:

1. Модернизация и верификация методики измерения энтальпии методом смешения для исследования химически активных материалов с высоким давлением паров;
2. Получение достоверных экспериментальных данных по энтальпии и теплоемкости расплавов (до 1025–1175 K) и ряда твердых фаз систем Li–Pb, Na–Pb, K–Pb, Cs–Pb, Rb–Bi, Cs–Bi, а также чистых лития и свинца;
3. Уточнение фазовых диаграмм исследованных систем;

4. Разработка справочных таблиц калорических свойств для научного и практического использования;
5. Установление закономерностей изменения теплоемкости сплавов исследованных систем в жидком состоянии от концентрации компонентов и сопоставление их с данными для других свойств, а также существующими представлениями о структуре данного класса расплавов.

Научная новизна

1. Получены новые экспериментальные данные по энтальпии и теплоемкости сплавов Li–Pb, Na–Pb, K–Pb, Cs–Pb, Rb–Bi, Cs–Bi в интервале температур от ликвидуса до 1025–1175 К. Для ряда сплавов также получены данные для твердого состояния и определены изменения калорических свойств при структурных переходах и плавлении. Значительная часть данных была получена впервые, и они остаются единственными, другие существенно уточняют существующие в литературе результаты исследований;
2. Впервые на основании прямых измерений калорических свойств построены концентрационные зависимости теплоемкости жидких систем Li–Pb, Na–Pb, K–Pb, Cs–Pb, Rb–Bi, Cs–Bi, а также концентрационные зависимости энтальпии смешения жидких систем Rb–Bi и Cs–Bi;
3. Уточнены температуры ликвидуса для исследованных расплавов систем щелочных металлов со свинцом и висмутом;
4. Впервые экспериментально обнаружены максимумы на концентрационных зависимостях теплоемкости жидких систем Cs–Pb, Rb–Bi и Cs–Bi, а также минимумы на концентрационных зависимостях энтальпии смешения жидких систем Rb–Bi и Cs–Bi. Впервые непосредственными измерениями калорических свойств жидких сплавов Na–Pb и K–Pb подтверждено наличие максимумов на концентрационных зависимостях теплоемкости данных жидких систем. Показано согласование полученных результатов с современными представлениями о структуре ионно-металлических расплавов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Проведенные в работе анализ и обобщение собственных и литературных данных по калорическим свойствам сплавов Li–Pb, Na–Pb, K–Pb, Cs–Pb, Rb–Bi, Cs–Bi, построенные температурные и концентрационные зависимости исследованных свойств, обнаруженные особенности в их поведении и установленные между ними корреляции являются основой для развития теории ионно-металлических расплавов.

Разработанные в ходе исследований таблицы рекомендуемых данных по калорическим свойствам металлов и сплавов (имеющих перспективы использования в качестве жидкометаллических теплоносителей) могут лечь в

основу современных отечественных баз данных для использования в организациях атомной отрасли.

Надежные систематизированные данные по калорическим свойствам исследованных металлов и сплавов могут быть использованы для разработки и оптимизации технологий производства данных материалов.

Модифицированная методика измерений энтальпии материалов методом смешения (утвержденная, как методика ГСССД МЭ 282-2025) может быть использована в научных и метрологических организациях для расширения возможностей экспериментов и повышения точности получаемых данных.

Положения и основные результаты, выносимые на защиту

1. Новые экспериментальные данные по инкременту энтальпии и теплоемкости сплавов систем Li–Pb (20,00; 22,23; 49,96; 84,31 ат. % Pb), Na–Pb (10,00; 21,05; 30,77; 41,10; 50,00; 63,50 ат. % Pb), K–Pb (49,99; 66,65; 90,69 ат. % Pb), Cs–Pb (40,00; 50,00; 60,00; 66,67 ат. % Pb), Rb–Bi (66,65 ат. % Bi), Cs–Bi (19,99; 27,10; 40,00; 56,99 ат. % Bi) в жидком и частично твердом состояниях до 1025–1175 К;
2. Уточненные значения температуры ликвидуса для сплавов исследованных систем;
3. Аппроксимационные уравнения и таблицы рекомендуемых температурных зависимостей инкремента энтальпии и теплоемкости сплавов в исследованном интервале температур вместе с оценкой неопределенности их определения;
4. Концентрационные зависимости инкремента энтальпии и теплоемкости жидких систем Li–Pb, Na–Pb, K–Pb, Cs–Pb, Rb–Bi, Cs–Bi, концентрационные зависимости энтальпии смешения жидких систем Rb–Bi и Cs–Bi, обнаруженные закономерности в их поведении;
5. Модернизированная методика проведения работ на массивном изопериболическом калориметре, повышающая точность и достоверность получаемых данных.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается использованием надежной и апробированной экспериментальной установки и методики, высокоточных измерительных приборов, чистотой исследуемых металлов, процедурой подготовки образцов, детальным анализом погрешностей измерений, проверкой калориметра и методики на эталонном материале, воспроизводимостью результатов экспериментов, а также их сопоставлением с литературными данными.

Личный вклад

Автором подготовлены и проведены экспериментальные исследования инкремента энтальпии и теплоемкости сплавов систем Li–Pb, Na–Pb, K–Pb, Cs–Pb, Rb–Bi, Cs–Bi, а также чистых свинца и лития. Обработка и анализ

данных, полученных в этих исследованиях, проведены автором лично. Постановка задачи, обобщение и интерпретация результатов работы, а также подготовка статей для публикации в рецензируемых журналах выполнены автором совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. С.В. Станкусом.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на 58-ой, 59-ой Международных научных студенческих конференциях (Новосибирск, 2020, 2021); XXXV, XXXVI, XXXVIII, XL Всероссийской конференции «Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск, 2019, 2020, 2022, 2024); V Всероссийской научной конференции с элементами школы молодых учёных «Теплофизика и физическая гидродинамика» (Ялта, 2020); XVI Всероссийской школе-конференции молодых ученых с международным участием «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» (Новосибирск, 2020); XIII, XV Симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2020, 2023); XVI Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-16) (Махачкала, 2023).

Публикации

Материалы диссертации изложены в 26 работах, из них 12 работ опубликованы в журналах из перечня ВАК. Получен 1 аттестат Государственной службы стандартных справочных данных (ГСССД).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и обозначений, списка литературы и трех приложений, содержит 144 страницы текста, включая 72 рисунка и 58 таблиц. Список литературы содержит 136 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** диссертационной работы изложена актуальность работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, перечислены полученные результаты, указана их степень новизны, а также научная и практическая ценность, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору имеющихся в литературе представлений о структуре жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом, а также наиболее значимых экспериментальных данных по теплофизическим и электрофизическим свойствам жидких сплавов рассматриваемых систем. Анализ полученных различными авторами результатов исследований термодинамических и электрофизических характеристик жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом выявил их общую особенность – концентрационные зависимости всех исследованных свойств отклоняются от поведения, характерного для

жидкометаллических систем, причем наибольшее отклонение достигается при определенных стехиометрических концентрациях. Такое поведение объясняется тем, что из-за значительной разницы в электроотрицательности компонентов, в подобных расплавах наряду с металлическим типом межатомного взаимодействия в значительной степени может проявляться и ионная связь, что приводит к образованию в их структуре ионных комплексов различных конфигураций (Saboungi et al, 1990; van der Lugt, 1996). Показано, что имеющиеся в литературе данные по энтальпии и теплоемкости расплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом достаточно фрагментарны. Кроме того, в ряде работ использовались экспериментальные методики, обладающие сравнительно низкой точностью измерений. Это в большинстве случаев делает невозможным построение концентрационных и температурных зависимостей калорических свойств и установление их взаимосвязи с поведением других физических характеристик и структурой жидких систем ЦМ–Pb и ЦМ–Bi. В целом, недостаток имеющейся в литературе надежной и систематизированной экспериментальной информации по энтальпии и теплоемкости ионно-металлических расплавов подтверждает актуальность проведенного исследования, результаты которого изложены в данной диссертационной работе.

Вторая глава посвящена теоретическим основам метода, методике проведения экспериментов, описанию экспериментальной установки, описанию процедур приготовления образцов, проведения экспериментов и обработки данных, оценке неопределенности измерений и верификации используемой установки и методики.

Экспериментальные исследования, представленные в диссертационной работе, были выполнены методом массивного изопериболического калориметра. Используемая методика утверждена, как методика ГСССД МЭ 282-2025. Суть метода заключается в сбросе нагретой до фиксированной температуры ампулы с исследуемым веществом в калориметрический блок и измерении выделившегося тепла по известной теплоемкости калориметрического тела путем регистрации подъема его температуры. Изопериболический калориметр имеет изотермическую оболочку и переменную температуру калориметрического тела. Общая схема калориметра изображена на Рисунке 1. Высокотемпературная резистивная электропечь мощностью 10 кВт позволяет проводить измерения в вакууме или инертной атмосфере до 2300 К. Все детали горячей зоны и нагреватели изготовлены из молибдена. Температура образца измеряется платино-платинородиевой (тип S) или вольфрам-рениевой (тип A1) термопарой в соломке из BeO, которая вводится непосредственно в ампулу в защитной гильзе.

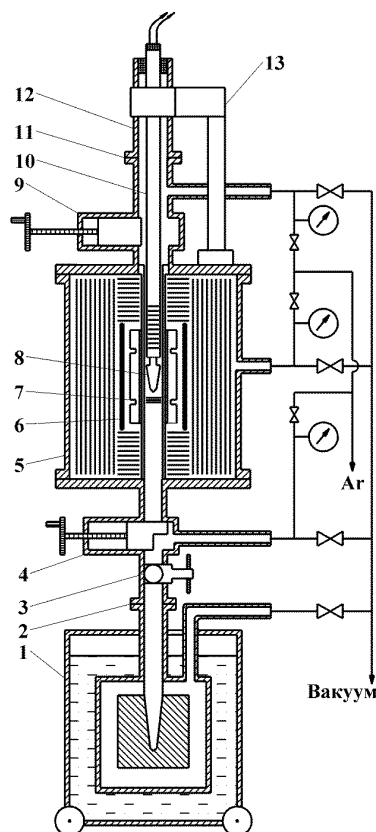


Рисунок 1 – Общая схема калориметра.

1 – калориметрический блок; 2, 11 – быстроразъемные вакуумные соединения; 3 – водоохлаждаемый экран; 4, 9 – вакуумный затвор; 5 – высокотемпературная электропечь; 6 – основной нагреватель; 7 – выравнивающий блок с охранными нагревателями; 8 – ампула; 10 – шток с измерительной термопарой; 12 – охлаждающая камера; 13 – поворотное устройство

Калориметрический блок (Рисунок 2) представляет собой медный цилиндр массой более 20 кг, герметично подвешенный на тонкостенной трубе внутри изотермической оболочки. Температура блока измеряется 100-Омным медным термометром сопротивления, бифилярно уложенным в спиральную канавку на поверхности блока и приклеенным к нему бакелитовым лаком.

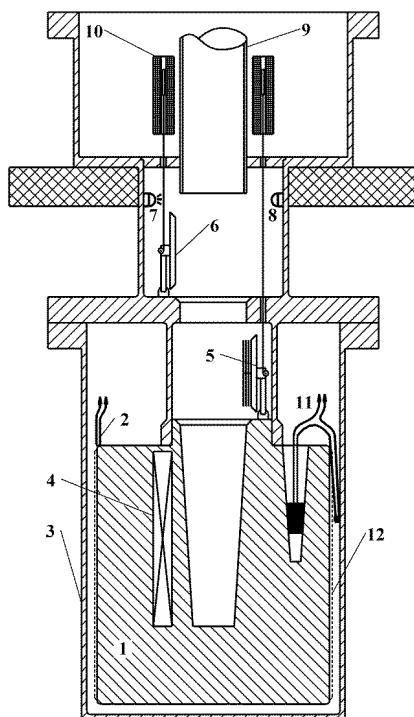


Рисунок 2 – Калориметрический узел.

1 – медный блок; 2 – медный термометр сопротивления; 3 – изотермическая оболочка; 4 – калибровочный нагреватель; 5, 6 – крышки; 7 – светодиод; 8 – фототранзистор; 9 – направляющая труба; 10 – соленоид; 11 – дифтермопара; 12 – вакуумный зазор

В качестве измерительных ячеек использовались ампулы из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Ампулы имели вид усеченного конуса (1:10, высота 60, максимальный диаметр 23 и толщина стенки 1 мм) с крышкой, в которую вварена тонкостенная гильза для ввода термопары, и подвесом. В качестве исходных компонентов использовались высокочистые металлы. Подготовка образцов для исследования происходила в перчаточном боксе в атмосфере чистого аргона (99,992 об. %). Сплавы необходимого состава изготавливались весовым методом. Взвешивание компонентов проводилось на электронных весах, установленных в перчаточном боксе. Готовые образцы герметизировались в измерительных ячейках электродуговой сваркой непосредственно внутри бокса. Гомогенизация образцов проводилась перед каждым экспериментом – время выдержки при

температуре ~ 1100 К выбиралось на основании экспериментальных данных по взаимной диффузии в исследуемых расплавах (Хайрулин Р.А. и др., 2024).

Полный цикл экспериментов состоит из тарировки калориметрического блока, когда тепло к блоку подводится калибровочным нагревателем – в данных экспериментах определяется тепловой эквивалент H_c и коэффициент теплоотдачи блока α . В течение многих лет величина теплового эквивалента воспроизводится в пределах нескольких сотых процента. Далее происходит тарировка пустой ампулы, т.е. определение температурной зависимости энтальпии пустой ампулы, конструкционно аналогичной той, что будет использоваться в основных экспериментах. Данная процедура необходима, в том числе, для учета тепловых потерь при «сбросе». Дополнительно проводятся эксперименты по проверке термопары, а также эксперименты с эталонным материалом.

Основные расчетные формулы приводятся ниже:

$$Q = H_c(\bar{R}) \left[(R_n - R_0) + \bar{g} \int_{\tau_0}^{\tau_n} (R(\tau) - R_\infty) d\tau \right]$$

$$H_c(\bar{R}) = Q_H \left[(R_n - R_0) + \bar{g} \int_{\tau_0}^{\tau_n} (R(\tau) - R_\infty) d\tau \right]^{-1}$$

$$\bar{g} = (V_0 - V_n) / (\bar{R}_n - \bar{R}_0), \quad \alpha(R_\infty) = H_c(\bar{R}) \bar{g}(\bar{R}, R_\infty), \quad R_\infty = \bar{R}_0 + V_0 / \bar{g}$$

В представленных формулах Q – тепло, которое выделилось в калориметре Q_H – тепло, полученное от калибровочного нагревателя, τ – время, $R(T)$ – сопротивление медного термометра (T – температура), $\bar{R}_0$ и $\bar{R}_n$ – средние значения R в начальном и конечном периодах, $\bar{g}$ – темп нагрева (охлаждения), R_∞ – конвергенционное сопротивление, $R_0 = R(\tau_0)$, $R_n = R(\tau_n)$, $\bar{R} = (R_n + R_0) / 2$, $V_{0,n} = dR / d\tau$ – скорость изменения сопротивления в начальном и конечном периодах соответственно. Зависимость $T(R)$ в используемом интервале температур (288–343 К) с высокой точностью является линейной, поэтому во всех расчетных формулах температура $T(\tau)$ заменена на соответствующие показания термометра $R(\tau)$, исключив, тем самым, неопределенность преобразования $R \rightarrow T$.

Верификация экспериментальной установки и методики проводилась в экспериментах с образцовым веществом высокотемпературной калориметрии – лейкосапфиром Al_2O_3 , для которого табулированы высокоточные данные по калорическим свойствам (Ditmars и Douglas, 1971). В интервале температур 430–1050 К среднее отклонение полученных нами данных по инкременту энтальпии лейкосапфира от справочных составляет 0,09 %. Рассчитанная теплоемкость лейкосапфира отличается от справочных данных

не более чем на 0,16 %. Такие отличия калорических свойств находятся в пределах неопределенности справочных данных, которые для энтальпии и теплоемкости составляют 0,1 % и 0,2 % соответственно.

Верификация экспериментальной методики и установки по лейкосапфиру совместно с анализом неопределенностей измеряемых величин показали, что расширенная неопределенность получаемых данных с коэффициентом охвата равным 2 составляет 0,3...0,5 % по энтальпии и 1...2 % по теплоемкости.

В третьей главе изложены результаты экспериментальных исследований калорических свойств жидких сплавов Li–Pb (20,00; 22,23; 49,96; 84,31 ат. % Pb), Na–Pb (10,00; 21,05; 30,77; 41,10; 50,00; 63,50 ат. % Pb), K–Pb (49,99; 66,65; 90,69 ат. % Pb), Cs–Pb (40,00; 50,00; 60,00; 66,67 ат. % Pb), Rb–Bi (66,65 ат. % Bi), Cs–Bi (19,99; 27,10; 40,00; 56,99 ат. % Bi), а также чистых Li и Pb. Для Li, Pb и ряда сплавов также приведены данные, полученные в твердом состоянии. Приведены значения температур фазовых переходов, полученные в ходе проведения термического анализа, а также теплоты фазовых переходов.

Первичные данные по инкременту молярной энтальпии $H_{298,15}(T) = M h_{298,15}(T)$ (M – молярная масса исследуемого образца, $h_{298,15}(T) = h(T) - h(298,15 \text{ K})$) аппроксимировались методом наименьших квадратов полиномами вида:

$$H_{298,15}(T) = \sum_{i=0}^n A_i (T - T_0)^i \quad (1)$$

В жидком состоянии $T_0 = T_L$, где T_L – температура ликвидуса; в твердом состоянии $T_0 = 298,15 \text{ K}$; при наличии твердофазного перехода $T_0 = T_t$, где T_t – температура твердофазного перехода. Для некоторых сплавов использовался иной вид температурной зависимости. Теплоемкость C_p рассчитывалась путем аналитического дифференцирования температурной зависимости энтальпии. Оптимальный вид температурной зависимости для аппроксимации первичных данных по энтальпии определялся исходя из поведения так называемой "экспериментальной" теплоемкости, получаемой численным дифференцированием измеренных значений энтальпии.

В качестве примера на Рисунке 3 приведены экспериментальные данные по инкременту энтальпии исследованных сплавов системы Cs–Bi (Обозначение Cs80Bi20 соответствует сплаву с содержанием 20 ат. % Bi и т.д.). Результаты обработки экспериментальных данных по инкременту энтальпии приведены в Таблице 1 на примере жидких сплавов Na–Pb. На Рисунке 4 в качестве примера приведены относительные отклонения измеренных значений энтальпии жидких сплавов Li–Pb от соответствующих аппроксимационных уравнений.

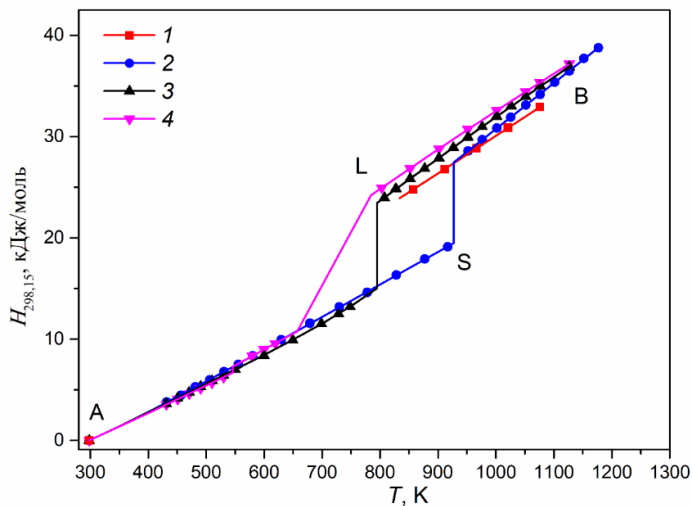


Рисунок 3 – Измеренные значения инкремента молярной энтальпии сплавов Cs–Bi в твердом (AS) и жидком (LB) состояниях.

Точки – первичные экспериментальные данные; линии – аппроксимационные уравнения. 1 – Cs80Bi20; 2 – Cs73Bi27; 3 – Cs60Bi40; 4 – Cs43Bi57

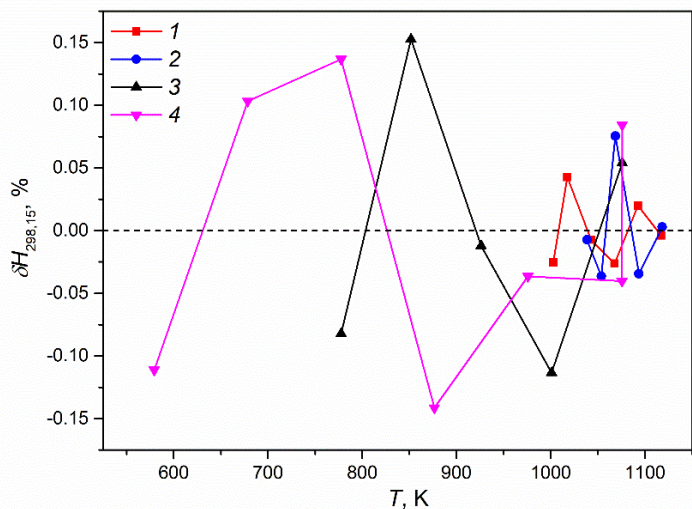


Рисунок 4 – Относительные отклонения измеренных значений энтальпии жидких сплавов Li–Pb от аппроксимационных уравнений.

1 – Li80Pb20; 2 – Li78Pb22; 3 – Li50Pb50; 4 – Li15,7Pb84,3

Таблица 1 – Результаты обработки экспериментальных данных для жидких сплавов Na–Pb*

Сплав	Na90Pb10	Na79Pb21**	Na69Pb31
ΔT , К	629–1076	679–1076	728–1026
N	11	9	7
T_L , К	593	644,5	677,4
A_0 , Дж/моль	13515	–	18788
A_1 , Дж/(моль К)	31,12	–	36,36
A_2 , Дж/(моль К ²)	–0,0017	–	–0,00421
САО, %	0,08	0,02	0,03
$U(C_p)$, %	0,7–1,3	0,7–1,2	0,7–1,1
ΔH_{fus} , Дж/моль	–	7095 ± 35	7375 ± 40
Сплав	Na59Pb41	Na50Pb50	Na36,5Pb63,5
ΔT , К	629–1076	654–1076	594–1026
N	9	10	9
T_L , К	603,2	644,5	573,2
A_0 , Дж/моль	15701	18594,5	14757
A_1 , Дж/(моль К)	37,60	36,36	33,62
A_2 , Дж/(моль К ²)	–0,00621	–0,0042	–0,00293
САО, %	0,06	0,05	0,16
$U(C_p)$, %	0,7–1,2	0,7–1,5	1–2,9
ΔH_{fus} , Дж/моль	7123 ± 45	9207 ± 40	7106 ± 100

* ΔT – температурный интервал, в котором получены экспериментальные данные; N – число экспериментальных точек в интервале ΔT ; T_L – температура ликвидуса; $A_0 \dots A_n$ – коэффициенты полиномов аппроксимационного уравнения (1); САО – среднее абсолютное отклонение,

$\text{САО} = 100 \times \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} \left| \frac{h_{\text{изм}}(T_i) - h_{\text{апп}}(T_i)}{h_{\text{апп}}(T_i)} \right|$, где $h_{\text{изм}}(T_i)$ – измеренное значение инкремента

энтальпии при температуре T_i , $h_{\text{апп}}(T_i)$ – рассчитанный по аппроксимационному уравнению инкремент энтальпии при температуре T_i ; $U(C_p)$ – расширенная неопределенность C_p для уровня доверия 95 %; ΔH_{fus} – теплота плавления.

**Для Na79Pb21: $H_{298,15}(T) = 30017 + 2,22392T + 0,01039T^2 - 1,21365 \times 10^7/T$, Дж/моль, T – в К

Четвертая глава посвящена построению и анализу температурных и концентрационных зависимостей калорических свойств исследованных жидких сплавов с целью выявления особенностей в их поведении, связанных с предполагаемыми структурными особенностями ионно-металлических расплавов. Кроме того, для чистых металлов и ряда сплавов произведено сопоставление полученных нами результатов с имеющимися в литературе данными. Для всех жидких сплавов проведено сопоставление теплоемкости с расчетами по закону идеального раствора. Для ряда сплавов исследованных систем уточнены значения температуры ликвидуса, показаны неточности в имеющихся фазовых диаграммах.

На Рисунке 5 в качестве примера представлены температурные зависимости теплоемкости жидких сплавов системы К–Рб. Как видно, теплоемкость всех исследованных расплавов превышает теплоемкость чистых компонентов и падает с ростом температуры. Теплоемкость жидкого сплава эквиатомного состава достигает величины 61 Дж/(моль К) при температуре ликвидуса, что более чем в 2 раза превышает значение для идеального раствора.

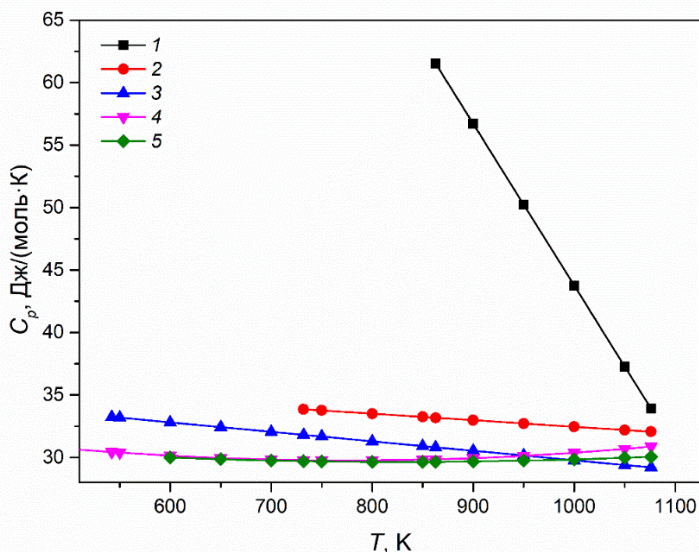


Рисунок 5 – Теплоемкость жидких сплавов К–Рб

1 – K50Pb50; 2 – K33Pb67; 3 – K9,3Pb90,7; 4 – К (Alcock, 1994); 5 – Рб

На Рисунке 6 представлены концентрационные зависимости теплоемкости жидких сплавов системы Cs–Рб. Теплоемкость жидкого сплава эквиатомного состава достигает 78 Дж/(моль К) при температуре ликвидуса,

что более чем в 2,5 раза превышает теплоемкость идеального раствора. С увеличением температуры происходит постепенное уменьшение амплитуды максимума на концентрационной зависимости теплоемкости.

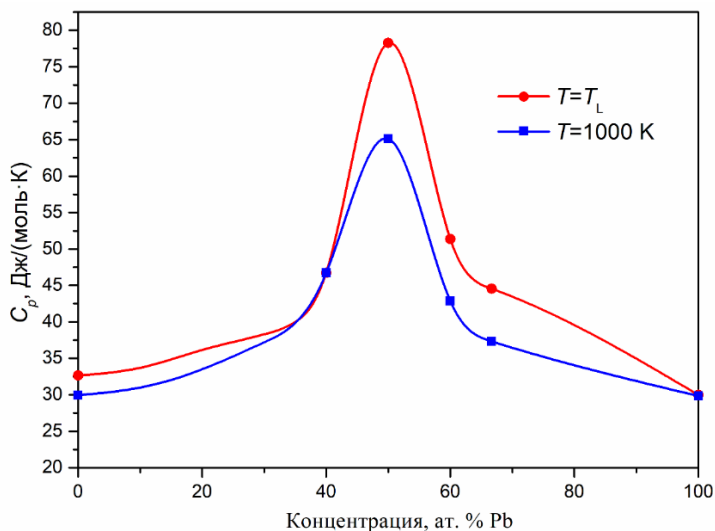


Рисунок 6 – Концентрационные зависимости теплоемкости жидких сплавов Cs–Pb при температуре ликвидуса и 1000 К

Для жидких систем Rb–Bi и Cs–Bi с использованием литературных данных по энтальпии образования твердых фаз (Воронин и др., 1974; Djaballah et al, 2015) построены концентрационные зависимости энтальпии смешения при температуре 1000 К, имеющие глубокий минимум в интервале 20–50 ат. % Bi. Отрицательная и очень большая по абсолютной величине энтальпия смешения, наблюдаемая у жидких систем Rb–Bi и Cs–Bi свидетельствует о сильной межатомной связи.

Для чистого лития и ряда сплавов показано хорошее согласие полученных данных по теплоемкости с наиболее надежными из имеющихся в литературе данных. Анализ имеющихся в литературе данных по теплоемкости жидкого свинца указывает на необходимость прецизионных измерений калорических свойств жидкого свинца в более широком интервале температур.

У всех исследованных жидких сплавов наблюдается превышение теплоемкости над значениями, рассчитанными по правилу аддитивности для идеального раствора соответствующего состава. У некоторых расплавов отличие теплоемкости от аддитивной величины незначительно, в то время как у других (например, эквиатомные сплавы систем K–Pb и Cs–Pb)

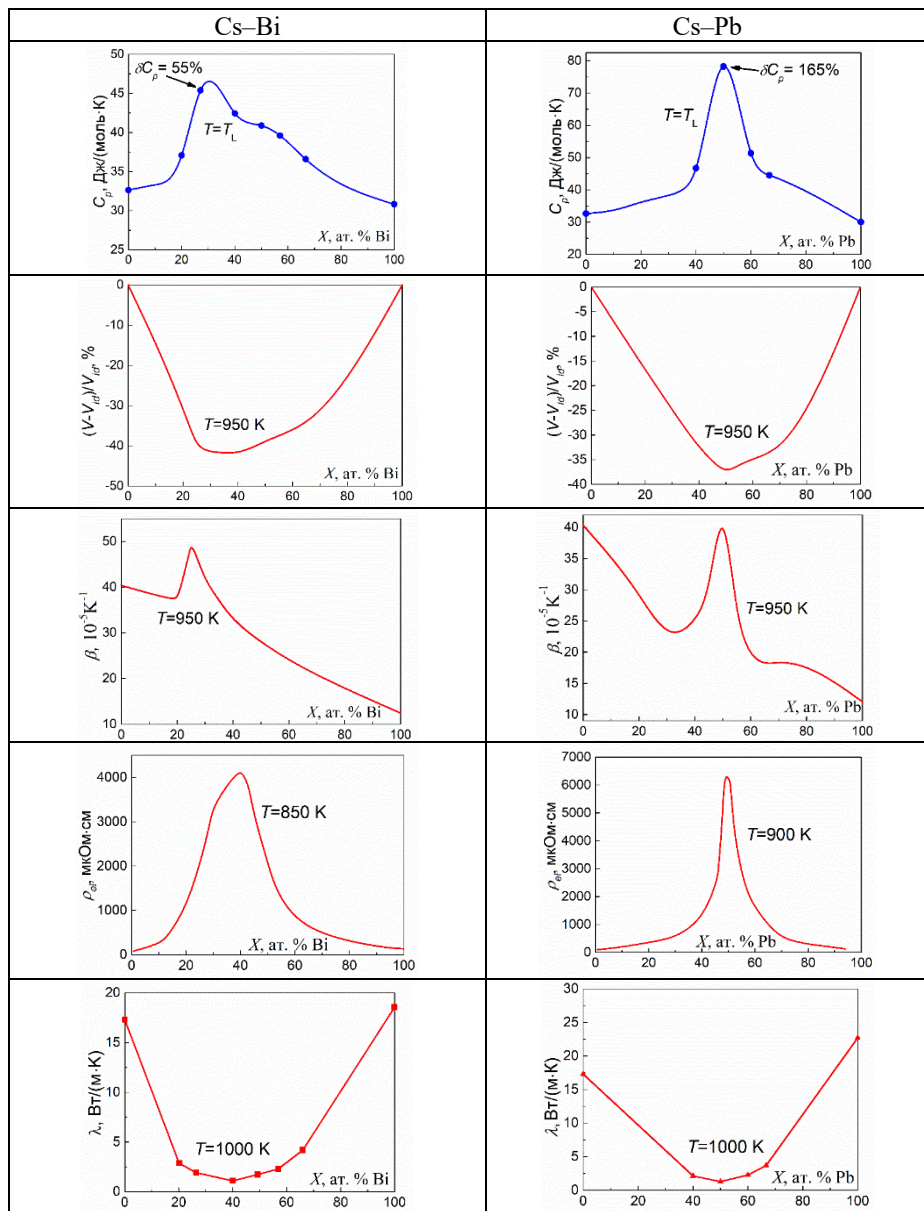
теплоемкость превышает аддитивное значение более чем в 2 раза. Максимальные отклонения наблюдаются при температуре ликвидуса, с ростом температуры они уменьшаются, что можно объяснить постепенным уменьшением вклада ионной составляющей в теплоемкость расплавов.

В Таблице 2 представлено сопоставление полученных нами концентрационных зависимостей теплоемкости исследованных жидких сплавов Cs–Bi и Cs–Pb (аналогичные таблицы построены для всех исследованных жидких систем) с имеющимися в литературе данными по другим структурно-чувствительным свойствам. В частности, приведены концентрационные зависимости относительного избыточного молярного объема $(V - V_{id})/V_{id}$, (V – молярный объем жидкого сплава, V_{id} – молярный объем идеального раствора соответствующего состава), объемного коэффициента теплового расширения β (Khairulin et al, 2020; Khairulin et al, 2021), электросопротивления ρ_{el} (Meijer и Lugt, 1989; Meijer et al, 1986), теплопроводности λ (Агажанов и др., 2023; Agazhanov et al, 2023). На графиках концентрационной зависимости теплоемкости приводится величина максимальной избыточной теплоемкости $\delta C_p = 100 \times (C_p - C_p^{ид.}) / C_p^{ид.}$ ($C_p^{ид.}$ – теплоемкость идеального раствора соответствующего состава).

Прежде всего отметим подобие характера изменения свойств от состава для всех систем (максимумы для теплоемкости, объемного коэффициента теплового расширения и электросопротивления, а также широкие минимумы для избыточного молярного объема и теплопроводности). Для систем легких щелочных металлов (Li, Na) со свинцом экстремумы наблюдаются либо при концентрации свинца 20 ат. %, либо размыты на интервал 20–50 ат. %. Для сплавов K–Pb и Cs–Pb экстремумы на концентрационных зависимостях всех свойств наблюдаются в районе эквиатомных составов (50 ат. % Pb). Для систем исследованных щелочных металлов (Rb, Cs) с висмутом наблюдаются максимумы на концентрационных зависимостях теплоемкости и коэффициента теплового расширения при 25 ат. % Bi. Для других свойств экстремумы более размытые и находятся в интервале от ~25 до ~50 ат. % Bi.

Стоит отметить, что для каждой из систем концентрационная зависимость теплопроводности жидких сплавов, в отличие от электросопротивления, имеет достаточно широкий экстремум. Данная особенность, по-видимому, связана с тем, что при определенной локализации электронов проводимости, фоновая теплопроводность (которая слабо зависит от концентрации компонентов) расплава начинает доминировать над электронной составляющей.

Таблица 2 – Концентрационные зависимости структурно-чувствительных свойств жидких систем Cs–Bi и Cs–Pb



Пик на концентрационной зависимости теплоемкости для жидкой системы Li–Pb, а также наиболее резкое падение теплоемкости с температурой наблюдаются в районе стехиометрического состава Li_4Pb . Другие структурно-чувствительные свойства жидких сплавов Li–Pb также демонстрируют особенности исключительно в окрестности 20 ат. % Pb. Пики на концентрационных зависимостях теплоемкости жидких систем K–Pb и Cs–Pb и наибольшие значения избыточной теплоемкости наблюдаются для эквиатомного состава. Другие структурно-чувствительные свойства жидких сплавов K–Pb и Cs–Pb также демонстрируют особенности в окрестности 50 ат. % Pb.

В существующей модели натрий является “переходным” элементом между легким литием и тяжелыми щелочными металлами. На концентрационной зависимости теплоемкости жидкой системы Na–Pb при температуре ликвидуса наблюдается два максимума: острый пик при 20 ат. % Pb и небольшой максимум в окрестности 40–50 ат. % Pb, с ростом температуры остается один широкий максимум в окрестности 20–50 ат. % Pb. Другие структурно-чувствительные свойства жидких сплавов системы Na–Pb демонстрируют, как правило, более широкие (по сравнению с жидкой системой Li–Pb) экстремумы, лежащие в интервале от 20 до 50 ат. % Pb.

Минимум энтальпии смешения для систем Rb–Bi и Cs–Bi находится в интервале от 20 до 50 ат. % Bi. Максимум на концентрационных зависимостях теплоемкости жидких систем Rb–Bi и Cs–Bi также является довольно размытым, с пиком, смещенным в область 25 ат. % Bi. Полученные зависимости хорошо коррелируют с концентрационными зависимостями других структурно-чувствительных свойств данных жидких систем.

В целом, поведение калорических свойств исследованных в диссертационной работе жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом подтверждает существующие представления о наличии заметной ионной связи в данных системах, которая наиболее ярко проявляется при определенных стехиометрических составах. В то же время, предлагаемые в литературе модели структуры ионно-металлических расплавов (наличие ассоциированных ионных комплексов $\text{ЩМ}_4\text{Pb}$ и $\text{ЩМ}_4\text{Pb}_4$ в системах ЩМ–Pb, или цепочек различной длины из анионов висмута, окруженных катионами щелочного металла, в системах ЩМ–Bi) являются, по-видимому, слишком упрощенными и требуют дальнейшего уточнения и развития. Если исходить из этих моделей, то положения экстремумов на концентрационных зависимостях различных структурно-чувствительных свойств должны совпадать между собой. Однако это противоречит экспериментальным данным. Так, например, у систем Rb–Bi и Cs–Bi пики для теплоемкости и коэффициента теплового расширения не совпадают с экстремумами для удельного электросопротивления и температурного коэффициента

сопротивления. Для построения непротиворечивых моделей необходимы дополнительные экспериментальные исследования структуры данных расплавов, а также теоретические расчеты на основе фундаментальных физических принципов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В **заключении** представлены основные результаты работы.

1. Получены новые экспериментальные данные по инкременту энтальпии и теплоемкости лития, свинца и жидких сплавов систем Li–Pb (20,00; 22,23; 49,96; 84,31 ат. % Pb), Na–Pb (10,00; 21,05; 30,77; 41,10; 50,00; 63,50 ат. % Pb), K–Pb (49,99; 66,65; 90,69 ат. % Pb), Cs–Pb (40,00; 50,00; 60,00; 66,67 ат. % Pb), Rb–Bi (66,65 ат. % Bi), Cs–Bi (19,99; 27,10; 40,00; 56,99 ат. % Bi) в интервале от температуры ликвидуса до 1025–1175 К. Для чистых металлов и ряда сплавов данные также получены для твердого состояния и определены изменения калорических свойств при фазовых переходах. Значительная часть данных была получена впервые, и они остаются единственными, остальные существенно уточняют существующие в литературе результаты исследований.
2. Уточнены значения температуры ликвидуса для ряда сплавов исследованных систем.
3. Получены аппроксимационные уравнения и разработаны таблицы рекомендуемых температурных зависимостей инкремента энтальпии и теплоемкости сплавов в исследованном интервале температур, оценены неопределенности их определения.
4. Впервые на основании прямых измерений калорических свойств построены концентрационные зависимости теплоемкости жидких систем Rb–Bi, Cs–Bi, Li–Pb, Na–Pb, K–Pb, Cs–Pb, а также концентрационные зависимости энтальпии смешения жидких систем Rb–Bi и Cs–Bi.
5. Впервые экспериментально обнаружены максимумы на концентрационных зависимостях теплоемкости жидких систем Rb–Bi, Cs–Bi и Cs–Pb, а также минимумы на концентрационных зависимостях энтальпии смешения жидких систем Rb–Bi и Cs–Bi. Впервые непосредственными измерениями калорических свойств жидких сплавов Li–Pb, Na–Pb и K–Pb подтверждено наличие максимумов на концентрационных зависимостях теплоемкости данных жидких систем. Показано согласование полученных результатов с современными представлениями о структуре ионно-металлических расплавов.
6. Модернизирована и аттестована в Государственной службе стандартных справочных данных (ГСССД) методика измерений на массивном изопериболическом калориметре, повышающая точность и достоверность получаемых данных.

В **Приложении** к диссертации приведены таблицы первичных экспериментальных данных по инкременту энтальпии исследованных металлов и сплавов, таблицы с данными термического анализа, а также список основных публикаций автора по теме диссертационной работы.

Список публикаций автора диссертации, в которых отражены основные научные результаты диссертации

1. Khairulin A.R., Stankus S.V. Calorimetric Properties of Pure Lithium Investigated by High Temperature Drop Calorimetry // International Journal of Thermophysics. – 2026 – Vol. 47 Art. No. 1.
2. Агажанов А. Ш., Хайрулин А.Р., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В. Экспериментальные исследования энтальпии, теплоемкости и теплопроводности тройной жидкой эвтектики $\text{Li}_{13}\text{K}_4\text{Pb}_{83}$ // Атомная энергия. – 2026. – Т. 140, №.1. – С. 24–28.
3. Хайрулин А.Р., Станкус С.В. Энтальпия и теплоемкость жидких сплавов Cs–Bi // Теплофизика высоких температур. – 2024. – Т. 62, № 6. – С. 951–955.
4. Khairulin A. R., Stankus S. V. Enthalpy and Heat Capacity of Cs–Pb Alloys in Solid and Liquid States // International Journal of Thermophysics. – 2024. – Vol. 45. – Art. No. 67.
5. Хайрулин А. Р., Станкус С. В. Энтальпия и теплоемкость жидких сплавов $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ и $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$ // Теплофизика и аэромеханика. – 2023. – Т. 30, №. 6. – С. 1223–1227.
6. Станкус С. В., Хайрулин А. Р., Яцук О. С. Энтальпия и теплоемкость свинца в конденсированном состоянии // Атомная энергия. – 2023. – Т. 134, №. 3–4. – С. 124–131.
7. Agazhanov A.Sh., Khairulin A.R., Abdullaev R.N., Stankus S.V. Thermophysical Properties of Liquid K–Pb Alloys // Journal of Engineering Thermophysics. – 2021. – Vol. 30, No. 3. – P. 365–373.
8. Khairulin A. R., Savchenko I. V., Stankus S. V. Heat capacity of liquid $\text{Cs}_{80}\text{Bi}_{20}$ alloy with a partly ionic character of interatomic interaction // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1675. Art. No. 012100.
9. Khairulin A.R., Stankus S.V. Caloric properties of $\text{Cs}_{60}\text{Bi}_{40}$ alloy in the temperature range of 293–1125 K // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1677. – Art. No. 012165.
10. Агажанов А. Ш., Хайрулин А.Р., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В. Теплофизические свойства эвтектического сплава K–Pb в жидком состоянии // Теплофизика и аэромеханика. – 2020. – Т. 27, №. 4. – С. 655–658.
11. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С., Хайрулин А.Р. Калорические свойства сплава RbBi_2 в конденсированном состоянии // Теплофизика высоких температур. – 2020. – Т. 58, №. 6. – P. 958–960.

12. Stankus S.V., Savchenko I.V., Khairulin A.R., Yatsuk O.S. Enthalpy and heat capacity of $\text{Cs}_{72.9}\text{Bi}_{27.1}$ alloy with a partly ionic character of interatomic interaction in the condensed state // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1382. – Art. No. 012190.

Список РИД по теме диссертации

1. Методика ГСССД МЭ 282-2025. Методика экспериментального определения калорических свойств твердых тел и жидкостей в диапазоне температур от 400 К до 2200 К методом массивного изопериболического калориметра / С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин, А.Р. Хайрулин, А.В. Багинский. «Научно-исследовательский центр прикладной метрологии – Ростест» – Москва, 2025. – 49 с.

Подписано к печати 10.06.2026 г. Заказ № 5.
Формат 60×84/16. Объем 1 уч.-изд. л. Тираж 120 экз.

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