

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ТЕПЛОФИЗИКИ ИМ. С.С. КУТАТЕЛАДЗЕ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИТ СО РАН)

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор
Станкус Сергей Всеволодович

Новосибирск – 2026

Оглавление

Введение.....	4
1. Современное состояние проблемы.....	10
1.1. Современные представления о структуре расплавов систем щелочных металлов со свинцом и висмутом.....	10
1.2. Обзор литературных данных по энтальпии и теплоемкости жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом.....	21
2. Измерение калорических свойств твердых и жидких материалов методом массивного изопериболического калориметра.....	24
2.1. Теоретические основы метода.....	24
2.2. Методика тарировки калориметра.....	27
2.3. Методика основного эксперимента.....	29
2.4. Экспериментальная установка.....	31
2.5. Подготовка образцов и измерительных ячеек.....	36
2.6. Проведение измерений.....	38
2.7. Обработка результатов измерений.....	39
2.8. Неопределенность измерений.....	46
2.9. Апробация используемой методики.....	56
3. Результаты исследований.....	59
3.1. Чистые металлы.....	63
3.2. Сплавы.....	66
3.2.1. Сплавы щелочных металлов с висмутом.....	67
3.2.2. Сплавы щелочных металлов со свинцом.....	72
4. Обсуждение результатов исследований.....	83
4.1. Чистые металлы.....	83
4.2. Сплавы щелочных металлов с висмутом.....	89
4.3. Сплавы щелочных металлов со свинцом.....	94
4.4. Обобщение полученных данных по калорическим свойствам жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом.....	108

Заключение	117
Список сокращений и обозначений.....	118
Список цитируемой литературы	120
Приложение А.....	130
Приложение Б.....	133
Приложение В.....	143

Введение

Актуальность темы исследования

Жидкие сплавы бинарных систем щелочных металлов со свинцом и висмутом относятся к классу так называемых ионно-металлических расплавов. В данных расплавах, из-за значительной разницы в электроотрицательности компонентов (электроотрицательность щелочных металлов по Полингу составляет от 0,79 для цезия до 0,98 для лития, для свинца и висмута ее значения равны 2,33 и 2,02 соответственно) наряду с металлическим типом межатомного взаимодействия в значительной степени проявляется и ионная связь [1, 2].

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 (например, 4:1, 1:1, 3:1). Электросопротивление сплавов в районе этих максимумов превосходит соответствующие величины для чистых свинца и висмута в несколько раз и даже в несколько десятков раз [3–9].

Аналогичные особенности наблюдаются на концентрационных зависимостях ряда других структурно-чувствительных свойств жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом. Например, значительные экстремумы демонстрируют зависимости для термических (избыточный мольный объем, коэффициенты теплового расширения) и транспортных (теплопроводность, температуропроводность) характеристик расплавов [10–15].

С целью качественного объяснения обнаруженных особенностей в поведении физико-химических свойств расплавов были предложены модели их структуры, предполагающие наличие ионных комплексов в жидком состоянии [1, 2, 4, 5, 16–18]. 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 [1, 2, 10, 16].

Следует отметить, что, несмотря на более чем полувековую историю исследований ионно-металлических расплавов, теория данного явления все еще остается на начальной стадии развития [2]. Связано это, в том числе, с недостатком экспериментальных сведений по структуре и структурно-чувствительным свойствам данных жидкометаллических систем. К числу наименее изученных относятся калорические свойства жидких систем «щелочной металл – свинец» и «щелочной металл – висмут» (инкремент энтальпии, теплоемкость, энтальпия смешения). Так,

прямые измерения инкремента энтальпии и теплоемкости в системах Na–Pb, K–Pb и Cs–Pb проводились только для эквиатомных составов [19, 20], а система Cs–Bi, по-видимому, вообще ранее не исследовалась. Энтальпия смешения и теплоемкость жидких сплавов легких щелочных металлов (литий, калий, натрий) со свинцом и висмутом исследовались в нескольких экспериментальных работах, однако в большинстве из них использовались экспериментальные методики, обладающие сравнительно низкой точностью измерений. Например, погрешность полученных в [21] данных по избыточной теплоемкости жидкой системы K–Pb оценивается авторами в ± 20 %. Во многих других работах погрешности полученных результатов вообще не приведены.

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. Во всех эксплуатируемых в настоящий момент ядерных реакторах на быстрых нейтронах в качестве теплоносителя используется жидкий натрий. Основными недостатками натрия являются его высокая химическая активность и интенсивное взаимодействие с водой с образованием водорода, что может привести к тяжелым последствиям в случае аварии с разгерметизацией охлаждающего контура реактора [22, 23]. Было показано, что жидкий сплав натрий–свинец, содержащий 10 ат. % свинца не горит на воздухе (вплоть до 700 °С) и менее взрывоопасен при контакте с водой по сравнению с чистым натрием [23]. В связи с этим, расплавы натрий–свинец (с содержанием до 10 ат. % свинца) предлагаются в качестве теплоносителей для реакторов нового поколения [22–24].

В настоящее время идет строительство реактора БРЕСТ-ОД-300, где впервые в качестве теплоносителя будет использоваться расплавленный свинец [25, 26]. К отрицательным качествам свинца, как теплоносителя обычно относят его сравнительно высокую температуру плавления, большую плотность и вязкость, а также сильную коррозионную и эрозионную активность [22, 27]. Несмотря на то, что отсутствие коррозии реакторных сталей сверх установленных пределов при регламентной концентрации кислорода в свинце было экспериментально обосновано [26], именно коррозионная и эрозионная активность жидкого свинца зачастую является основной причиной критики данного проекта. В связи с этим, в работе [22] предлагается изучить возможность применения в качестве теплоносителя расплав свинца с небольшими добавками калия, поскольку окислительный потенциал сплавов K–Pb, насыщенных кислородом, ниже, чем у Pb. По мнению авторов [28], эвтектический сплав с содержанием 9,3 ат. % K является наиболее перспективным «тяжелым» теплоносителем.

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 [29–31].

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 [32]. К числу важнейших теплофизических характеристик теплоносителя относятся и калорические свойства (в частности: инкремент энтальпии и теплоемкость).

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 крайне 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 К) 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. %), 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, поверкой 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). Список публикаций по теме диссертационной работы приведен в Приложении А.

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.

1. Современное состояние проблемы

В данной главе приведен обзор 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.

1.1. Современные представления о структуре расплавов систем щелочных металлов со свинцом и висмутом

Теплофизические и электрофизические свойства жидких сплавов систем щелочных металлов со свинцом и висмутом демонстрируют нетипичное для жидкометаллических систем поведение – концентрационные зависимости всех исследованных свойств отклоняются от поведения, характерного для идеального раствора, причем наибольшее отклонение достигается при определенных стехиометрических концентрациях [1, 2, 16, 17]. Такое поведение объясняется тем [1, 2], 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. Структуру ионно-металлических расплавов в настоящее время принято описывать простыми моделями [1, 2, 17], согласно которым, в подобных расплавах часть атомов образуют ассоциированные комплексы различных конфигураций, максимальная концентрация которых достигается при определенных стехиометрических составах. Предполагается, что в жидких сплавах свинца с легкими щелочными металлами (Li, Na) преимущественно образуются октетные соединения вида $\text{ЩМ}_4\text{Pb}$ (ЩМ – щелочной металл) – четыре катиона щелочного металла ионными связями удерживаются вокруг аниона свинца (Рисунок 1.1). В расплавах свинца с тяжелыми щелочными металлами (K, Rb, Cs) предположительно образуются тетраэдрические кластеры $[\text{Pb}_4]^{4-}$ из анионов свинца, удерживаемых между собой ковалентными связями и окруженные четырьмя катионами щелочного металла [16] (Рисунок 1.1). Было установлено [18], что размер катиона щелочного металла является параметром, определяющим конфигурацию ионных комплексов в расплавах ЩМ-Pb – октетные соединения сохраняют свою стабильность лишь в случае малых размеров катиона щелочного металла, в случае больших размеров катиона более стабильны тетраэдрические комплексы. При этом натрий является “переходным” элементом [16], так как в расплавах Na-Pb предположительно могут образовываться комплексы обоих типов.

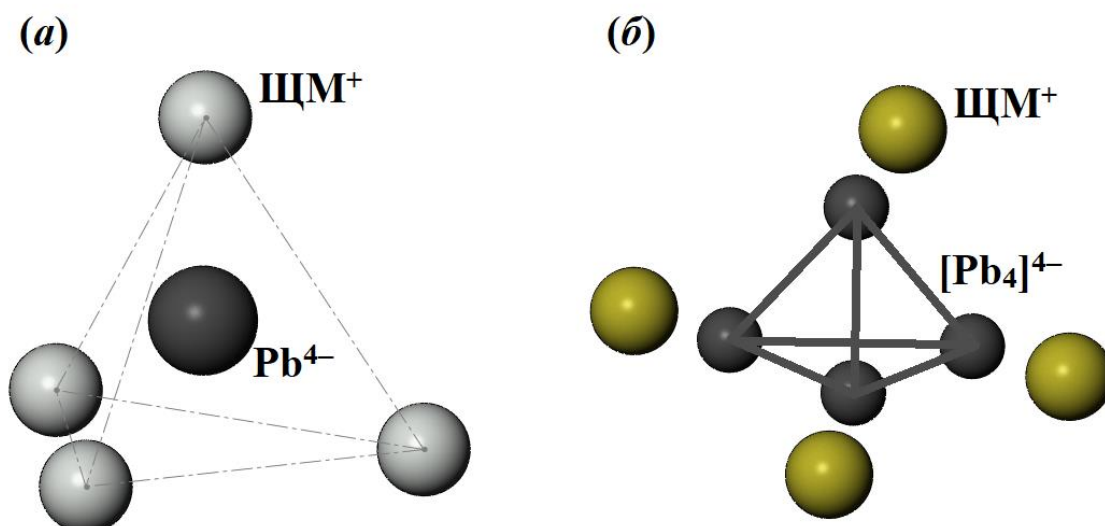


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение предполагаемой конфигурации ионных комплексов в жидких сплавах щелочных металлов со свинцом (по данным [17]).

(а) – ЩМ = Li, Na; (б) – ЩМ = Na, K, Rb, Cs

В структуре расплавов щелочных металлов с висмутом, в свою очередь, предполагается [1, 2, 4, 5] образование ионных комплексов в виде цепочек различной длины из анионов висмута, окруженных катионами щелочного металла. Пример такой цепочки – комплекс вида $\text{ЩМ}_6^+[\text{Bi}_4]^{6-}$, представляющий из себя четыре аниона висмута, соединенных между собой ковалентными связями, вокруг которых ионными связями удерживаются катионы щелочного металла. Средняя длина цепочки зависит от состава жидкого сплава, и может быть в том числе и единичной длины (комплекс вида $\text{ЩМ}_3^+[\text{Bi}]^{3-}$). На Рисунке 1.2 в качестве подтверждения возможной конфигурации подобных ионных комплексов приведена кристаллическая структура соединения Cs_5Bi_4 [33].

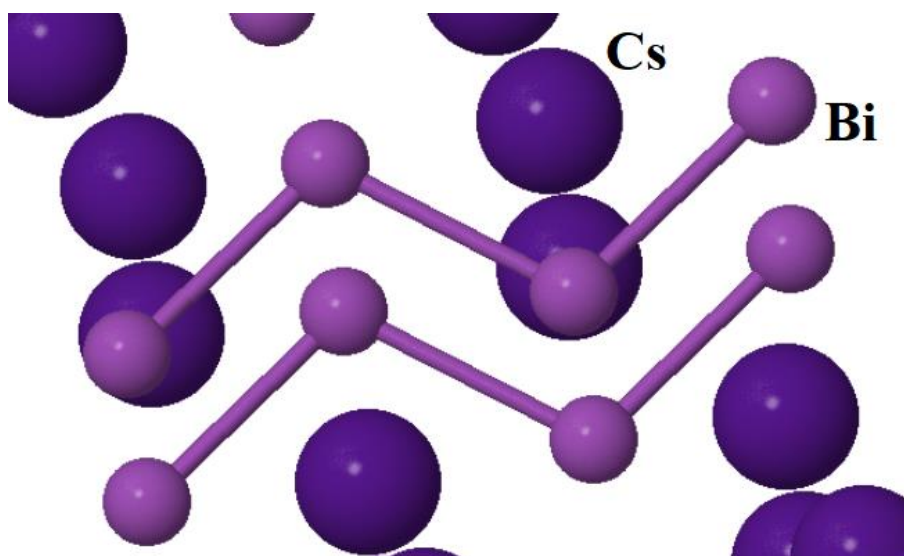


Рисунок 1.2 – 3D-модель кристаллической структуры соединения Cs_5Bi_4 [33]

Предполагаемые конфигурации ионных комплексов в расплавах выбраны не случайно – они соответствуют структурным единицам Цинтля (ионам Цинтля), обнаруженным в данных сплавах в твердом состоянии [34–37]. Основная идея принципа построения интерметаллических соединений с большой разницей в электроотрицательности компонентов, предложенного Эдуардом Цинтлем [38, 39], заключается в том, что более электроотрицательный элемент, “перетягивая” к себе электрон, становится отрицательным ионом, изоэлектронным другому элементу. Поскольку строение внешних электронных оболочек является определяющим в поведении частицы, то и получившийся отрицательный ион начинает взаимодействовать с другими частицами аналогично элементу, с которым он имеет одинаковую внешнюю электронную оболочку. Данный принцип можно рассмотреть на примере сплава KРb [1]. Вследствие того, что электроотрицательность свинца заметно больше, чем у калия, электрон перейдет с калия на свинец. Тогда у получившегося иона Рb⁻ на внешней оболочке окажется 5 электронов, как у атомов As или Р. В газовой фазе вышеупомянутые Р и As образуют тетраэдрические молекулы Р₄ и As₄ соответственно. По аналогии, и ионы Рb⁻ образуют тетраэдр [Рb₄]⁴⁻, который в свою очередь окружен 4 катионами калия. Полученный нейтральный комплекс носит название структурной единицы Цинтля. В сплавах щелочных металлов с элементами V группы (к которым относится висмут) по схожему механизму образуются теллуриподобные цепочки [1, 2, 4, 5]. Еще раз стоит отметить, что рассматриваемый механизм [1] изначально был предложен исключительно для твердого состояния вещества [38, 39].

Наличие в рассматриваемых расплавах ионной связи, наряду с металлическим типом межатомного взаимодействия, в первую очередь отражается на поведении их электрофизических свойств. В экспериментальных работах [3–9] были получены концентрационные зависимости электросопротивления $\rho_{el}(X)$ и температурного коэффициента электросопротивления (ТКС)

$$\alpha(X) = \frac{1}{\rho_{el}} \frac{\partial \rho_{el}}{\partial T} \quad (X - \text{концентрация, } T - \text{температура}) \text{ для жидких сплавов ЩМ–Рb [3, 6–8] и ЩМ–}$$

Вi [4, 5, 9]. Как видно (Рисунок 1.3), на концентрационных зависимостях электросопротивления расплавов ЩМ–Рb наблюдаются выраженные максимумы вблизи 20 ат. % Рb (системы Li–Рb, Na–Рb), либо 50 ат. % Рb (системы K–Рb, Rb–Рb и Cs–Рb). При данных концентрациях электросопротивление жидких сплавов ЩМ–Рb превышает сопротивление чистых компонентов вплоть до нескольких десятков раз.

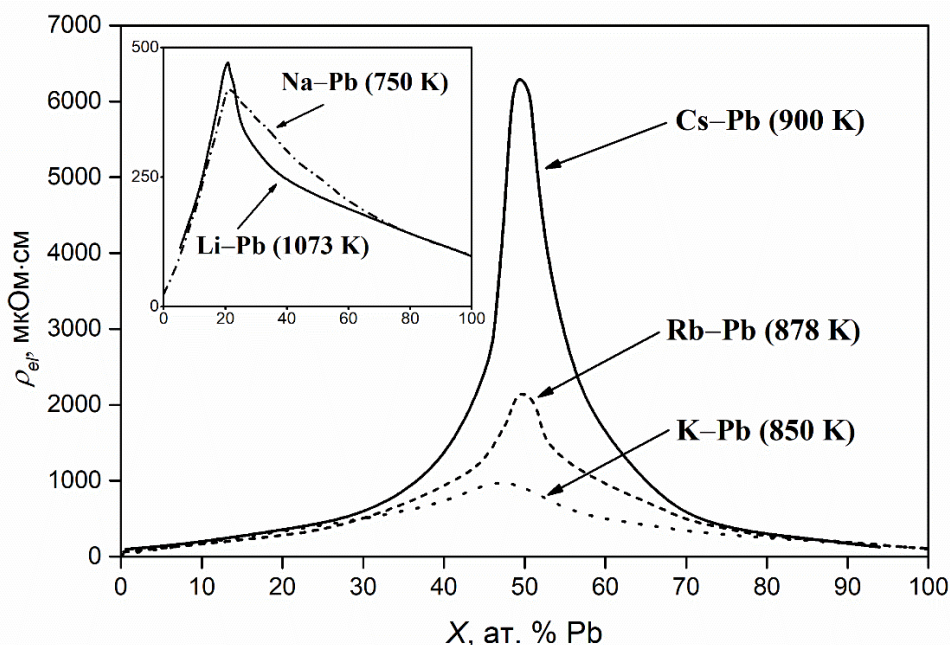


Рисунок 1.3 – Концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления жидких сплавов щелочных металлов со свинцом (по данным работ [3, 6–8, 10])

Поведение концентрационных зависимостей электросопротивления жидких сплавов ЩМ–Ві (Рисунок 1.4) выглядит более сложно. У систем Li–Ві и Na–Ві наблюдается выраженный максимум при содержании 25 ат. % Ві. У систем К–Ві и Rb–Ві наблюдается один размытый максимум с двумя локальными максимумами в районе 25 и 40 ат. % Ві. Концентрационная зависимость электросопротивления жидкой системы Cs–Ві имеет широкий максимум с пиком в окрестности 40 ат. % Ві. Величина электросопротивления жидких сплавов ЩМ–Ві в районе максимумов также существенно превышает сопротивление чистых компонентов.

На Рисунках 1.5, 1.6 представлены концентрационные зависимости ТКС для жидких систем ЩМ–Рb и ЩМ–Ві. Вблизи концентраций, где наблюдаются максимумы электросопротивления, ТКС жидких сплавов становится отрицательным. Такое поведение крайне необычно для жидкометаллических систем (обычно ТКС жидких металлов и сплавов имеют положительное значение, т.е. их электросопротивление растет с повышением температуры). Положение минимумов на концентрационных зависимостях ТКС у большинства жидких систем ЩМ–Рb и ЩМ–Ві совпадает с положением максимумов на концентрационных зависимостях электросопротивления соответствующих жидких систем. Незначительные отличия в положении экстремумов наблюдается у жидких систем К–Ві и Rb–Ві.

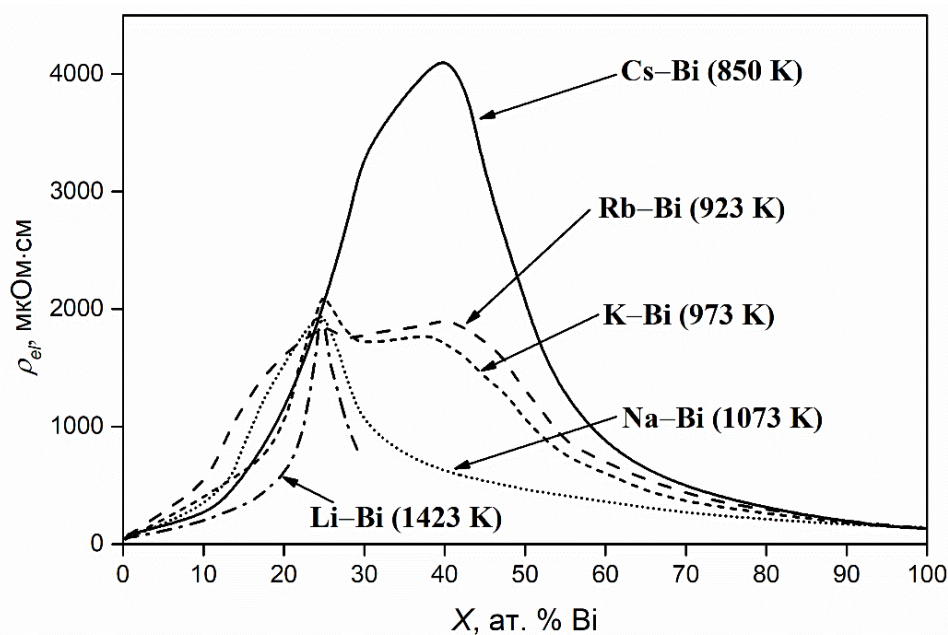


Рисунок 1.4 – Концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления жидких сплавов щелочных металлов с висмутом (по данным работ [4, 5, 9, 10])

У жидкой системы Cs–Bi, в свою очередь, ТКС имеет выраженный минимум при содержании 30 ат. % Bi, в то время как электросопротивление имеет достаточно широкий максимум с пиком в окрестности 40 ат. % Bi. Однако, такая несогласованность, может быть связана с погрешностью имеющихся данных – для электросопротивления она достигает 30% [9], а для ТКС, как правило, не приводится. Кроме этого, в рассматриваемых работах [4, 5, 9] данные по электросопротивлению и ТКС в основном представлены только в виде графиков, без приведения численных значений.

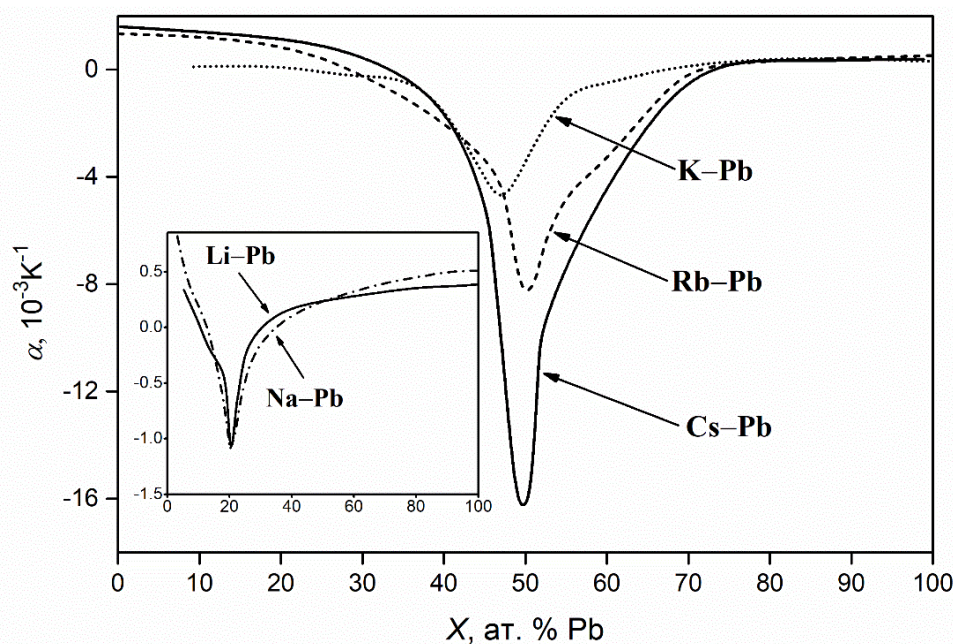


Рисунок 1.5 – Концентрационные зависимости температурных коэффициентов электросопротивления жидких сплавов щелочных металлов со свинцом (по данным работ [3, 6–8, 10])

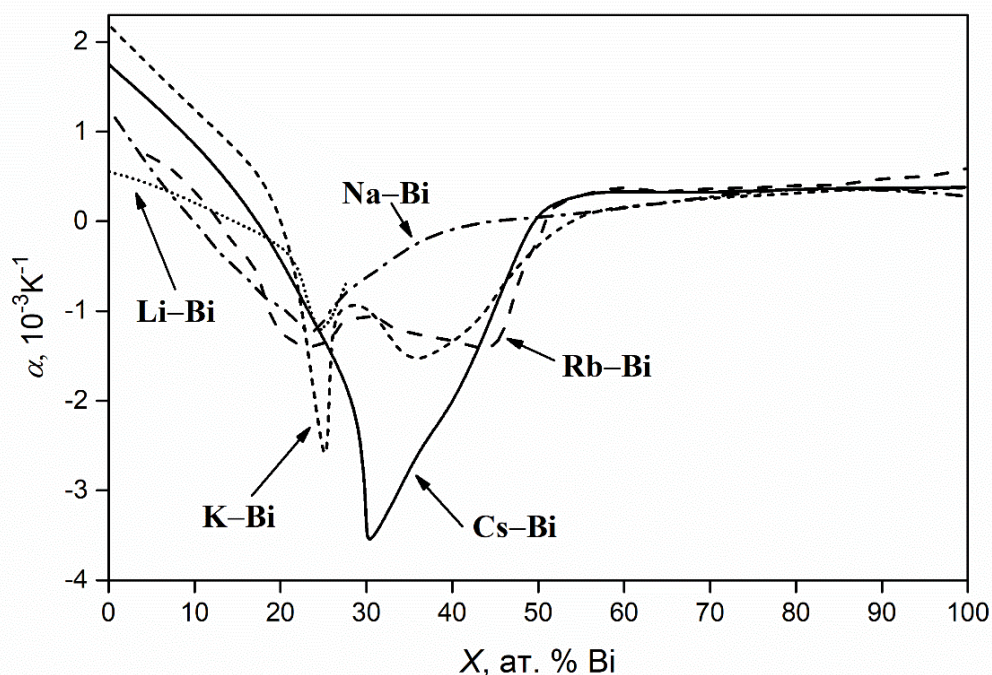


Рисунок 1.6 – Концентрационные зависимости температурных коэффициентов электропроводности жидких сплавов щелочных металлов с висмутом (по данным работ [4, 5, 9, 10])

Такое anomальное поведение электрофизических свойств жидких систем ЩМ–Pb и ЩМ–Bi авторами [3–9] объясняется тем, что согласно существующим моделям [1, 2] в структуре данных расплавов присутствуют ассоциированные ионные комплексы различной конфигурации, в которых происходит запираание валентных электронов, что в свою очередь приводит к резкому росту электропроводности. С ростом температуры происходит диссоциация данных комплексов, следствием чего является увеличение числа электронов проводимости и, а значит – уменьшение электропроводности. Положение экстремумов на концентрационных зависимостях электропроводности и ТКС жидких систем ЩМ–Pb и ЩМ–Bi согласуется с конфигурацией ионных комплексов, предположительно существующих в структуре рассматриваемых жидких сплавов. Так, например, в жидких системах Li–Pb и Na–Pb предполагается образование комплексов вида $\text{ЩМ}_4\text{Pb}$, максимальное содержание которых достигается при 20 ат. % Pb, а в жидких системах K–Pb, Rb–Pb и Cs–Pb максимальное содержание комплексов вида $\text{ЩМ}_4\text{Pb}_4$ достигается при эквимолярной концентрации [1–3, 6–8, 16, 17]. В жидких системах ЩМ–Bi, как было сказано ранее, предполагается образование ионных комплексов в виде цепочек различной длины из анионов висмута, окруженных катионами щелочного металла. Таким образом, для жидких сплавов ЩМ–Bi существуют различные стехиометрические концентрации, при которых максимально содержание различных типов ионных комплексов, что согласуется с довольно размытым видом экстремумов на концентрационных зависимостях электропроводности и ТКС расплавов K–Bi, Rb–Bi и Cs–Bi [1, 2, 4, 5].

Структурные особенности рассматриваемых расплавов должны отразиться и на поведении их термических свойств (к которым относятся плотность, молярный объем и тепловое расширение). На настоящий момент наиболее подробное и достоверное исследование термических свойств жидких систем Li–Pb, Na–Pb, K–Pb, Cs–Pb, Rb–Bi и Cs–Bi методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения было выполнено в Лаборатории термодинамики веществ и материалов Института теплофизики СО РАН [40–45] в рамках комплексного исследования теплофизических свойств ионно-металлических расплавов (результаты настоящей диссертации по калорическим свойствам ионно-металлических расплавов также были получены в рамках данного исследования). Данные по термическим свойствам жидких систем щелочных металлов с висмутом были получены различными методами и в других работах [9, 46]. На рисунках 1.7, 1.8 приведены концентрационные зависимости относительного избыточного молярного объема V_{ex} ($V_{ex} = (V - V_{id})/V_{id}$, где V – молярный объем жидкого сплава, а V_{id} – молярный объем идеального раствора соответствующего состава) жидких систем щелочных металлов со свинцом [40–42] и висмутом [9, 44–46].

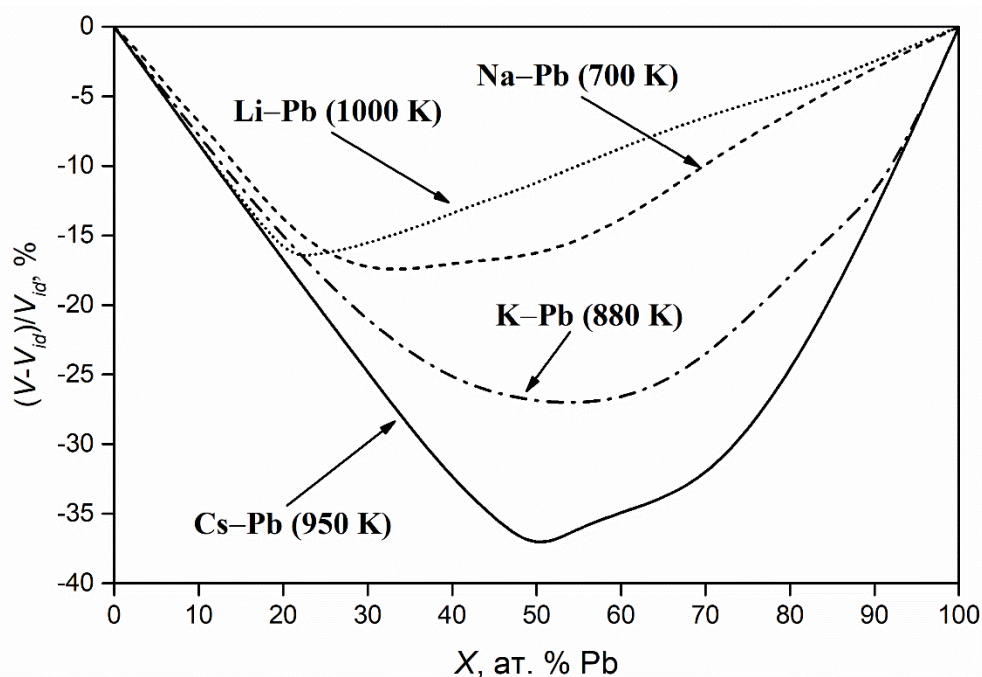


Рисунок 1.7 – Концентрационные зависимости относительного избыточного молярного объема жидких сплавов щелочных металлов со свинцом (по данным работ [10, 40–43])

У всех рассматриваемых систем наблюдается нетипичное для жидкометаллических систем поведение, заключающееся в заметном уменьшении молярного объема, по сравнению с идеальным раствором. Минимальные значения относительного избыточного молярного объема составили от –16,5% в системе Li–Pb до –37 % в системе Cs–Pb в расплавах ЩМ–Pb. В расплавах ЩМ–Bi соответствующие величины составили –35% для системы Rb–Bi и –41,7% для системы Cs–Bi. При этом в “обычных” жидкометаллических системах характерная величина V_{ex}

составляет порядка нескольких процентов [47–49]. Данный эффект получил название «химического сжатия» [47, 50], причиной которого предположительно является уменьшение межатомных расстояний из-за высокой степени ионности химической связи в расплавах щелочных металлов со свинцом и висмутом [51].

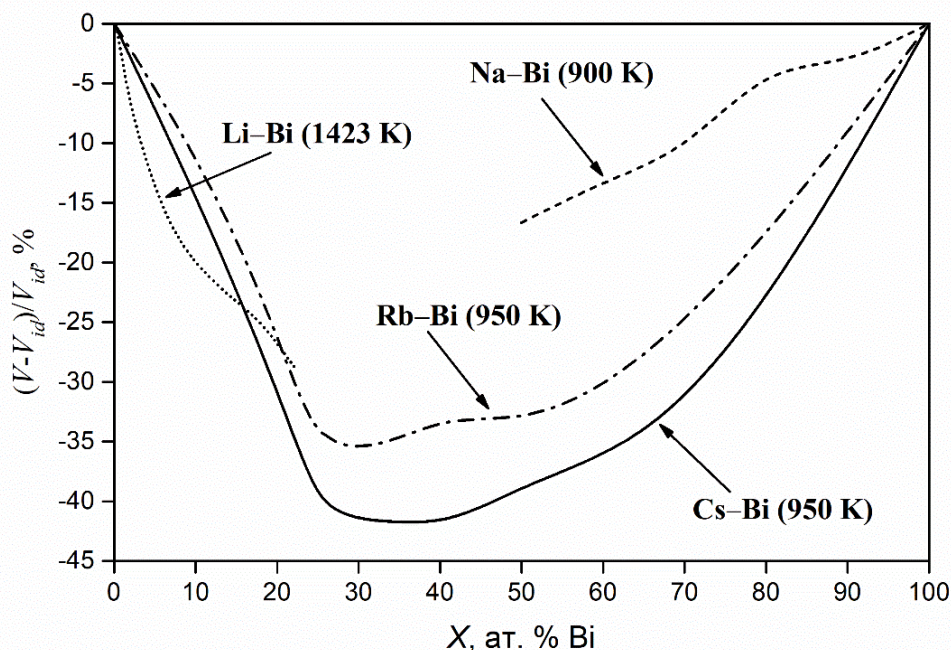


Рисунок 1.8 – Концентрационные зависимости относительного избыточного молярного объема жидких сплавов щелочных металлов с висмутом (по данным работ [9, 10, 44–46])

Как видно, концентрационные зависимости относительного избыточного молярного объема и электросопротивления (Рисунки 1.3, 1.4) рассматриваемых систем демонстрируют схожее поведение, выраженное в аналогичном расположении имеющихся на них экстремумов, что говорит о, вероятно, схожей природе наблюдаемого явления и косвенно подтверждает имеющиеся в литературе представления [1, 2] о структуре жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом. Здесь стоит отметить, что для жидких систем Li–Bi и Na–Bi концентрационная зависимость избыточного молярного объема не была получена в интервале концентраций, где предположительно должны были наиболее сильно проявиться эффекты, характерные для подобных систем. Величина экстремумов на концентрационных зависимостях электросопротивления и относительного избыточного молярного объема жидких сплавов ЩМ–Pb и ЩМ–Bi возрастает с уменьшением электроотрицательности щелочного металла, что говорит о постепенном увеличении степени ионности химической связи [1, 2, 10, 16].

На концентрационных зависимостях объемного коэффициента теплового расширения жидких систем щелочных металлов со свинцом [40–43] наблюдаются (Рисунок 1.9) выраженные максимумы при 20 ат. % Pb (системы Li–Pb и Na–Pb) или 50 ат. % Pb (системы K–Pb и Cs–Pb).

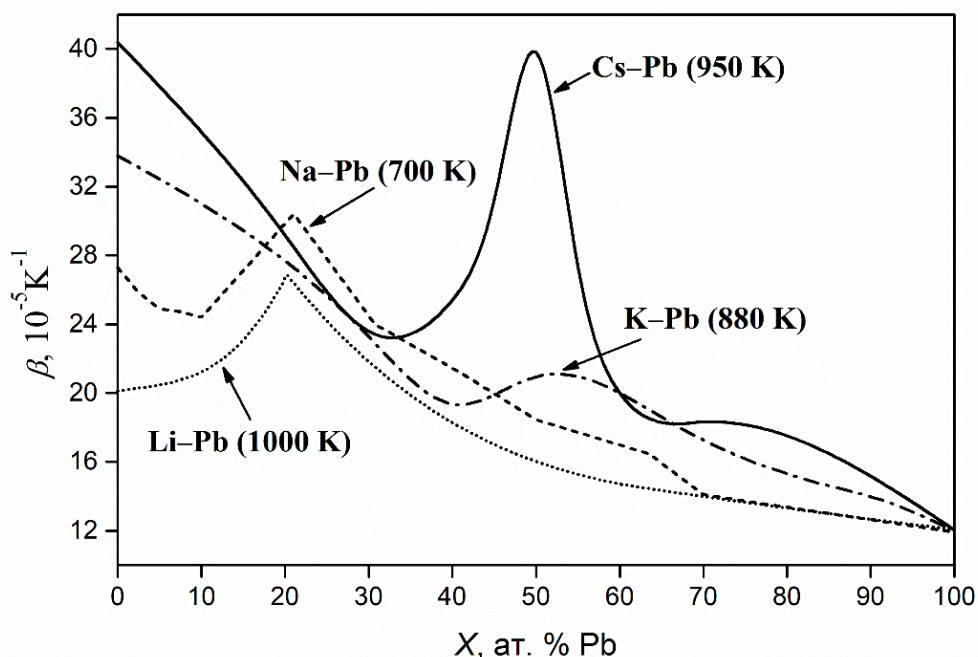


Рисунок 1.9 – Концентрационные зависимости объемных коэффициентов теплового расширения жидких сплавов щелочных металлов со свинцом (по данным работ [10, 40–43])

Как было показано ранее, концентрационные зависимости температурного коэффициента электросопротивления соответствующих систем имеют минимумы вблизи этих же составов (Рисунок 1.5). По мнению ряда авторов [1, 2, 10, 16] схожа и причина проявления подобного эффекта – диссоциация ионных комплексов с ростом температуры не только увеличивает число электронов проводимости, но и дает дополнительный вклад в тепловое расширение расплавов. На Рисунке 1.10 представлены концентрационные зависимости объемного коэффициента теплового расширения жидких систем Rb-Bi и Cs-Bi [44, 45] (данные для других систем ЩМ-Bi на настоящий момент отсутствуют), на которых наблюдаются выраженные одиночные максимумы вблизи содержания 25 ат. % Bi. Такое поведение существенно отличается от поведения концентрационных зависимостей температурного коэффициента электросопротивления соответствующих систем: у жидкой системы Rb-Bi ТКС имеет два минимума (один из них также при содержании 25 ат. % Bi), а у жидкой системы Cs-Bi минимум хоть и один, но находится в области содержания 30 ат. % Bi. Данная несогласованность, вероятно, указывает на необходимость внесения определенных уточнений в существующие модели структуры жидких сплавов щелочных металлов с висмутом [1, 2, 10].

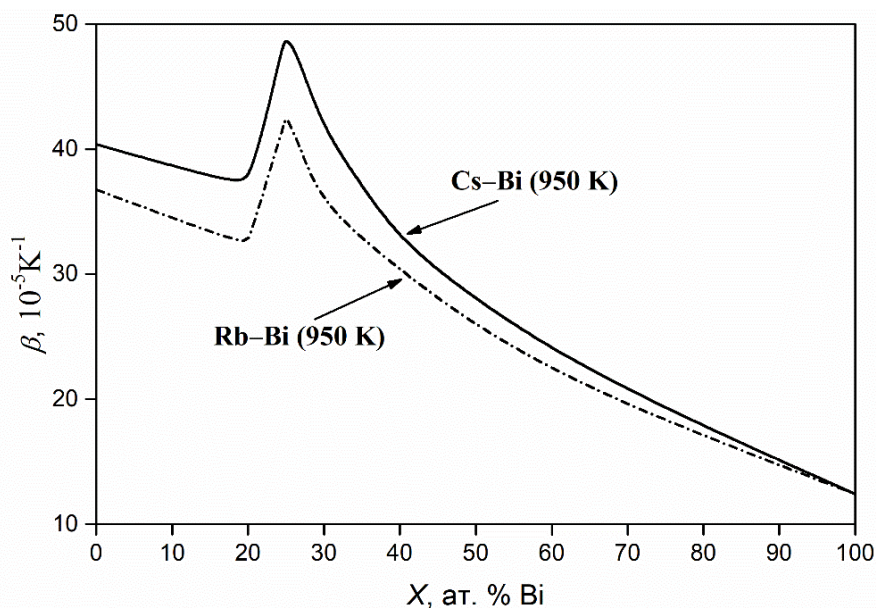


Рисунок 1.10 – Концентрационные зависимости объемных коэффициентов теплового расширения жидких сплавов щелочных металлов с висмутом (по данным работ [10, 44, 45])

Локализация электронов в ассоциированных ионных комплексах проявляется не только на электрофизических свойствах ионно-металлических расплавов [3–9], но и на таком свойстве, как теплопроводность, поскольку именно электронный механизм теплопроводности является преобладающим в металлах [52]. Исследования теплопроводности λ жидких систем Li–Pb, Na–Pb, K–Pb, Cs–Pb, Rb–Bi и Cs–Bi методом лазерной вспышки были проведены в Лаборатории термодинамики веществ и материалов Института Теплофизики СО РАН [11–15, 53]. Соответствующие концентрационные зависимости $\lambda(X)$ представлены на Рисунках 1.11, 1.12.

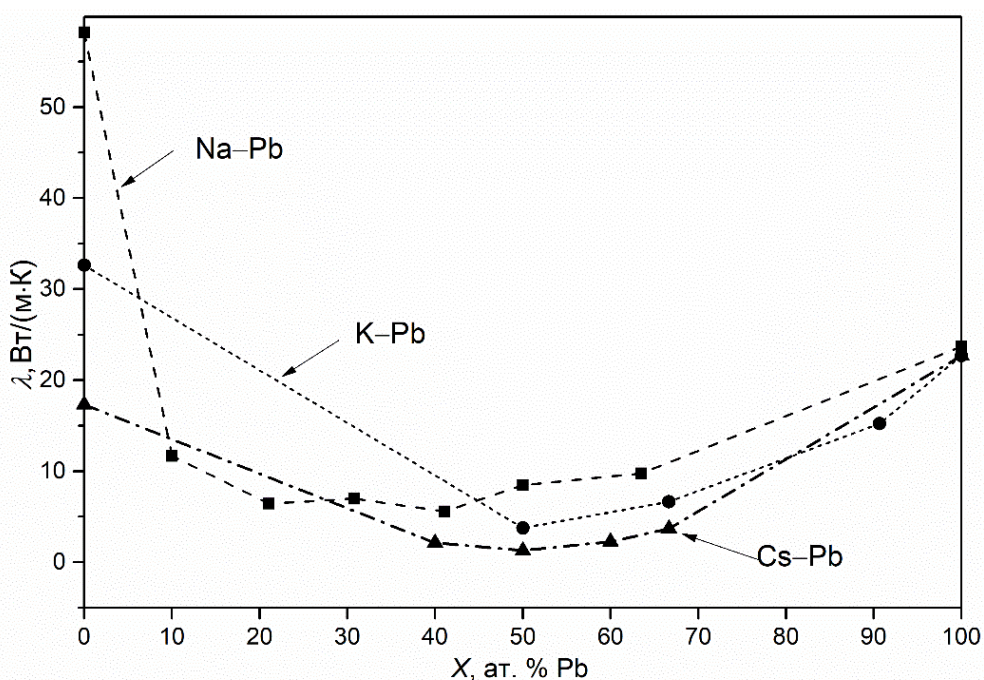


Рисунок 1.11 – Концентрационные зависимости коэффициентов теплопроводности жидких сплавов щелочных металлов со свинцом при 1000 К (по данным работ [11–13])

Как видно, теплопроводность всех исследованных жидких сплавов существенно меньше теплопроводности чистых компонентов. Хотя экстремумы на концентрационных зависимостях теплопроводности жидких систем ЩМ–Pb и ЩМ–Bi гораздо более размытые, чем в случае с электросопротивлением (Рисунки 1.3, 1.4), положение минимумов на зависимостях $\lambda(X)$ совпадает с положением максимумов на зависимостях $\rho_{el}(X)$ соответствующих систем. Полученные данные по теплопроводности жидких систем ЩМ–Pb [11–13, 53] и ЩМ–Bi [14, 15] подтверждают имеющиеся представления [1, 2, 16, 17] о наличии в исследуемых расплавах ассоциированных ионных комплексов, в которых происходит частичная локализация свободных электронов, что приводит не только к резкому росту электросопротивления, но и к кратному уменьшению теплопроводности по сравнению с чистыми компонентами. Увеличение теплопроводности с ростом температуры исследованных в [11–15, 53] расплавов подтверждает предположения о постепенной диссоциации ионных комплексов, что приводит к увеличению числа свободных электронов.

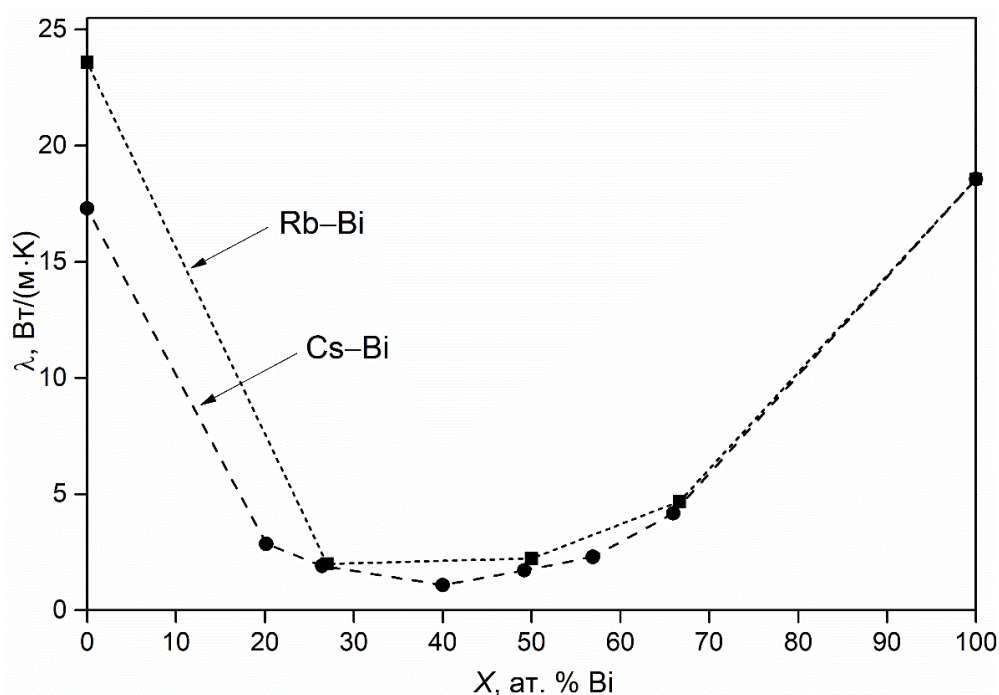


Рисунок 1.12 – Концентрационные зависимости коэффициентов теплопроводности жидких сплавов щелочных металлов с висмутом при 1000 К (по данным работ [14, 15])

Исследования структуры сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом принесли ряд косвенных доказательств присутствия в составе данных расплавов упорядоченных структурных единиц. Нейтронографические исследования сплавов Na–Pb, K–Pb, Rb–Pb, Cs–Pb, проведенные в работе [54] показали, что функция радиального распределения в жидком состоянии имеет пик, положение которого близко к межатомному расстоянию в тетраэдрах из Pb в твердом состоянии, что, по мнению авторов [54], может свидетельствовать о присутствии подобных комплексов и в жидком состоянии. Моделирование методами молекулярной динамики

[55] также показывает возможность образования тетраэдров из Pb в структуре расплавов K–Pb, Rb–Pb, Cs–Pb (и, что интересно, невозможность образования такой конфигурации в расплавах Na–Pb). В работах [56, 57] были получены данные по дифракции нейтронов в расплавах Rb–Bi и Cs–Bi. Положение первого пика на функции радиального распределения обеих систем также оказалось близким к наименьшему расстоянию между атомами висмута в твердом состоянии. Это, по мнению авторов [56, 57], говорит о наличии в структуре расплавов Rb–Bi и Cs–Bi кластеров в виде цепочек различной длины из анионов висмута (в том числе единичной длины, т.е. одиночных анионов), а также димеров Bi_2^{2-} . Следует отметить, что описанные выше результаты структурных исследований можно считать лишь косвенным подтверждением имеющихся предположений о наличии в составе расплавов ЩМ–Pb и ЩМ–Bi ассоциированных ионных комплексов различных конфигураций. Исследование парциальных функций радиального распределения жидких систем щелочных металлов со свинцом и висмутом методом дифракции нейтронов или рентгеновского излучения могло бы существенно уточнить существующие представления о химическом ближнем порядке в данных системах. Однако на настоящий момент подобные эксперименты, к сожалению, не проводились. Связано это, в первую очередь, с рядом методических проблем [58].

1.2. Обзор литературных данных по энтальпии и теплоемкости жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом

Частично ионная связь между компонентами в жидких сплавах щелочных металлов со свинцом и висмутом должна отражаться и на поведении их калорических свойств. Однако имеющиеся в литературе экспериментальные данные по энтальпии (как инкременту энтальпии, так и энтальпии смешения) и теплоемкости жидких сплавов ЩМ–Pb и ЩМ–Bi довольно немногочисленны, а в ряде случаев имеют большую погрешность (либо она вообще не приведена).

В работе [59] на основании измерений термо-ЭДС в расплавах Na–Pb были построены концентрационные зависимости энтальпии смешения и избыточной теплоемкости $\Delta C_p = C_p - C_p^{\text{ид.}}$ (где C_p – теплоемкость расплава, а $C_p^{\text{ид.}}$ – теплоемкость идеального раствора соответствующего состава) для жидкой системы Na–Pb при различных температурах. На концентрационной зависимости энтальпии смешения был обнаружен глубокий минимум в интервале концентраций от 20 до 50 ат. % Pb, причем с ростом температуры амплитуда минимума уменьшается. На концентрационной зависимости избыточной теплоемкости при 650 К

наблюдается два выраженных максимума – при 24 и 43 ат. % Pb. С ростом температуры остается только максимум при 24 ат. % Pb, а второй максимум становится пологим плечом. К сожалению, авторы [59] не приводят погрешности измеряемых величин, также не приводятся и температурные зависимости теплоемкости, что затрудняет сопоставление данных.

В работе [21] была оценена концентрационная зависимость избыточной теплоемкости для жидкой системы K–Pb при температуре 879 К, также основанная на измерениях термо-ЭДС в расплаве. На полученной зависимости имеется острый максимум вблизи 48 ат. % Pb. Погрешность определения величины ΔC_p авторы [21] оценивают в ± 20 %. Также авторы отмечают, что из-за короткого температурного интервала измерений им не удалось получить температурную зависимость избыточной теплоемкости.

В работах [60–62] на основании измерений плотности ρ и величины $(\partial\rho/\partial T)_S$ (где p – давление, S – энтропия) были получены температурные и концентрационные зависимости теплоемкости C_p жидких сплавов Li–Pb, Na–Pb, K–Pb. Для всех систем на построенных концентрационных зависимостях $C_p(X)$ имеются определенные особенности: для жидкой системы Li–Pb зависимость $C_p(X)$ имеет выраженный максимум при концентрации порядка 20 ат.% Pb, а для жидкой системы K–Pb максимум $C_p(X)$ находится в окрестности 50 ат.% Pb. Для системы Na–Pb максимум $C_p(X)$ достаточно размытый и находится в интервале концентраций от 20 до 50 ат.% Pb. Погрешность определения теплоемкости в данных работах не указана, приводится только погрешность определения величины $(\partial\rho/\partial T)$, равная $\pm 5\%$. Ошибка определения данной величины, как указывают авторы [61], дает основной вклад в ошибку определения теплоемкости.

В работе [63] авторами методами высокотемпературной калориметрии была получена концентрационная зависимость энтальпии смешения жидкой системы Li–Pb при температуре 1000 К, на которой имеется широкий минимум, сдвинутый в интервал концентраций 20–30 ат. % Pb. Авторы [64] на основании наиболее надежных из имеющихся экспериментальных данных [65–68] построили концентрационную зависимость энтальпии смешения жидкой системы K–Pb при температуре 848 К, имеющую глубокий минимум при содержании порядка 40–50 ат. % Pb. Также в [64] на основании экспериментальных данных [68, 69] была построена концентрационная зависимость энтальпии смешения жидкой системы Na–Pb при температуре 698 К, имеющая глубокий минимум, находящийся в районе 30–40 ат. % Pb.

В работах [19, 20] были исследованы инкремент энтальпии и теплоемкость эквивалентных сплавов NaPb, KPb, RbPb и CsPb в твердом и жидком состояниях классическим методом калориметрии смешения, до температур порядка 1200 К. В качестве измерительных ячеек использовались герметичные ампулы из тантала, заполненные гелием. Авторы [19, 20] указывают, что апробация используемой ими экспериментальной установки была проведена в

экспериментах с синтетическим сапфиром – измеренные значения энтальпии отличались от эталонных данных не более чем на 0,17%. Теплоемкости жидких эквиатомных сплавов KРb, RbРb и CsРb достигают аномально больших значений при температуре ликвидуса и быстро падают в коротком температурном интервале. Теплоемкость эквиатомного расплава NaРb, в свою очередь, не так сильно превышает теплоемкости чистых компонентов и незначительно уменьшается с ростом температуры.

В работе [70] методом дифференциальной сканирующей калориметрии был исследован сплав Li–Рb, содержащий 83 ат. % Рb. В жидком состоянии теплоемкость исследованного сплава незначительно превышает теплоемкость чистых компонентов и падает с ростом температуры.

В работах [71, 72] на основании измерений термо-ЭДС в расплаве были получены концентрационные зависимости энтальпии смешения и избыточной теплоемкости для жидких сплавов K–Ві (в интервале температур 703–933 К) и Rb–Ві (в интервале температур 600–883 К). Отрицательные и большие по абсолютной величине значения энтальпии смешения, а также большие значения избыточной теплоемкости свидетельствуют о сильном межатомном взаимодействии в расплавах K–Ві и Rb–Ві. К сожалению, в работе [72] для жидкой системы Rb–Ві не приводятся значения энтальпии смешения и избыточной теплоемкости сплавов в окрестности 25 ат. % Ві. Погрешность определения избыточной теплоемкости в [72] не приводится (только сказано, что она достаточно велика), однако, можно предположить, что она составляет порядка $\pm 20\%$, как и в [21].

Проведенный обзор позволяет сделать вывод, что имеющиеся в литературе данные по энтальпии и теплоемкости расплавов ЩМ–Рb и ЩМ–Ві достаточно фрагментарны. Для ряда систем были исследованы лишь эквиатомные составы. Во многих случаях измерения были проведены в очень узком интервале температур. Некоторые системы (например, Rb–Ві и Cs–Ві) не исследовались вовсе, либо исследования проводились только косвенными методами. 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 ЩМ–Рb и ЩМ–Ві. 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.

2. Измерение калорических свойств твердых и жидких материалов методом массивного изопериболического калориметра

Массивные калориметры смешения основаны на 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 (металлические или жидкостные калориметры) или объема расплавившегося льда (ледяной Бунзеновский калориметр). Массивный изопериболический калориметр – это металлический калориметр с изотермической оболочкой и переменной температурой калориметрического тела. Используемая методика измерения калорических свойств твердых и жидких материалов методом массивного изопериболического калориметра была отработана в течение более 40 лет на калориметре, спроектированном и созданном в ИТ СО РАН. За это время калориметр подвергся ряду модернизаций, а в методику проведения измерений и обработки результатов были внесены изменения и улучшения.

2.1. Теоретические основы метода

В массивном изопериболическом калориметре нагретая до некоторой температуры T ампула с образцом помещается в массивное металлическое калориметрическое тело (КТ), окруженное изотермической оболочкой. В результате температура КТ начинает возрастать. Типичная термограмма разогрева показана на Рисунке 2.1. Незначительное изменение температуры в НП и КП связано с теплообменом калориметрического тела с окружающей средой, а резкий рост в ГП – с поглощением тепла от нагретой ампулы. Количество выделившегося в массивном изопериболическом калориметре тепла Q определяется, как известно, из измеренного в эксперименте подъема температуры калориметрического тела (металлического блока с известной теплоемкостью), в тепловой контакт с которым приводится предварительно нагретый исследуемый образец [73]:

$$Q = H_C \left[(T_n - T_0) + g \int_{\tau_0}^{\tau_n} (T_S - T_\infty) d\tau \right] \quad (2.1)$$

Здесь T_S и T_∞ – температура поверхности калориметрического тела и конвергенционная температура, τ – время.

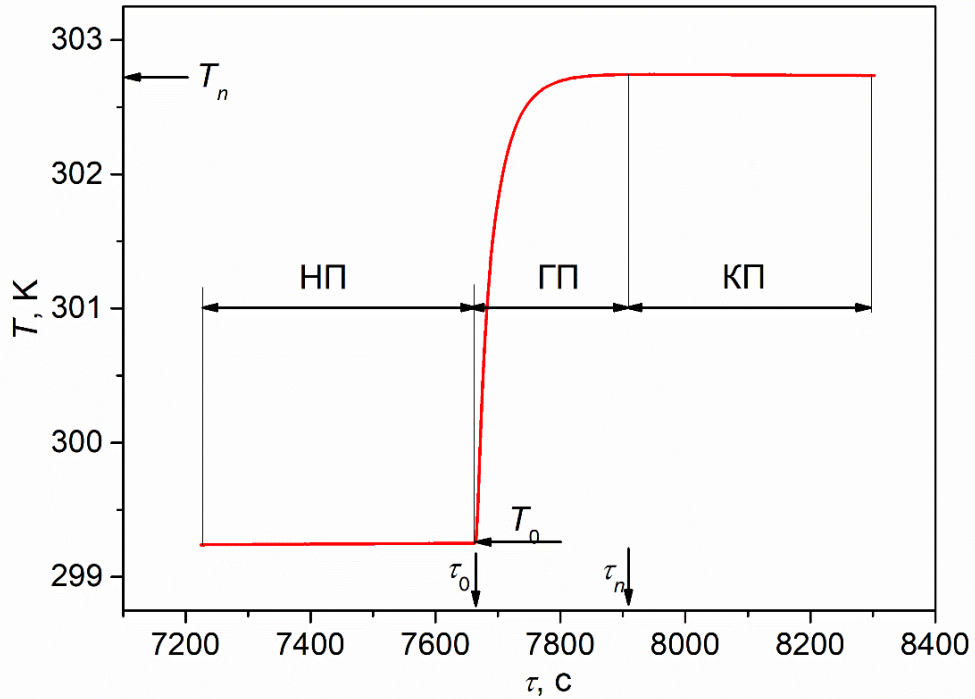


Рисунок 2.1 – Изменение температуры calorиметрического тела в эксперименте.
 НП – начальный период, ГП – главный период, КП – конечный период.
 Индексы "0" и "n" относят величины к началу и концу главного периода.

Значение постоянных H_C (тепловой эквивалент calorиметра) и g (темп охлаждения) определяются в калибровочном опыте, когда тепловыделение Q известно:

$$g = \frac{v_0 - v_n}{\bar{T}_n - \bar{T}_0}, \quad H_C = \frac{Q}{T_n - T_0}, \quad T_\infty = T_W + \omega / \alpha(T_W) \quad (2.2)$$

Здесь \bar{T}_0 и \bar{T}_n - средние температуры начального и конечного периодов, T_W – температура изотермической оболочки, ω - мощность "паразитных" источников тепла, α – коэффициент теплообмена, $v_{0,n}$ – скорость изменения температуры в НП и КП. Соотношения (2.2) получены в предположении, что в интервале $T_0 \dots T_n$ величины H_C и g не зависят от температуры. Однако при точных измерениях необходимо учитывать зависимость $H_C(T)$. Традиционно этот вопрос решается экспериментально, путем определения в серии калибровочных опытов зависимости $\Delta T_{0n} = (T_n - T_0)$ от Q , которая затем применяется для расчета Q в основном эксперименте. Использование данной методики на практике приводит к необходимости фиксировать начальную температуру calorиметрического блока в виду сложности определения двухпараметрической зависимости $\Delta T_{0n}(Q, T_0)$. В то же время требование $T_0 = \text{idem}$ сужает возможности эксперимента и увеличивает время подготовки к основным измерениям. Чтобы снять эти ограничения, методика была модифицирована для обеспечения возможности работы при произвольной начальной температуре calorиметра, расширения допустимого нагрева calorиметрического тела и уменьшения неопределенности определения энтальпии [74].

В интегральной форме уравнение теплового баланса имеет вид:

$$Q + \int_{\tau_0}^{\tau_n} \omega d\tau = \Delta I + \int_{\tau_0}^{\tau_n} q d\tau \quad (2.3)$$

где символом ΔI обозначено изменение энтальпии калориметрического тела в главном периоде опыта; q – тепловой поток от калориметрического тела в изотермическую оболочку, ω – дополнительный приток тепла в калориметр за счет тока в термометре сопротивления, нагрева подводных проводов и т.д.

При записи этого уравнения сделано два предположения: поток q одинаков во всех точках поверхности блока, а начальное и конечное состояние калориметрического тела можно считать равновесными. Величину ΔI можно легко рассчитать, если предположить, что в ограниченном интервале температур отдельного опыта полная теплоемкость калориметрического тела (тепловой эквивалент калориметра) линейна по температуре, т.е. $H_C(T) = C_0 + C_1 T$. В этом случае:

$$\Delta I = \int_{T_0}^{T_n} H_C(T) dT = \left[C_0 + C_1 \frac{T_0 + T_n}{2} \right] (T_n - T_0) = H_C(\bar{T})(T_n - T_0) \quad (2.4)$$

где $\bar{T} = (T_0 + T_n) / 2$.

Тепловой поток q создается радиационным теплопереносом (при наличии глубокого вакуума в зазоре между калориметрическим телом и изотермической оболочкой более 90 % всего теплового потока), кондуктивным (по элементам арматуры) и конвективным (в остаточном газе). Как правило, в эксперименте температура калориметрического тела лежит в области комнатной температуры, незначительно изменяется в эксперименте и близка к T_W . По этой причине теплофизические и оптические свойства можно считать постоянными, а уравнение радиационного переноса можно линеаризовать. В этих приближениях:

$$q(T) = \alpha(T_W)(T - T_W) \quad (2.5)$$

где коэффициент теплообмена α является эффективной величиной, которая учитывает все механизмы переноса тепла.

Подставляя уравнение (2.4) и (2.5) в (2.3) и вводя обозначения

$$T_\infty = T_W + \omega / \alpha(T_W) \quad \dots\dots(2.6)$$

$$g(\bar{T}, T_W) = \alpha(T_W) / H(\bar{T}) \quad (2.7)$$

получаем в окончательном виде:

$$Q = H_C(\bar{T}) \left[(T_n - T_0) + g(\bar{T}, T_W) \int_{\tau_0}^{\tau_n} (T - T_\infty) d\tau \right] \quad (2.8)$$

Область температур $(T_n - T_0)$, в которой уравнение (2.8) справедливо, определяется двумя факторами. Во-первых, допустимой неопределенностью линейной аппроксимации $H_C(T)$, во-

вторых – неопределенностью линеаризации радиационного потока. В случае если калориметрический блок изготовлен из меди, отклонение температурной зависимости теплоемкости C_u от линейной в интервале 298–325 К не превышает 0,01 % [75].

Использование на практике формулы (2.8) не только расширяет допустимый интервал температур КТ, но дает дополнительные возможности. Так, если $H_C(T)$ экспериментально определена в некотором интервале температур (T_{\min} , T_{\max}), эксперимент может проводиться при любой начальной температуре калориметрического тела из этого диапазона. Очевидно, что время подготовки эксперимента сокращается, т.к. отпадает необходимость охлаждать калориметр после каждого опыта и приводить его температуру к некоторому стандартному значению. Возможность проводить эксперимент при произвольной начальной температуре калориметрического тела сильно упрощает и ускоряет процедуру установки любой желаемой начальной разности между температурами блока и оболочки. В некоторых случаях возможность оперативного изменения в T_0 оказывается принципиально важной.

2.2. Методика тарировки калориметра

Для реализации возможностей предложенной методики, т.е. проведения экспериментов с "плавающей" начальной температурой калориметрического блока (и, соответственно, "плавающей" температурой оболочки T_w) необходимо измерить H_C и g в достаточно большом температурном интервале и построить их температурные зависимости. Однако в построении многопараметрической зависимости $\Delta T_{0n} = f(Q, T_w)$ нет необходимости. Действительно, т.к. температура отнесения для $H_C(T)$ строго определена (средняя температура главного периода) и хорошо измеряется в опыте, достаточно проведения одного эксперимента для получения одной экспериментальной точки на кривой $H_C(T)$, а вся кривая строится по результатам серии экспериментов с вариацией T_0 в необходимых пределах. Следует отметить, что одни и те же значения H_C должны получаться при различных сочетаниях T_0 и Q , обеспечивающих одни и те же значения \bar{T} . Это делает калибровочный эксперимент внутренне контролируемым.

Некоторые трудности возникают в связи с двухпараметричностью $g(\bar{T}, T_w)$. Необходимое для расчета поправки на теплообмен значение g в (2.8) отнесено к средней температуре опыта. В рамках одного конкретного опыта g может меняться только из-за изменения температуры калориметрического тела (т.к. $T_\infty = \text{const}$ по условиям опыта), причем зависимость $g(T) = \alpha(T_\infty) / H_C(T)$ является слабой. По этой причине вполне достаточно ограничиться линейной аппроксимацией

$$g(T, T_\infty) = A + B \cdot T \quad (2.9)$$

где $A = A(T_\infty) = \text{const}$; $B = B(T_\infty) = \text{const}$. Используя (2.9) получаем [74]:

$$\bar{g} \approx \frac{v_0 - v_n}{\bar{T}_n - \bar{T}_0} \left[1 + \frac{B(\bar{T}_n - \bar{T}_0)}{\bar{g}} \cdot \frac{v_0 + v_n}{v_0 - v_n} \right] \quad (2.10)$$

Первый сомножитель в (2.10) представляет обычное выражение для g , полученное в предположении, что $g_0 = g_n = \text{const}$, второй – температурную поправку к этой величине. Исходя из того, что в ходе отдельного калориметрического опыта g меняется слабо $B(T_n - T_0)/\bar{g} \ll 1$, температурный множитель в (2.10) близок к единице. Отклонение от единицы может стать заметным только в том случае, если v_0 и v_n имеют один знак и близки по абсолютной величине. В то же время, если Q и T_W подобрать таким образом, чтобы $T_\infty \approx \bar{T}$, то $v_0 \approx -v_n$ и отклонение температурного множителя от единицы пренебрежимо мало, даже при большой разности $T_n - T_0$. При $T_\infty \approx \bar{T}$ минимальны, также, поправка на теплообмен в калориметрической системе и неопределенность линеаризации g , что опосредованно влияет и на неопределенность измерения H_C (уменьшает ее). Таким образом, условия, при которых неопределенности измерения H_C и g минимальны, одни и те же и, следовательно, обе эти величины можно без потери точности измерить в одном эксперименте.

Измеренное в калибровочном опыте значение \bar{g} не может быть непосредственно перенесено на основной эксперимент, т.к. $\bar{g} = g(\bar{T}, T_\infty)$ является двухпараметрической зависимостью, а совпадение в двух независимых экспериментах одновременно и T_∞ и \bar{T} маловероятно. Величиной, для которой однозначное соответствие имеет место, является коэффициент теплообмена α :

$$\alpha(T_\infty) = H_C(\bar{T}) \cdot g(\bar{T}, T_\infty) = H_C(\bar{T}) \bar{g} \quad (2.11)$$

Таким образом, в единичном калибровочном опыте одновременно измеряются две величины: $H_C(\bar{T})$ и $\alpha(T_\infty)$. Проведя серию экспериментов с различными T_0 (T_∞ по условию опыта близка к T_0 и, следовательно, тоже изменяется в этой серии) можно одновременно определить две зависимости $H_C(\bar{T})$ и $\alpha(T_\infty)$, которых достаточно для расчета в основном эксперименте всех необходимых величин (по измеренным в нем \bar{T} и T_∞).

2.3. Методика основного эксперимента

В плане проведения основного эксперимента разработанная методика не отличается от общепринятой, т.к. возможность проводить измерения при произвольной начальной температуре калориметра позволяет сократить время подготовки и полного цикла калориметрического опыта, но его сути не затрагивает. Основное отличие разработанной методики, в данном случае, состояла в модификации процедуры расчетов.

Необходимое для вычисления Q по формуле (2.8) значение H_C рассчитывается из калибровочной зависимости $H_C(T)$ для средней температуры $\bar{T} = (T_n + T_0)/2$ текущего опыта. Для вычисления $\bar{g} = g(\bar{T}, T_\infty)$ из калибровочных зависимостей $H_C(\bar{T})$ и $\alpha(T_\infty)$ необходимо кроме \bar{T} знать T_∞ , однако T_∞ , в свою очередь, определяется через g :

$$T_\infty = \bar{T}_0 + v_0 / \bar{g} \quad (2.12)$$

Для нахождения \bar{g} и T_∞ численно решается алгебраическое уравнение:

$$Y(X) = \bar{T}_0 + \frac{v_0 H_C(\bar{T})}{\alpha(X)} - X = \bar{T}_0 + \frac{v_0}{\bar{g}(X)} - X = 0 \quad (2.13)$$

корнем которого и является T_∞ . Следует заметить, что при известном $H_C(\bar{T})$ (по тарировочному эксперименту) величины T_∞ и $\bar{g}(T_\infty)$, а, следовательно, и $\alpha(T_\infty)$, могут быть определены в основном эксперименте. Такой подход даже более предпочтителен, т.к. в отличие от теплового эквивалента коэффициент теплоотдачи, например, зависит от вакуума в оболочке калориметрического тела, который может отличаться в основном эксперименте и при тарировке калориметра.

Тарировка медного термометра сопротивления, проведенная методом сличения его показаний с показаниями образцового платинового термометра в интервале 288–343 К, показала, что градуировочная характеристика МТС хорошо описывается уравнением:

$$T(R) = 37,955 + 2,46492 R \pm 0,01 \text{ К} \quad (2.14)$$

Из (2.14) видно, что зависимость $T(R)$ является линейной, поэтому во всех расчетных формулах температуру $T(\tau)$ можно заменить на соответствующие показания термометра $R(\tau)$, исключив, тем самым, неопределенность преобразования $R \rightarrow T$. При замене T на R основные расчетные соотношения, которые справедливы при произвольной начальной температуре калориметрического тела, можно записать в виде:

$$Q = H_C(\bar{R}) \left[(R_n - R_0) + \bar{g} \int_{\tau_0}^{\tau_n} (R(\tau) - R_\infty) d\tau \right] \quad (2.15)$$

$$H_C(\bar{R}) = Q_H \left[(R_n - R_0) + \bar{g} \int_{\tau_0}^{\tau_n} (R(\tau) - R_\infty) d\tau \right]^{-1} \quad (2.16)$$

$$\bar{g} = \bar{g}(\bar{R}, R_\infty) = (V_0 - V_n) / (\bar{R}_n - \bar{R}_0) \quad (2.17)$$

$$\alpha(R_\infty) = H_C(\bar{R}) \bar{g}(\bar{R}, R_\infty) \quad (2.18)$$

$$R_\infty = \bar{R}_0 + V_0 / \bar{g}, \quad (2.19)$$

где $R_0 = R(\tau_0)$, $R_n = R(\tau_n)$, $\bar{R} = (R_n + R_0) / 2$, \bar{R}_0 и \bar{R}_n – средние значения R в начальном и конечном периодах, Q_H – тепло, полученное от калибровочного нагревателя, $V_{0,n} = dR / d\tau$ – скорость изменения сопротивления в начальном и конечном периодах соответственно.

Массовая энтальпия ампулы и исследуемого образца рассчитывается по результатам эксперимента по формулам:

$$h^A(T) = \frac{Q_A}{m_A}, \quad (2.20)$$

$$h^S(T) = \frac{Q_{AS} - m_A h^A(T)}{m_S}, \quad (2.21)$$

где h^A и h^S – массовые энтальпии ампулы и образца; Q_A и Q_{AS} – экспериментально измеренное количество тепла (2.15), которое выделилось в калориметре пустой ампулой и ампулой с образцом, m_A и m_S – массы ампулы и образца.

Из (2.15–2.19) следует, что при использовании во всех экспериментах одного и того же датчика температуры с линейной характеристикой, необходимость в его прецизионной абсолютной градуировке (в нашем случае $R = R(T)$) отпадает, требуется только его хорошая временная стабильность. Преобразование R в температуру необходимо только для "привязки" экспериментальных данных и введения поправки для приведения измеренных значений массовой энтальпии образца $h_{изм} = h(T) - h(T_n)$ к стандартной температуре $T_n = 298,15$ К:

$$h_{298,15}(T) = h_{изм} + c_p [T(R_n) - 298,15], \quad (2.22)$$

где c_p – массовая теплоемкость образца. Т.к. $c_p (T_n - 298,15) \ll H(T)$ прецизионная градуировка $T(R)$ не требуется.

2.4. Экспериментальная установка

Общая схема калориметра изображена на Рисунке 2.2 [76]. Высокотемпературная резистивная электропечь (5) мощностью 10 кВт позволяет проводить измерения в вакууме или инертной атмосфере до 2300 К. Все детали горячей зоны и нагреватели изготовлены из молибдена. Тепловая защита обеспечивается системами терморрадиационных экранов.

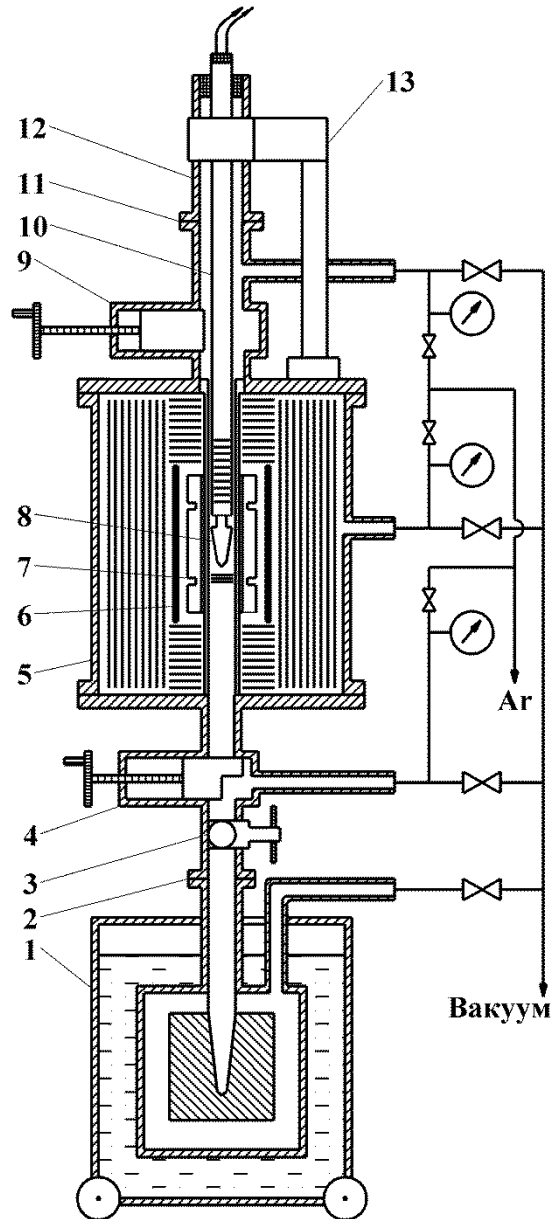


Рисунок 2.2 – Общая схема калориметра.

- 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 – штوك с измерительной термопарой; 12 – охлаждающая камера;
 13 – поворотное устройство

Основной нагреватель (6) выполнен в виде трубы диаметром 70 мм, длиной 300 мм и толщиной стенки 0,2 мм, разрезанной по диаметру. В верхней части половинки трубы соединены кольцом, а в нижней – прикреплены к не охлаждаемым молибденовым токоподводам. Такая "бифилярная" конструкция нагревателя не испытывает термических напряжений при тепловом расширении и не создает наводок на измерительную термопару. Выравнивающий блок с двумя охранными нагревателями (7) представляет толстостенный цилиндр (диаметр 50 мм, длина 240 мм, толщина стенки 10 мм) и центрируется внутри основного нагревателя двумя тонкостенными трубами, которые фактически отсекают основное пространство печи от зоны с ампулой. Охранные нагреватели – проволочные (молибденовая проволока в "бусах" из керамики BeO). Температура в центре и по краям блока измеряется тремя заделанными в блок вольфрам-рениевыми термопарами (тип А1). Между блоком и основным нагревателем расположена основная регулировочная термопара. В нижней части печи установлен проходной вакуумный затвор (4), отсекающий от печи калориметрический узел. На верхней крышке печи установлены быстросъемное вакуумное соединение (11), охлаждающая камера (12) со штоком (10) и поворотное устройство (13), которые служат для установки и доставки образца (8) в печь без ее разгерметизации. На конце штока смонтирован механический замок для подвешивания ампулы, открываемый с помощью электромагнита. Конструкция замка показала свою высокую работоспособность во всем диапазоне рабочих температур печи и оказалась очень удобной при манипуляциях с образцом. Температура образца измеряется платино-платинородиевой (тип S) или вольфрам-рениевой (тип А1) термопарой в соломке из BeO, которая вводится непосредственно в ампулу в защитной гильзе. При раскрытии замка (сбросе образца) ампула соскальзывает с термопары. Холодные спаи всех термопар термостатируются проточной водой с неопределенностью менее 0,1 К. В основной ванне термостата, подключенного к блоку холодных спаев измерительной термопары, установлен цифровой термометр ЛТ-300 производства предприятия "ТЕРМЭКС" г. Томск. Рабочий спай контрольной термопары (тип К) находится в блоке холодных спаев измерительной термопары образца, а его холодные спаи – в основной ванне термостата. Таким образом реализовано непосредственное измерение температуры холодных спаев измерительной термопары образца.

Калориметрический блок (Рисунок 2.3) представляет собой [76] медный цилиндр (1) массой более 20 кг, герметично подвешенный на тонкостенной трубе внутри изотермической оболочки (3). Поверхности блока и оболочки хромированы и отполированы, зазор между блоком и оболочкой (12) вакуумируется турбомолекулярным насосом до давления 0,1 мПа. Разность температур между блоком и оболочкой контролируется десятиспайной медь-константановой термопарой (11). Притертые к посадочным гнездам медные крышки (5, 6), открываемые электромагнитами (10) только на время сброса образца, и водоохлаждаемый экран (3, Рисунок

2.2) предотвращают нагрев блока излучением печи и потери тепла ампулой в блоке. Детектор пролета ампулы, состоящий из светодиода (7) и расположенного напротив него фототранзистора (8), позволяет закрывать крышки сразу после сброса. Для проведения калибровочных измерений в блок встроены 100-Омный электрический нагреватель (4), который изготовлен из эмалированной манганиновой проволоки диаметром 0,5 мм и без дополнительной электроизоляции вплавлен в массив блока на легкоплавком припое.

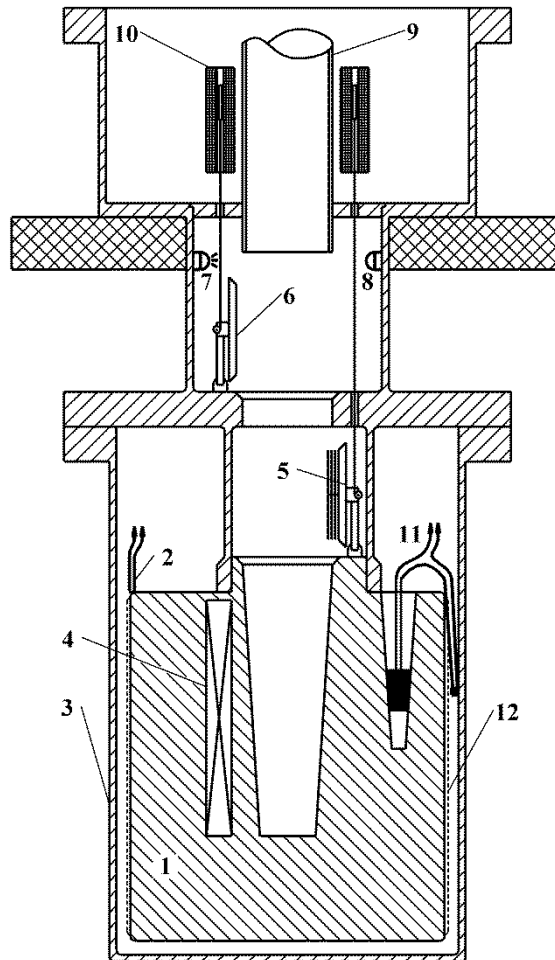


Рисунок 2.3 – Калориметрический узел.

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

Температура блока измеряется 100-Омным медным термометром сопротивления (2), бифилярно уложенным в спиральную канавку на поверхности блока и приклеенным к нему бакелитовым лаком. Достоинством такой конструкции датчика являются малая инерционность, отсутствие термических напряжений и, как следствие, высокая стабильность. Кроме того, входящая в расчетные формулы температура поверхности блока измеряется непосредственно. Система термостатирования оболочки калориметрического узла состоит из двух водяных термостатов – основного и вспомогательного. Вспомогательный термостат служит для

термостатирования воды, подаваемой в холодильник основного термостата. Основной 40-литровый термостат выполняет "тонкое" регулирование температуры с длительной нестабильностью не более 0,001 К. Температура основного термостата измеряется платиновым термометром сопротивления ЭТС–100. Калориметрический блок установлен на подвижную платформу и соединен с печью через быстроразъемное вакуумное соединение (2, Рисунок 2.2), водоохлаждаемый экран (3, Рисунок 2.2) и вакуумный затвор (4, Рисунок 2.2), что дает возможность быстро извлекать ампулу из блока без нарушения герметичности печного пространства.

Система управления калориметром и сбора экспериментальных данных создана с использованием современных компонентов на базе персонального компьютера и крейта LTR-EU-8 (ООО "Л КАРД", г. Москва). Сопротивление медного термометра сопротивления измеряется прецизионным измерителем температуры МИТ 8.20, а ЭДС термопары ампулы – цифровым мультиметром Agilent 34401a. Регистрация сигналов регулировочных термопар проводится посредством прецизионного 24 разрядного АЦП с 16 дифференциальными каналами LTR114, а измерение мощности калибровочного нагревателя прецизионным преобразователем сигналов термометров сопротивления и термопар "ТЕРКОН" производства предприятия "ТЕРМЭКС" г. Томск. Для регистрации сигнала платинового термометра сопротивления основного термостата калориметра используется аналогичный "ТЕРКОН", второй измерительный канал которого используется для регистрации показаний контрольной термопары, установленной в блоке холодных спаев термопары образца. Цифровой термометр ЛТ–300 подключен к персональному компьютеру через последовательный порт. Все сигналы приборов в зависимости от времени записываются и сохраняются на компьютере, а также выводятся на дисплее в графическом и цифровом форматах для оперативного контроля.

Схема измерения мощности калибровочного нагревателя P приведена [76] на Рисунке 2.4. Включение и выключение нагревателя выполняется по команде компьютера с помощью электромагнитного реле Bestar BS-115С, управляемого гальваноизолированным модулем цифрового ввода-вывода LTR43. Используются образцовые катушки P321, P331 класса 0,01, размещенные в воздушном термостате. Выбор такой схемы измерения мощности обеспечивает приблизительно одинаковые величины напряжений U_0 и U_2 , что удобно для использования одного вольтметра, без переключения пределов. Т.к. один из резисторов делителя велик ($R_1 = 10$ кОм), сопротивлением проводников, которыми делитель подключен к R_H , можно пренебречь. При прямом измерении падения напряжения на R_H условие $U_0 \approx U_H$ выполняется при $R_0 \sim 100$ Ом, однако в этом случае ток значительно превышает допустимый для данных образцовых катушек.

Расчет мощности проводится по формуле [76]:

$$P(\tau) = U_2 \left(\frac{R_1 + R_2}{R_2} \right) \left[\frac{U_0(\tau)}{R_0} - \frac{U_2(\tau)}{R_2} \right] [1 + \gamma(T - 293)]^{-1} \quad (2.23)$$

где T – температура (К), U – падение напряжение на соответствующей катушке (В), R – сопротивление (Ом), γ - температурный коэффициент сопротивления материала катушек, который определялся нами в дополнительных экспериментах (2×10^{-6} , 1/К). Измерения U_0 и U_2 проводятся каждые 0,8 с, а выделившееся количество тепла Q_C находится численным интегрированием полученных данных.

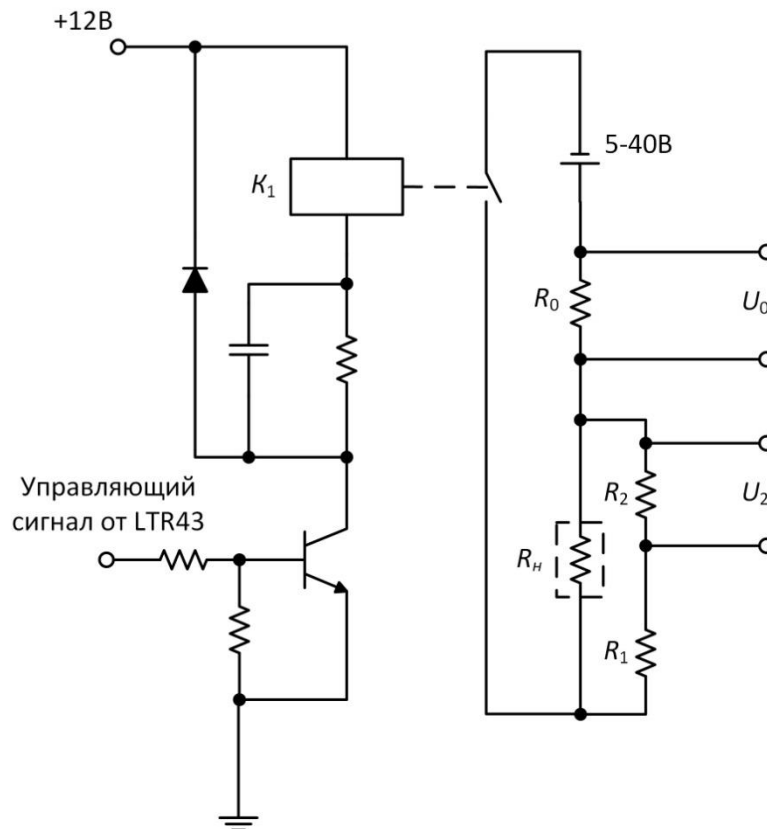


Рисунок 2.4 – Схема измерения мощности калибровочного нагревателя R_H .
 $R_0 = 0,1$ Ом, $R_1 = 10$ кОм, $R_2 = 10$ Ом, K_1 – электромагнитное реле

Регулировка мощности нагревателей печи и термостата калориметрического блока осуществляется по заданной программе симисторными исполнительными устройствами, управляемыми компьютером посредством многоканального ЦАП LTR34-4. Параметры ПИД-регулирования автоматически изменяются с температурой. Конструкция выравнивающего блока и независимые регуляторы и датчики температуры дают возможность поддерживать нулевой или любой заданный перепад температуры по блоку (до 30 К) с неопределенностью в несколько десятых градуса.

Сброс ампулы реализован в автоматическом режиме. Сигналом к началу процесса является механическое открытие водоохлаждаемого экрана и срабатывание его концевого

выключателя. После этого последовательно выполняются следующие действия. Соленоиды открывают крышки калориметрического блока. Компьютер проверяет срабатывание концевых выключателей крышек и подает напряжение на соленоид замка держателя ампулы. Падающая ампула пересекает световой поток от светодиода к фоторезистору, после чего подается сигнал на закрытие крышек, а также звуковой сигнал для закрытия водоохлаждаемого экрана. Реализация этого процесса позволила минимизировать время, когда открыты крышки калориметра, а также сделать его идентичным для всех опытов. В этом случае неопределенность, связанная с излучением из печи в калориметрический блок и ампулы из блока, в основных и тарировочных экспериментах взаимно компенсируется, а фиксация времени падения ампулы дает возможность (при необходимости) вводить соответствующие поправки.

2.5. Подготовка образцов и измерительных ячеек

В качестве измерительных ячеек использовались ампулы из нержавеющей стали марки 12X18Н10Т. Согласно имеющимся данным, сталь данной марки устойчива к химическому и коррозионному воздействию исследуемых металлов до температур, как минимум, 1200 К [77–79]. 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 (Рисунок 2.5). Масса пустых измерительных ячеек из нержавеющей стали составляла 40–48 г (разброс масс связан с немного отличающейся толщиной стенки, получаемой в процессе изготовления).

В качестве исходных компонентов использовались высокочистые металлы, чистота которых указана в Таблице 2.1. 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, с погрешностью 2 мг. Для дополнительной очистки аргона, в боксе находится чистый литий, нарезанный на тонкие пластины, а сам аргон прогоняется через реакторы, заполненные разогретой до 600-700 °С титановой губкой.

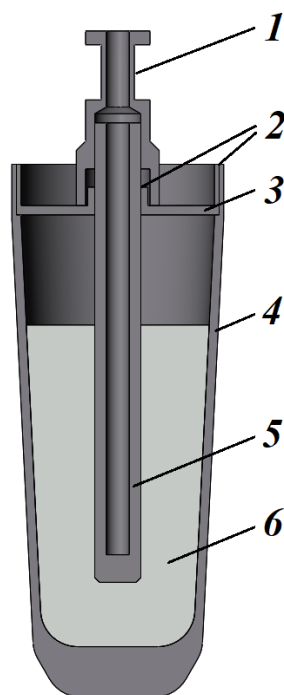


Рисунок 2.5 – Схематическое изображение измерительной ячейки.
 1 – подвес; 2 – герметичное сварное соединение; 3 – крышка; 4 – ампула;
 5 – гильза для ввода термопары; 6 – образец

Готовые образцы герметизировались в измерительных ячейках электродуговой сваркой непосредственно внутри бокса. Такая процедура подготовки образцов позволяет полностью исключить контакт химически активных компонентов с воздухом и водяными парами и, соответственно, избежать загрязнения образцов оксидами, нитридами и гидроксидами исследуемых металлов. Первичная плавка образцов и их гомогенизация происходила в печи калориметра. Для экспериментов с лейкосапфиром использовались негерметичные ампулы аналогичной конструкции, также были выполнены две серии экспериментов с лейкосапфиром в негерметичных измерительных ячейках, изготовленных из тантала. Температурная зависимость инкремента энтальпии пустых ампул была получена предварительно с использованием негерметичных измерительных ячеек (из стали 12Х18Н10Т и тантала) конструкционно аналогичных тем, что использовались в основных экспериментах.

Таблица 2.1 – Чистота исходных металлов

Металл	Pb	Bi	Li	Na	K	Rb	Cs
Чистота, вес. %	99,992	99,98	99,95	99,9	99,93	99,9	99,94

2.6. Проведение измерений

Порядок проведения эксперимента следующий: ампула с исследуемым образцом подвешивается на выдвижной шток с измерительной термопарой. Далее происходит закрытие верхнего шлюза, его вакуумирование форвакуумным насосом до давления не выше 3 Па с последующим заполнением аргоном с избыточным давлением порядка 20 кПа. Вакуумирование и заполнение аргоном проводится дважды для повышения чистоты аргона в установке. Аналогичная процедура проводится и с нижним шлюзом. После этого открываются вакуумные затворы и объединяется пространство верхнего шлюза, печи и нижнего шлюза. Далее ампула с исследуемым образцом на выдвижном штоке опускается в печь, где нагревается до требуемой температуры. Значения температуры основного и охранных нагревателей, выравнивающего блока, а также образца записываются и сохраняются в памяти на компьютере, а также выводятся на дисплей в графическом и цифровом форматах для оперативного контроля. Пространство между калориметрическим блоком и изотермической рубашкой вакуумируется турбомолекулярным насосом до давления 0,1 мПа. Температура изотермической оболочки калориметра выставляется приблизительно средней между температурой медного блока до сброса ампулы и ожидаемой температурой после сброса ампулы (см. раздел 2.2). После достижения ампулой с образцом требуемой температуры и изотермической выдержки происходит сброс ампулы в калориметрический блок. При исследовании жидких сплавов время изотермической выдержки обычно составляет 1–3 часов для гарантированной гомогенизации образца, для твердых сплавов, а также чистых металлов обычно достаточно меньшего времени для стабилизации поля температур. Сброс осуществляется в автоматическом режиме (см. раздел 2.4). Происходит нагрев калориметрического блока за счет тепла, выделяемого ампулой с образцом, и, по изменению температуры блока, которое измеряется медным термометром сопротивления, происходит расчёт энтальпии образца (см. раздел 2.7). Непосредственно после сброса вакуумный затвор нижнего шлюза закрывается вручную. После эксперимента происходит извлечение ампулы из калориметрического блока специальным манипулятором (калориметрический узел на подвижной платформе можно выдвинуть из-под печи для удобства манипуляций). Взвешивание на электронных весах ампулы с образцом происходит после каждого эксперимента. Производительность установки составляет 1–3 экспериментальные точки в день. Эксперименты по измерению энтальпии пустой ампулы ничем не отличаются от описанной выше процедуры.

При проведении тарировки калориметра пространство между калориметрическим блоком и изотермической рубашкой также вакуумируется турбомолекулярным насосом до давления 0,1 мПа. Пространство нижнего шлюза вакуумируется до давления не выше 3 Па с последующим

заполнением аргоном с избыточным давлением порядка 20 кПа, данная процедура продлевается дважды. Температура изотермической оболочки калориметра выставляется приблизительно средней между температурой медного блока до включения калибровочного нагревателя и ожидаемой температурой после его выключения. После чего по сигналу с компьютера происходит включение калибровочного нагревателя (см. раздел 2.4) на определенный промежуток времени и, соответственно, нагрев калориметрического блока. Процедура расчета теплового эквивалента и коэффициента теплоотдачи калориметрического блока описана в разделе 2.7.

Термический анализ образцов проводится в печи калориметра с использованием ампул, подготовленных для измерения энтальпии. Стандартная процедура проведения термического анализа состоит в нагреве ампул до 1073 К, изотермической выдержке в течении 1–3 часов, последующем охлаждении с постоянной скоростью 10–15 К/мин до температуры на 50–60 К превышающей температуру исследуемого фазового перехода, изотермической выдержки для стабилизации поля температур, и дальнейшем охлаждении со скоростью 1–3 К/мин до фиксации теплового эффекта. Различные поправки в используемый термический режим могут вноситься на основании экспериментов по измерению плотности расплавов, проводимых в нашей лаборатории (например – [40–45, 80–85]), в которых, путем сканирования образцов пучком гамма-квантов по высоте, контролировалось достижение гомогенности расплавов, а также определялись коэффициенты взаимной диффузии.

2.7. Обработка результатов измерений

Обработка первичных экспериментальных данных проводится с помощью пакета программ, который на основе представления результатов в графическом и табличном виде, позволяет не только контролировать ход вычислений, но и корректировать выбор положения ключевых точек, протяженность временных интервалов аппроксимации данных, стабильность работы термостата, установление равновесной температуры в образце и ряд других параметров.

Основной эксперимент. Входной информацией для работы программы являются: *Константы:* масса образца, масса ампулы, время падения ампулы по фиксации пролета, температура холодных спаев термопары образца, шаг по времени данных для расчета интеграла после их интерполяции кубическими сплайнами, поправка на время отнесения сопротивления блока.

Матрицы коэффициентов полиномов номинальных статических характеристик преобразования для термопар, температурной зависимости энтальпии ампулы и энтальпии образца для

приведения к 298,15 К (при наличии), зависимости от сопротивления температуры МТС, теплового эквивалента и коэффициента теплоотдачи, энтальпии ампулы, сопротивление МТС, а также градуировочных характеристик термопар и тарировок датчиков температуры.

Массивы первичных данных зависимостей от времени сопротивления МТС, температуры в основном термостате калориметра и ЭДС термопары в образце.

Тарировка пустой ампулы. Для программы обработки результатов измерений энтальпии пустой ампулы вводились практически все те же данные, что и для основного эксперимента за исключением массы образца, матрицы коэффициентов полиномов температурной зависимости энтальпии ампулы. Вместо коэффициентов полинома энтальпии образца для приведения к 298,15 К, вводятся аналогичные коэффициенты материала ампулы.

Тарировка калориметрического блока. Исходными данными для программы обработки результатов измерений теплового эквивалента и коэффициента теплоотдачи являются следующие данные: температура катушки сопротивления номиналом 10 кОм, заданное в программе время работы нагревателя, время работы нагревателя по реле, шаг по времени данных для расчета интеграла после их интерполяции кубическими сплайнами, поправка на время отнесения сопротивления блока, коэффициенты полинома для расчета температуры по сопротивлению МТС, массивы первичных данных зависимостей от времени сопротивления МТС, температуры в основном термостате калориметра, падения напряжения на сопротивлениях R_0 и R_2 .

Для всех программ на первом этапе проводится первичная обработка данных по временной зависимости сопротивления МТС, которая измерялась прибором МИТ 8.20. Ее необходимость связана с тем, что регистрация времени на компьютере осуществляется в момент передачи информации от МИТ 8.20 каждые $\delta\tau = 2,7$ с, а сами данные были получены ранее, в интервале времени, в котором проводились измерения. Экспериментальным путем была определена поправка и время была сдвинута вниз на эту величину. Из-за заметной величины $\delta\tau$, чтобы повысить точность численного расчета интегралов для определения поправки на теплообмен (см. уравнения 2.15 – 2.16), также выполняется интерполяция данных по временной зависимости сопротивления МТС кубическими сплайнами и пересчет этого массива в более подробный с меньшим шагом по времени.

Для повышения точности измерений температура термостата выбирается приблизительно в середине между температурами начала и конца ГП, а продолжительность НП и КП составляет не менее 1000 с.

Проверяется стабильность температуры термостата, а для основного эксперимента и тарировки ампулы – еще и выход температуры ампулы в печи на постоянное значение. После

выхода на режим значения ЭДС термопары в ампуле аппроксимируются полиномом от времени и по сглаженному значению определяется температура ампулы перед сбросом.

Следует заметить, что выполняемая при обработке аппроксимация первичных данных полиномами различной степени позволяет устранить влияние случайных факторов (наводки из-за работы нагревателей, сетевые помехи, собственные шумы приборов и т.д.) на результаты измерений и, следовательно, уменьшить неопределенности типа А.

Автоматически определяется время начала и конца главного периода, после чего значения τ_0 и τ_n корректируется по увеличенным фрагментам графика $R(\tau)$; задаются одинаковые интервалы начального и конечного периодов, проверяется линейность временных зависимостей сопротивления в них и проводится аппроксимация для определения скоростей и средних температур; а также сопротивление R_0 в начале главного периода. Из-за плавного изменения сопротивления в конце главного периода разработана специальная процедура (Рисунок 2.6), описанная ниже.

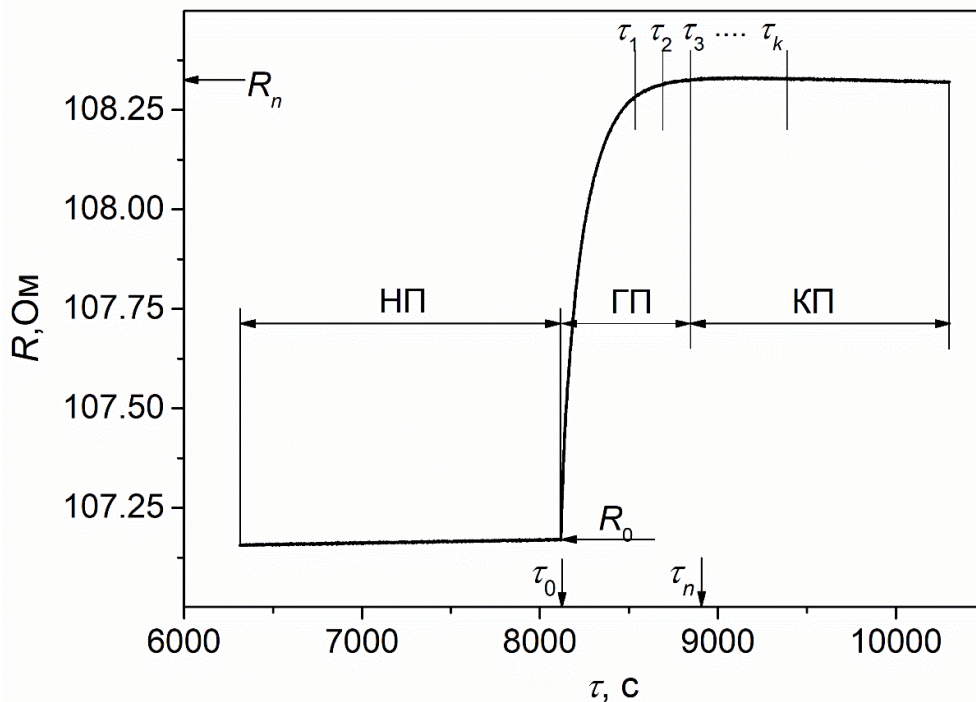


Рисунок 2.6 – Временная зависимость сопротивления медного термометра, полученная в экспериментах с сапфиром

Выбирался произвольный момент времени τ_1 , в который ГП заведомо еще не закончен, и с постоянным шагом $\Delta\tau$ (10...50 с) он последовательно увеличивается $\tau_i = \tau_1 + i\Delta\tau$ ($i = 1 \dots k$). На каждом шаге в интервале $\tau_i \pm 2\Delta\tau$ первичные данные аппроксимируются квадратичной зависимостью с целью получения сглаженных значений $R_n(\tau_i)$, которые используются для расчета $h_{298,15}^i$ по формулам (2.25) – (2.27). Интеграл в (2.25) – (2.27) берется численно методом трапеций. Начиная с некоторого времени величины $h_{298,15}^i$ перестают зависеть от τ_i (Рисунок 2.7). Итоговая

величина $h_{298,15}$ находится усреднением 10–15 значений "постоянных" $h_{298,15}^i$. Подчеркнем, что постоянство $h_{298,15}^i$ при вариации времени окончания главного периода свидетельствует о высокой точности определения коэффициента теплоотдачи калориметрического блока [76].

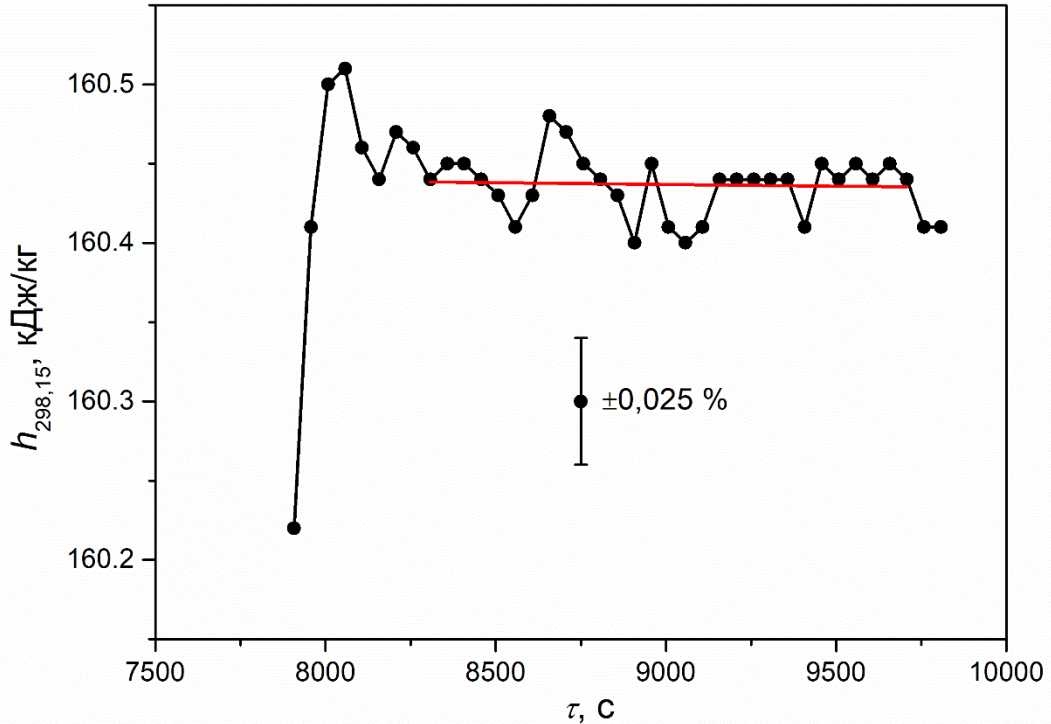


Рисунок 2.7 – Зависимость энтальпии образца от времени конца главного периода, полученная в экспериментах с жидким сплавом Cs50Pb50 (пояснения в тексте).

Точки – рассчитанные значения $h_{298,15}^i$ при различных временах окончания главного периода, линия – кусочно-линейная интерполяция

Для определения количества тепла, которое выделил калибровочный нагреватель, по результатам измерения падения напряжения на катушках строится зависимость мощности от времени. Предварительно из регистрируемых сигналов вычитается т.н. нулевая линия, т.е. линейная аппроксимация показаний преобразователя сигналов "ТЕРКОН" до и после подачи напряжения на нагреватель, что позволяло исключить возможные контактные ЭДС. Время включения t_0 и выключения t_n нагревателя задается командами с компьютера и регистрируется с высокой точностью. Однако, из-за переходных процессов и конечного времени единичного измерения преобразователем сигналов "ТЕРКОН" его показания несколько запаздывали. Чтобы учесть этот эффект был предложен следующий метод. На зависимости $P(t)$ выбираются моменты времени максимально близкие к началу $t_1 > t_0$ и концу $t_2 < t_n$ стационарного режима работы нагревателя, после чего численно вычисляется интеграл

$$Q_H^{12} = \int_{t_1}^{t_2} P(t) dt \quad (2.24)$$

Поскольку после выхода на режим мощность нагревателя остается практически постоянной, в

величину Q_H^{12} вводилась поправка, которая учитывает реальное время работы нагревателя:

$$Q_H = Q_H^{12} \frac{t_n - t_0}{t_2 - t_1}$$

В дальнейшем величина Q_H используется для определения теплового эквивалента калориметра и коэффициента теплоотдачи (2.16), (2.18).

Во всех трех видах экспериментов поправка на теплообмен рассчитывается по одним и тем же формулам с исходными данными, полученными по идентичным методикам.

В экспериментах по калибровке калориметра одновременно находятся значения $H(\bar{R})$, $g(R_\infty)$ и $\alpha(R_\infty)$. Коэффициент теплоотдачи и темп охлаждения рассчитываются по уравнениям (2.22) и (2.21), для теплового эквивалента расчетная формула имеет вид:

$$H_C(\bar{R}) = \frac{Q_H(R_n)}{(R_n - R_0) + \bar{g}(R_\infty) \left[\int_{\tau_0}^{\tau_n} R(\tau) d\tau - R_\infty(\tau_n - \tau_0) \right]} \quad (2.25)$$

Формула для приведения массовой энтальпии ампулы к стандартной температуре 298,15 К имеет вид:

$$h_{298,15}^A(T) = \frac{Q_A(T, T_n)}{m_A} + h_{298,15}^{[\text{RefA}]}(T_n) \quad (2.26)$$

Аналогичная формула используется для приведения массовой энтальпии образца к стандартной температуре:

$$h_{298,15}^S(T) = \frac{Q_S(T, T_n) - m_A [h_{298,15}^A(T) - h_{298,15}^A(T_n)]}{m_S} + h_{298,15}^{[\text{RefS}]}(T_n), \quad (2.27)$$

где $h_{298,15}^{[\text{RefA}]}(T_n)$ и $h_{298,15}^{[\text{RefS}]}(T_n)$ – данные по массовым энтальпиям материала ампулы и образца в области комнатных температур. Эти данные могут заимствоваться из литературы или быть измерены другим методом, однако нами была разработана и апробирована нижеописанная методика их получения непосредственно из результатов измерений энтальпии методом смешения при низких температурах (~420 К).

Полученные значения неприведенной энтальпии $h_i^0(T, T_n)$ в низкотемпературной области, дополненные значением $h(298,15 \text{ К}) = 0$, аппроксимируются полиномиальной зависимостью $h^1(T)$. Используя ее, рассчитывается поправка в первом приближении:

$$dh^1(T_n) = h^1(T_n) - h^1(298,15 \text{ К}) \quad (2.28)$$

и определяются приведенные значения измеренной энтальпии в первом приближении:

$$h_i^1(T, 298,15 \text{ К}) = h_i^0(T, T_n) + dh^1(T_n)$$

Полученный набор данных $\{h_i^1(T, 298,15 \text{ К})\}$ вновь аппроксимируется и, используя формулу аналогичную (2.28), находятся поправки $dh^2(T_n)$ и приведенная энтальпия во втором приближении:

$$h_i^2(T, 298,15 \text{ К}) = h_i^0(T, T_n) + dh^2(T_n)$$

Процедура повторяется необходимое число раз (обычно 3 – 5), до тех пор, пока отличие $h_i^{j+1}(T, 298,15 \text{ К})$ от $h_i^j(T, 298,15 \text{ К})$ не становится пренебрежимо малым.

При проведении термического анализа тепловые эффекты, соответствующие каким-либо фазовым переходам (кристаллизации, эвтектической реакции, твердофазным переходам и др.) могут сопровождаться переохлаждением исследуемого образца. В качестве примера на Рисунке 2.8 представлена экспериментальная термограмма охлаждения сплава Cs50Pb50 в районе начала кристаллизации. В случае значительных переохлаждений относительно температур ликвидуса T_L или твердофазного превращения T_i (или других фазовых превращений) показания термопары при завершении рекалесценции (T_R на рисунке 2.) могут быть заниженными из-за теплоотвода по ее арматуре. В таком случае истинная температура фазового превращения может быть найдена линейной аппроксимацией массива $T_R(T_R - T_U)$, где T_U – минимальная температура переохлаждения, и последующей экстраполяцией к нулевому переохлаждению ($T_R - T_U = 0$). При незначительных переохлаждениях величина T_R принимается за истинное значение T_L или T_i (или температуру другого фазового превращения).

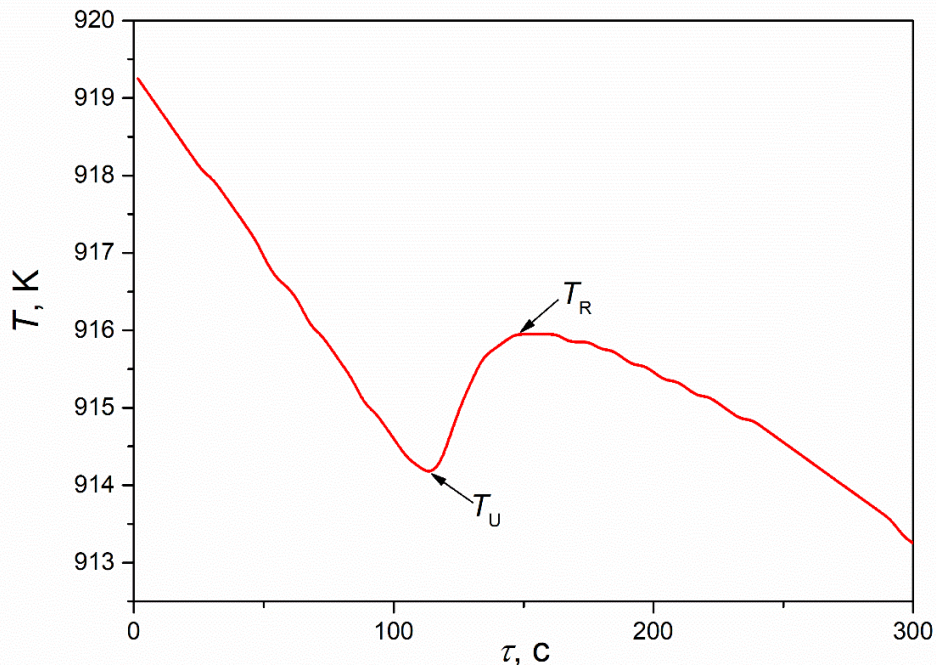


Рисунок 2.8 – Термограмма охлаждения сплава Cs50Pb50 в районе начала кристаллизации.

T_U – минимальная температура переохлаждения при кристаллизации.

T_R – температура рекалесценции

Фазовые превращения могут происходить и без переохлаждения. В качестве примера на Рисунке 2.9 представлена экспериментальная термограмма охлаждения сплава Na69Pb31 в районе твердофазного перехода. В таком случае за температуру фазового перехода принимается точка, при которой начинает уменьшаться скорость охлаждения образца (при постоянном темпе охлаждения печи). Иногда, для более точного определения температуры фазового перехода, целесообразнее рассматривать термограмму разницы температур между образцом и выравнивающим блоком печи. К измеренной температуре фазового перехода (как в случае с переохлаждением, так и без) вводится поправка, основанная на результатах измерения температур кристаллизации высокочистых металлов (см. Раздел 2.8).

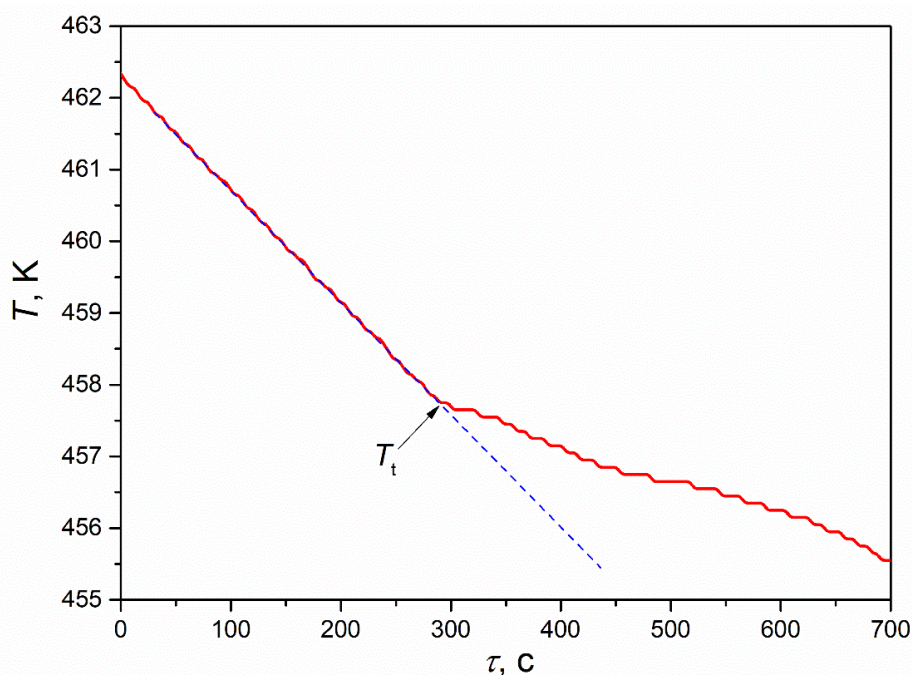


Рисунок 2.9 – Термограмма охлаждения сплава Na69Pb31 в районе твердофазного перехода. Красная линия – измеренная температура образца; синяя пунктирная линия – температура образца при постоянном темпе охлаждения

Дальнейшая обработка полученных экспериментальных данных (получение сглаженной температурной зависимости инкремента энтальпии, получение температурной зависимости теплоемкости, определение теплоты фазовых переходов и др.) описана в разделе 3.

2.8. Неопределенность измерений

Прежде, чем переходить к оценке неопределенностей оценим величину поправки к измеренному изменению температуры в главном периоде (r) за счет теплообмена калориметрического тела с окружающей средой и внутренних источников тепла. Из формулы (2.8) следует:

$$r = g(\bar{T}, T_w) \int_{\tau_0}^{\tau_n} (T - T_\infty) d\tau \quad (2.29)$$

В тарировочных экспериментах температура калориметрического тела в главном периоде практически линейно зависит от времени. Для простоты положим $\tau_0 = 0$. Тогда

$$T = T_0 + \beta\tau, \quad \text{где } \beta = \frac{T_n - T_0}{\tau_n} \quad (2.30)$$

Подставляя (2.30) в (2.29) получаем:

$$r = \bar{g} \left[T_0 \tau_n - T_\infty \tau_n + \beta \frac{\tau_n^2}{2} \right] = \bar{g} \tau_n \left[\frac{T_0 + T_n}{2} - T_\infty \right] \quad (2.31)$$

Для описанной выше установки типичные значения величин, входящих в (2.31): $\bar{g} \approx 1,5 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$; $\tau_n < 1000 \text{ c}$, $T_n - T_0 = 0,5 - 5 \text{ K}$. Рассмотрим два варианта проведения эксперимента.

1. Температура начала главного периода совпадает с температурой оболочки $T_0 = T_w \approx T_\infty$. Тогда

$$r = \bar{g} \tau_n \left[\frac{T_n - T_0}{2} \right] \quad (2.32)$$

Относительная величина $\delta = \frac{r}{T_n - T_0} = \frac{\bar{g} \tau_n}{2}$ не зависит от подъема температуры в ГП и для приведенных выше значений $\delta = 0,75 \%$.

2. Конвергенционная температура или практически совпадающая с ней температура оболочки лежит между T_0 и T_n . Тогда величина δ может принимать существенно меньшие значения и при $T_\infty = (T_0 + T_n) / 2$ поправка на теплообмен будет равна нулю (Рисунок 2.10). Следовательно, при правильном выборе T_w , можно существенно уменьшить поправку на теплообмен и тем самым повысить точность определения тепла, выделившегося в калориметре.

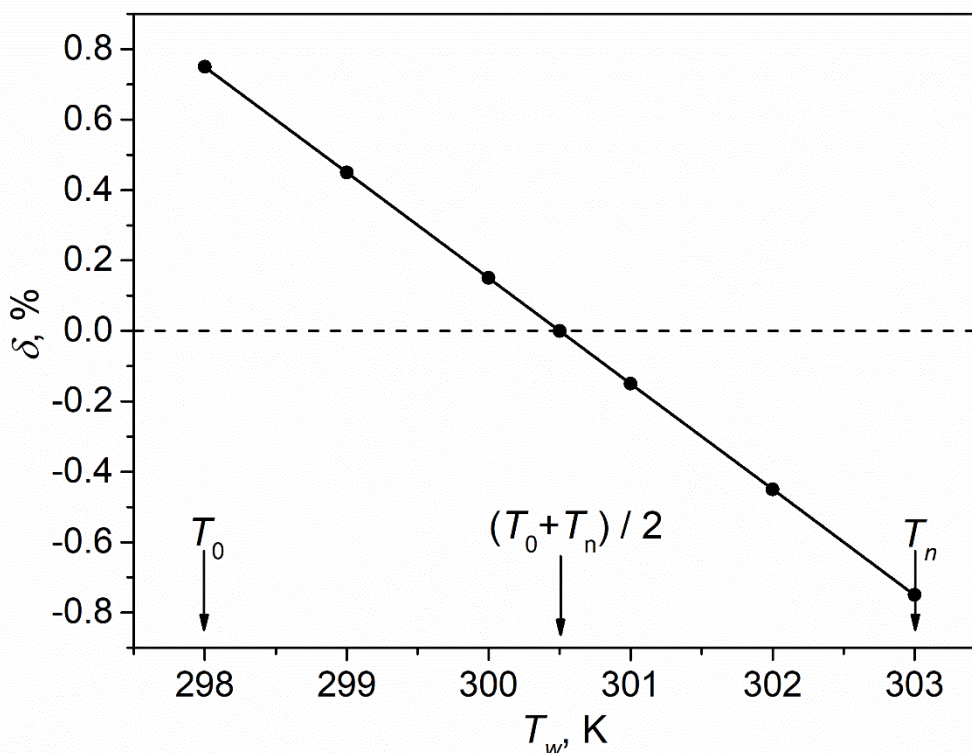


Рисунок 2.10 – Зависимость величины поправки на теплообмен от положения температуры термостата относительно интервала температур главного периода

Неопределенность измерения разности $R(\tau_n) - R(\tau_0)$. Сопротивление медного термометра сопротивления измерялось прецизионным измерителем температуры МИТ 8.20 с пределом допускаемой неопределенности $3,4 \times 10^{-5}$ Ом при измерении сопротивления ~ 100 Ом. Таким образом, относительная неопределенность определения сопротивления $\delta(R_n - R_0)$ составляет 0,025 % при $R_n - R_0 = 0,2$ Ом (0,5 К); 0,005 % (1 Ом, 2,5 К) и 0,001 % (5 Ом, 12 К). Следует заметить, что поскольку практически во все расчетные формулы входит не абсолютные значения сопротивления, а их изменения в узком диапазоне температур, неопределенность $\delta(R_n - R_0)$ определяется линейностью измерительной системы, а не абсолютной неопределенностью. По этой причине приведенная выше оценка является оценкой "сверху".

Неопределенность расчета скоростей изменения сопротивления и среднее сопротивление в начальном и конечном периодах оценивалась по результатам аппроксимации первичных данных линейной зависимостью. Стандартная неопределенность $u_A(V_0, V_n)$ приведена в Таблице 2.2 вместе с неопределенностями других измеряемых величин. Неопределенность средних значений сопротивления в НП и КП рассчитанных по результатам аппроксимации существенно меньше допускаемой абсолютной неопределенности измерений МИТ 8.20.

Неопределенность определения темпа охлаждения g . В соответствии с изложенным в разделе 2.2, в правильно организованном эксперименте параметр \bar{g} можно рассчитать из уравнения:

$$\bar{g} = \frac{V_0 - V_n}{\bar{T}_n - \bar{T}_0} \quad (2.33)$$

Проводя расчет суммарной стандартной неопределенности из (2.33):

$$u_C^2(\bar{g}) = \left[\frac{u(V_0)}{\bar{R}_n - \bar{R}_0} \right]^2 + \left[\frac{u(V_n)}{\bar{R}_n - \bar{R}_0} \right]^2 + \left[\frac{(V_0 - V_n)u(\bar{R}_n - \bar{R}_0)}{(\bar{R}_n - \bar{R}_0)^2} \right]^2$$

и подставляя численные значения параметров из Таблицы 2.2, полагая, что $\bar{R}_n - \bar{R}_0 \approx R_n - R_0$ получаем: для $R_n - R_0 = 0,2 \text{ Ом}$: $u_C(\bar{g}) = 2,1 \times 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ или $\delta\bar{g} = 0,15 \%$;
для $R_n - R_0 = 1,4 \text{ Ом}$: $u_C(\bar{g}) = 6,3 \times 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ или $\delta\bar{g} = 0,045 \%$.

Аппроксимация экспериментальных данных, полученных при тарировке калориметра (Рисунок 2.11), дала уравнение для темпа охлаждения:

$$\bar{g}(R_\infty) = -1,123 \times 10^{-5} + 2,447 \times 10^{-7} R_\infty, \text{ с}^{-1} \quad (2.34)$$

Среднее абсолютное отклонение точек от (2.34) составило 0,19 %, что хорошо согласуется с приведенной выше оценкой.

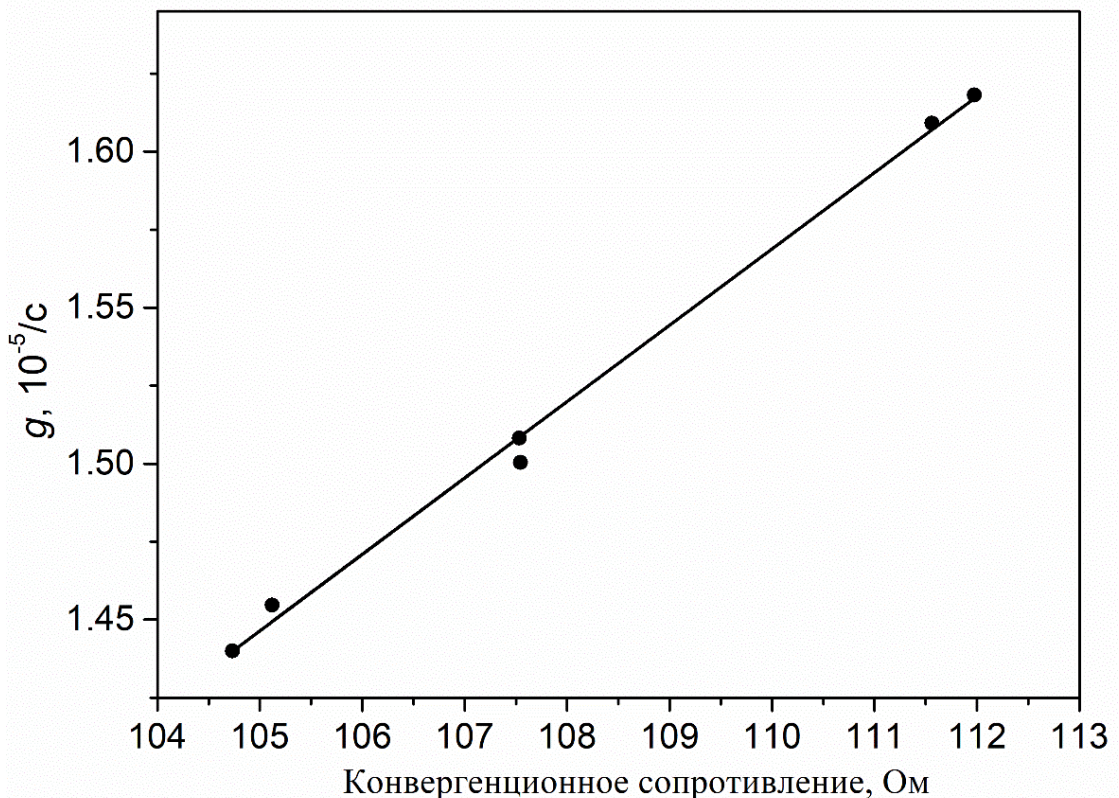


Рисунок 2.11 – Зависимость темпа охлаждения калориметра от конвергенционной температуры, определенной в тарировочных экспериментах. Точки – экспериментальные значения, линия – уравнение (2.34)

Конвергенционная температура. Из уравнения (2.19) следует, что:

$$u_c^2(R_\infty) = [u(R_0)]^2 + \left[\frac{u(V_0)}{g} \right]^2 + \left[\frac{V_0 u(g)}{g^2} \right]^2$$

Результаты расчета приведены в Таблице 2.2.

Неопределенность расчета поправки на теплообмен. Поправка для $(R_n - R_0)$ на теплообмен (r) дается интегральным членом в (2.8):

$$r = \bar{g} \int_{\tau_0}^{\tau_n} [R(\tau) - R_\infty] d\tau \quad (2.35)$$

Для простоты положим, что $\tau_0 = 0$, а сопротивление МТС калориметрического тела линейно изменяется с температурой:

$$R = R_0 + \frac{R_n - R_0}{\tau_n} \tau$$

Подставляя в (2.35) и выполняя интегрирование, получаем аналогично (2.31)

$$r = \bar{g} \tau_n \left(\frac{R_n + R_0}{2} - R_\infty \right) \quad (2.36)$$

Из (2.36), пренебрегая неопределенностями измерения времени, которые малы по сравнению с остальными, получаем:

$$u_c^2(r) = \left[\tau_n \left(\frac{R_n + R_0}{2} - R_\infty \right) u(\bar{g}) \right]^2 + \left[\bar{g} \left(\frac{R_n + R_0}{2} - R_\infty \right) u(\tau_n) \right]^2 + 2 \left[\frac{\bar{g} \tau_n}{2} u(R_0) \right]^2 + [\bar{g} \tau_n u(R_\infty)]^2 \quad (2.37)$$

Из структуры формулы (2.37) видно, что при надлежащем выборе R_∞ сомножители в круглых скобках можно сделать близкими к нулю. Поэтому рассмотрим случай максимально неудачной постановки эксперимента, когда $R_\infty \approx R_0$:

$$u_c^2(r) = \left[\tau_n \left(\frac{R_n - R_0}{2} \right) u(\bar{g}) \right]^2 + \left[\bar{g} \left(\frac{R_n - R_0}{2} \right) u(\tau_n) \right]^2 + 2 \left[\frac{\bar{g} \tau_n}{2} u(R_0) \right]^2 + [\bar{g} \tau_n u(R_\infty)]^2$$

Подставляя значения параметров из Таблицы 2.2 получаем, что относительная неопределенность определения поправки на теплообмен практически не зависит от изменения сопротивления (температуры) калориметрического тела и равна 1,5 %. Подавляющий вклад в эту величину вносит неопределенности определения температур начала и конца главного периода. Отметим еще раз, что величина δr может быть существенно уменьшена при выборе температуры термостата близкой к средней температуре главного периода.

Таблица 2.2 – Неопределенности измеряемых величин

Переменная, Y	Значение	$(R_n - R_0)$, Ом	$u_C(Y)$	δY , %
R , Ом	100	–	$3,4 \times 10^{-5} (u_B)$	$3,4 \times 10^{-5}$
ΔR_{0n} , Ом	0,2	0,2	$4,8 \times 10^{-5} (u_B)$	0,025
ΔR_{0n} , Ом	1,4	1,4	$4,8 \times 10^{-5} (u_B)$	0,004
V_0, V_n , Ом/с	$1,3 \times 10^{-6}$	0,2	$2,9 \times 10^{-9} (u_A)$	0,22
V_0, V_n , Ом/с	$9,6 \times 10^{-6}$	1,4	$6,2 \times 10^{-9} (u_A)$	0,065
\bar{g} , с ⁻¹	$1,45 \times 10^{-5}$	0,2	$2,1 \times 10^{-8}$	0,15
\bar{g} , с ⁻¹	$1,45 \times 10^{-5}$	1,4	$6,3 \times 10^{-9}$	0,045
R_∞ , Ом	100	0,2	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$
R_∞ , Ом	100	1,4	$5,2 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-4}$
r , Ом	$1,5 \times 10^{-3}$	0,2	$2,2 \times 10^{-5}$	1,5
r , Ом	$1,1 \times 10^{-2}$	1,4	$1,5 \times 10^{-4}$	1,4
P , Вт	16,0	0,71	$3,0 \times 10^{-3}$	0,02
Q_C , Дж	16000	0,71	3,1	0,02
H_C , Дж/Ом	21200	0,2	8,1	0,038
H_C , Дж/Ом	21200	1,4	4,7	0,022
$Q_{A,S}$, Дж	4240	0,2	2,0	0,047
$Q_{A,S}$, Дж	29680	1,4	7,4	0,025

Неопределенность измерения мощности калибровочного нагревателя. Расчет мощности калибровочного нагревателя проводился по формуле (2.23). Без учета поправки на изменение температуры катушек (изменение температуры на 20 К приводит к изменению сопротивления на 0,004 %) уравнение принимает вид:

$$P(\tau) = U_2 \left(\frac{R_1 + R_2}{R_2} \right) \left[\frac{U_0(\tau)}{R_0} - \frac{U_2(\tau)}{R_2} \right] \quad (2.38)$$

Типичные параметры для нагревателя при тарировке блока: напряжение около 40 В, ток 400 мА, мощность около 16 Вт, время работы 1000 с. Схема измерения электрических параметров (Рисунок 2.4) организована так, чтобы измеряемые напряжения U_0 и U_2 были близки по величине $U_0 \approx U_2 = U = 40$ мВ, $R_0 = 0,1$ Ом, $R_1 = 10$ кОм, $R_2 = 10$ Ом.

Рассмотрим неопределенности, которые связаны с измерением напряжений. Поскольку $R_2 \gg R_0$, то второе слагаемое в уравнении (2.38) много меньше первого и им можно пренебречь. Тогда

$$u_B^2(P_U) = 2 \left[\left(\frac{R_1 + R_2}{R_2} \right) \frac{U}{R_0} u_B(U) \right]^2 \quad (2.39)$$

Неопределенность преобразователя сигналов "Теркон" при измерении напряжения 40 мВ составляет 2,5 мкВ, Подставляя это значение в уравнение (2.39) получаем:

$$u_B(P_U) = 1,4 \text{ мВт}; \quad \delta P_U = 0,009 \%$$

Определим неопределенность, которую вносят сопротивления R_0 – R_2 класса 0,01 в измеряемую мощность нагревателя, учитывая, что $R_0 \ll R_2 \ll R_1$:

$$u_B^2(P_R) = 3 \times 10^{-8} U^4 \left(\frac{R_1}{R_0 R_2} \right)^2 = 7,7 \times 10^{-6} \text{ Вт}^2 \quad (2.40)$$

Из (2.40) следует, что $u_B(P_R) = 2,8 \text{ мВт}$ и $\delta P_R = 0,018 \%$. Объединяя $u_B(P_U)$ и $u_B(P_R)$ получаем, что неопределенность измерения мощности нагревателя составляют:

$$u_C(P) = 3,1 \text{ мВт или } \delta P = 0,019 \%. \quad (2.41)$$

Количество тепла, которое выделяет нагреватель при калибровке, является интегралом следующего вида:

$$Q_C = \int_{t_0}^{t_n} P(t) dt, \quad (2.42)$$

где t_0 и t_n – время начала и окончания подачи напряжения на нагреватель. Значения t_0 и t_n определяются с высокой точностью, т.к. задаются и регистрируются компьютером, поэтому их неопределенность не оказывает влияния на значение Q_C (учет поправок на распространения тепловой волны до МТС и интегрирование сигналов приборами будет рассмотрен в разделе обработка результатов измерений). По этой причине относительная стандартная неопределенность Q_C равна относительной неопределенности мощности, подаваемой на нагреватель $\delta Q_C = 0,02 \%$.

Неопределенность определения теплового эквивалента калориметра. Уравнение (2.16) можно переписать в виде:

$$H_C(\bar{R}) = \frac{Q_C}{(R_n - R_0) + r}$$

В тарировочных экспериментах напряжение на нагреватель подается в течение 1000 с, электрическая мощность составляла 4, 16, 32 Вт, соответствующие изменения сопротивления МТС в главном периоде 0,2; 0,7 и 1,4 Ом. Рассчитаем неопределенность H_C , учитывая, что $r \ll R_n - R_0$.

$$\delta^2 H_C = \delta^2 Q_C + \delta^2 (R_n - R_0) + \left[\frac{u(r)}{R_n - R_0} \right]^2$$

Подставляя численные значения, получаем, что для мощностей, представленных выше, относительная суммарная неопределенность H_C составляет 0,038 %, 0,023 % и 0,022 %,

соответственно. Следует иметь в виду, что тарифовочные эксперименты можно проводить при $R_n - R_0 > 1$ Ом, а вклад от потерь тепла можно существенно уменьшить правильным выбором R_∞ . Это косвенно подтверждается тем фактом, что среднее абсолютное отклонение экспериментальных точек H_C от линейной зависимости (2.43), полученной при разных значениях $R_n - R_0$, составляет 0,009 % (Рисунок 2.12).

$$H_C(R) = 18291,4 + 26,914 R \quad (2.43)$$

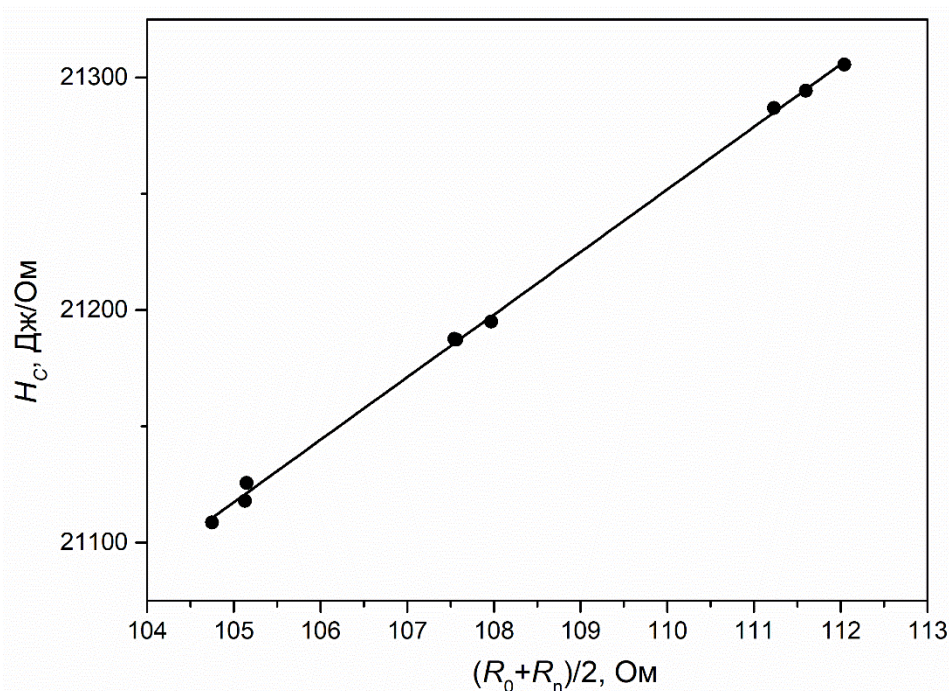


Рисунок 2.12 – Зависимость теплового эквивалента калориметра от сопротивления отнесения. Точки – экспериментальные значения, линия – уравнение (2.43)

Неопределенность определения количества тепла, выделившегося в калориметре.

Запишем уравнение (2.8) в виде:

$$Q(R_n) = H(\bar{R})[(R_n - R_0) + r]$$

Рассчитаем суммарную стандартную неопределенность Q для изменения сопротивления МТС в главном периоде 0,2; 0,7 и 1,4 Ом, учитывая, что $r \ll R_n - R_0$.

$$\delta^2 Q = \delta^2 H_C + \delta^2 (R_n - R_0) + \left[\frac{u(r)}{R_n - R_0} \right]^2 \quad (2.44)$$

Подставляя численные значения, получаем, что для представленных выше изменений сопротивления МТС в главном периоде, суммарная стандартная неопределенность Q составляет 0,047 %, 0,027 % и 0,025 %, соответственно.

Неопределенность определения τ_0 и τ_n . В экспериментах, выполняемых методом смешения практически все параметры определяются как функции времени. Компьютерная система позволяет с высокой точностью привязывать измерительные сигналы ко времени.

Однако существует проблема привязки времени к определенным событиям, таким как время работы тарировочного нагревателя и время начала и окончания главного периода. Нельзя не учитывать и тот факт, что все высокоточные измерительные приборы выдают результат измерений с некоторой задержкой, которая связана с усреднением единичных измерений. Последняя особенность может быть учтена при обработке данных (раздел 2.7).

Наибольшие сложности связаны с определением времени конца главного периода. Чтобы оценить допустимую неопределенность τ_n примем, что она не должна приводить к неопределенности определения величины теплового эквивалента или тепла, выделившегося в калориметре более чем 0,01 %. Значения τ_0 и τ_n влияют на неопределенность Q и H_C через связанные с ними сопротивления R_0 и R_n , которые определяют скачок $(R_n - R_0)$ и сопротивление отнесения $\bar{R} = (R_n + R_0) / 2$.

Для теплового эквивалента калориметра неопределенность \bar{R} не должна превышать: $u(\bar{R}) \leq 10^{-4} \frac{H}{dH / d\bar{R}}$, что для нашей установки дает $u(\bar{R}) \leq 0,079$ Ом. Даже при скорости охлаждения в начальном или конечном периоде 10^{-5} Ом/с это означает допустимую неопределенность $u(\tau_0)$, $u(\tau_n) = 7900$ с или более 2 часов, что существенно превышает все время протекания начального и конечного периодов.

Значительно хуже обстоят дела с изменением сопротивления в главном периоде. Допустимая неопределенность $(R_n - R_0)$ в 10^{-4} Ом приводит к максимальной неопределенности определения времени начала и конца главного периода в $u(\tau_{0,n}) = 15$ с (практически не зависит от $(R_n - R_0)$). Уложиться в этот интервал для τ_0 не составляет труда из-за резкого возрастания сопротивления после падения образца в калориметр. Сложнее это сделать для τ_n , однако, представленная в разделе 2.7, разработанная процедура позволяет решить эту проблему.

Неопределенность измерения температуры образца в печи. Важную роль в получении точных данных играет измерение температуры образцов в печи. Неопределенность энтальпии, которая возникает из-за неопределенности градуировочной характеристики термопары $u(T)$, оценивается величиной $c_p(T)u(T)$, С учетом того, что теплоемкость материалов при высокой температуре может достигать больших значений, неопределенность $u(T)$ более 3 К дает заметный вклад в результаты измерений энтальпии из-за неопределенности температуры отнесения измеренных значений.

Термопары, измеряющие температуру в ампуле, поверялись по точкам затвердевания чистых металлов (Sn, Pb, Al, Cu, Ni) непосредственно в установке в условиях идентичных основному эксперименту. Отличие от справочных данных МТШ-90 лежало в пределах 0,3–1,7 К, что не превышает пределов допускаемых отклонений по ГОСТ Р 8.585-2001. Тем не менее, при

определении температуры во всех последующих опытах, вводились соответствующие поправки.

Теплопотери ампул при сбросе. При сбросе нагретой ампулы в калориметр часть запасенного тепла теряется из-за теплообмена его с окружающей средой. Как правило, данная неопределенность исключается экспериментально, путем предварительной градуировки ампул, в которых будут исследоваться образцы. Градуировка ампул состоит в измерении их энтальпии в тех же условиях, в которых затем будет измеряться энтальпия исследуемого вещества. При абсолютно идентично проведенных экспериментах, градуировочном и основном, влияние теплообмена таким путем исключается полностью. Но так как абсолютно воспроизвести условия опытов невозможно, некоторая неучтенная неопределенность остается. Частично, в описанной выше установке, эта проблема устраняется регистрацией времени падения ампулы, что позволяет контролировать идентичность условий проведения основных и тарировочных экспериментах. Однако надежно оценить ее величину можно только в экспериментах с эталонными образцами. В то же время, разброс точек из-за неполной воспроизводимости условий теплообмена при падении образца должен иметь случайный характер, и рассматриваемая неопределенность должна в значительной мере устраняться при усреднении данных.

Неопределенность измерения энтальпии ампулы и образца. При расчете неопределенностей определения энтальпии не будем учитывать неопределенность измерения массы, т.к. вклад от δm_a и δm_s меньше 0,01 % и им можно пренебречь. В этом случае неопределенность определения энтальпии ампулы полностью определяется неопределенностью Q_A , которая была рассчитана выше, уравнение (2.44):

$$\delta h^A = \delta Q_A$$

Для энтальпии образца можно записать:

$$\delta^2 h^s = \left[\frac{u(Q_{AS})}{Q_{AS} - m_a h^A(T)} \right]^2 + \left[\frac{m_a u(h^A)}{Q_{AS} - m_a h^A(T)} \right]^2 \quad (2.45)$$

Из (2.43) следует тривиальный вывод, что для минимизации неопределенности измерения энтальпии образца необходимо, чтобы полная энтальпия ампулы была по возможности малой. Как правило, это условие трудно выполнить, поэтому рассмотрим вопрос более подробно.

Введем параметр φ , который является отношением тепла, которое выделяется в калориметре за счет охлаждения ампулы к общему выделенному теплу ампула+образец:

$$\varphi = \frac{m_a h^A(T)}{Q_{AS}} \quad (2.46)$$

Подставляя (2.46) в (2.20, 2.21) и учитывая, что $\delta Q_{AS} \approx \delta Q_A$ получаем

$$\delta h^S = \sqrt{\frac{1+\varphi^2}{(1-\varphi)^2}} \delta Q_{AS} \quad (2.47)$$

Функция $F(\varphi) = \sqrt{\frac{1+\varphi^2}{(1-\varphi)^2}}$ показывает, насколько неопределенность определения энтальпии образца больше неопределенности определения выделившегося тепла в калориметре за счет энтальпии ампулы с образцом (Рисунок 2.13). Так при энтальпии образца равной энтальпии ампулы неопределенность δh^S в 2,24 раза больше δQ_{AS} . С учетом этого факта, суммарная стандартная неопределенность энтальпии образца при изменении сопротивления МТС в главном периоде на 0,2; 0,7 и 1,4 Ом составляет 0,11 %, 0,06 % и 0,055 %, соответственно.

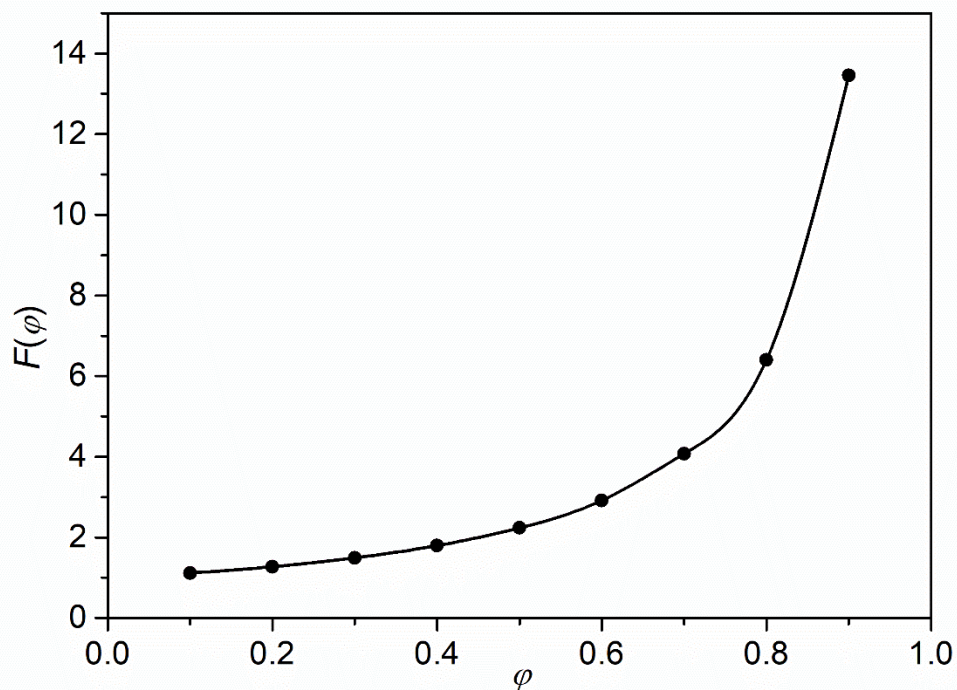


Рисунок 2.13 – Отношение относительной неопределенности определения энтальпии образца к неопределенности измеренного тепловыделения в калориметре

Завершая рассмотрение неопределенности измерений необходимо отметить, что выше анализировалась "инструментальная" неопределенность, связанная с приближениями, сделанными при получении расчетных формул, неопределенностью приборов и датчиков. Частично оцениваемые неопределенности в предложенной методике компенсируются, поскольку тарировка калориметра, определение энтальпии ампулы и образца проводятся при идентичной схеме обработки результатов и условий проведения опытов. Однако не учитывались такие вклады в неопределенность, как взаимодействие образца с материалом ампулы, изменение степени черноты ампулы в ходе измерений, гомогенность жидких многокомпонентных расплавов перед сбросом, изменение свойств ампулы при многократном нагреве и быстром охлаждении, напряжения, возникающие в образце при кристаллизации, воспроизводимость

состояния ампулы с образцом после охлаждения в калориметре и т.д. Эта группа неопределенностей не может быть полностью оценена теоретически и требует экспериментальных оценок. Частично информацию о вкладе этих величин в результаты экспериментов дает воспроизводимость данных и вариация условий проведения измерений. Однако наиболее надежным способом подтверждения достоверности проведенного анализа неопределенности данных, получаемых по данной методике, является исследование эталонных материалов.

2.9. Апробация используемой методики

Проведенная выше оценка погрешностей измерений не учитывает взаимную компенсацию ошибок при определении теплового эквивалента, энтальпии ампулы и исследуемого образца, а также влияние неисключенных неопределенностей и различных факторов на результаты калориметрического опыта. По этой причине окончательная апробация экспериментальной установки и методики проводилась в экспериментах с образцовым веществом высокотемпературной калориметрии – сапфиром, для которого табулированы высокоточные данные по калорическим свойствам [86].

Было проведено три серии экспериментов по измерению инкремента энтальпии лейкосапфира (99,999 масс. % Al_2O_3): в интервале температур 433–1026 К с использованием измерительной ячейки из нержавеющей стали марки 12X18Н10Т и в интервалах температур 678–1150 К и 1074–1913 К с использованием измерительных ячеек из тантала. Образец лейкосапфира Al_2O_3 состоял из монокристаллических кусков неправильной формы размером 1,5–9 мм суммарной массой 16,761 г в измерительной ячейке из нержавеющей стали и 16,199 и 16,175 г в измерительных ячейках из тантала (для первой и второй серии экспериментов, соответственно). Масса измерительной ячейки из нержавеющей стали составляла 40,513 г, из тантала – 90,555 г в первой серии экспериментов и 111,1460 г – во второй. Температурные зависимости инкремента энтальпии пустых измерительных ячеек были получены в тарировочных экспериментах (см. раздел 3). Приведение результатов измерений энтальпии лейкосапфира к стандартной температуре 298,15 К было проведено с использованием данных [86]. Измеренные при различных температурах значения энтальпии лейкосапфира $h_{298,15}$, справочные данные по энтальпии лейкосапфира [86] $h_{298,15 \text{ справ.}}$, а также отклонения $\delta h_{\text{отн}} = 100 \times (h_{298,15} - h_{298,15 \text{ справ.}}) / h_{298,15 \text{ справ.}}$ между измеренными и справочными значениями приведены в Таблицах 2.3–2.4.

Таблица 2.3 – Результаты измерений энтальпии лейкосапфира Al_2O_3 (материал измерительной ячейки – нержавеющая сталь 12X18H10T)

T, K	$h_{298,15}, kJ/kg$	$h_{298,15} \text{ справ.}, kJ/kg$	$\delta h_{отн}, \%$
433,3	120,5	120,2	0,24
480,5	168,1	167,6	0,25
530,0	219,0	219,3	-0,14
579,5	272,4	272,7	-0,13
629,1	327,6	327,5	0,02
678,6	383,5	383,4	0,03
728,1	440,1	440,3	-0,03
777,6	498,2	497,8	0,06
827,0	556,0	556,1	-0,01
876,8	616,0	615,5	0,08
876,9	615,4	615,6	-0,02
926,3	675,6	675,1	0,08
976,1	736,0	735,4	0,07
1025,9	797,6	796,4	0,16
1026,0	796,2	796,5	-0,04

Таблица 2.4 – Результаты измерений энтальпии лейкосапфира Al_2O_3 (материал измерительной ячейки – тантал)

T, K	$h_{298,15}, kJ/kg$	$h_{298,15} \text{ справ.}, kJ/kg$	$\delta h_{отн}, \%$
678,0	383,7	382,7	0,24
776,9	498,1	497,1	0,22
876,1	615,5	614,6	0,14
926,1	676,1	674,8	0,19
975,5	735,5	734,7	0,10
1073,7	855,2	855,4	-0,03
1075,6	858,3	857,8	0,06
1150,1	950,6	950,4	0,02
1373,5	1235,6	1233,4	0,18
1575,3	1498,2	1494,5	0,25
1762,1	1741,4	1740,0	0,08
1912,7	1936,7	1940,0	-0,17

Как видно, измеренные нами значения энтальпии лейкосапфира отличаются от табулированных в [86] значений не более, чем на 0,25 %. Причем относительные отклонения максимальны в области низких температур, где сами значения инкремента энтальпии сравнительно небольшие.

Для определения теплоемкости лейкосапфира данные по инкременту энтальпии, полученные с использованием измерительной ячейки из нержавеющей стали, были аппроксимированы (предварительно добавив точку с нулевой энтальпией при 298,15 К) температурной зависимостью, предложенной в [86]:

$$h_{298,15} = -429,045 + 1,127T + 5,992 \times 10^{-5} T^2 - 11183,445/T + 2,107 \times 10^7/T^2 - 2,965 \times 10^9/T^3 \quad (2.48)$$

Инкремент энтальпии $h_{298,15}$ в уравнении (2.48) выражается в кДж/кг, температура T – в К. Среднее отклонение экспериментальных точек от сглаженных значений (2.48) составило 0,065 % или 0,26 Дж/г. Сопоставление сглаженных (2.48) значений с данными [86] показало, что в интервале 470-1050 К среднее отклонение аппроксимации (2.48) от [86] составляет 0,04 % или 0,2 Дж/г. Рассчитанная нами с использованием уравнения (2.48) теплоемкость лейкосапфира при температуре выше 500 К отличается от справочных данных не более чем на 0,16 % (Таблица 2.5).

Таким образом, апробация методики и установки по лейкосапфиру показала, что расширенная неопределенность получаемых данных не превышает 0,3...0,5 % по энтальпии и 1...2 % по теплоемкости.

Таблица 2.5 – Рассчитанная теплоемкость лейкосапфира Al_2O_3 (материал измерительной ячейки – нержавеющая сталь 12X18H10T)*

T, K	$c_p, \text{кДж/кг}\cdot\text{К}$	$c_{p \text{ справ.}}, \text{кДж/кг}\cdot\text{К}$	$\delta c_{p \text{ отн.}}, \%$
400	0,934	0,942	-0,85
500	1,037	1,041	-0,35
600	1,104	1,104	0,00
700	1,148	1,147	0,14
800	1,180	1,178	0,16
900	1,205	1,203	0,15
1000	1,225	1,224	0,12
1100	1,243	1,242	0,09
1200	1,259	1,258	0,08

* c_p – рассчитанные с использованием (2.48) значения теплоемкости Al_2O_3 , $c_{p \text{ справ.}}$ – табулированные в [86] значения теплоемкости Al_2O_3 , $\delta c_{p \text{ отн.}} = 100 \times (c_p - c_{p \text{ справ.}}) / c_{p \text{ справ.}}$.

3. Результаты исследований

В данной главе изложены результаты экспериментальных исследований калорических свойств жидких систем Rb–Bi, Cs–Bi, Li–Pb, Na–Pb, K–Pb, Cs–Pb, а также чистых Li и Pb. Для Li, Pb и ряда сплавов также приведены данные, полученные в твердом состоянии. Основные результаты исследований опубликованы в работах, перечисленных в Приложении А. Методика получения и обработки первичных экспериментальных данных подробно описаны в Разделе 2. Таблицы измеренных значений инкремента энтальпии $h_{298,15}(T) = h(T) - h(298,15 \text{ К})$ металлов и сплавов приведены в Приложении Б. Первичные данные по инкременту молярной энтальпии $H_{298,15}(T) = M h_{298,15}(T)$ (M – молярная масса исследуемого образца) аппроксимировались методом наименьших квадратов полиномами вида:

$$H_{298,15}(T) = \sum_{i=0}^n A_i (T - T_0)^i \quad (3.1)$$

В жидком состоянии $T_0 = T_L$, где T_L – температура ликвидуса; в твердом состоянии $T_0 = 298,15 \text{ К}$; при наличии твердофазного перехода $T_0 = T_t$, где T_t – температура твердофазного перехода. Для некоторых сплавов использовался иной вид температурной зависимости, о чем будет указано отдельно. Теплоемкость 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 (данная процедура будет подробно описана на примере экспериментов со свинцом в разделе 4.1.2).

Инкремент энтальпии пустой измерительной ячейки измерялся в дополнительных экспериментах в условиях идентичных основным экспериментам со сплавами и чистыми элементами (см. раздел 2.7). Было произведено 15 измерений энтальпии (в интервале температур 430–1124 К) ампулы из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, по конструкции аналогичной тем, которые использовались для измерения энтальпии металлов и сплавов. Масса пустой измерительной ячейки составила 47,501 г. Для приведения результатов измерений к стандартной температуре 298,15 К использовались литературные данные по энтальпии стали 12Х18Н10Т [87]. Измеренные значения инкремента энтальпии пустой измерительной ячейки из стали 12Х18Н10Т приведены в Таблице Б1. Полученные данные по инкременту энтальпии для данной измерительной ячейки с добавленным значением $h_{298,15}(298,15 \text{ К}) = 0$ аппроксимировались полиномом 4 степени:

$$h_{298,15}(T_c) = -11,946 + 0,4744T_c + 1,507 \times 10^{-4}T_c^2 - 1,168 \times 10^{-7}T_c^3 + 6,05 \times 10^{-11}T_c^4 \quad (3.2)$$

Инкремент энтальпии $h_{298,15}$ в уравнении (3.2) измеряется в кДж/кг, температура T_c – в °С. В данном случае зависимость строится от температуры, измеряемой в градусах Цельсия, в связи с особенностями дальнейшей обработки данных. Отклонения измеренных значений энтальпии ампулы из нержавеющей стали от уравнения (3.2) представлены на Рисунке 3.1. Среднее абсолютное отклонение (САО) составляет 0,03 %:

$$\text{САО} = 100 \times \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} \left| \frac{h_{\text{изм}}(T_i) - h_{\text{апп}}(T_i)}{h_{\text{апп}}(T_i)} \right| \quad (3.3)$$

В (3.3) N – число экспериментальных точек; i – номер экспериментальной точки, $h_{\text{изм}}(T_i)$ – измеренное значение инкремента энтальпии при температуре T_i , $h_{\text{апп}}(T_i)$ – рассчитанный по аппроксимационному уравнению инкремент энтальпии при температуре T_i .

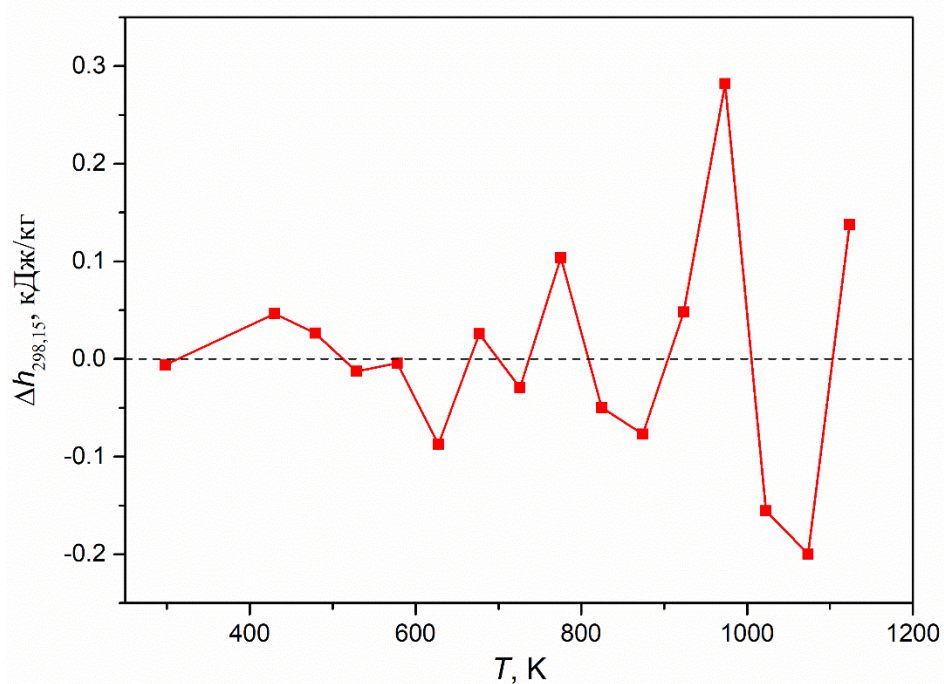


Рисунок 3.1 – Отклонения измеренных значений энтальпии ампулы из нержавеющей стали (Таблица Б1) от уравнения (3.2).

$$\Delta h_{298,15} = h_{\text{изм}} - h_{\text{апп}}, \text{ где } h_{\text{изм}} - \text{измеренные значения энтальпии,} \\ h_{\text{апп}} - \text{расчет, согласно аппроксимационному уравнению}$$

Также были проведены две серии экспериментов по определению температурной зависимости инкремента энтальпии пустой измерительной ячейки из тантала (99,96 масс. %: анализ по 21 элементу, включая H, C, N, O). Для приведения результатов измерений к стандартной температуре 298,15 К использовались литературные данные по энтальпии тантала [88]. В первой серии экспериментов, с использованием измерительной ячейки массой 90,555 г, было произведено 18 измерений инкремента энтальпии в интервале температур 430–1275 К. Измеренные в данной серии экспериментов значения энтальпии приведены в Таблице Б2. Полученные данные с добавленным значением $h_{298,15}(298,15 \text{ К}) = 0$ аппроксимировались полиномом 3 степени:

$$h_{298,15}(T_c) = -3,555 + 0,14145T_c + 8,937 \times 10^{-6}T_c^2 - 1,38 \times 10^{-9}T_c^3 \quad (3.4)$$

Инкремент энтальпии $h_{298,15}$ в уравнении (3.4) измеряется в кДж/кг, температура T_c – в °С. Отклонения измеренных в данной серии экспериментов значений энтальпии ампулы из тантала от уравнения (3.4) представлены на Рисунке 3.2. САО составляет 0,08%.

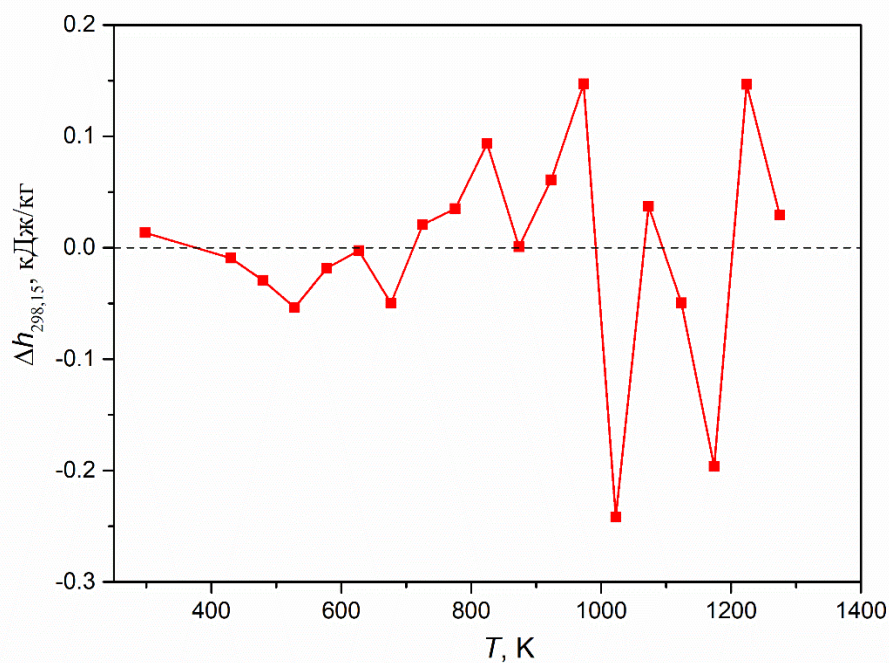


Рисунок 3.2 – Отклонения измеренных в первой серии экспериментов значений энтальпии ампулы из тантала (Таблица Б2) от уравнения (3.4)

Во второй серии экспериментов, с использованием измерительной ячейки из тантала массой 111,146 г, было произведено 9 измерений инкремента энтальпии в интервале температур 428–1959 К. Измеренные в данной серии экспериментов значения инкремента энтальпии пустой измерительной ячейки из тантала приведены в Таблице Б3. Полученные данные с добавленным значением $h_{298,15}(298,15 \text{ К}) = 0$ аппроксимировались полиномом 2 степени:

$$h_{298,15}(T_c) = -3,456 + 0,13978T_c + 8,413 \times 10^{-6}T_c^2 \quad (3.5)$$

Инкремент энтальпии $h_{298,15}$ в уравнении (3.5) измеряется в кДж/кг, температура T_c – в °С. Отклонения измеренных в данной серии экспериментов значений энтальпии ампулы из тантала от уравнения (3.5) представлены на Рисунке 3.3. Выше 1000 К САО составляет 0,09%.

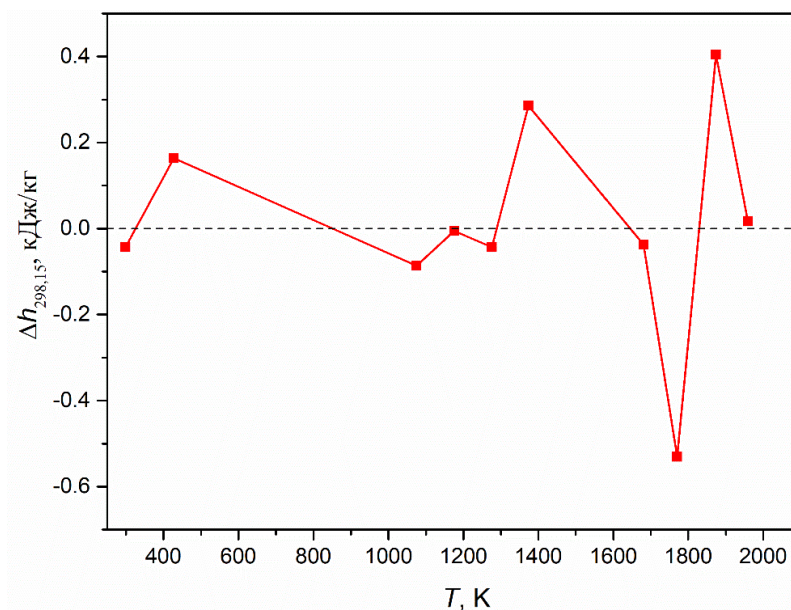


Рисунок 3.3 – Отклонения измеренных во второй серии экспериментов значений энтальпии ампулы из тантала (Таблица Б3) от уравнения (3.5)

На Рисунке 3.4 приведено сопоставление полученных во второй серии экспериментов данных по энтальпии пустой ампулы из тантала со справочными данными для чистого тантала [88]. Видно, что полученные результаты достаточно хорошо согласуются со справочными данными: отличие не превышает 2,8 %. Отклонения в «минус» являются закономерными, т.к. при обработке результатов измерений не учитывались потери тепла ампулой при ее падении и сами эти эксперименты были направлены на учет таких потерь в основных экспериментах.

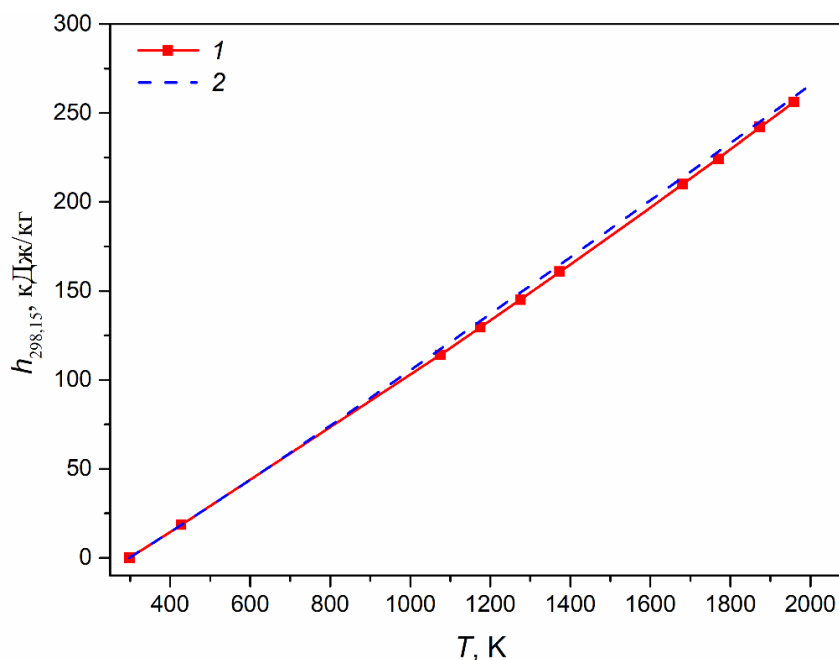


Рисунок 3.4 – Сопоставление измеренных во второй серии экспериментов значений энтальпии ампулы из тантала с данными [88].

1 – наши данные (точки – измеренные значения (Таблица Б3); линия – уравнение (3.5)); 2 – [88]

3.1. Чистые металлы

Литий. Исследовался образец природного лития производства ПАО «Новосибирский завод химконцентратов». Молярная масса лития была принята равной 6,941 г/моль. Масса образца лития составила 4,176 г, масса измерительной ячейки (без образца) 46,073 г. Всего было проведено 17 измерений инкремента энтальпии лития в интервале температур от 421 до 1126 К, включающем твердое и жидкое состояния. Приведение результатов измерений к стандартной температуре 298,15 К осуществлялось с использованием данных [89]. Измеренные значения инкремента энтальпии лития приведены в Таблице Б4, а также представлены на Рисунке 3.5 (для всех металлов и сплавов на график будет добавлена точка $H_{298,15}(298,15 \text{ К}) = 0$).

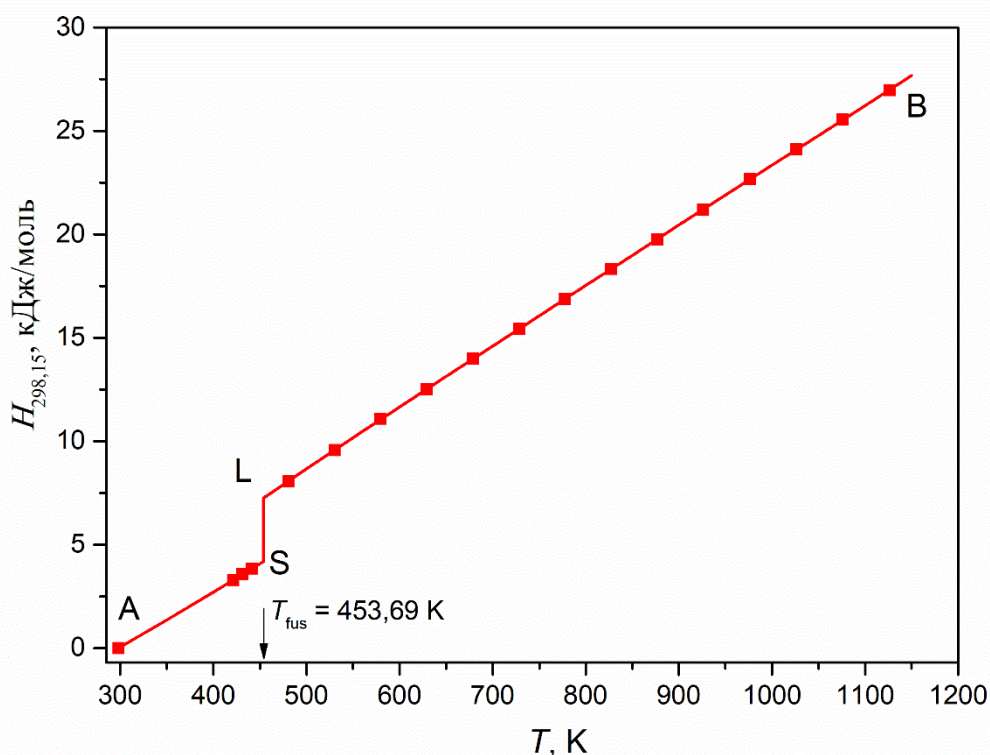


Рисунок 3.5 – Измеренные значения инкремента молярной энтальпии лития в твердом (AS) и жидком (LB) состояниях.
Точки – первичные экспериментальные данные (Таблица Б4);
линии – аппроксимационные уравнения (3.6) и (3.7)

Данные по инкременту молярной энтальпии лития в твердом состоянии (3 измеренных значения в интервале температур 421–441 К и добавленное значение $H_{298,15}(298,15 \text{ К}) = 0$) аппроксимировались полиномом 2 степени:

$$H_{298,15}(t) = 25,78t + 0,00729t^2 \quad (3.6)$$

Инкремент энтальпии $H_{298,15}$ в уравнении (3.6) измеряется в Дж/моль, $t = T - 298,15$, температура T – в К. САО составляет 0,12 %. Расширенная неопределенность C_p , рассчитанной по уравнению (3.6) составляет 3,4–4,5 % в исследованном температурном интервале.

Данные по инкременту молярной энтальпии лития в жидком состоянии (14 измеренных значения в интервале температур 480–1126 К) аппроксимировались следующей температурной зависимостью:

$$H_{298,15}(T) = -4958 + 28,775T - 1,0763 \times 10^{-4}T^2 - 369299T^{-1} \quad (3.7)$$

Инкремент энтальпии $H_{298,15}$ в уравнении (3.7) измеряется в Дж/моль, температура T – в К. Относительные отклонения измеренных значений энтальпии жидкого лития от уравнения (3.7) представлены на Рисунке 3.6. САО составляет 0,07 %. Расширенная неопределенность C_p , рассчитанной по уравнению (3.7) составляет 0,7–1,7 % в исследованном температурном интервале.

Рассчитанная с использованием уравнений (3.6) и (3.7) теплота плавления $\Delta_{\text{fus}}H$ лития составляет 3075 ± 50 Дж/моль (при температуре плавления $T_{\text{fus}} = 453,69$ К [90]).

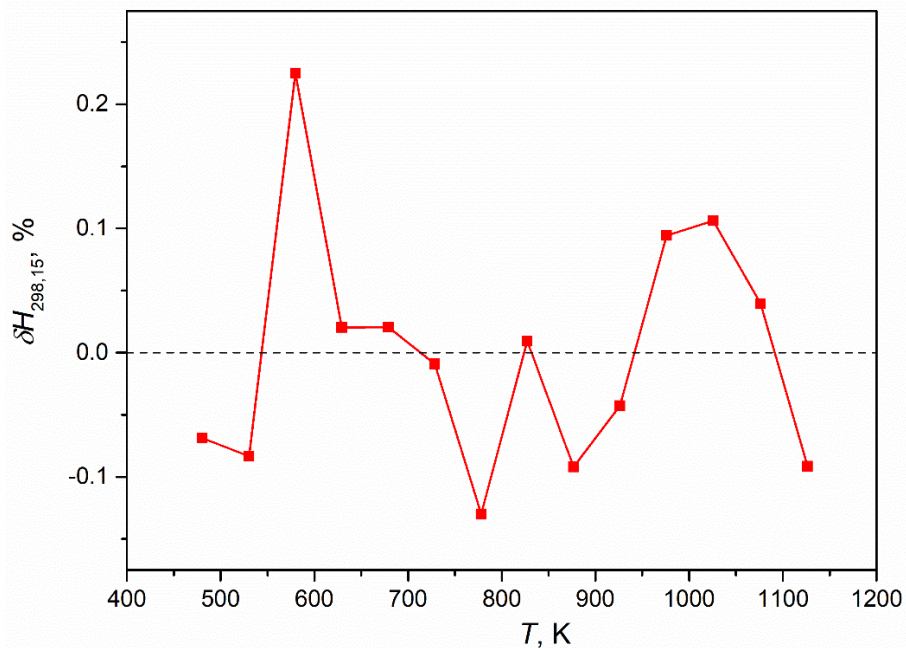


Рисунок 3.6 – Относительные отклонения измеренных значений энтальпии жидкого лития (Таблица Б4) от уравнения (3.7).

$$\delta H = 100 \times (H_{\text{изм}} - H_{\text{апп}}) / H_{\text{апп}}, \text{ где } H_{\text{изм}} - \text{измеренные значения энтальпии,} \\ H_{\text{апп}} - \text{расчет, согласно аппроксимационному уравнению}$$

Свинец. С использованием двух измерительных ячеек из нержавеющей стали марки 12Х8Н10Т массами 45,284 г и 40,464 г, исследовалось два образца металлического свинца марки С-00 массами 91,249 г и 114,682 г, соответственно. Приведение результатов измерений к стандартной температуре 298,15 К происходило с использованием данных [91]. Измеренные

значения инкремента энтальпии свинца приведены в Таблице Б5, а также представлены на Рисунке 3.7.

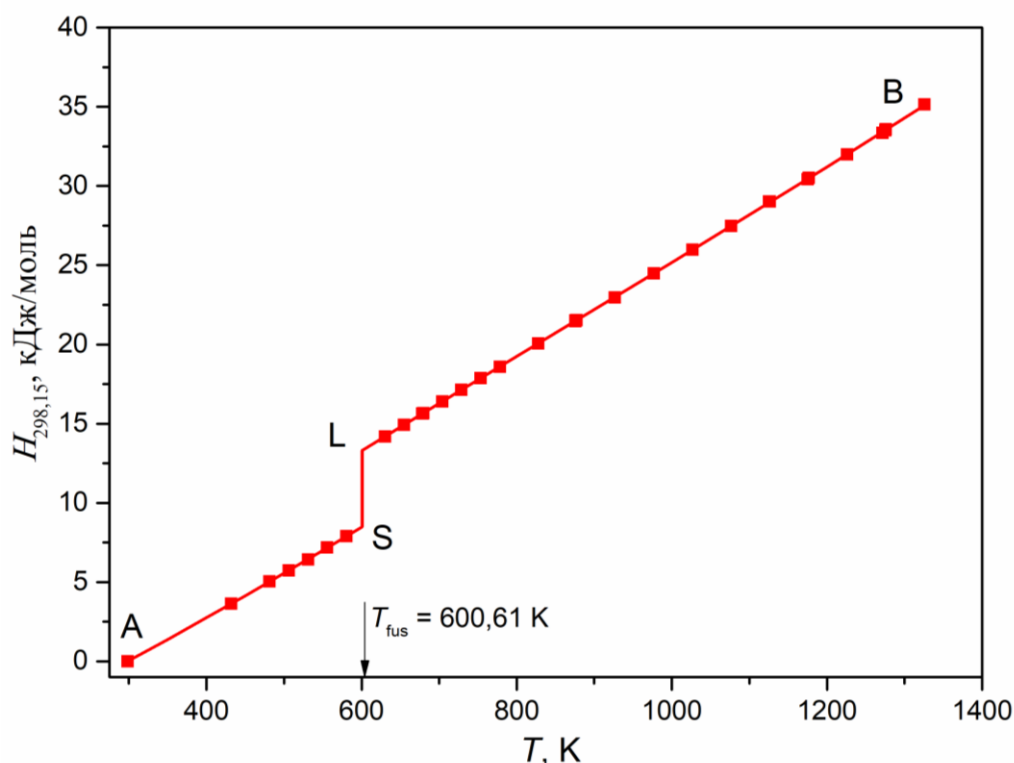


Рисунок 3.7 – Измеренные значения инкремента молярной энтальпии свинца в твердом (AS) и жидком (LB) состояниях.

Точки – первичные экспериментальные данные (Таблица Б5);
линии – аппроксимационные уравнения (3.8) и (3.9)

Всего было проведено 32 измерения инкремента энтальпии свинца в интервале температур от 431 до 1326 К, включающем твердое и жидкое состояния. Данные по инкременту молярной энтальпии свинца в твердом состоянии (6 измеренных значения в интервале температур 431–580 К и добавленное значение $H_{298,15}(T) = 0$ при $T = 298,15$ К) аппроксимировались полиномом 2 степени:

$$H_{298,15}(t) = 26,5085t + 0,00518t^2 \quad (3.8)$$

Инкремент энтальпии $H_{298,15}$ в уравнении (3.8) измеряется в Дж/моль, $t = T - 298,15$, температура T – в К. САО составляет 0,23 %. Расширенная неопределенность C_p , рассчитанной по уравнению (3.8) составляет 0,9–2,1 % в исследованном температурном интервале.

Данные по инкременту молярной энтальпии свинца в жидком состоянии (26 измеренных значения в интервале температур 630–1326 К) аппроксимировались полиномом 3 степени:

$$H_{298,15}(t) = 13306,2 + 29,992t - 0,00153t^2 + 2,23963 \times 10^{-6} t^3 \quad (3.9)$$

Инкремент энтальпии $H_{298,15}$ в уравнении (3.9) измеряется в Дж/моль, $t = T - 600,61$, температура T – в К. Относительные отклонения измеренных значений энтальпии жидкого свинца от

уравнения (3.9) представлены на Рисунке 3.8. САО составляет 0,08 %. Расширенная неопределенность C_p , рассчитанной по уравнению (3.9) составляет 0,7–1,9 % в исследованном температурном интервале.

Рассчитанная по уравнениям (3.8) и (3.9) теплота плавления свинца $\Delta_{\text{fus}}H = 4815 \pm 70$ Дж/моль (при температуре плавления $T_{\text{fus}} = 600,61$ К [92]).

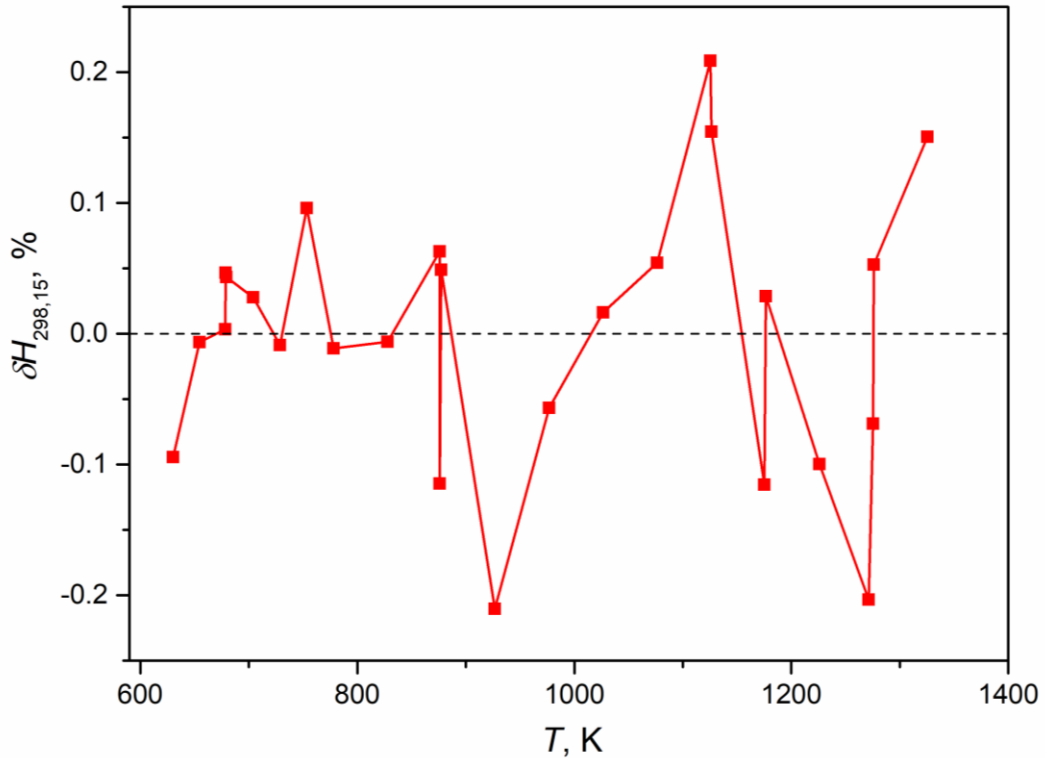


Рисунок 3.8 – Относительные отклонения измеренных значений энтальпии жидкого свинца (Таблица Б5) от уравнения (3.9)

3.2. Сплавы

В данном разделе приводятся результаты исследований калорических свойств сплавов систем Rb–Bi (с содержанием висмута 66,65 ат. %), Cs–Bi (с содержанием висмута 19,99; 27,10; 40,0; 56,99 ат. %), Li–Pb (с содержанием свинца 20,00; 22,23; 49,96; 84,31 ат. %), Na–Pb (с содержанием свинца 10,00; 21,05; 30,77; 41,10; 50,00; 63,50 ат. %), K–Pb (с содержанием свинца 49,99; 66,65; 90,69 ат. %), Cs–Pb (с содержанием свинца 40,00; 50,00; 60,00; 66,67 ат. %). Результаты обработки экспериментальных данных по инкременту энтальпии сплавов будут приведены в соответствующих таблицах. Для некоторых систем будут приведены литературные данные по калорическим свойствам отдельных сплавов, которые будут использоваться при дальнейшем обсуждении.

3.2.1. Сплавы щелочных металлов с висмутом

Система Rb–Bi. Был исследован один сплав системы Rb–Bi, содержащий 66,65 ат. % Bi. Массовый состав исследованного сплава указан в Таблице 3.1.

Таблица 3.1. Массовый состав образцов системы Rb–Bi

Содержание Bi, ат. %	Масса Rb, г	Масса Bi, г	Молярная масса сплава, г/моль	Обозначение
66,65	7,804	38,1265	167,783	Rb33Bi67

Экспериментальные данные по инкременту энтальпии исследованного сплава системы Rb–Bi приведены в Таблице Б6, а также представлены на Рисунке 3.9. Данные термического анализа приведены в таблице В1. Результаты обработки экспериментальных данных по инкременту энтальпии сплавов Rb–Bi приведены в Таблицах 3.2 (жидкое состояние) и 3.3 (твердое состояние). Относительные отклонения измеренных значений энтальпии жидкого сплава Rb33Bi67 от аппроксимационного уравнения (Таблица 3.2) представлены на Рисунке 3.10. В Таблицах 3.2 и 3.3 также приведены литературные данные для сплавов с содержанием 27 [93] и 50 [94] ат. % Bi (Rb73Bi27 и Rb50Bi50 соответственно).

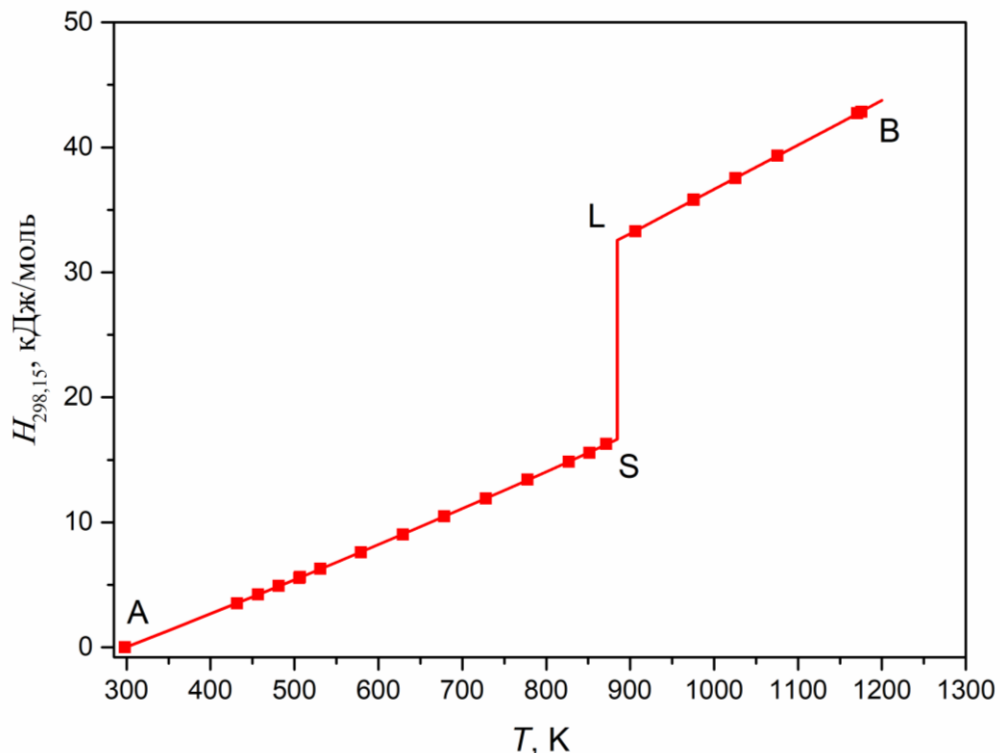


Рисунок 3.9 – Измеренные значения инкремента молярной энтальпии сплава Rb33Bi67 в твердом (AS) и жидком (LB) состояниях.

Точки – первичные экспериментальные данные (Таблица Б6);
линии – аппроксимационные уравнения (Таблицы 3.2 и 3.3)

Таблица 3.2 – Результаты обработки экспериментальных данных для жидких сплавов Rb–Bi*

Сплав	Rb33Bi67	Rb50Bi50**	Rb73Bi27**
ΔT , К	906–1176	630–1177	927–1226
N	7	12	14
T_L , К	884,9	643,9	914
A_0 , Дж/моль	32557	18292	26125
A_1 , Дж/(моль К)	35,51	39,47	45,08
A_2 , Дж/(моль К ²)	0	–0,00128	–0,00548
CAO, %	0,06	0,11	0,08
$U(C_p)$, %	0,9	0,7–1,4	0,8–1,9

* 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 (3.1); CAO – среднее абсолютное отклонение, рассчитанное по (3.3); $U(C_p)$ – расширенная неопределенность C_p для доверительного интервала 95%.

** Для сплавов Rb50Bi50 и Rb73Bi27 приведены литературные данные [93, 94].

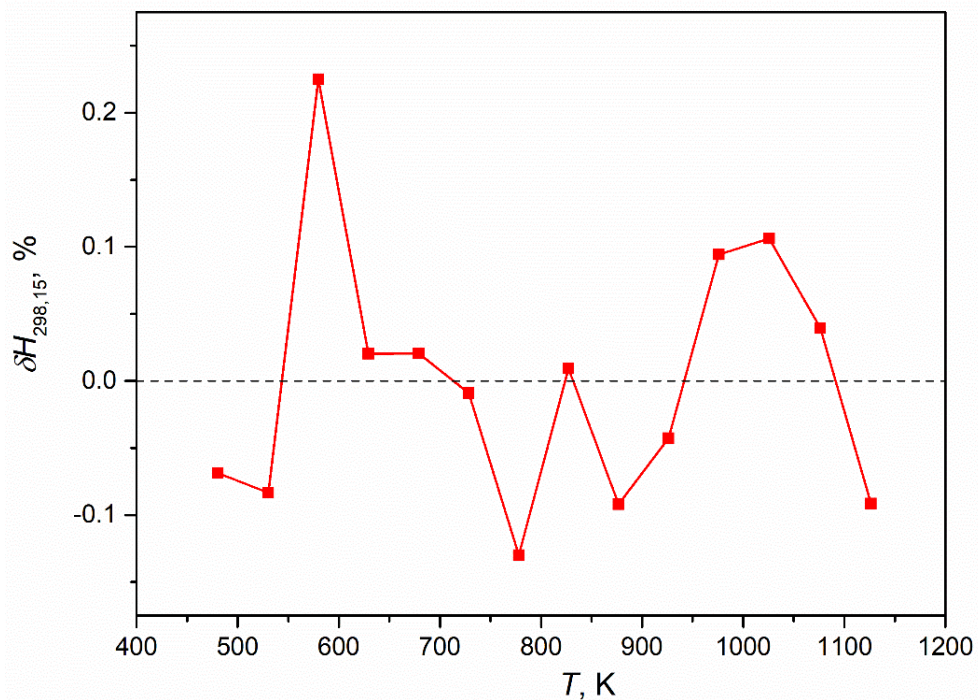


Рисунок 3.10 – Относительные отклонения измеренных значений энтальпии жидкого сплава Rb33Bi67 (Таблица Б6) от аппроксимационного уравнения (Таблица 3.2)

Таблица 3.3 – Результаты обработки экспериментальных данных для твердых сплавов Rb–Bi

Сплав	Rb33Bi67	Rb50Bi50*	Rb73Bi27*	Rb73Bi27*
Фаза	Твердая	Твердая	Твердая- α	Твердая- β
ΔT , К	432–871	433–605	432–506	531–876
N	14	7	5	6
T_0 , К	298,15	298,15	298,15	518,7**
A_0 , Дж/моль	0	0	0	6684
A_1 , Дж/(моль К)	25,99	26,81	26,545	31,49
A_2 , Дж/(моль К ²)	0,00404	0,00149	0,00589	0,0001415
CAO, %	0,29	0,18	0,32	0,4
$U(C_p)$, %	1,2	0,8–1,6	1,6–3,5	3,2–9
ΔH_{fus} , Дж/моль	15917 \pm 60	8844 \pm 60	543 \pm 190***	6970 \pm 260

* Для сплавов Rb50Bi50 и Rb73Bi27 приведены литературные данные [93, 94].

** Температура твердофазного перехода

*** Теплота твердофазного перехода.

Система Cs–Bi. Было исследовано 4 сплава системы Cs–Bi. Массовые составы исследованных сплавов приведены в Таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Массовый состав образцов системы Cs–Bi

Содержание Bi, ат. %	Масса Cs, г	Масса Bi, г	Молярная масса сплава, г/моль	Обозначение
19,99	17,345	6,816	148,116	Cs80Bi20
27,10	15,095	8,823	153,521	Cs73Bi27
40,00	15,705	16,465	163,338	Cs60Bi40
56,99	13,44	28,006	176,263	Cs43Bi57

Экспериментальные данные по инкременту энтальпии исследованных сплавов системы Cs–Bi приведены в Таблицах Б7–Б10, а также представлены на Рисунке 3.11. Данные термического анализа приведены в таблице В1. Результаты обработки экспериментальных данных по инкременту энтальпии сплавов Cs–Bi приведены в таблицах 3.5 (жидкое состояние) и 3.6 (твердое состояние). Относительные отклонения измеренных значений энтальпии жидких сплавов Cs–Bi от аппроксимационных уравнений (Таблица 3.5) представлены на Рисунке 3.12. В Таблицах 3.5 и 3.6 также приведены литературные данные для сплавов с содержанием 50 [95] и 66,65 [96] ат. % Bi (Cs50Bi50 и Cs33Bi67 соответственно).

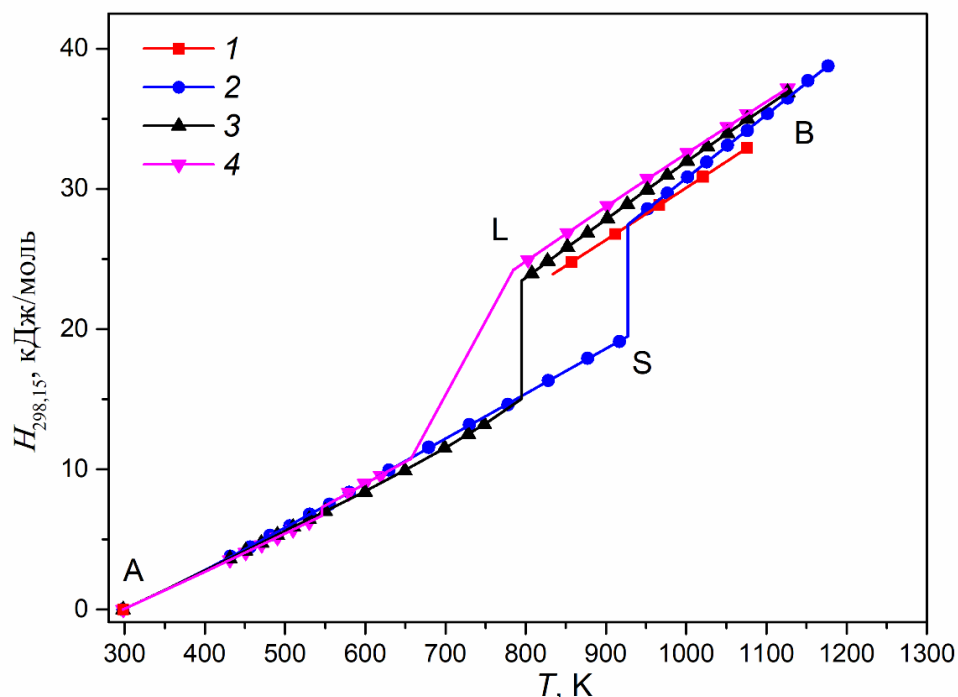


Рисунок 3.11 – Измеренные значения инкремента молярной энтальпии сплавов Cs–Bi в твердом (AS) и жидком (LB) состояниях.

Точки – первичные экспериментальные данные (Таблицы Б7–Б10);
линии – аппроксимационные уравнения (Таблицы 3.5 и 3.6).

1 – Cs80Bi20; 2 – Cs73Bi27; 3 – Cs60Bi40; 4 – Cs43Bi57

Таблица 3.5 – Результаты обработки экспериментальных данных для жидких сплавов Cs–Bi

Сплав	Cs80Bi20	Cs73Bi27	Cs60Bi40
ΔT , К	857–1076	952–1177	808–1127
N	7	10	18
T_L , К	834	927,3	794,9
A_0 , Дж/моль	23927	27453	23435
A_1 , Дж/(моль К)	37,08	45,38	42,46
A_2 , Дж/(моль К ²)	0	0	–0,00543
CAO, %	0,05	0,07	0,08
$U(C_p)$, %	0,8	1	0,7–1,5
Сплав	Cs50Bi50*	Cs43Bi57	Cs33Bi67*
ΔT , К	694–1127	803–1127	906–1226
N	13	8	8
T_L , К	665,8	784,5	873,5
A_0 , Дж/моль	17810	24218	31926
A_1 , Дж/(моль К)	40,88	39,61	36,59
A_2 , Дж/(моль К ²)	–0,00347	–0,00498	0
CAO, %	0,21	0,03	0,1
$U(C_p)$, %	1,2–3,5	0,7–1	1,2

* Для сплавов Cs50Bi50 и Cs33Bi67 приведены литературные данные [95, 96].

Таблица 3.6 – Результаты обработки экспериментальных данных для твердых сплавов Cs–Bi

Сплав	Cs73Bi27	Cs60Bi40	Cs50Bi50*	Cs50Bi50*
Фаза	Твердая	Твердая	Твердая-α	Твердая-β
ΔT, К	432–917	431–748	432–546	560–654
N	16	12	7	5
T ₀ , К	298,15	298,15	298,15	551,9**
A ₀ , Дж/моль	0	0	0	6989
A ₁ , Дж/(моль К)	25,815	26,44	25,14	32,08
A ₂ , Дж/(моль К ²)	0,02077	0,01307	0,00788	–
A ₃ , Дж/(моль К ³)	$-3,02443 \times 10^{-5}$	$-5,0057 \times 10^{-5}$	–	–
A ₄ , Дж/(моль К ⁴)	$1,63025 \times 10^{-8}$	$7,88511 \times 10^{-8}$	–	–
СаО, %	0,45	0,2	0,37	0,55
U(C _p), %	1,2–7,4	1,7–8,4	1,1–2,5	5,8
ΔH _{fus} , Дж/моль	7968 ± 130	8412 ± 250	100 ± 50**	7168 ± 210
Сплав	Cs43Bi57	Cs43Bi57	Cs33Bi67*	–
Фаза	Твердая-α	Твердая-β	Твердая	–
ΔT, К	431–530	580–619	432–826	–
N	6	5	9	–
T ₀ , К	298,15	546,0**	298,15	–
A ₀ , Дж/моль	0	7292	0	–
A ₁ , Дж/(моль К)	26,24	31,20	26,27	–
A ₂ , Дж/(моль К ²)	0,00284	–	0,00377	–
СаО, %	0,03	0,2	0,3	–
U(C _p), %	0,7	5,6	0,7–1,2	–
ΔH _{fus} , Дж/моль	614±100***	13478±100****	15565 ± 95	–

* Для сплавов Cs50Bi50 и Cs33Bi67 приведены литературные данные [95, 96].

** Температура твердофазного перехода.

*** Теплота твердофазного перехода.

**** Между температурой эвтектической реакции $T_e = 656,5$ К и T_L .

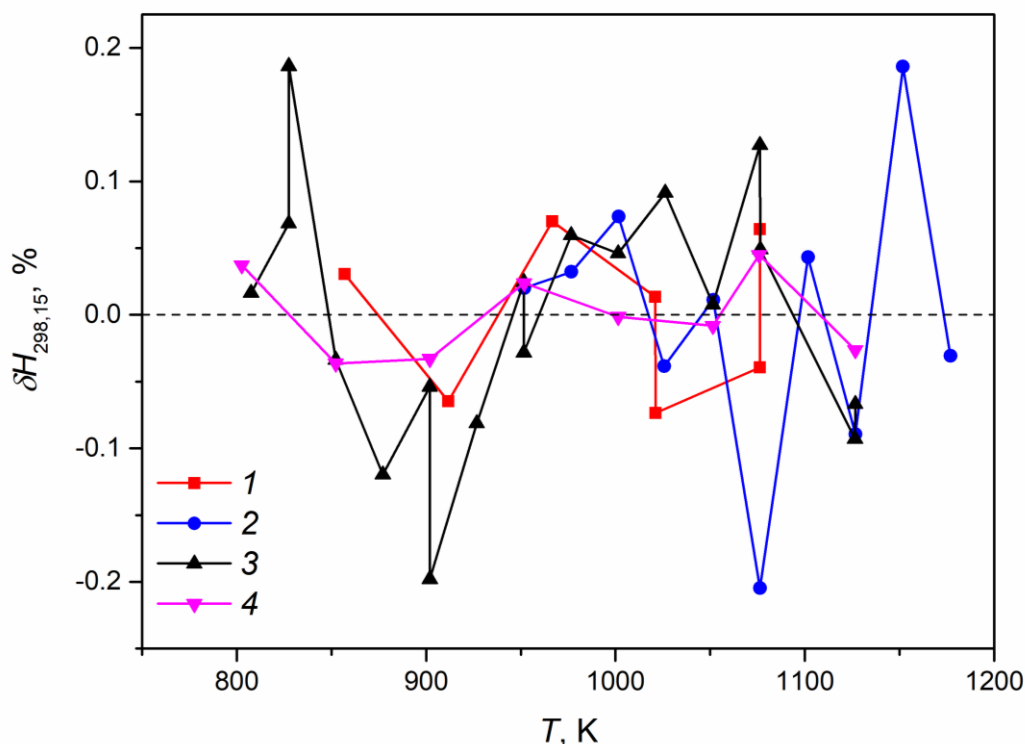


Рисунок 3.12 – Относительные отклонения измеренных значений энthalпии жидких сплавов Cs–Bi (Таблицы Б7–Б10) от аппроксимационных уравнений (Таблица 3.5).
 1 – Cs80Bi20; 2 – Cs73Bi27; 3 – Cs60Bi40; 4 – Cs43Bi57

3.2.2. Сплавы щелочных металлов со свинцом

Система Li–Pb. Было исследовано 4 сплава системы Li–Pb. Массовые составы исследованных сплавов приведены в Таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Массовый состав образцов системы Li–Pb

Содержание Pb, ат. %	Масса Li, г	Масса Pb, г	Молярная масса сплава, г/моль	Обозначение
20,00	3,358	25,062	46,995	Li80Pb20
22,23	3,414	29,124	51,450	Li78Pb22
49,96	1,523	45,391	106,990	Li50Pb50
84,31	0,468	75,046	175,771	Li15,7Pb84,3

Экспериментальные данные по инкременту энthalпии исследованных сплавов системы Li–Pb приведены в Таблицах Б11–Б14, а также представлены на Рисунке 3.13. Данные термического анализа приведены в Таблице В2. Результаты обработки экспериментальных данных по инкременту энthalпии сплавов Li–Pb приведены в Таблицах 3.8 (жидкое состояние) и 3.9 (твердое состояние). Относительные отклонения измеренных значений энthalпии жидких сплавов Li–Pb от аппроксимационных уравнений (Таблица 3.8) представлены на Рисунке 3.14.

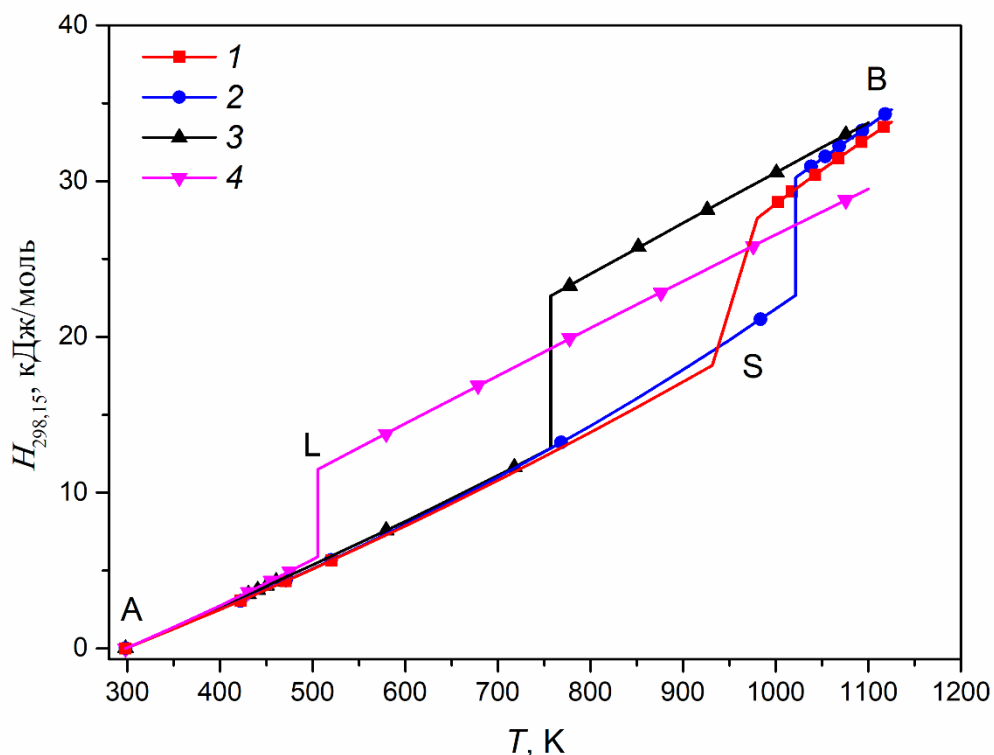


Рисунок 3.13 – Измеренные значения инкремента молярной энтальпии сплавов Li–Pb в твердом (AS) и жидком (LB) состояниях.

Точки – первичные экспериментальные данные (Таблицы Б11–Б14);

линии – аппроксимационные уравнения (Таблицы 3.8 и 3.9).

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

Таблица 3.8 – Результаты обработки экспериментальных данных для жидких сплавов Li–Pb

Сплав	Li80Pb20	Li78Pb22	Li50Pb50	Li15,7Pb84,3
ΔT , К	1002–1117	1038–1118	778–1076	579–1076
N	6	5	5	7
T_L , К	980,1*	1021,4*	757	505,6
A_0 , Дж/моль	27624	30228	22618	11489
A_1 , Дж/(моль К)	46,17	42,10	33,09	31,36
A_2 , Дж/(моль К ²)	–0,02501	–	–0,00185	–0,00181
CAO, %	0,02	0,03	0,08	0,09
$U(C_p)$, %	0,9–2,1	1,4	1,3–4	0,8–1,6

* T_L согласно данным [42]

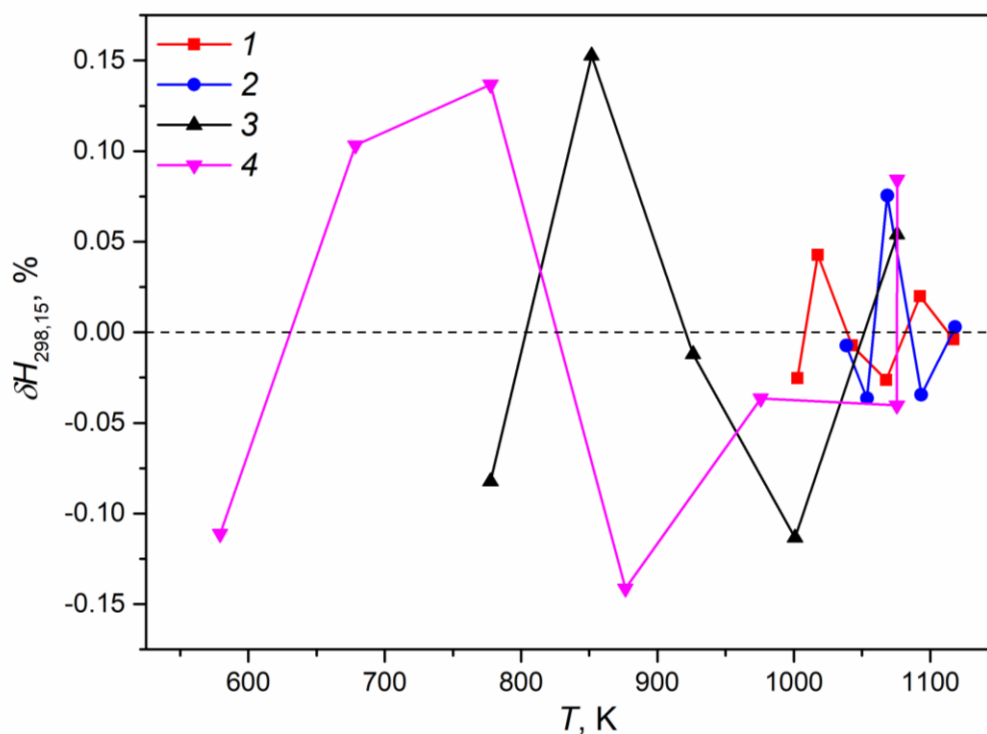


Рисунок 3.14 – Относительные отклонения измеренных значений энтальпии жидких сплавов Li–Pb (Таблицы Б11–Б14) от аппроксимационных уравнений (Таблица 3.8).
1 – Li80Pb20; 2 – Li78Pb22; 3 – Li50Pb50; 4 – Li15,7Pb84,3

Таблица 3.9 – Результаты обработки экспериментальных данных для твердых сплавов Li–Pb

Сплав	Li80Pb20	Li78Pb22	Li50Pb50	Li15,7Pb84,3
Фаза	Твердая	Твердая	Твердая	Твердая
ΔT , К	421–520	421–984	431–718	431–475
N	3	5	6	3
T_0 , К	298,15	298,15	298,15	298,15
A_0 , Дж/моль	0	0	0	0
A_1 , Дж/(моль К)	23,61	23,80	26,12	25,37
A_2 , Дж/(моль К ²)	0,00802	0,00676	$9,69278 \times 10^{-4}$	0,0146
A_3 , Дж/(моль К ³)	–	$5,10216 \times 10^{-6}$	$6,86484 \times 10^{-6}$	–
CAO, %	0,01	0,15	0,18	0,15
$U(C_p)$, %	0,6	0,7–1,2	0,8–2,3	2–3,4
ΔH_{fus} , Дж/моль	–	7547 ± 50	9767 ± 110	5598 ± 100

Система Na–Pb. Было исследовано 6 сплавов системы Na–Pb. Массовые составы исследованных сплавов приведены в Таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Массовый состав образцов системы Na–Pb

Содержание Pb, ат. %	Масса Na, г	Масса Pb, г	Молярная масса сплава, г/моль	Обозначение
10,00	8,905	8,918	41,412	Na90Pb10
21,05	7,553	18,153	61,771	Na79Pb21
30,77	7,050	28,235	79,663	Na69Pb31
41,10	6,245	39,280	98,706	Na59Pb41
50,00	5,040	45,422	115,093	Na50Pb50
63,50	3,687	57,806	139,960	Na36,5Pb63,5

Экспериментальные данные по инкременту энтальпии исследованных сплавов системы Na–Pb приведены в Таблицах Б15–Б20, а также представлены на Рисунке 3.15. Данные термического анализа приведены в Таблице В3. Результаты обработки экспериментальных данных по инкременту энтальпии сплавов Na–Pb приведены в Таблицах 3.11 (жидкое состояние) и 3.12 (твердое состояние). Относительные отклонения измеренных значений энтальпии жидких сплавов Na–Pb от аппроксимационных уравнений (Таблица 3.11) представлены на Рисунке 3.16.

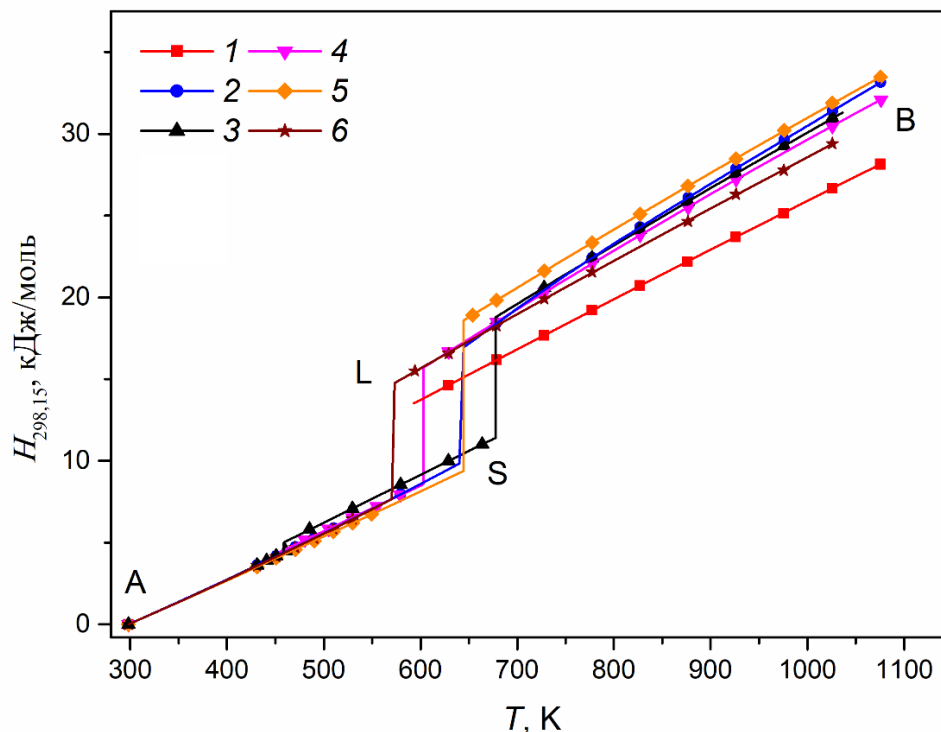


Рисунок 3.15 – Измеренные значения инкремента молярной энтальпии сплавов Na–Pb в твердом (AS) и жидком (LB) состояниях.

Точки – первичные экспериментальные данные (Таблицы Б15–Б20);

линии – аппроксимационные уравнения (Таблицы 3.11 и 3.12).

1 – Na90Pb10; 2 – Na79Pb21; 3 – Na69Pb31;

4 – Na59Pb41; 5 – Na50Pb50; 6 – Na36,5Pb63,5

Таблица 3.11 – 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
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

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

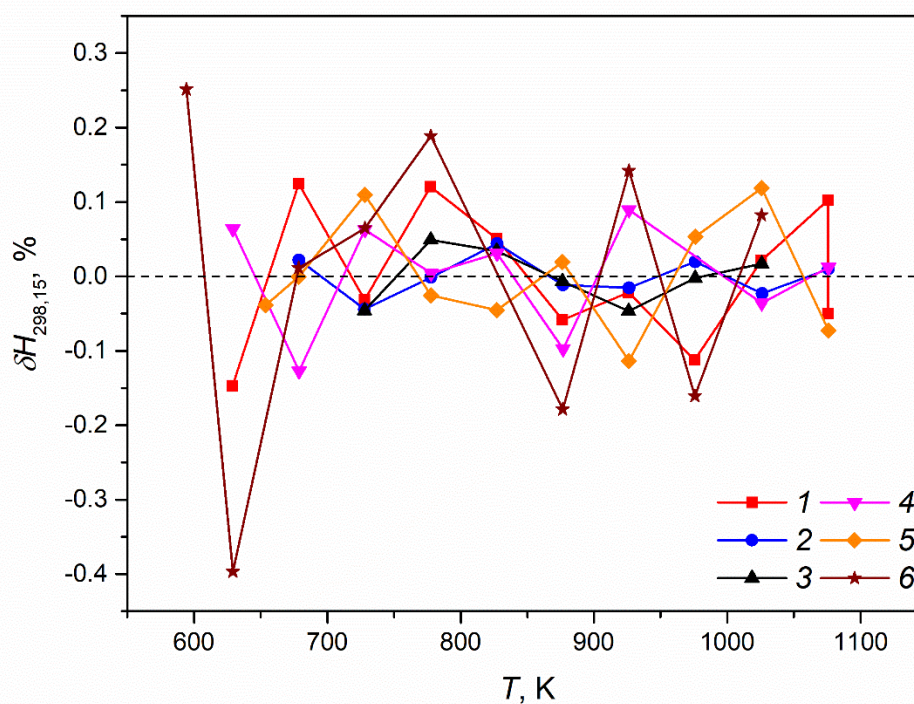


Рисунок 3.16 – Относительные отклонения измеренных значений энтальпии жидких сплавов Na–Pb (Таблицы Б15–Б20) от аппроксимационных уравнений (Таблица 3.11).
 1 – Na90Pb10; 2 – Na79Pb21; 3 – Na69Pb31;
 4 – Na59Pb41; 5 – Na50Pb50; 6 – Na36,5Pb63,5

Таблица 3.12 – Результаты обработки экспериментальных данных для твердых сплавов Na–Pb

Сплав	Na79Pb21	Na69Pb31	Na69Pb31
Фаза	Твердая	Твердая- α	Твердая- β
ΔT , К	431–580	431–461	485–664
N	7	4	5
T_0 , К	298,15	298,15	458,8**
A_0 , Дж/моль	0	0	5024
A_1 , Дж/(моль К)	26,07	25,55	29,23
A_2 , Дж/(моль К ²)	0,00789	0,0118	–
CAO, %	0,08	0,13	0,12
$U(C_p)$, %	0,6–0,9	2,1–3	0,9
ΔH_{fus} , Дж/моль	$7095 \pm 35^*$	$614 \pm 30^{***}$	7375 ± 40
Сплав	Na59Pb41	Na50Pb50	Na36,5Pb63,5
Фаза	Твердая- β	Твердая	Твердая
ΔT , К	480–579	431–550	431–530
N	5	8	6
T_0 , К	454,9**	298,15	298,15
A_0 , Дж/моль	4438	0	0
A_1 , Дж/(моль К)	27,92	25,94	25,846
A_2 , Дж/(моль К ²)	–	0,00336	0,00825
CAO, %	0,12	0,03	0,17
$U(C_p)$, %	1,2	0,7	0,8–1,7
ΔH_{fus} , Дж/моль	7123 ± 45	9207 ± 40	$7106 \pm 100^{****}$

* между температурой фазового превращения $T_1 = 640,2$ К и T_L .

** Температура твердофазного перехода.

*** Теплота твердофазного перехода.

**** между $T_e = 570,5$ К и T_L .

Система К–Pb. Было исследовано 3 сплава системы К–Pb. Массовые составы исследованных сплавов приведены в Таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Массовый состав образцов системы К–Pb

Содержание Pb, ат. %	Масса К, г	Масса Pb, г	Молярная масса сплава, г/моль	Обозначение
49,99	6,136	32,500	123,127	K50Pb50
66,65	3,486	36,924	151,142	K33Pb67
90,69	1,756	90,617	191,545	K9,3Pb90,7

Экспериментальные данные по инкременту энтальпии исследованных сплавов системы К–Pb приведены в таблицах Б21–Б23, а также представлены на Рисунке 3.17. Данные термического анализа приведены в Таблице В4. Результаты обработки экспериментальных

данных по инкременту энтальпии жидких сплавов К–Рб приведены в Таблицах 3.14 (жидкое состояние) и 3.15 (твердое состояние). Относительные отклонения измеренных значений энтальпии жидких сплавов К–Рб от аппроксимационных уравнений (Таблица 3.14) представлены на Рисунке 3.18.

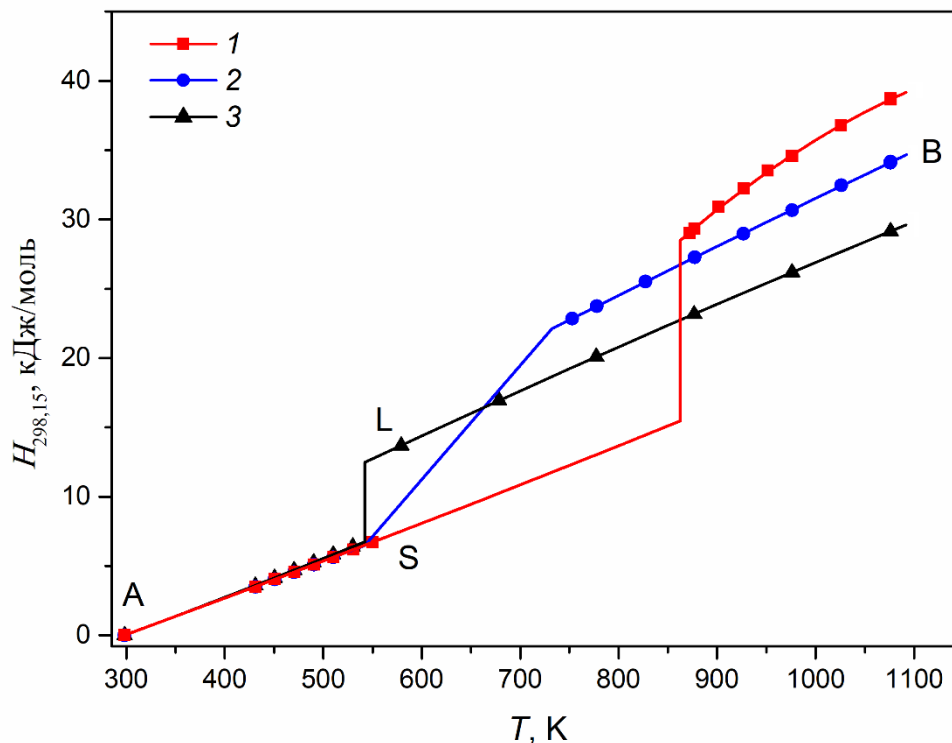


Рисунок 3.17 – Измеренные значения инкремента молярной энтальпии сплавов К–Рб в твердом (AS) и жидком (LB) состояниях.

Точки – первичные экспериментальные данные (Таблицы Б21–Б23);

линии – аппроксимационные уравнения (Таблицы 3.14 и 3.15).

1 – К50Рб50; 2 – К33Рб67; 3 – К9,3Рб90,7

Таблица 3.14 – Результаты обработки экспериментальных данных для жидких сплавов К–Рб

Сплав	К50Рб50	К33Рб67	К9,3Рб90,7
ΔT , К	872–1077	753–1076	579–1076
N	13	10	7
T_L , К	862,7	732	542,1
A_0 , Дж/моль	28491	22094	12474
A_1 , Дж/(моль К)	61,54	35,86	33,25
A_2 , Дж/(моль К ²)	–0,06475	–0,00261	–0,00379
CAO, %	0,16	0,09	0,07
$U(C_p)$, %	1,2–5,4	0,9–2,5	0,7–1,2

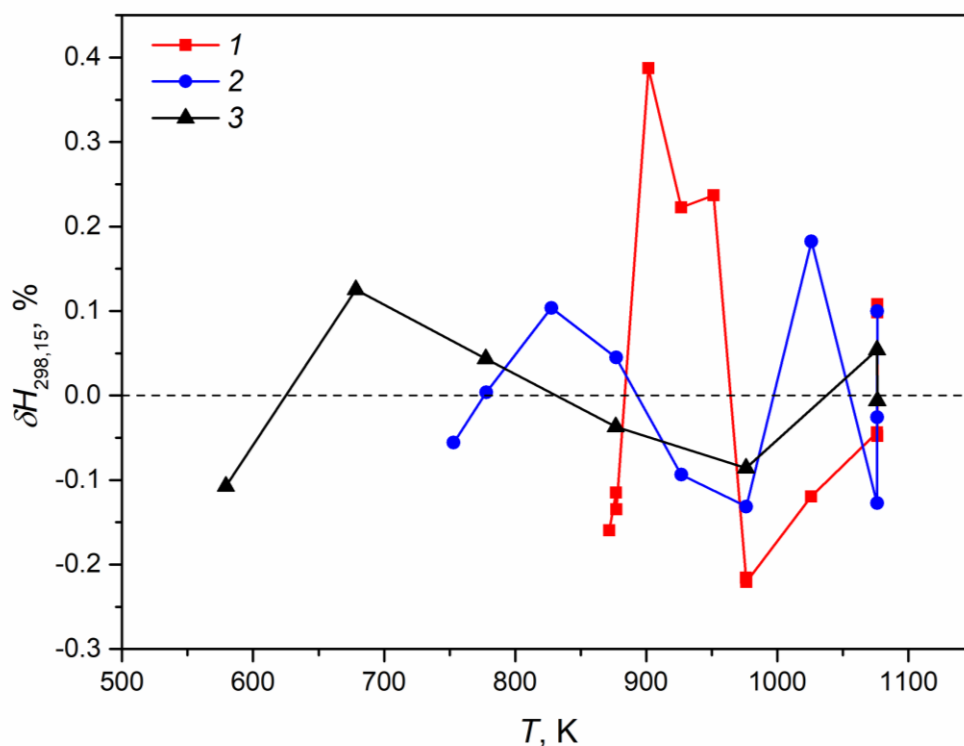


Рисунок 3.18 – Относительные отклонения измеренных значений энтальпии жидких сплавов К–Рв (Таблицы Б21–Б23) от аппроксимационных уравнений (Таблица 3.14).
1 – К50Рв50; 2 – К33Рв67; 3 – К9,3Рв90,7

Таблица 3.15 – Результаты обработки экспериментальных данных для твердых сплавов К–Рв

Сплав	К50Рв50	К33Рв67	К9,3Рв90,7
Фаза	Твердая	Твердая	Твердая
ΔT , К	431–550	431–510	431–530
N	7	5	6
T_0 , К	298,15	298,15	298,15
A_0 , Дж/моль	0	0	0
A_1 , Дж/(моль К)	26,03	26,00	26,24
A_2 , Дж/(моль К ²)	0,00241	0,00246	0,00593
СаО, %	0,08	0,08	0,07
$U(C_p)$, %	0,6–0,9	0,7–1,2	0,6–0,9
ΔH_{fus} , Дж/моль	13027 ± 148	–	5720 ± 50

Система Cs–Pb. Было исследовано 4 сплава системы Cs–Pb. Массовые составы исследованных сплавов приведены в Таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Массовый состав образцов системы Cs–Pb

Содержание Pb, ат. %	Масса Cs, г	Масса Pb, г	Молярная масса сплава, г/моль	Обозначение
40,00	16,071	16,700	162,620	Cs60Pb40
50,00	14,970	23,334	170,049	Cs50Pb50
60,00	13,536	31,650	177,480	Cs40Pb60
66,67	12,343	38,488	182,436	Cs33Pb67

Экспериментальные данные по инкременту энтальпии исследованных сплавов системы Cs–Pb приведены в Таблицах Б24–Б27, а также представлены на Рисунке 3.19. Данные термического анализа приведены в Таблице В5. Результаты обработки экспериментальных данных по инкременту энтальпии сплавов Cs–Pb приведены в Таблицах 3.17 (жидкое состояние) и 3.18 (твердое состояние). Относительные отклонения измеренных значений энтальпии жидких сплавов Cs–Pb от аппроксимационных уравнений (Таблица 3.17) представлены на Рисунке 3.20.

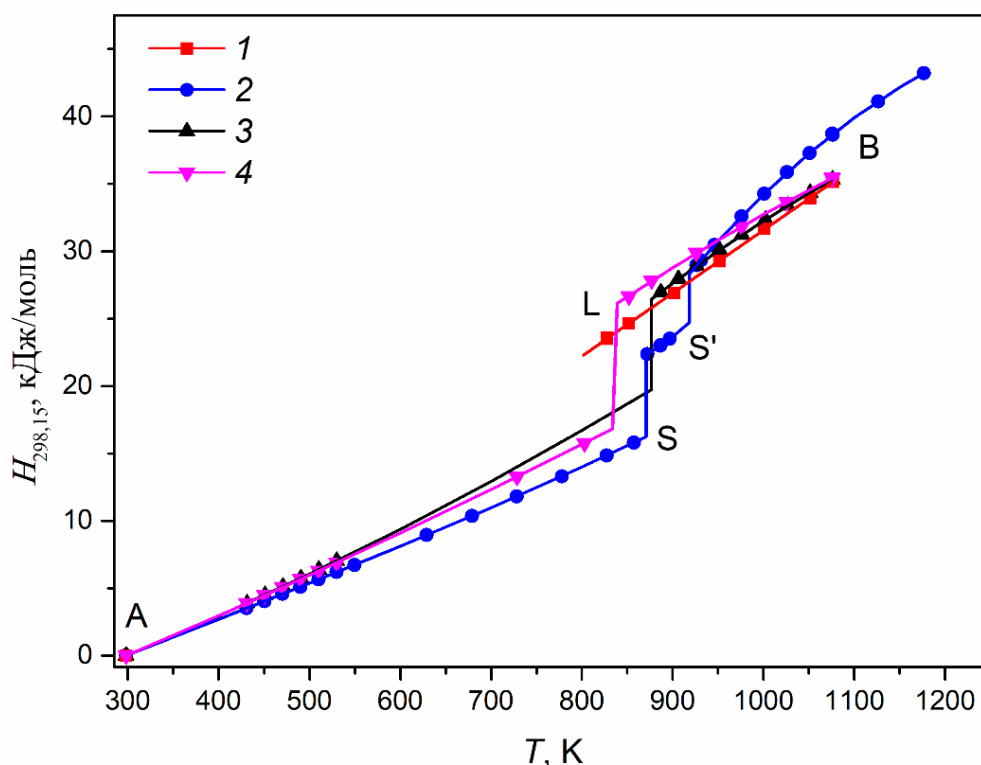


Рисунок 3.19 – Измеренные значения инкремента молярной энтальпии сплавов Cs–Pb в твердом (AS; для Cs50Pb50 – AS') и жидком (LB) состояниях.

Точки – первичные экспериментальные данные (Таблицы Б24–Б27);
линии – аппроксимационные уравнения (Таблицы 3.17 и 3.18).

1 – Cs60Pb40; 2 – Cs50Pb50; 3 – Cs40Pb60; 4 – Cs33Pb67

Таблица 3.17 – Результаты обработки экспериментальных данных для жидких сплавов Cs–Pb

Сплав	Cs60Pb40	Cs50Pb50	Cs40Pb60	Cs33Pb67
ΔT , К	827–1076	926–1177	887–1076	852–1079
N	9	11	10	9
T_L , К	802	918,3	876,7	839
A_0 , Дж/моль	22301	28338	26441	26135
A_1 , Дж/(моль К)	46,74	78,26	51,35	44,53
A_2 , Дж/(моль К ²)	0	-0,08037	-0,03445	-0,0224
CAO, %	0,13	0,06	0,06	0,1
$U(C_p)$, %	1	0,7–2,3	0,9–2,8	1,1–3,8

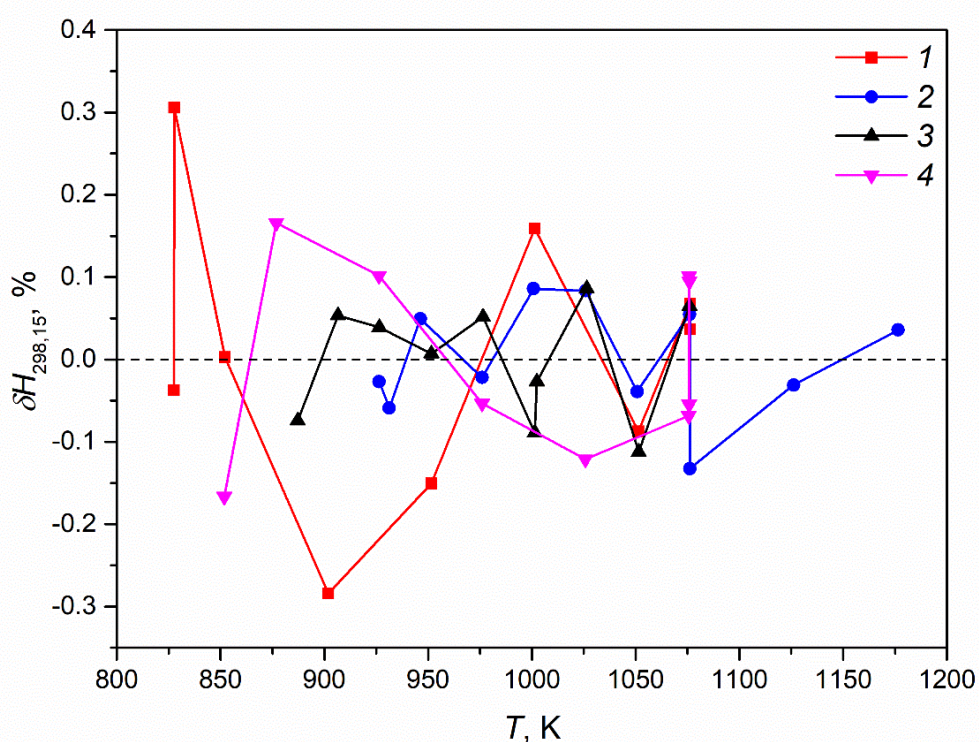


Рисунок 3.20 – Относительные отклонения измеренных значений энтальпии жидких сплавов Cs–Pb (Таблицы Б24–Б27) от аппроксимационных уравнений (Таблица 3.17).
 1 – Cs60Pb40; 2 – Cs50Pb50; 3 – Cs40Pb60; 4 – Cs33Pb67

Таблица 3.18 – Результаты обработки экспериментальных данных для твердых сплавов Cs–Pb

Сплав	Cs50Pb50	Cs50Pb50	Cs40Pb60	Cs33Pb67
Фаза	Твердая- α	Твердая- β	Твердое	Твердое
ΔT , К	431–858	872–897	431–530	431–803
N	13	4	6	8
T_0 , К	298,15	871*	298,15	298,15
A_0 , Дж/моль	0	22335	0	0
A_1 , Дж/(моль К)	26,51	38,87	27,78	28,60
A_2 , Дж/(моль К ²)	$-7,98743 \times 10^{-4}$	0,24767	0,01093	0,00518
A_3 , Дж/(моль К ³)	$6,99078 \times 10^{-6}$	–	–	–
CAO, %	0,05	0,01	0,14	0,16
$U(C_p)$, %	0,6–0,9	2–5,7	1,3–3,4	0,7–1,6
ΔH_{fus} , Дж/моль	$6098 \pm 20^{**}$	$3610 \pm 110^{***}$	6710 ± 1500	$9321 \pm 90^{****}$

* Температура твердофазного перехода

** Теплота твердофазного перехода.

*** Экстраполяция данных β -фазы к T_L .

**** между $T_e = 834$ К и T_L

4. Обсуждение результатов исследований

Данная глава посвящена анализу полученных температурных и концентрационных зависимостей калорических свойств исследованных жидких сплавов с целью выявления особенностей их поведения, связанных с предполагаемыми структурными особенностями [1, 2, 10, 16–18] ионно-металлических расплавов. Для чистых металлов и ряда сплавов также проведено сопоставление полученных результатов с имеющимися в литературе данными.

4.1. Чистые металлы

Литий. На Рисунке 4.1 представлены наиболее надежные из имеющихся в литературе экспериментальных данных по теплоемкости жидкого лития ([89, 97–100], данные Аладьева и Пчелкина, цитируется по [101]), данные CALPHAD [102] (представленные для [102] данные были оцифрованы с графика) и данные, рекомендуемые Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) [103] (данные SGTE для жидкого лития основаны на зависимости, предложенной в [90]).

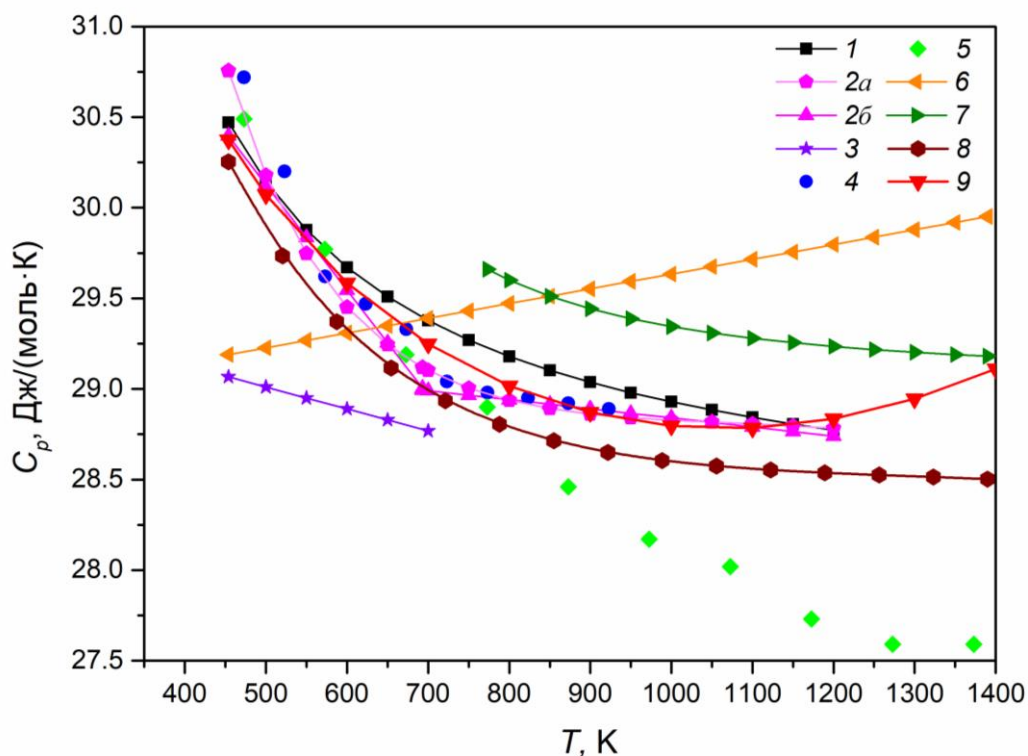


Рисунок 4.1 – Теплоемкость лития жидком состоянии.

1 – наши данные (выше 1126 К - экстраполяция); 2a – [89], единая температурная зависимость C_p ; 2b – [89], C_p представлена в двух температурных интервалах; 3 – [97] (представленная зависимость была построена авторами [101] на основании данных по инкременту энтальпии, полученных в [97]); 4 – [98]; 5 – данные Аладьева и Пчелкина, цитируется по [101]; 6 – [99]; 7 – [100]; 8 – [102]; 9 – [103]

Отклонения рассчитанных с использованием уравнения (3.6) значений энтальпии лития в твердом состоянии от рекомендованных в [89] составляют от 43 Дж/моль (1,3 %) при 421 К до 8 Дж/моль (0,2 %) при T_{fus} . В жидком состоянии отклонения рассчитанных с использованием уравнения (3.7) значений энтальпии от рекомендованных в [89] составляют от 90 Дж/моль (1,25 %) при T_{fus} до 189 Дж/моль (0,71 %) при 1126 К. Погрешность измерения энтальпии в [89] указывается равной $\pm 0,2$ %, со ссылкой на [104], где было дано подробное описание процедуры оценки погрешности. Таким образом, различие между полученными нами данными по энтальпии жидкого лития и результатами работы [89] незначительно превышает суммарную погрешность измерений при низких температурах (от T_{fus} до ~ 550 К), и примерно равно суммарной погрешности измерений при более высоких температурах. В твердом состоянии относительная величина отклонения может принимать большие значения из-за сравнительно небольших значений энтальпии, тем не менее, даже различие в 1,3 % при 421 К (нижняя граница проводимых измерений в твердом состоянии) незначительно превышает суммарную погрешность измерений. Рассчитанная в [89] энтальпия плавления лития составляет 3000 ± 15 Дж/моль, что в пределах погрешности совпадает с полученным нами значением. Особое внимание сопоставлению полученных нами данных по энтальпии лития с результатами работы [89] связано с тем, что именно они лежат в основе большинства современных справочных данных по калорическим свойствам лития при температуре выше 298,15 К.

Во всех представленных экспериментальных работах измерения энтальпии происходили различными методами калориметрии смешения (ледяной калориметр, изотермический калориметр, кипящий калориметр). Теплоемкость рассчитывалась либо дифференцированием сглаженных данных по энтальпии [89, 97, 99, 100] либо численным дифференцированием экспериментальных данных по энтальпии [98]. В жидком состоянии наблюдается хорошее согласие между нашими данными и результатами работ [89] и [98], а также теоретически обоснованной зависимостью, полученной в [102]. В работе [89] при получении сглаженной температурной зависимости энтальпии жидкого лития было предложено два подхода: аппроксимировать экспериментальные данные единой температурной зависимостью (вида $a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^{-1}$), или двумя различными полиномами второй степени – в интервале от T_{fus} до 693 К и от 693 до 1173 К. Максимальное отличие наших данных по теплоемкости жидкого лития от рекомендаций [89] (при использовании единой температурной зависимости для C_p) не превышает 1 %. Как было сказано в [89], две температурные зависимости точнее аппроксимируют имеющиеся экспериментальные данные, а также более удобны при дальнейших вычислениях. В различных справочных данных (например – в [101]) зачастую встречается именно зависимость, полученная в двух температурных интервалах. На наш взгляд, использование единой температурной зависимости для энтальпии и теплоемкости жидкого лития

является более физически обоснованным. Разница между нашими данными по теплоемкости жидкого лития и данными, рекомендуемыми SGTE [103] не превышает 0,5 % в исследованном температурном интервале. В твердом состоянии полученная нами теплоемкость лития хорошо согласуется с результатами работы [89], несмотря на достаточно узкий температурный интервал проведенных нами измерений – максимальное отличие составляет менее 5 %.

Что касается характера изменения теплоемкости жидкого лития с ростом температуры, то с большой степенью уверенности можно утверждать, что в интервале от T_{fus} до ~ 700 К теплоемкость жидкого лития довольно быстро уменьшается, затем темп падения замедляется. Именно такое поведение теплоемкости жидкого лития было получено в настоящей работе, а также в работах [89, 98], и, что стоит отметить отдельно, было теоретически обосновано в работе [102]. Схожее поведение наблюдается у зависимости, рекомендуемой SGTE [103], но с минимумом при ~ 1050 К и дальнейшим ростом. Быстрое падение теплоемкости было получено также Аладьевым и Пчелкиным (цитируется по [101]), однако происходило оно до температуры почти 1300 К. Температурные зависимости теплоемкости, полученные в других работах ([97, 99, 100]) не согласуются ни друг с другом, ни с данными настоящей работы (и, соответственно, с данными [89] и [98]). Наиболее существенное отклонение от общей тенденции наблюдается у зависимости, полученной в [99]. Это может быть связано с химическим взаимодействием лития с материалом измерительной ячейки. Определенные в ходе анализа примеси Ni, Fe и Cr в образце лития напрямую указывают на возможность такого процесса [99]. К сожалению, в [97] исследовался лишь короткий температурный интервал вблизи точки плавления. В то же время, в [100] измерения проводились только при высоких температурах.

Свинец. После проведенной серии экспериментов образце свинца методом атомно-эмиссионного спектрального анализа были обнаружены примеси Fe ($3,5 \times 10^{-2}$ вес. %), Ni ($1,7 \times 10^{-2}$ вес. %) и Cr ($1,0 \times 10^{-2}$ вес. %). Незначительное растворение материала измерительной ячейки, вероятно, происходило в области высоких температур (выше 1100 К). Наличие данных концентраций металлических примесей не оказывает существенного влияния на калорические свойства свинца.

Вид функции для аппроксимации результатов измерений энтальпии в методе смешения имеет важное значение, т.к. теплоемкость находится дифференцированием сглаженных данных по энтальпии. Необоснованный выбор формы аппроксимационного уравнения может приводить к существенным неопределенностям в теплоемкости и появлению нефизических аномалий на зависимости $C_p(T)$. Вид температурной зависимости энтальпии выбирался исходя из поведения так называемой “экспериментальной” теплоемкости (Рисунок 4.2):

$$C_p^i(T_j) = \frac{H_{298,15}^{i+1} - H_{298,15}^{i-1}}{T_{i+1} - T_{i-1}} \quad (4.1)$$

где $T_j = \frac{T_{i+1} + T_{i-1}}{2}$; i – номер экспериментальной точки; T_{i+1} и T_{i-1} – температура образца перед сбросом в соответствующих экспериментах; $H_{298,15}^{i+1}$ и $H_{298,15}^{i-1}$ – измеренные значения инкремента энтальпии в соответствующих экспериментах. “Экспериментальная” теплоемкость свинца (4.1), рассчитанная по данным, приведенным в Таблице Б5, представлена на Рисунке 4.2. Как видно, “экспериментальная” теплоемкость нелинейно изменяется с температурой, имеет минимум и описывается полиномом второй степени по температуре. Следовательно, для аппроксимации полученных экспериментальных данных по энтальпии жидкого свинца необходимо использовать температурную зависимость в виде полинома третьей степени (уравнение (3.9)). Аналогичная методика выбора оптимального вида температурной зависимости инкремента энтальпии применялась для всех исследованных металлов и сплавов.

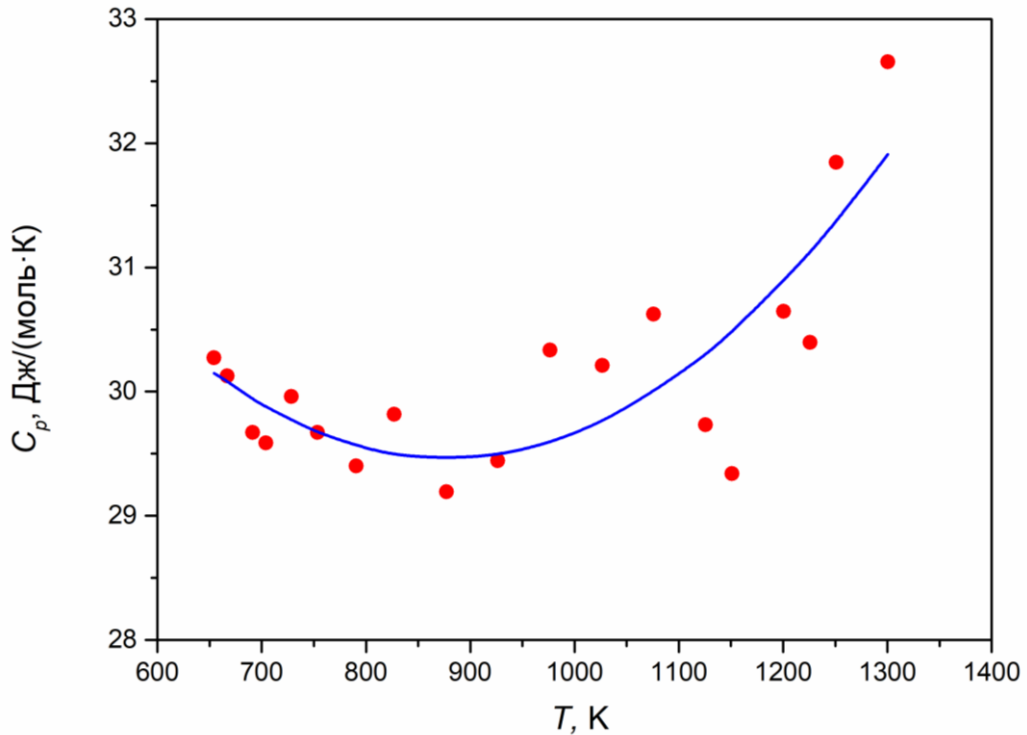


Рисунок 4.2 – “Экспериментальная” теплоемкость жидкого свинца.

Точки – рассчитанная с использованием уравнения (4.1) “экспериментальная” теплоемкость жидкого свинца (по данным, представленным в Таблице Б5), линия – аппроксимация “экспериментальной” теплоемкости жидкого свинца квадратичной температурной зависимостью

Сопоставление полученных нами результатов по энтальпии плавления и энтальпии расплава свинца при T_{fus} со средними значениями, рассчитанными по данным [105–109] (усредненные значения составляют: $\Delta H_{fus} = 4790,5$ Дж/моль; $H_{298,15}(T_{fus}) = 13275$ Дж/моль) показывает различие в 0,5% и 0,25%, соответственно. Это существенно меньше, чем оцениваемые погрешности определения этих величин, что подтверждает достоверность полученных данных (во всяком случае в области умеренных температур).

На Рисунке 4.3 приведены наиболее надежные из имеющихся в литературе экспериментальных данных по теплоемкости жидкого свинца [110–117]. Поскольку в большинстве работ, где измерялась энтальпия жидкого свинца, не приводится погрешность определения теплоемкости, то нами была проведена своя обработка первичных данных по энтальпии и рассчитана неопределенность типа А для C_p . В результате, в частности, оказалось, что найденное в [116] и [110] падение теплоемкости не является обоснованным, т.к. коэффициенты в аппроксимационных уравнения, которые обеспечивают это падение, не являются статистически значимыми. Для этих работ мы приводим найденное нами постоянное значение C_p .

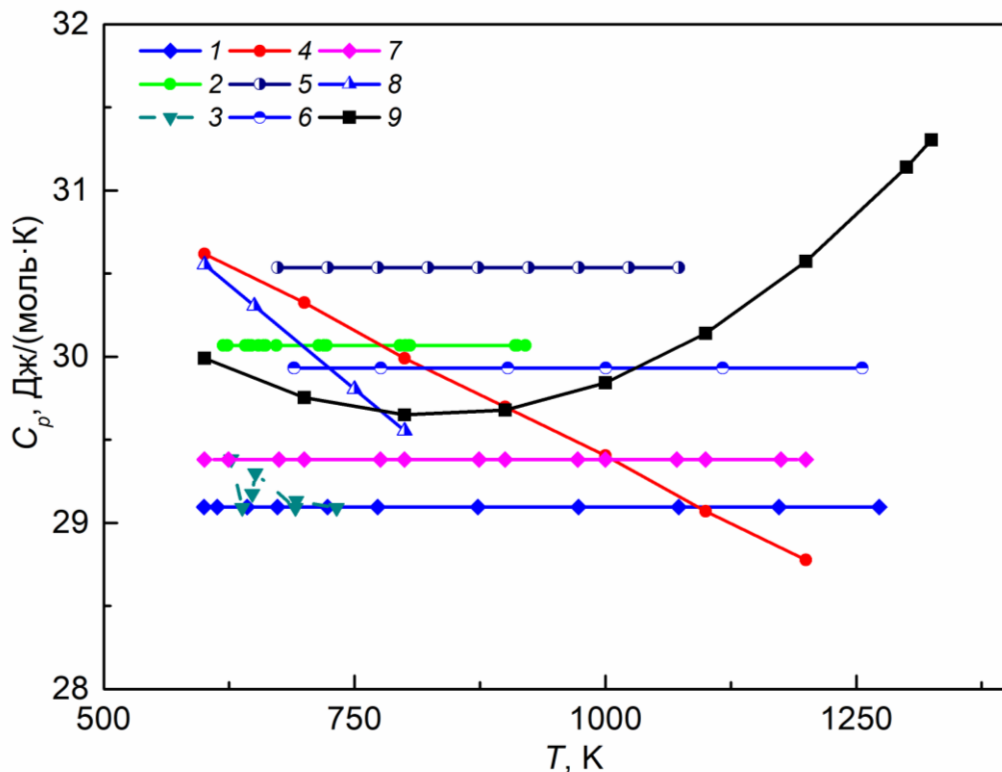


Рисунок 4.3 – Экспериментальные данные по теплоемкости свинца в жидком состоянии.

1 – [110]; 2 – [111]; 3 – [112]; 4 – [113]; 5 – [114];
6 – [115]; 7 – [116]; 8 – [117]; 9 – наши данные

Как видно, все результаты до 1175 К лежат в полосе $\pm 2,8\%$, что для теплоемкости расплава является хорошим согласием. Наши результаты в пределах суммарных погрешностей совпадают с данными [113] до 1050 К, но с дальнейшим ростом температуры расхождение увеличивается до 4,6%, что в 2,7 раза больше суммы доверительных границ погрешности C_p . Также, полученная нами зависимость $C_p(T)$ имеет минимум при $T = 830$ К. Причиной такого отличия может являться нержавеющая сталь 12X18Н10Т (материал измерительной ячейки), которая, вероятно, изменяла свои свойства при длительном взаимодействии с высокотемпературным расплавом жидкого свинца. По-видимому, не зря максимальная температура в [113] была ограничена 1167 К, т.к. в этих экспериментах также в качестве материала ампулы использовалась нержавеющая сталь.

На Рисунке 4.4 приведены рекомендуемые значения теплоемкости жидкого свинца из наиболее авторитетных справочных изданий, а также экспериментальные и расчетные данные, полученные при очень высоких температурах [105–109, 114, 118–123].

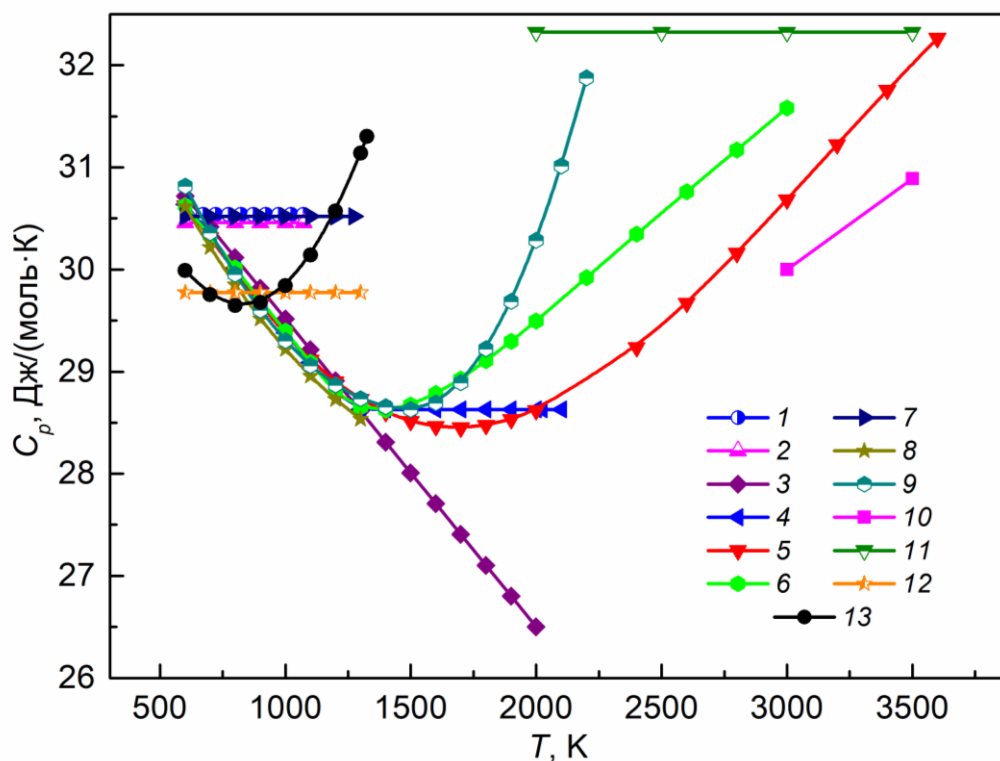


Рисунок 4.4 – Справочные данные по теплоемкости свинца в жидком состоянии и результаты высокотемпературных экспериментов и расчетов.

1 – [114]; 2 – [119]; 3 – [105]; 4 – [109]; 5 – [106]; 6 – [107]; 7 – [120]; 8 – [121]; 9 – [108];
10 – [122]; 11 – [123]; 12 – [118]; 13 – наши данные

Как видно, все рекомендации разделяются на две группы: теплоемкость жидкого свинца постоянна [114, 119, 120] и теплоемкость падает с температурой [64, 105–108, 121]. Первая группа базируется на работах советских и российских авторов, а вторая – практически исключительно на отмеченном выше исследовании [113]. Т.к. измерения энтальпии жидкого свинца в [113] выполнены в интервале 373–1167 К, то поведение калорических свойств расплава Pb при более высоких температурах оценивалось с использованием различных приближений. В [105] и [121] экстраполировали зависимость $C_p(T)$ из низкотемпературной области. В [109] постулировали постоянство теплоемкости выше 1300 К. В [106] и [107] построили зависимость $C_p(T)$ до высоких температур по аналогии с теплоемкостью жидкого олова, приняв существование минимума при 1700 К [106] и 1400 К [107]. В [108] использовали расчеты на основе теории псевдопотенциала и теории возмущения [124], которые показали существование минимума теплоемкости при 1500 К, и получили $C_p(T)$ от температуры плавления до 2000 К, после чего рассчитали справочные таблицы калорических свойств до 2400 К. В 2025 году была опубликована теоретическая работа [125], в которой методом молекулярной динамики была рассчитана изобарная теплоемкость

жидкого свинца от точки плавления до 2000 К. В ней было установлено существование минимума теплоемкости расплава свинца при 1400 К или 1600 К, в зависимости от предполагаемой электронной конфигурации ионов свинца в расплаве.

Таким образом, существование минимума теплоемкости жидкого свинца в интервале температур 1400–1700 К предсказано расчетами из первых принципов, а также по аналогии с изменением теплоемкости жидкого олова. Все это указывает на необходимость прецизионных измерений калорических свойств жидкого свинца в более широком интервале температур.

4.2. Сплавы щелочных металлов с висмутом

Система Rb–Bi. Согласно известной фазовой диаграмме [126] исследованный сплав Rb₃₃Bi₆₇ является конгруэнтно плавящимся соединением RbBi₂, что было подтверждено в ходе проведения термического анализа (Таблица В1) – единственный обнаруженный тепловой эффект соответствует кристаллизации образца. Измеренная нами температура $T_L = 884,9$ К данного сплава в пределах неопределенности совпадает с данными [44] (в работе [44] контролировалась гомогенность образца), где $T_L = 883,4$ К, а также с данными фазовой диаграммы [126], где $T_L = 883$ К.

Температурные и концентрационные зависимости теплоемкости жидких сплавов системы Rb–Bi (приведены также литературные данные [93, 94]) представлены на Рисунках 4.5 и 4.6. Как видно теплоемкости всех жидких сплавов существенно превышают теплоемкости чистых компонентов. Наибольшее отклонение наблюдается у сплава Rb₇₃Bi₂₇ – превышение над расчетом по закону идеального раствора при температуре ликвидуса достигает 49 %. На концентрационной зависимости теплоемкости наблюдается широкий максимум с пиком при содержании 27 ат. % Bi, что коррелирует с поведением концентрационной зависимости объемного коэффициента теплового расширения данной жидкой системы – как будет показано далее, эти две характеристики в случае ионно-металлических расплавов достаточно часто демонстрируют схожее поведение.

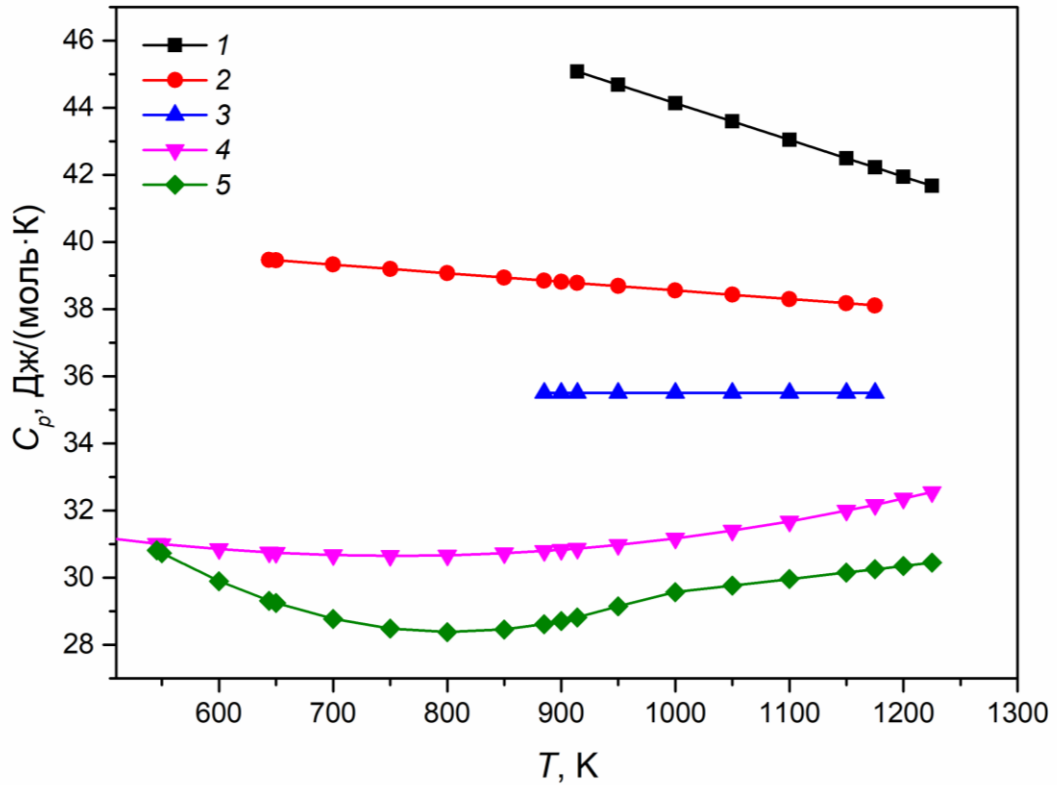


Рисунок 4.5 – Теплоемкость жидких сплавов Rb–Bi (Таблица 3.2), а также чистых Rb и Bi в жидком состоянии в зависимости от температуры. 1 – Rb73Bi27 [93]; 2 – Rb50Bi50 [94]; 3 – Rb33Bi67; 4 – Rb [101]; 8 – Bi [127]

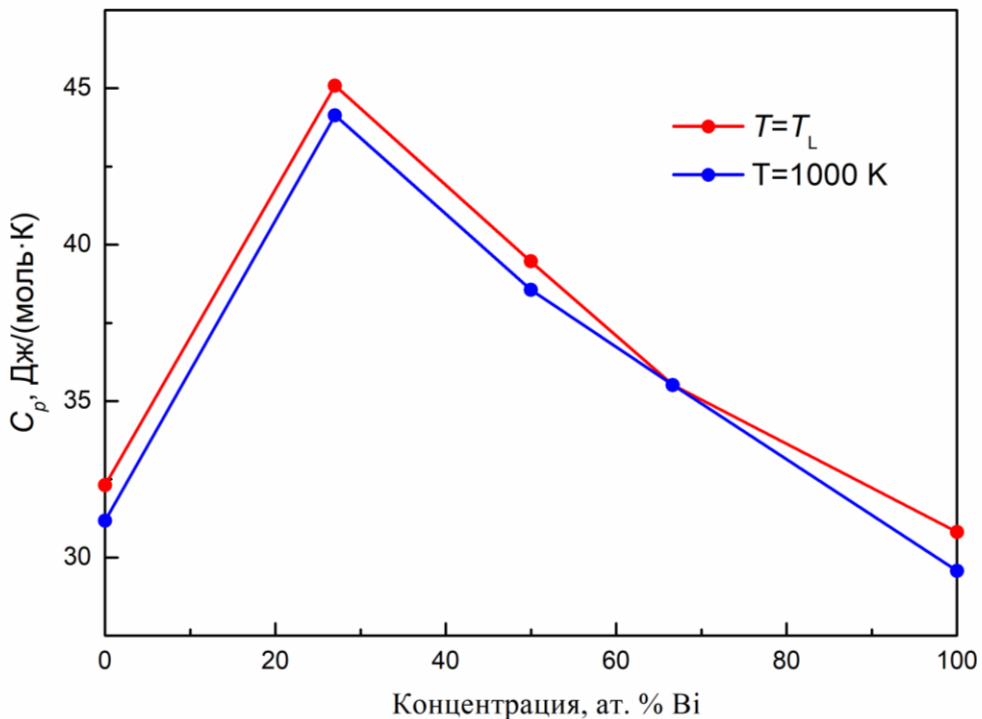


Рисунок 4.6 – Концентрационные зависимости теплоемкости жидких сплавов Rb–Bi при температуре ликвидуса и 1000 К. Точки – значения теплоемкости, рассчитанные по аппроксимационным уравнениям (Таблица 3.2); линии – кусочно-линейная интерполяция точек

С привлечением данных по энтальпии смешения твердых фаз системы Rb–Bi при 298,15 К [128], данных по инкременту энтальпии рубидия [90] и висмута [127] и результатов по инкременту энтальпии сплавов Rb–Bi построена концентрационная зависимость энтальпии смешения жидкой системы Rb–Bi при температуре 1000 К (Рисунок 4.7). Минимум энтальпии смешения находится в интервале от 20 до 50 ат. % Bi а полученная зависимость хорошо коррелирует с концентрационными зависимостями других структурно-чувствительных свойств жидкой системы Rb–Bi [1, 2, 10].

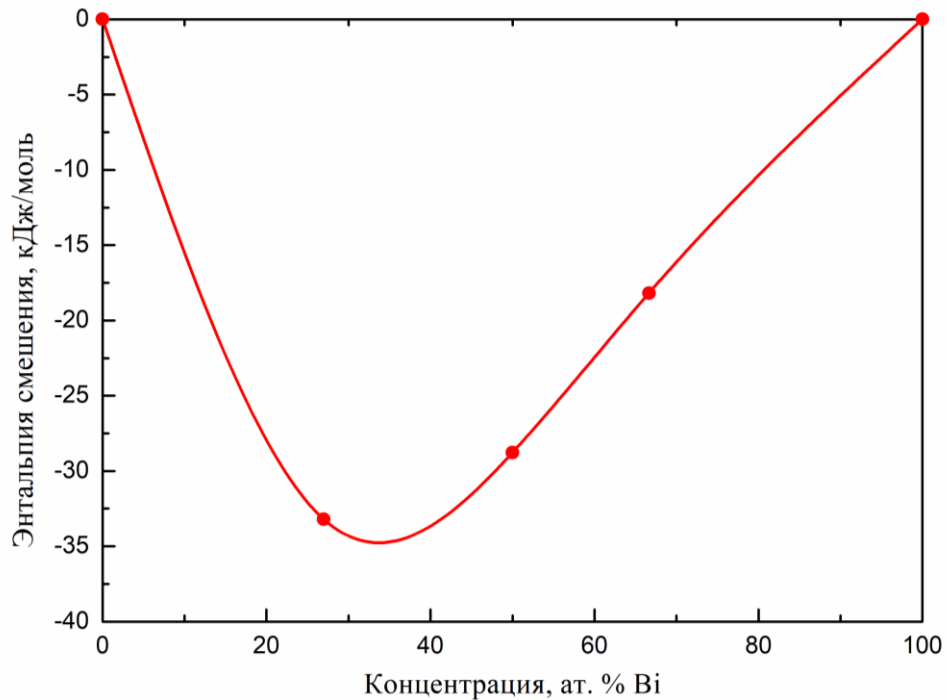


Рисунок 4.7 – Концентрационная зависимость энтальпии смешения жидкой системы Rb–Bi при 1000 К.

Точки – значения энтальпии смешения, рассчитанные с использованием данных [128];
кривая – интерполяция точек кубическими сплайнами.

Система Cs–Bi. Измеренные значения температуры ликвидуса сплавов Cs₈₀Bi₂₀, Cs₇₃Bi₂₇ и Cs₆₀Bi₄₀ (Таблица В1) в пределах погрешности совпали с результатами работы [45], где было показано, что конгруэнтно плавящимся соединением является сплав с содержанием 27,1 ат. % Bi, а не соединение Cs₃Bi (25 ат. % Bi), как следовало из известной фазовой диаграммы [129]. В [45] было также показано, что сплав с содержанием 40 ат. % Bi является конгруэнтно плавящимся ($T_L = 796,7$ К), а не соединением, образующимся по перитектической реакции (при температуре 773 К), как следует из [129]. Таким образом, наши данные (для сплава Cs₆₀Bi₄₀ $T_L = 794,9$ К) совместно с данными [45] существенно уточняют фазовую диаграмму [129] в данной области концентраций. Сплав Cs₈₀Bi₂₀ является двухфазным от температуры ликвидуса до 301,55 К (точка кристаллизации чистого цезия) [45, 129], в связи с чем измерения инкремента энтальпии для этого состава в твердом состоянии не проводились. У сплава Cs₄₃Bi₅₇ было

обнаружено три тепловых эффекта (таблица В1): первый (при $T_L = 784,5$ К) соответствует началу кристаллизации образца; второй соответствует эвтектической реакции (температура эвтектической реакции $T_e = T_1 = 656,5$ К) [129]; третий тепловой эффект (слабовыраженный при $T_2 = 546$ К), предположительно, соответствует твердофазному переходу одной из фаз, присутствующих в образце, однако достоверно его природа не ясна.

Температурные и концентрационные зависимости теплоемкости жидких сплавов системы Cs–Bi (приведены также литературные данные [95, 96]) представлены на Рисунках 4.8 и 4.9. Как видно, значения теплоемкости для всех исследованных расплавов Cs–Bi существенно превышают теплоемкость компонентов. Для ряда сплавов, которые были исследованы в относительно широком температурном интервале, наблюдается тенденция к уменьшению теплоемкости с ростом температуры. У всех жидких сплавов наблюдается превышение теплоемкости над значениями, рассчитанными по правилу аддитивности для идеального раствора соответствующего состава. Наибольшее отклонение от правила аддитивности наблюдается у сплава Cs73Bi27: при температуре ликвидуса оно достигает 55%. На концентрационной зависимости теплоемкости размытый максимум наблюдается в интервале концентраций от 20 до 50 ат. % Bi с пиком в окрестности 30 ат. % Bi, что близко к положению экстремумов на концентрационных зависимостях электрофизических и теплофизических свойств жидких сплавов данной системы [1, 2, 10].

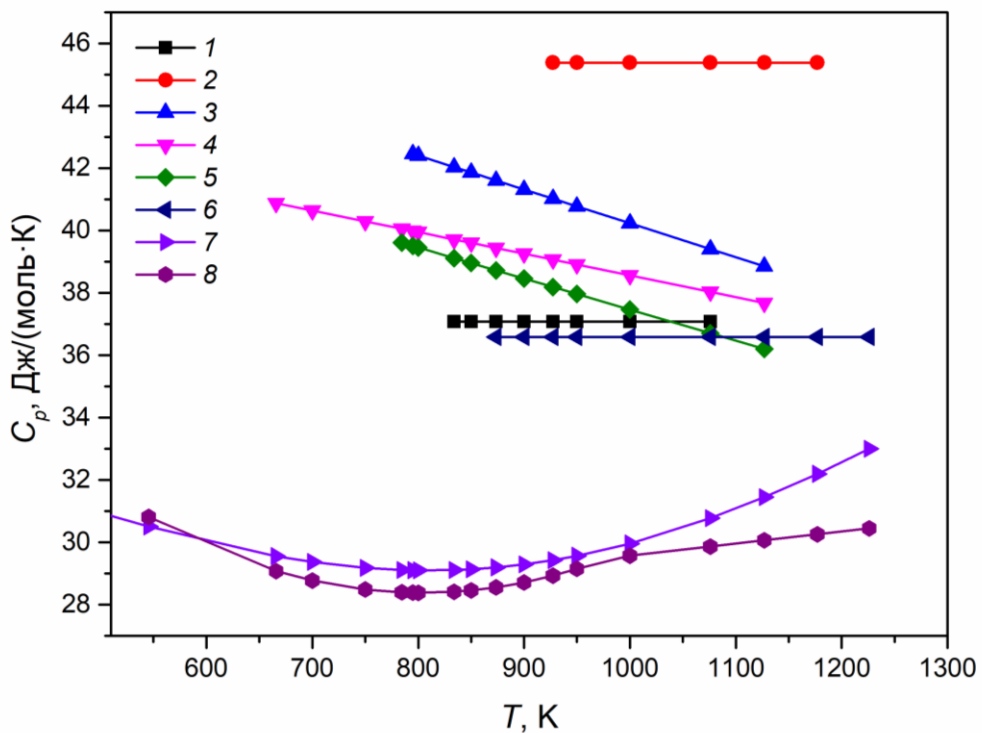


Рисунок 4.8 – Теплоемкость жидких сплавов Cs–Bi (Таблица 3.5), а также чистых Cs и Bi в жидком состоянии в зависимости от температуры. 1 – Cs80Bi20; 2 – Cs73Bi27; 3 – Cs60Bi40; 4 – Cs50Bi50 [95]; 5 – Cs43Bi57; 6 – Cs33Bi67 [96]; 7 – Cs [90]; 8 – Bi [127]

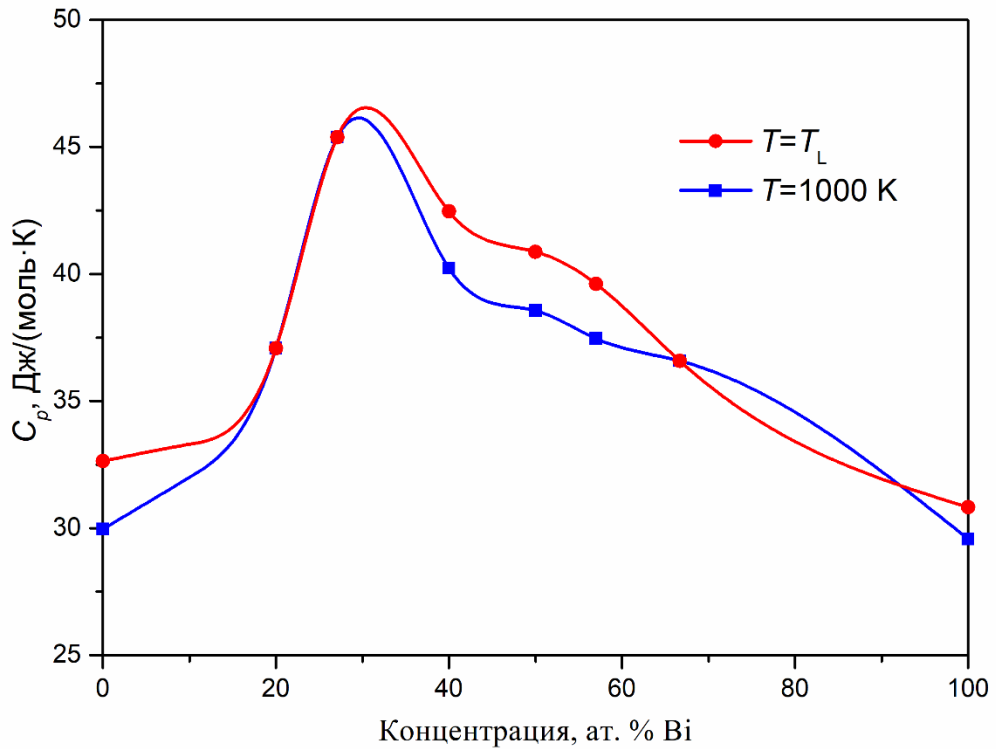


Рисунок 4.9 – Концентрационные зависимости теплоемкости жидких сплавов Cs–Bi при температуре ликвидуса и 1000 К.

Точки – значения теплоемкости, рассчитанные по аппроксимационным уравнениям (Таблица 3.4); кривые – интерполяция точек кубическими сплайнами

С привлечением данных по энтальпии смешения твердых фаз $CsBi_2$, Cs_5Bi_4 , Cs_3Bi_2 и Cs_3Bi при 298,15 К [130], данных по инкременту энтальпии висмута [127] и цезия [90] и результатов по инкременту энтальпии сплавов Cs–Bi построена концентрационная зависимость энтальпии смешения жидкой системы Cs–Bi при температуре 1000 К (Рисунок 4.10). Минимум энтальпии смешения находится в интервале от 20 до 50 ат. % Bi, а полученная зависимость хорошо коррелирует с концентрационными зависимостями других структурно-чувствительных свойств жидкой системы Cs–Bi [1, 2, 10]. В частности, ее поведение вплоть до деталей совпадает с поведением избыточного молярного объема (Рисунок 1.8) [45].

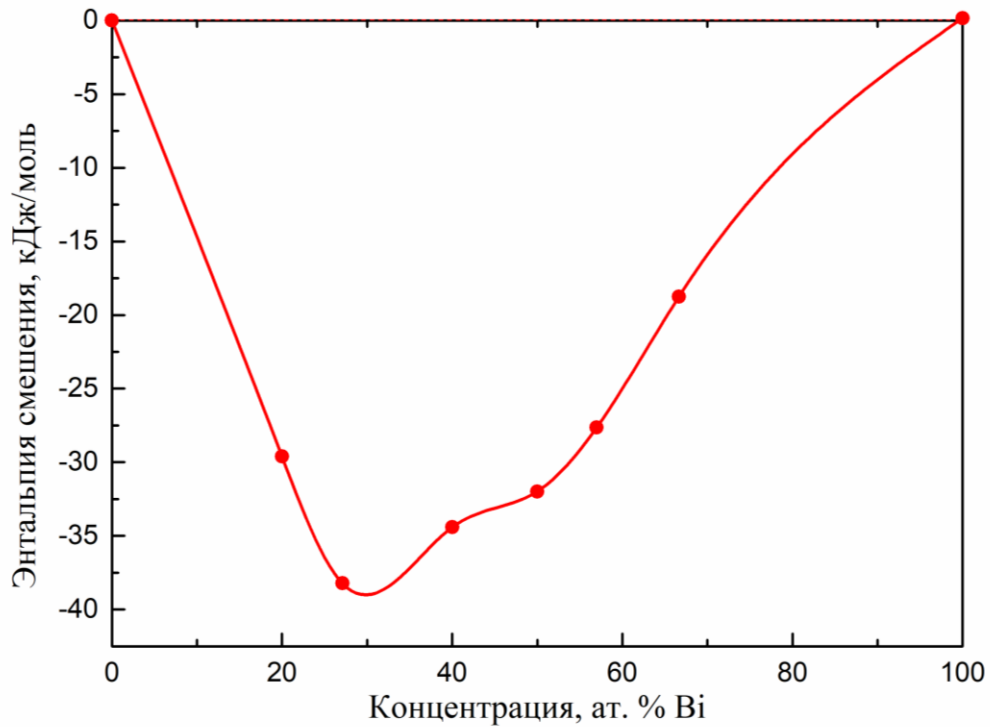


Рисунок 4.10 – Концентрационная зависимость энтальпии смешения жидкой системы Cs–Vi при 1000 К.

Точки – значения энтальпии смешения, рассчитанные с использованием данных [130]; кривая – интерполяция точек кубическими сплайнами

4.3. Сплавы щелочных металлов со свинцом

Система Li–Pb. Измеренные значения температуры ликвидуса сплавов Li₈₀Pb₂₀, Li₇₈Pb₂₂, Li₅₀Pb₅₀ и Li_{15,7}Pb_{84,3} (Таблица В2) в пределах погрешности совпали с результатами работы [42]. Согласно известной фазовой диаграмме [131] и внесенным в нее уточнениям [42], сплав Li₇₈Pb₂₂ является конгруэнтно плавящимся, сплав Li₅₀Pb₅₀ соответствует конгруэнтно плавящемуся соединению LiPb, а сплав Li_{15,7}Pb_{84,3} имеет эвтектический состав. При проведении термического анализа сплава Li₈₀Pb₂₀ было обнаружено три тепловых эффекта (Таблица В2): первый (при $T_L = 980,2$ К) соответствует началу кристаллизации образца; второй (при $T_1 = 977,7$ К), вероятно, связан с образованием соединения Li₁₀Pb₃; третий (при $T_2 = 931,7$ К) соответствует образованию по перитектической реакции соединения Li₄Pb [131].

Температурные и концентрационные зависимости теплоемкости исследованных жидких сплавов системы Li–Pb представлены на Рисунках 4.11 и 4.12. На Рисунке 4.11 также приведены литературные данные [70] для сплава с содержанием 83 ат. % Pb (Li₁₇Pb₈₃). В работе [70] был исследован сплав Li–Pb, содержащий 83 ат. % Pb, поскольку на момент публикации работы [70] именно данный состав считался эвтектическим. Позднее, в работе [132] было показано, что эвтектический сплав содержит 84,3 ат. % Pb. Измерения теплоемкости в [70] производились

методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Несмотря на близость составов, теплоемкость жидкого сплава Li17Pb83, полученная в работе [70], заметно отличается от полученной нами теплоемкости сплава Li15,7Pb84,3 – различие достигает 7 %. Как видно, теплоемкость расплавов Li80Pb20 и Li78Pb22 существенно превышает теплоемкость чистых компонентов и, соответственно теплоемкость идеального раствора. При температуре ликвидуса превышение над значением теплоемкости, полученным по аддитивности, достигает 58 % для сплава Li80Pb20 и 44 % для сплава Li78Pb22. Теплоемкость расплава Li80Pb20 достаточно быстро убывает в исследованном температурном интервале, тогда как теплоемкость расплава Li78Pb22 остается постоянной – скорее всего, падение начинается при более высоких температурах. Теплоемкость расплава Li50Pb50 несущественно превышает значение, полученное по правилу аддитивности для идеального раствора. При температуре ликвидуса отклонение составляет 12 %, с ростом температуры оно уменьшается. Теплоемкость расплава Li15,7Pb84,3 близка к теплоемкости идеального раствора во всем температурном интервале. На концентрационных зависимостях теплоемкости жидких сплавов системы Li–Pb максимумы (при температуре ликвидуса и 1050 К) находятся в окрестности 20 ат. % Pb. Концентрационные зависимости других структурно-чувствительных свойств жидких сплавов данной системы также имеют особенности в данной области составов [1, 2, 10].

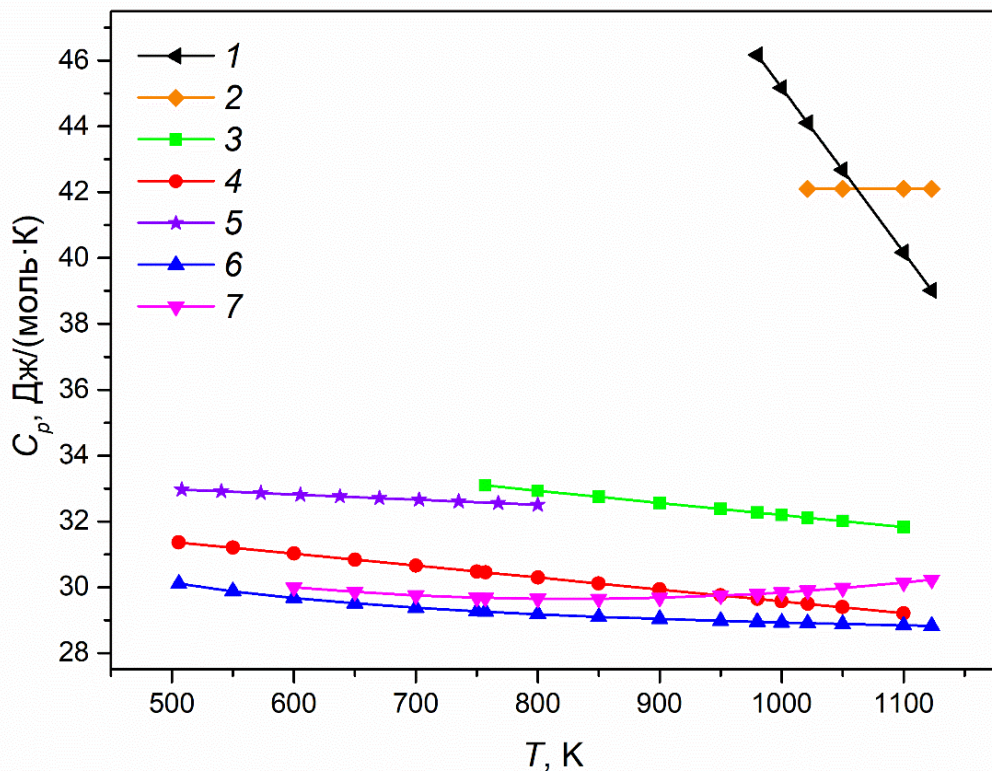


Рисунок 4.11 – Теплоемкость жидких сплавов Li–Pb (Таблица 3.8), а также чистых Li и Pb в жидком состоянии в зависимости от температуры.
 1 – Li80Pb20; 2 – Li78Pb22; 3 – Li50Pb50; 4 – Li15,7Pb84,3;
 5 – Li17Pb83 [70]; 6 – Li; 7 – Pb

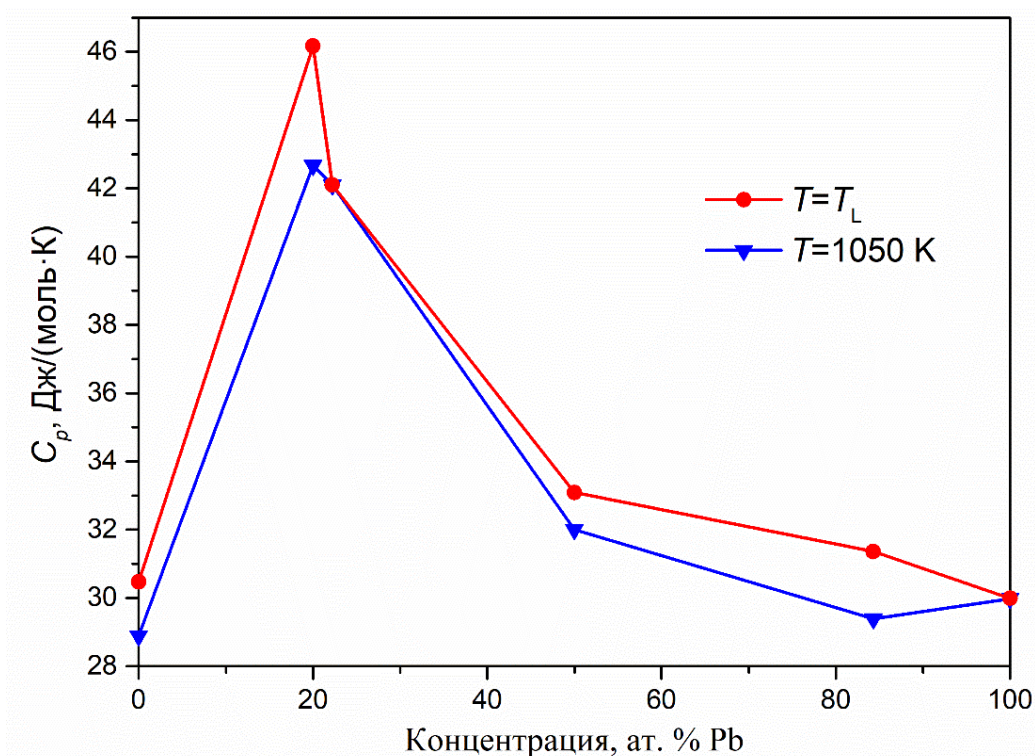


Рисунок 4.12 – Концентрационные зависимости теплоемкости жидких сплавов Li–Pb при температуре ликвидуса и 1050 К.

Точки – значения теплоемкости, рассчитанные по аппроксимационным уравнениям (Таблица 3.8); линии – кусочно-линейная интерполяция точек

На Рисунке 4.13 представлено сопоставление полученной нами концентрационной зависимости теплоемкости жидких сплавов системы Li–Pb при температуре 1000 К с результатами [60]. Как видно, общий характер поведения обеих зависимостей довольно похож, однако значения теплоемкости при определенных концентрациях отличаются: например, для сплава Li80Pb20 различие достигает 19%. Теплоемкость в [60] определялась на основании измерений плотности ρ и величины $(\partial\rho/\partial T)_S$ (где p – давление, S – энтропия). Погрешность определения теплоемкости в [60] не указана, приводится только погрешность определения производной $(\partial\rho/\partial T)$, равная $\pm 5\%$, однако описание метода определения $(\partial\rho/\partial T)_S$ в [61] также позволяет сделать вывод о значительных погрешностях данной величины. Это подтверждается существенным отклонением результатов измерений теплоемкости авторов [60–62] не только от наших данных, но и данных других исследований, выполненных апробированными методами. Также следует отметить, что данные по теплоемкости в [60–62] приводятся только в графическом виде.

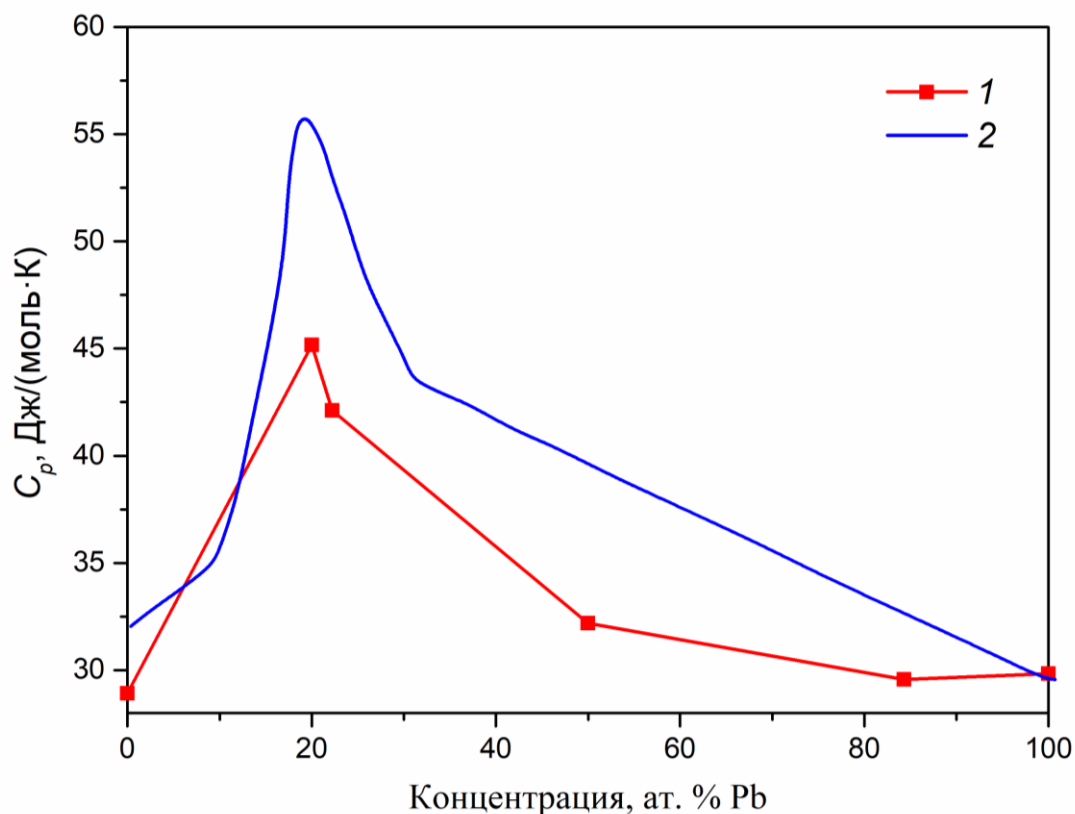


Рисунок 4.13 – Концентрационные зависимости теплоемкости жидких сплавов Li–Pb при температуре 1000 К.

1 – наши данные (точки – значения теплоемкости, рассчитанные по аппроксимационным уравнениям (Таблица 3.8); линии – кусочно-линейная интерполяция точек); 2 – [60]

Система Na–Pb. Измеренные значения температур ликвидуса (Таблица В3) сплавов Na₉₀Pb₁₀, Na₆₉Pb₃₁ (конгруэнтно плавящееся соединение Na₉Pb₄ [133]), Na₅₀Pb₅₀ (конгруэнтно плавящееся соединение NaPb [133]) и Na_{36,5}Pb_{63,5} в пределах погрешности совпадают с результатами работы [40]. Для сплава Na₅₉Pb₄₁ отличие измеренной температуры ликвидуса от данных [40] составляет 4 К, что также можно считать хорошим согласием. Имеющееся отличие, вероятно, связано с переохлаждением сплава Na₅₉Pb₄₁ в процессе кристаллизации на величины до 22 К (экстраполяция к нулевому переохлаждению не проводилась из-за отсутствия зависимости температуры ликвидуса от различных величин переохлаждения). Что касается сплава Na₇₉Pb₂₁, то здесь стоит отметить, что фазовая диаграмма в области концентраций данного состава нуждается в уточнении [133]. Так, кроме соединения Na₁₅Pb₄, в исследовании [134] было показано существование соединения Na₄Pb, которое реагирует с жидким натрием с образованием соединения Na₅Pb. Измеренная нами температура ликвидуса сплава Na₇₉Pb₂₁ (Таблица В3) на 2,5 К меньше температуры плавления Na₄Pb, полученной в работе [134] (т.е. совпадает с последней в пределах суммарных погрешностей). Второй тепловой эффект у сплава Na₇₉Pb₂₁ происходил при $T_1 = 640,2$ К. Наличие переохлаждений для обоих тепловых эффектов позволяет предположить, что температура T_L относится к кристаллизации в метастабильную фазу Na₄Pb, которая при дальнейшем охлаждении, взаимодействуя с жидким натрием, переходит в

равновесную фазу $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ (что соответствует составу сплава $\text{Na}_{79}\text{Pb}_{21}$). Недогрев в процессе рекалесценции до справочной величины $T_L = 659 \text{ K}$ [133] ($659,5 \text{ K}$, согласно данным [40]) сплава $\text{Na}_{79}\text{Pb}_{21}$ объясняется значительно более низкой температурой начала второго фазового перехода. Второй тепловой эффект у сплава $\text{Na}_{90}\text{Pb}_{10}$ (при $T_1 = 369,3 \text{ K}$) соответствует эвтектической реакции (вырожденная эвтектика вблизи чистого натрия) [133]. Второй тепловой эффект у сплава $\text{Na}_{69}\text{Pb}_{31}$ (при $T_1 = 458,8 \text{ K}$) связан с твердофазным переходом соединения Na_9Pb_4 [133]. Второй тепловой эффект сплава $\text{Na}_{59}\text{Pb}_{41}$ (при $T_1 = 454,9 \text{ K}$), также связан с твердофазным переходом соединения Na_9Pb_4 – сплав $\text{Na}_{59}\text{Pb}_{41}$ является эвтектическим и в твердом состоянии имеет в своем составе данное соединение [133]. Сплав $\text{Na}_{36,5}\text{Pb}_{63,5}$, по-видимому, не является эвтектическим (хотя должен быть, согласно [133]) – начало кристаллизации начиналось при $T_L = 573,2 \text{ K}$, а сама эвтектическая реакция происходила при $T_1 = 570,5 \text{ K}$ (Таблица В3).

Температурные и концентрационные зависимости теплоемкости жидких сплавов системы Na-Pb представлены на Рисунках 4.14 и 4.15. Как видно, теплоемкость всех исследованных расплавов превышает теплоемкость чистых компонентов и падает с ростом температуры. Наибольшее отклонение от правила аддитивности наблюдается у сплава $\text{Na}_{79}\text{Pb}_{21}$: при температуре ликвидуса оно достигает 51%. Падение теплоемкости с ростом температуры у данного сплава также наиболее выраженное. На концентрационной зависимости теплоемкости (Рисунок 4.15) при температуре ликвидуса наблюдается два максимума: острый пик при 20 ат. % Pb и более размытый максимум в окрестности 40 ат. % Pb . С ростом температуры остается один, довольно размытый, максимум, лежащий в интервале 20–50 ат. % Pb . На концентрационной зависимости объемного коэффициента теплового расширения жидкой системы Na-Pb при температуре 700 K (Рисунок 1.9) также имеется выраженный максимум при 20 ат. % Pb и “плечо” в окрестности 50 ат. % Pb .

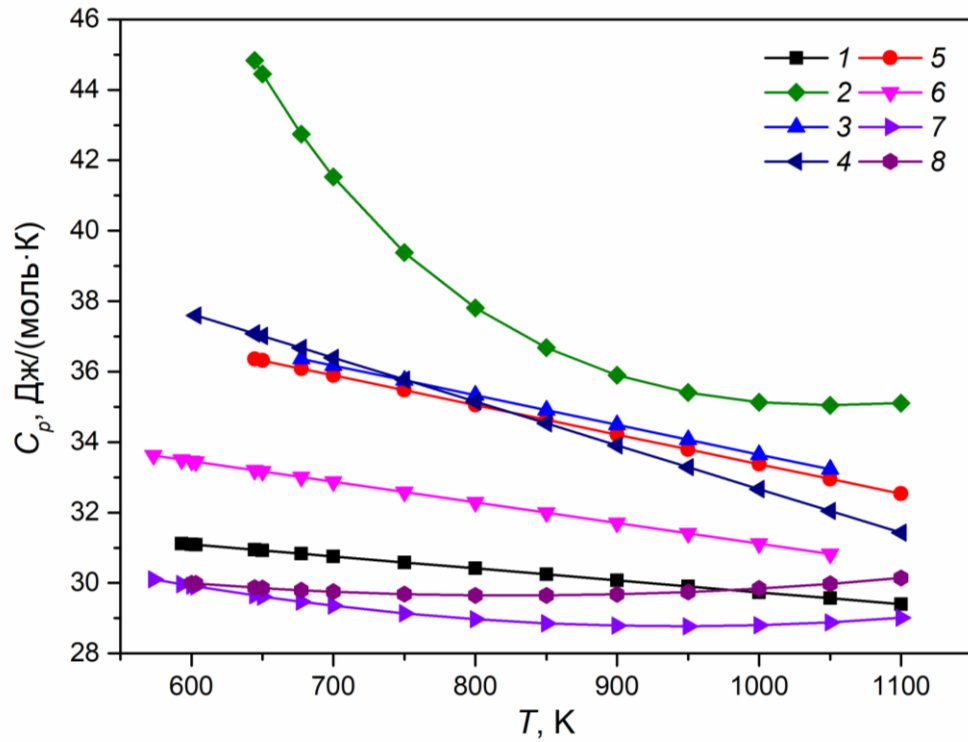


Рисунок 4.14 – Теплоемкость жидких сплавов Na–Pb (Таблица 3.11), а также чистых Na и Pb в жидком состоянии в зависимости от температуры.

1 – Na₉₀Pb₁₀; 2 – Na₇₉Pb₂₁; 3 – Na₆₉Pb₃₁; 4 – Na₅₉Pb₄₁;
5 – Na₅₀Pb₅₀; 6 – Na_{36,5}Pb_{63,5}; 7 – Na [90]; 8 – Pb

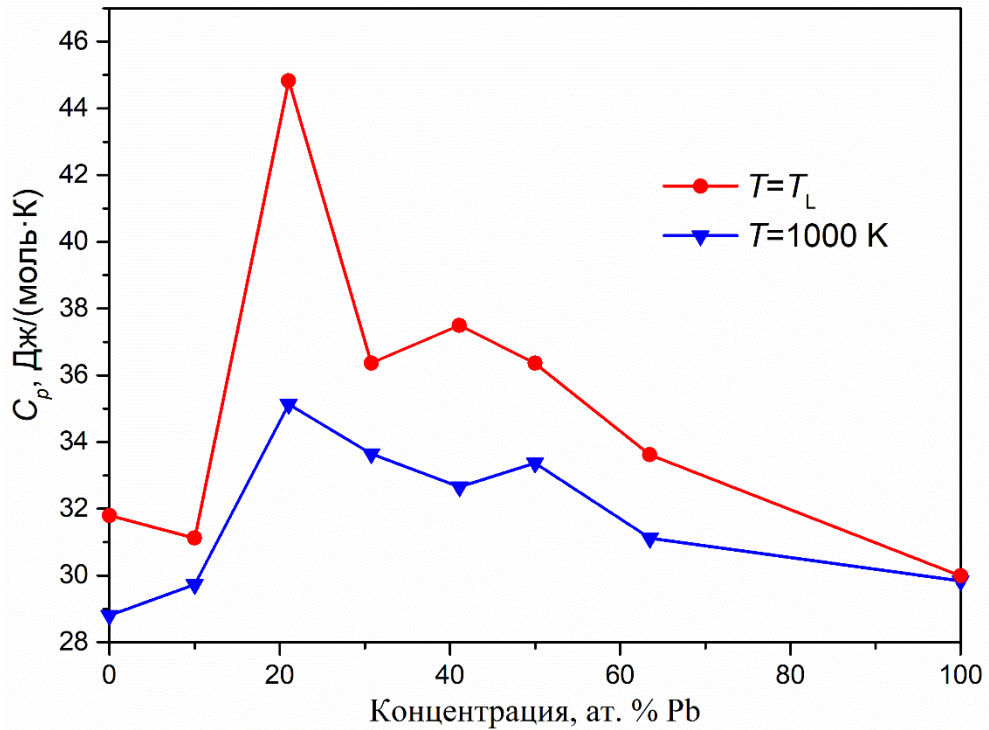


Рисунок 4.15 – Концентрационные зависимости теплоемкости жидких сплавов Na–Pb при температуре ликвидуса и 1000 К.

Точки – значения теплоемкости, рассчитанные по аппроксимационным уравнениям (Таблица 3.8); линии – кусочно-линейная интерполяция точек

Сопоставление полученных нами результатов по теплоемкости жидкого сплава Na50Pb50 с имеющимися в литературе данными [20, 61] представлено на Рисунке 4.16. В работе [20] сплав Na50Pb50 исследовался классическим методом калориметрии смешения. Измеренные значения инкремента энтальпии расплава Na50Pb50 в [20] отклоняются от рекомендуемой нами температурной зависимости (Таблица 3.11) не более чем на 1 %. Теплота плавления сплава Na50Pb50 в [20] равна 9160 Дж/моль, что отличается от полученной нами величины на ~0,5 %. Максимальное расхождение значений теплоемкости наблюдается вблизи температуры ликвидуса и составляет 2,2 %. Такое отличие данных находится в пределах суммарной погрешности измерений (в работе [20] вместо оценки погрешности измерений приводятся отклонения результатов измерений энтальпии лейкосапфира от эталонных значений, составляющие менее 0,2 %). В работе [61] теплоемкость расплава Na50Pb50 была получена на основании измерений плотности и величины $(\partial p/\partial T)_S$ (где p – давление, S – энтропия). Как видно, теплоемкость жидкого сплава Na50Pb50, полученная в работе [61], имеет постоянную величину и при высоких температурах отличается от наших данных и [20] более, чем на 10 % (см. комментарий для системы Li-Pb).

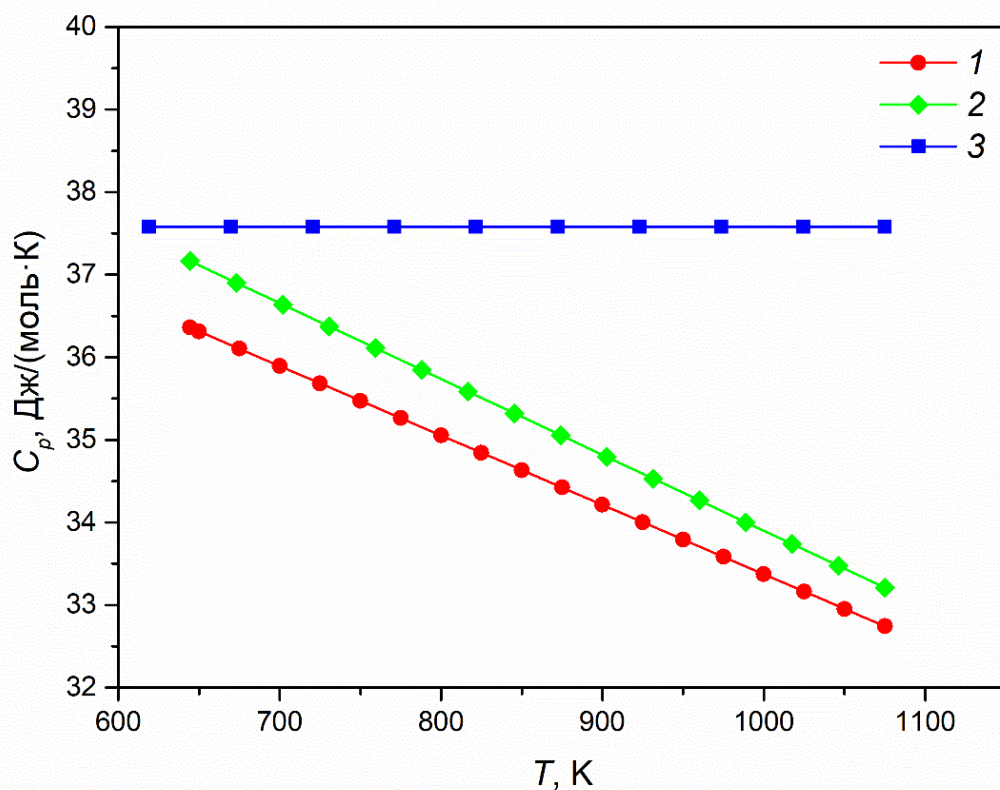


Рисунок 4.16 – Теплоемкость жидкого сплава Na50Pb50.
1 – наши данные; 2 – [20]; 3 – [61]

На Рисунке 4.17 представлено сопоставление полученной нами концентрационной зависимости теплоемкости жидких сплавов системы Na–Pb при температуре 700 К с результатами [61] и [59]. В работе [59] теплоемкость рассчитывалась на основании измерений

ЭДС натрия в расплаве. К сожалению, в работах [59, 61] не приводятся погрешности определения теплоемкости, а сами данные представлены только в графическом виде. Как видно, концентрационные зависимости теплоемкости, полученные нами и авторами [59] качественно согласуются между собой, тогда как зависимость, приведенная в [61], имеет принципиально другой характер.

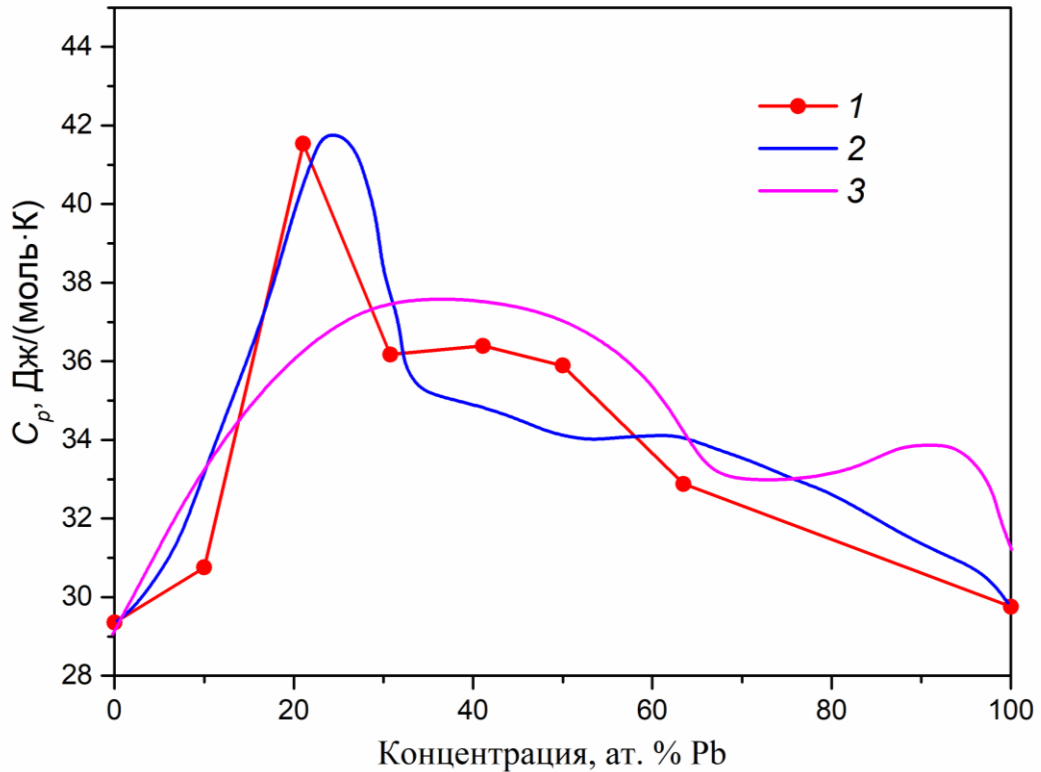


Рисунок 4.17 – Концентрационные зависимости теплоемкости жидких сплавов Na–Pb при температуре 700 К.

1 – наши данные (точки – значения теплоемкости, рассчитанные по аппроксимационным уравнениям (Таблица 3.11); линии – кусочно-линейная интерполяция точек);
2 – [59] (при температуре ~698 К); 3 – [61]

Система K–Pb. Измеренные значения температуры ликвидуса (Таблица В4) сплавов K50Pb50 (конгруэнтно плавящееся соединение KPb [133]) и K9,3Pb90,7 (сплав эвтектического состава [133]) в пределах погрешности совпадают с результатами работы [41]. Измеренная нами температура ликвидуса сплава K33Pb67 (732 К) заметно превышает значение, полученное в работе [41] (712,9 К). Такое отличие, вероятно, связано со значительным наклоном линии ликвидуса в данной области фазовой диаграммы [133] – даже минимальное отличие в составе сплава может привести к значительной разнице в температуре ликвидуса. Приводимая погрешность (± 7 К) в температуре ликвидуса данного сплава связана с плохой воспроизводимостью измеренных значений. Тепловые эффекты при температурах $T_1...T_4$ у сплава K33Pb67 (Таблица В4) связаны с образованием по перитектической реакции соединений K_2Pb_3 , KPb_2 , KPb_4 и эвтектической реакцией, соответственно [133].

Температурные и концентрационные зависимости теплоемкости жидких сплавов системы К–Рb представлены на Рисунках 4.18 и 4.19. Как видно, теплоемкость всех исследованных расплавов превышает теплоемкость чистых компонентов и падает с ростом температуры. Теплоемкость жидкого сплава эквипотомного состава достигает величины 61 Дж/(моль К) при температуре ликвидуса, что более чем в 2 раза превышает значение для идеального раствора. Кроме того, теплоемкость данного расплава крайне быстро убывает в коротком температурном интервале. Другие структурно-чувствительные свойства жидких сплавов данной системы также демонстрируют нетипичное для жидкометаллических систем поведение в окрестности 50 ат. % Рb [1, 2, 10].

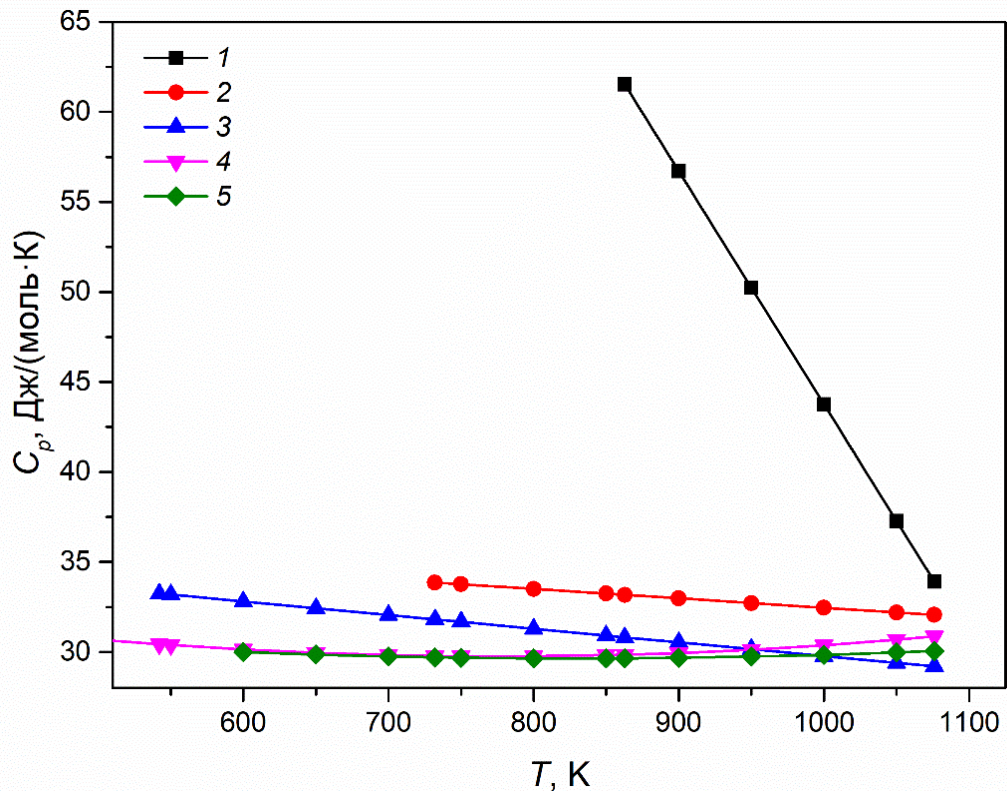


Рисунок 4.18 – Теплоемкость жидких сплавов К–Рb (Таблица 3.14), а также чистых К и Рb в жидком состоянии в зависимости от температуры.
1 – К50Рb50; 2 – К33Рb67; 3 – К9,3Рb90,7; 4 – К [101]; 5 – Рb

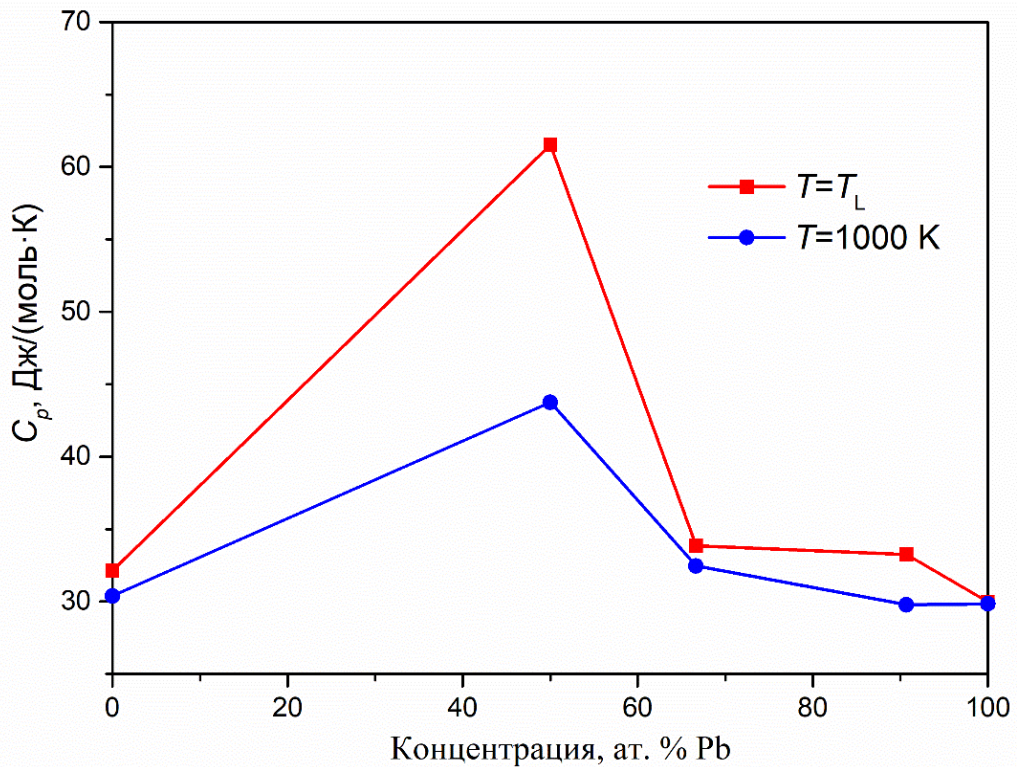


Рисунок 4.19 – Концентрационные зависимости теплоемкости жидких сплавов K–Pb при температуре ликвидуса и 1000 К.

Точки – значения теплоемкости, рассчитанные по аппроксимационным уравнениям (Таблица 3.14); линии – кусочно-линейная интерполяция точек

Сопоставление полученных нами данных по теплоемкости жидкого сплава K50Pb50 с имеющимися в литературе данными [19, 62] представлено на Рисунке 4.20. В работе [19] сплав K50Pb50 исследовался классическим методом калориметрии смешения. Погрешность измерения энтальпии и теплоемкости в работе [19] не указана, приводятся только отклонения измеренных значений энтальпии лейкосапфира от эталонных – отличие составляет менее 0,2 %. Измеренные значения инкремента энтальпии расплава K50Pb50 в [19] отличаются от рекомендуемой нами температурной зависимости (таблица 3.14) не более чем на 1 % (за исключением одной точки, которая отличается на ~1,2 %). Теплота плавления сплава K50Pb50 в [20] равна 11850 Дж/моль, что существенно отличается от полученной нами величины (13033 Дж/моль). Такое отличие может быть связано с тем, что наши измерения энтальпии сплава K50Pb50 в твердом состоянии проводились в интервале температур 431–550 К и не затрагивали область вблизи температуры плавления. Как видно, на краях температурного интервала имеется существенное отличие полученной нами теплоемкости расплава K50Pb50 от результатов [19]. На наш взгляд, такое отличие связано с избыточно сложной температурной зависимостью, используемой авторами [19] для аппроксимации данных по энтальпии, что увеличивает погрешность теплоемкости на краях температурного интервала. При попытке аппроксимировать наши данные по энтальпии полиномом более высокой степени, полученная зависимость $C_p(T)$ гораздо лучше согласовалась

с результатами [19]. Однако, расчет "экспериментальной" теплоемкости (пояснения в разделе 4.1.2) показал, что использование полинома 2 степени для аппроксимации данных по энтальпии является оптимальным. В работе [62] теплоемкость расплава K50Pb50 была рассчитана на основании измерений плотности и величины $(\partial p/\partial T)_S$. Как видно, значения теплоемкости, полученные в [62], существенно превышает наши данные и результаты работы [19] во всем температурном интервале.

На Рисунке 4.21 представлено сопоставление полученной нами концентрационной зависимости теплоемкости жидких сплавов системы K–Pb при температуре 879 К с результатами [21] и [62]. В работе [21] теплоемкость рассчитывалась на основании измерений ЭДС калия в расплаве, погрешность определения избыточной теплоемкости (т.е. отклонения от аддитивности) указывается равной 20 %. К сожалению, в работе [62] не приводятся погрешности определения теплоемкости, а сами данные представлены только в графическом виде. Как видно, полученная нами концентрационная зависимость теплоемкости качественно согласуется с результатами [21] и [62], однако амплитуды максимумов в районе 50 ат. % Pb заметно отличаются.

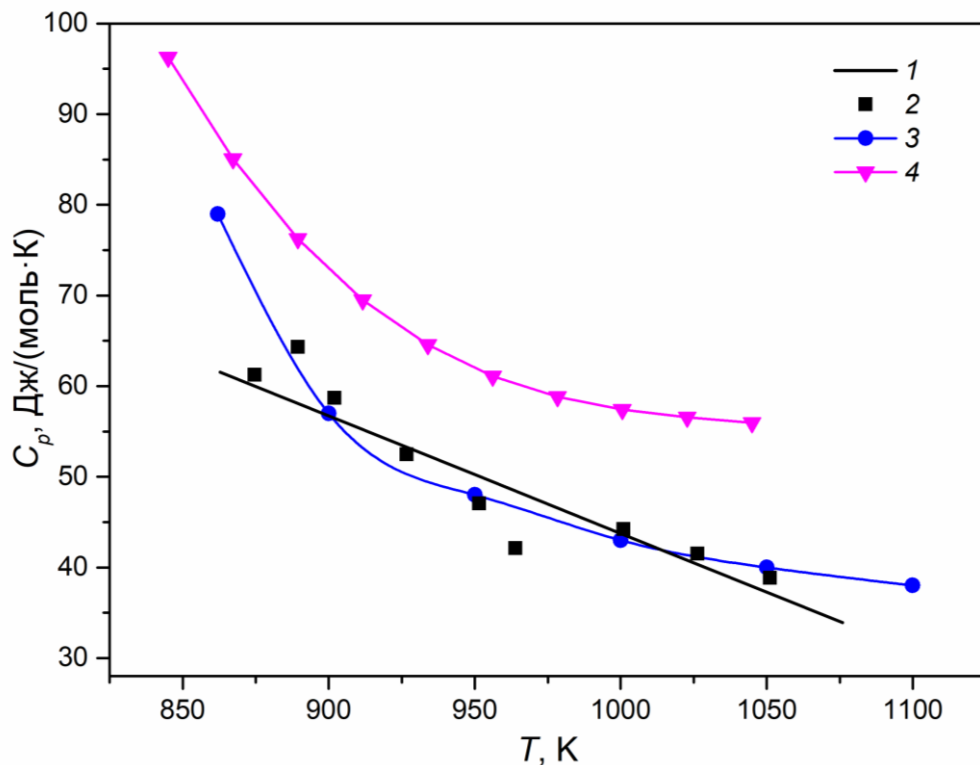


Рисунок 4.20 – Теплоемкость жидкого сплава K50Pb50.
1, 2 – наши данные (1 – расчет, согласно Таблице 3.14; 2 – "экспериментальная" теплоемкость (пояснения в разделе 4.1.2)); 3 – [19]; 4 – [62]

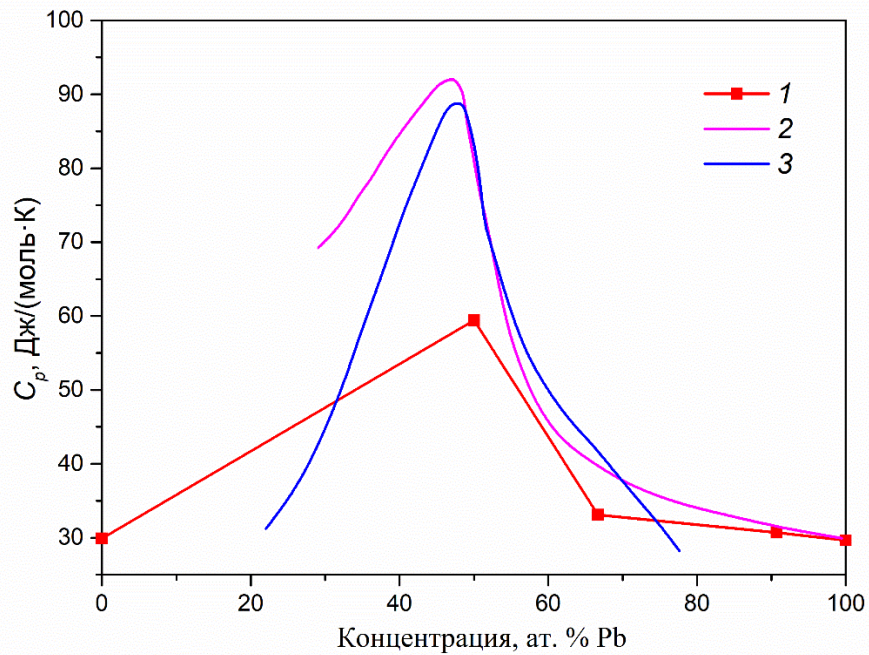


Рисунок 4.21 – Концентрационные зависимости теплоемкости жидких сплавов K–Pb при температуре 879 К.

1 – наши данные (точки – значения теплоемкости, рассчитанные по аппроксимационным уравнениям (Таблица 3.14); линии – кусочно-линейная интерполяция точек); 2 – [21]; 3 – [62]

Система Cs–Pb. Измеренные значения температур ликвидуса (Таблица В5) сплавов Cs60Pb40, Cs50Pb50 (конгруэнтно плавящийся состав [8]) и Cs40Pb60 в пределах погрешности совпадают с результатами работы [43]. Температура ликвидуса сплава Cs50Pb50, измеренная в [20] составляет 920 К, что совместно с нашими данными (918,3 К) и результатами [43] (920,6 К) указывает на неточности на фазовой диаграмме, приведенной в [8], согласно которой температура ликвидуса данного сплава составляет 893 К. Тепловой эффект при $T_2 = 871$ К у сплава Cs50Pb50 соответствует твердофазному переходу [20], природа теплового эффекта при $T_1 = 902$ К в настоящий момент не ясна. Первый тепловой эффект сплава Cs33Pb67 (при $T_L = 839$ К) соответствует началу кристаллизации расплава, второй (при $T_1 = 834$ К) – перитектической реакции [8].

Температурные и концентрационные зависимости теплоемкости исследованных жидких сплавов системы Cs–Pb представлены на Рисунках 4.22 и 4.23. Теплоемкость всех исследованных расплавов существенно превышает теплоемкость чистых компонентов. Для всех сплавов, кроме Cs60Pb40, теплоемкость падает с увеличением температуры. Теплоемкость жидкого сплава эквиатомного состава достигает 78 Дж/(моль К) при температуре ликвидуса, что более чем в 2,5 раза превышает теплоемкость идеального раствора. Положение максимума теплоемкости на концентрационной зависимости совпадает с положением пиков на концентрационных зависимостях других структурно-чувствительных свойств данной системы [1, 2, 10]. С увеличением температуры происходит постепенное уменьшение амплитуды максимума на концентрационной зависимости теплоемкости.

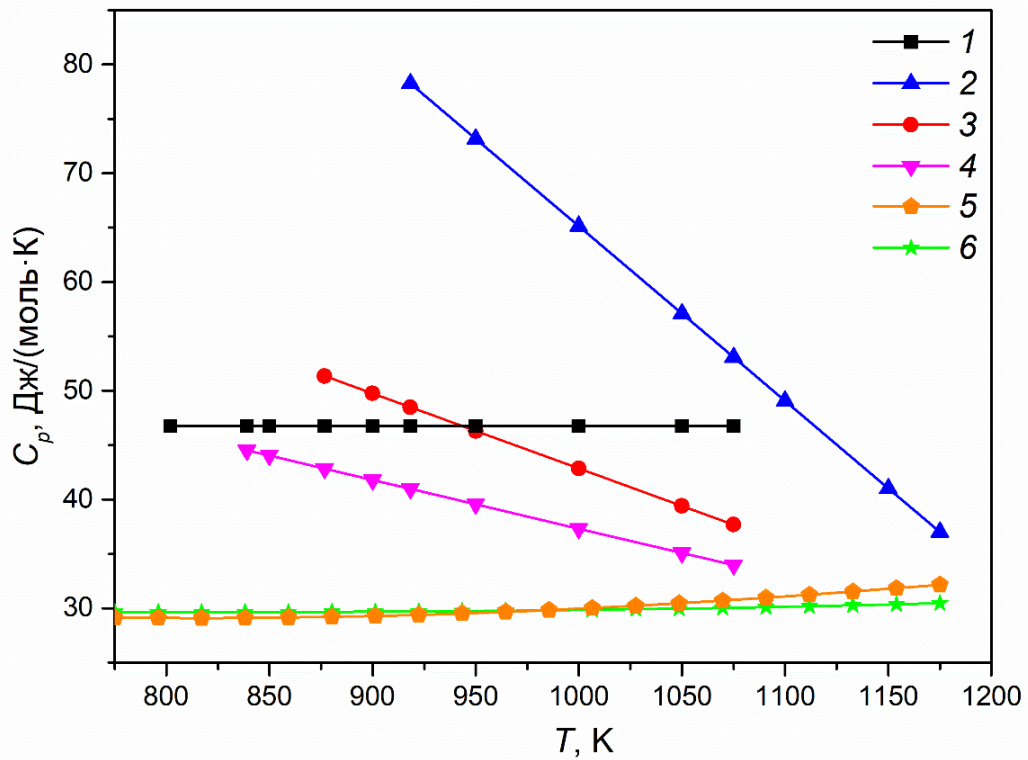


Рисунок 4.22 – Теплоемкость жидких сплавов Cs–Pb (Таблица 3.17), а также чистых Cs и Pb в жидком состоянии в зависимости от температуры. 1 – Cs60Pb40; 2 – Cs50Pb50; 3 – Cs40Pb60; 4 – Cs33Pb67; 5 – Cs [90]; 6 – Pb

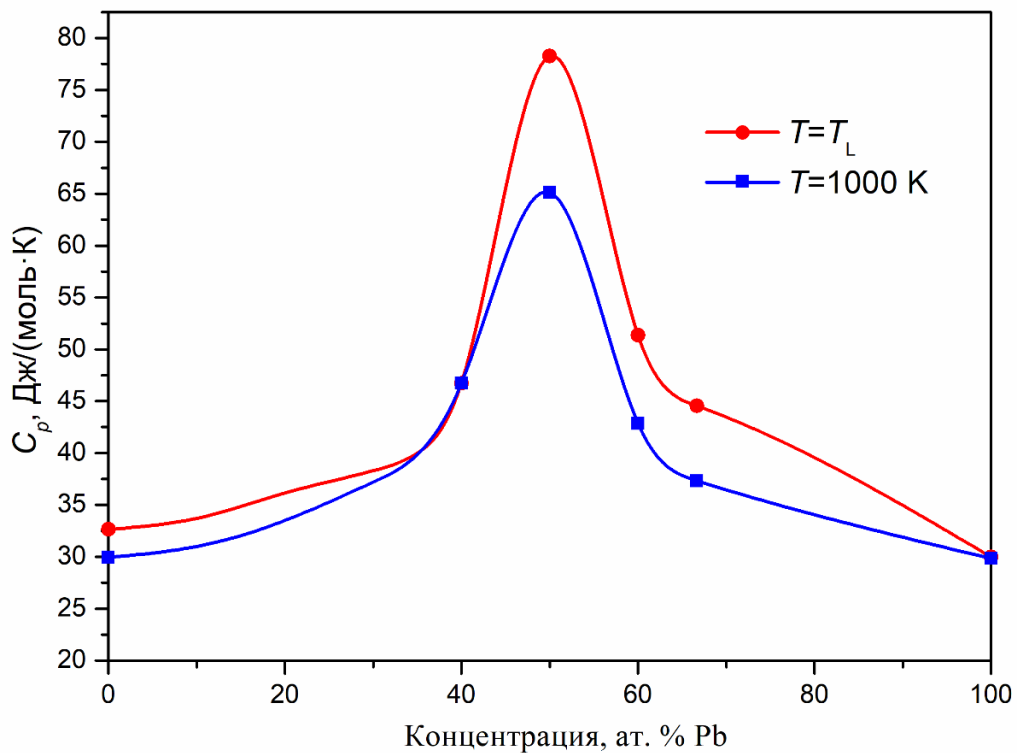


Рисунок 4.23 – Концентрационные зависимости теплоемкости жидких сплавов Cs–Pb при температуре ликвидуса и 1000 К. Точки – значения теплоемкости, рассчитанные по аппроксимационным уравнениям (Таблица 3.17); кривые – интерполяция точек кубическими сплайнами

На Рисунке 4.24 приведено сопоставление полученных нами данных по теплоемкости расплава Cs50Pb50 с результатами [20], где измерения проводились методом калориметрии смешения. Еще раз стоит отметить, что в работе [20] (как и в работе данной группы авторов [19]) не указана погрешность определения энтальпии и теплоемкости, а также не приведены рекомендуемые температурные зависимости калорических свойств. Авторы представили только исходные экспериментальные данные, вид аппроксимационного уравнения без указания численных значений его коэффициентов, а также изменения энтальпии при фазовых превращениях без указания способа их расчета. Измеренные значения инкремента энтальпии твердых фаз сплава Cs50Pb50 [20] во всем температурном интервале их существования (исключая области, прилегающие к температурам фазовых превращений) систематически превышают рекомендуемые нами значения (Таблица 3.18) на величины $\sim 1,7$ %. Как следствие, имеется хорошее согласование данных по изменению энтальпии при твердофазном превращении – отличие между нашими данными (6098 Дж/моль) и результатами [20] (6210 Дж/моль) составляет 1,8 %. Наличие более значительных отклонений энтальпии вблизи температур фазовых превращений скорее всего связано с началом плавления образцов или переходом в высокотемпературную фазу. Измеренная в [20] энтальпия расплава Cs50Pb50 до 1125 К также превышает рекомендуемые нами значения (Таблица 3.17) на постоянную величину около 1% и лишь при более высоких температурах отклонение увеличивается до 1,8 % при 1175 К. Как и следовало ожидать из вышеизложенного, данные по теплоемкости расплава Cs50Pb50 в нашей работе и [20] от ликвидуса до 1100 К прекрасно согласуются между собой, хотя при максимальной температуре измерений различие возрастает до 20 %, что значительно превышает оцениваемые погрешности наших измерений. Такое различие в области высоких температур может быть связано с избыточно сложной температурной зависимостью, используемой в [20] для аппроксимации экспериментальных данных по энтальпии. Теплота плавления сплава Cs50Pb50 в [20] равна 3990 Дж/моль, что существенно отличается от полученного нами значения (3610 Дж/моль). Такое отличие может быть связано с наличием в наших экспериментах дополнительного фазового превращения при $T_1 = 902$ К.

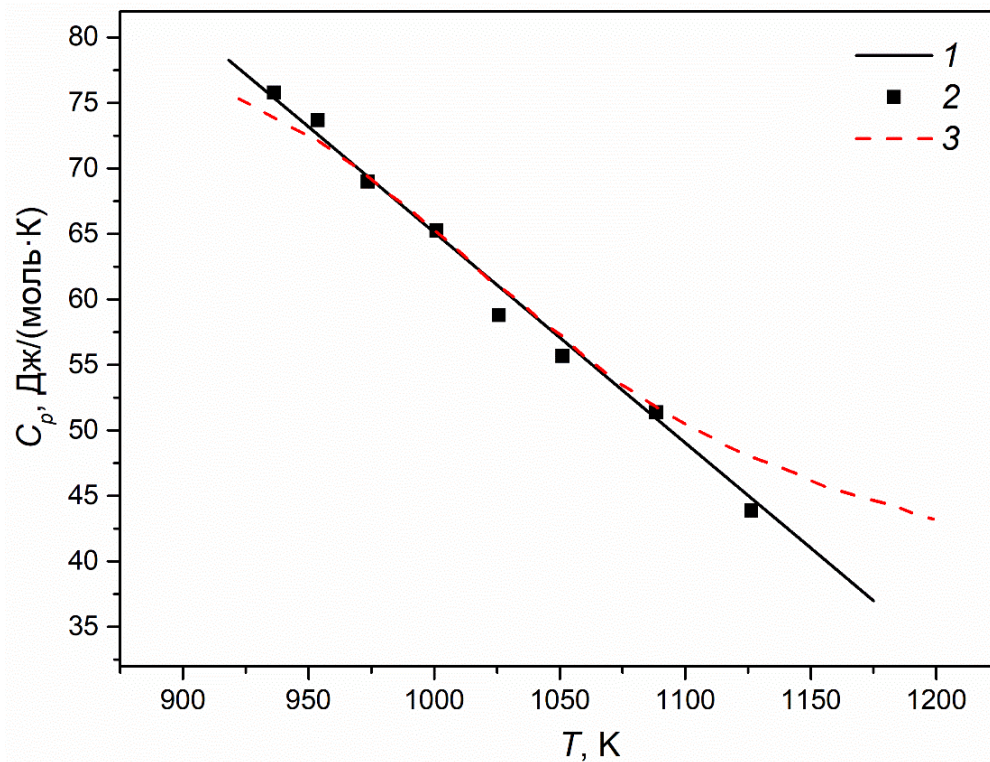


Рисунок 4.24 – Теплоемкость жидкого сплава Cs50Pb50.

1, 2 – наши данные (1 – расчет, согласно таблице 3.17;
2 – "экспериментальная" теплоемкость (пояснения в разделе 4.1.2)); 3 – [20]

4.4. Обобщение полученных данных по калорическим свойствам жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом

Результаты проведенных исследований калорических свойств жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом, а также известные литературные данные по другим свойствам дают основу для анализа влияния ионной связи на макроскопические характеристики этого класса расплавов.

В Таблицах 4.1–4.3 представлено сопоставление полученных нами концентрационных зависимостей теплоемкости исследованных жидких сплавов (с использованием результатов [93–96]) 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) [40–45], объемного коэффициента теплового расширения β [40–45], электросопротивления ρ_{el} [3–9], теплопроводности λ [11–15, 53] (также приведены неопубликованные данные по теплопроводности жидких сплавов Li–Pb, полученные в нашей лаборатории). На графиках для концентрационных зависимостей теплоемкости приводится

величина максимальной избыточной теплоемкости $\delta C_p = 100 \times (C_p - C_p^{\text{ид.}}) / C_p^{\text{ид.}}$ (C_p – реальная теплоемкость расплава, $C_p^{\text{ид.}}$ – 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 эквипотенциальных 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 % Bi. Для других свойств экстремумы более размыты и находятся в интервале от ~25 до ~50 ат. % Bi.

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, эквипотенциальные сплавы систем K–Pb и Cs–Pb) теплоемкость превышает аддитивное значение более чем в 2 раза. Отметим, что теплоемкость жидкого сплава Cs50Pb50 близка к теплоемкости типичных ионных расплавов – галогенидов цезия [90]. Максимальные отклонения наблюдаются при температуре ликвидуса, с ростом температуры они уменьшаются, что можно объяснить постепенным уменьшением вклада ионной составляющей в теплоемкость расплавов.

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 4.1 – Концентрационные зависимости структурно-чувствительных свойств жидких систем Rb–Bi и Cs–Bi

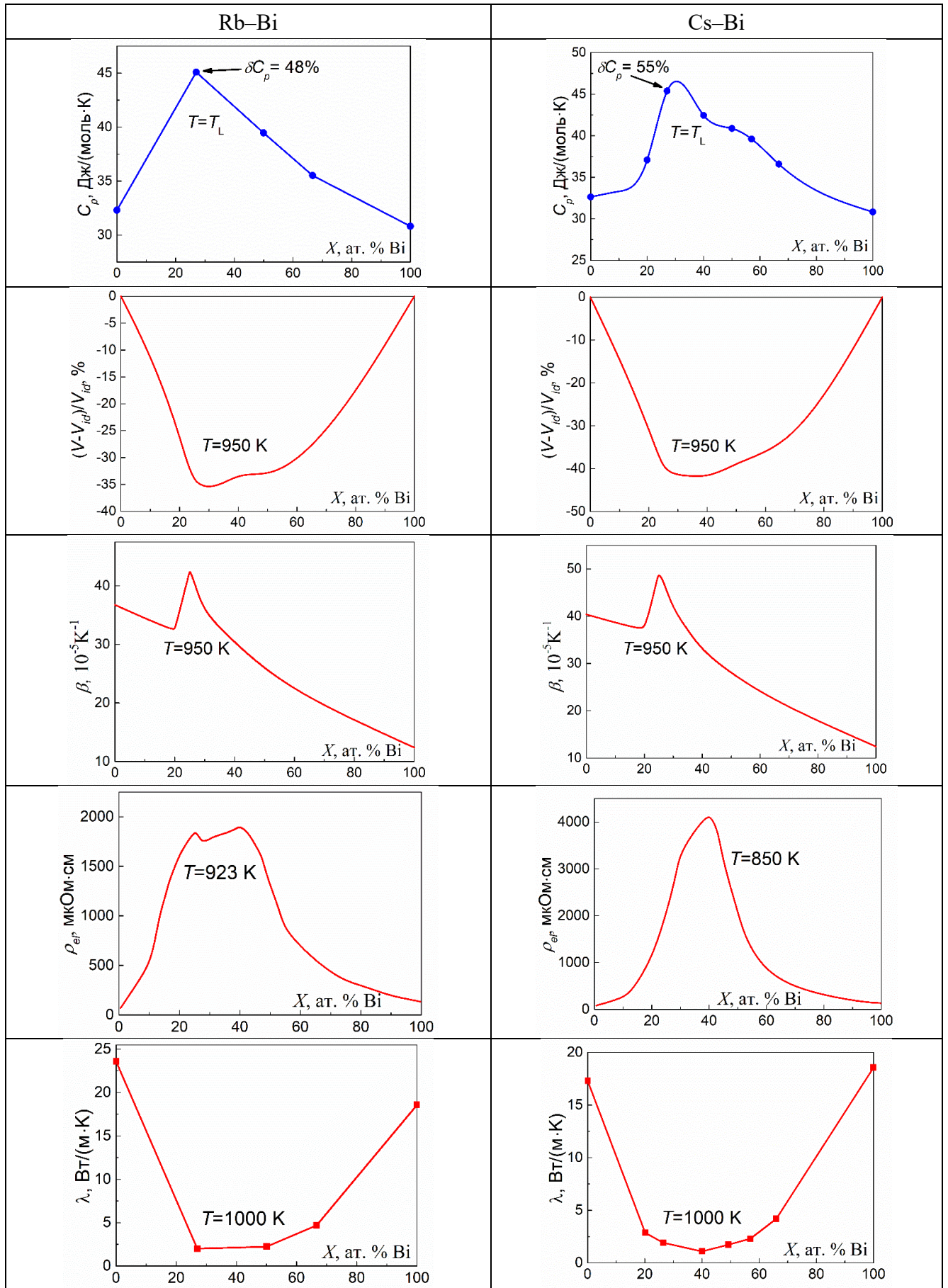


Таблица 4.2 – Концентрационные зависимости структурно-чувствительных свойств жидких систем Li–Pb и Na–Pb

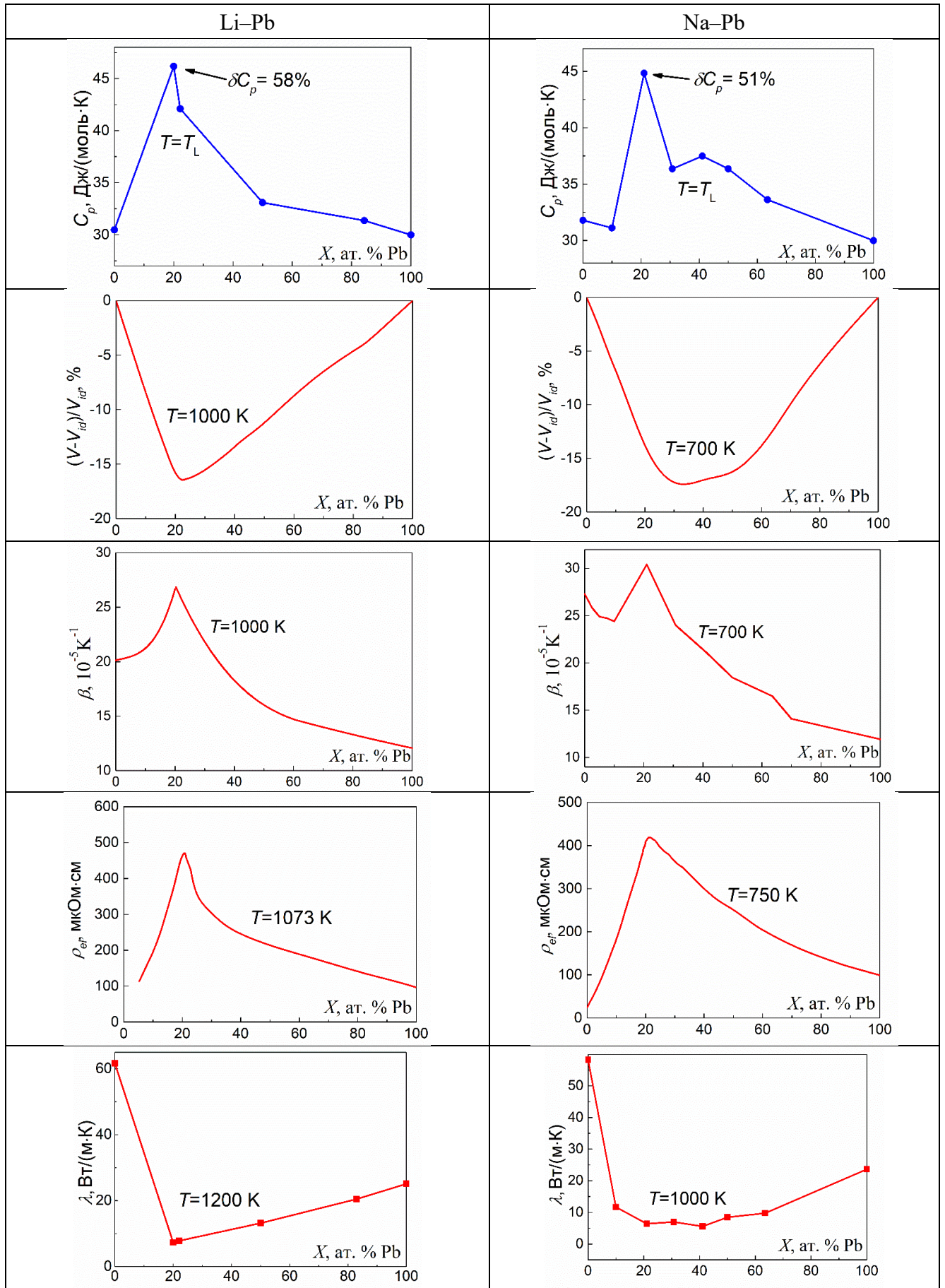
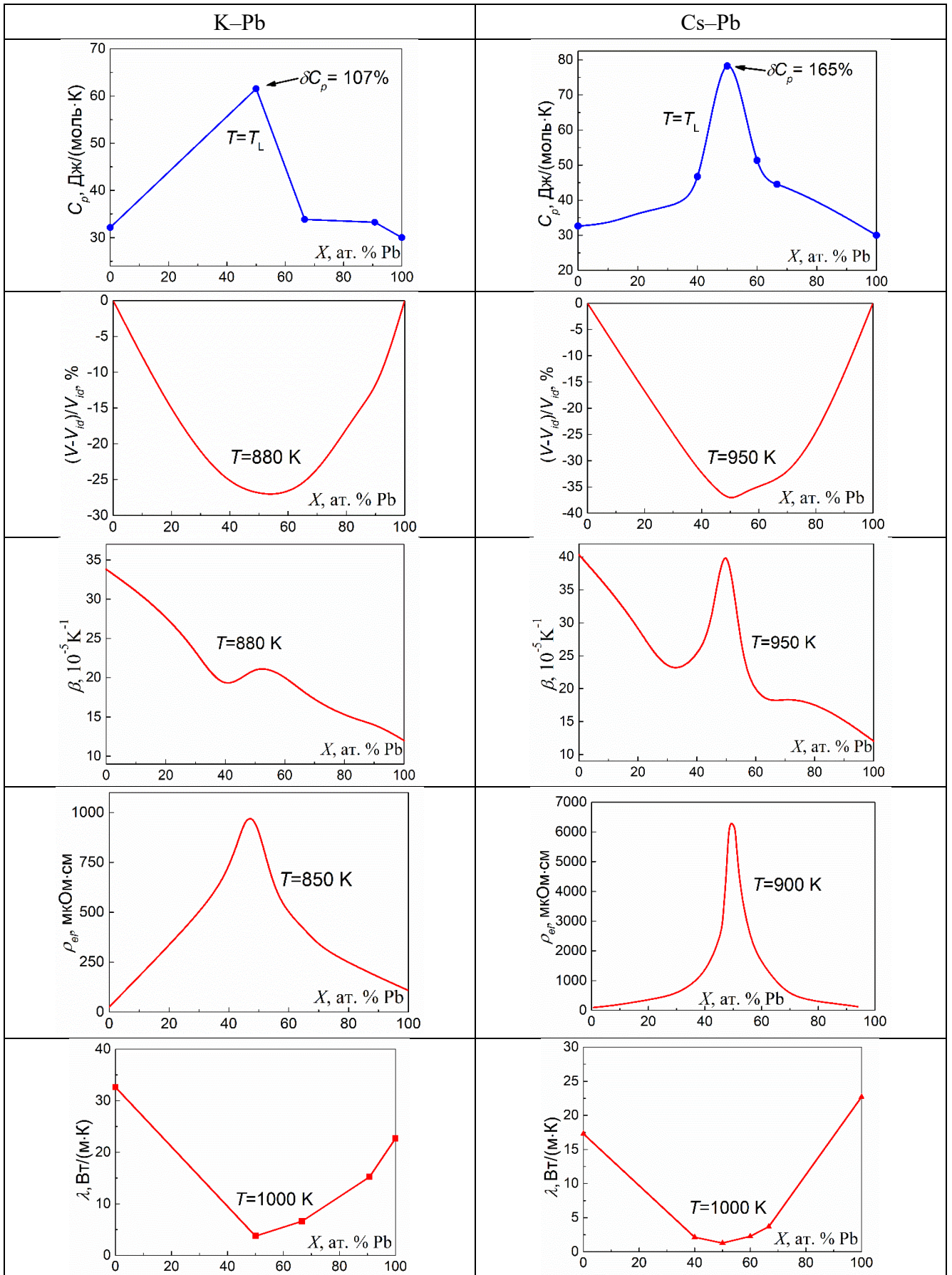


Таблица 4.3 – Концентрационные зависимости структурно-чувствительных свойств жидких систем К–Pb и Cs–Pb



Пик на концентрационной зависимости теплоемкости для жидкой системы Li–Pb (Рисунок 4.12), 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 (Таблица 4.2). Пики на концентрационных зависимостях теплоемкости жидких систем K–Pb и Cs–Pb (Рисунок 4.19 и 4.23) и наибольшие значения избыточной теплоемкости наблюдаются для эквиатомного состава (Рисунок 4.18 и 4.22). Другие структурно-чувствительные свойства жидких сплавов K–Pb и Cs–Pb также демонстрируют особенности в окрестности 50 ат. % Pb (Таблица 4.3).

Как было отмечено ранее, натрий является “переходным” элементом между легким литием и тяжелыми щелочными металлами. На концентрационной зависимости теплоемкости жидкой системы Na–Pb (Рисунок 4.15) 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 (Таблица 4.2).

Отрицательная и очень большая по абсолютной величине энтальпия смешения, наблюдаемая у жидких систем Rb–Bi и Cs–Bi (Рисунок 4.7 и 4.10), свидетельствует о сильной межатомной связи. Минимум энтальпии смешения для обеих систем находится в интервале от 20 до 50 ат. % Bi. Максимум на концентрационных зависимостях теплоемкости жидких систем Rb–Bi и Cs–Bi (Рисунок 4.6 и 4.9) 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 (Таблица 4.1).

Изменение энтропии плавления материалов при переходе твердое тело – жидкость связано с балансом целого комплекса микроскопических механизмов и несет важную информацию о характере межатомного взаимодействия, структуре и свойствах вещества в конденсированном состоянии [135, 136]. С использованием полученных данных по энтальпии плавления исследованных сплавов (а также данных [93–96]) были рассчитаны их энтропии плавления S_{fus} ($S_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{fus}} / T_{\text{fus}}$). Концентрационные зависимости энтропии плавления сплавов исследованных систем представлены на Рисунках 4.25 (Rb–Bi и Cs–Bi) и 4.26 (Li–Pb, Na–Pb, K–Pb и Cs–Pb). Как видно, для сплавов щелочных металлов с висмутом (Рисунок 4.25) положение экстремумов на концентрационных зависимостях свойств (25 ат. % Bi, см. Таблицу 4.1) приходится на значения энтропии плавления, которые незначительно отличаются от S_{fus} чистых компонентов.

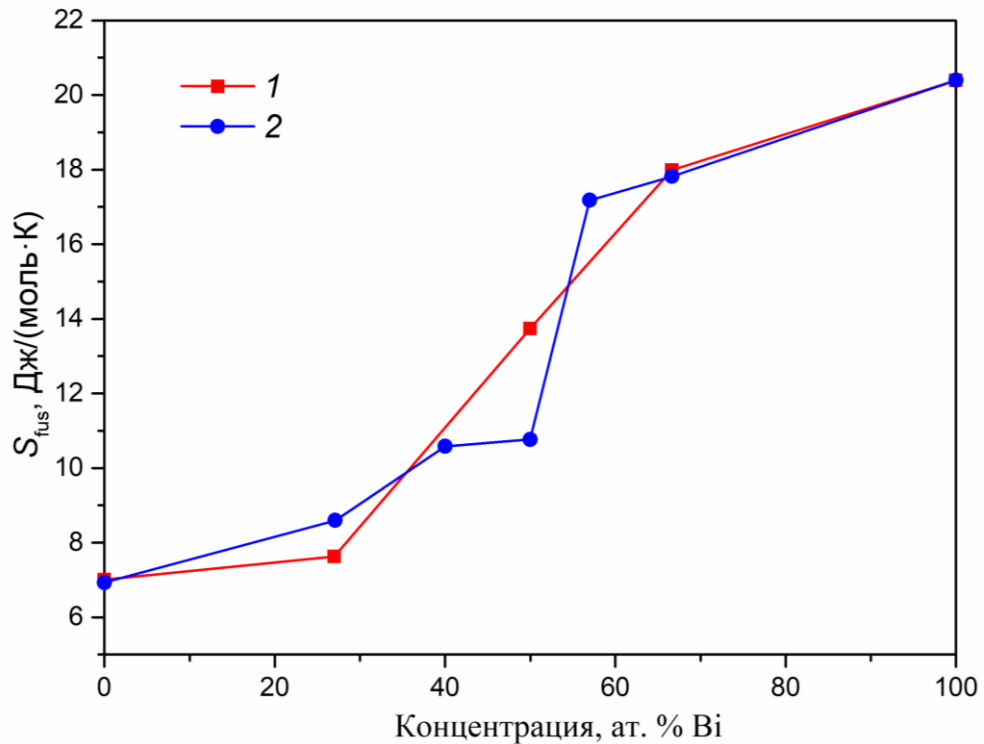


Рисунок 4.25 – Концентрационные зависимости энтропии плавления сплавов щелочных металлов с висмутом.
1 – Rb-Bi; 2 – Cs-Bi

Положение максимумов на концентрационных зависимостях энтропии плавления сплавов K-Pb, Na-Pb и Cs-Pb (Рисунок 4.26) совпадает с положением экстремумов на концентрационных зависимостях других структурно-чувствительных свойств жидких сплавов данных систем (Таблицы 4.2, 4.3). Выпадение из этой закономерности сплавов Li-Pb не вызывает удивления, т.к. соединения лития, по своим свойствам, как правило, отличаются от соединений соседей по группе Периодической системы. Абсолютные величины энтропии плавления сплавов щелочных металлов со свинцом эквиатомного состава значительно превышают значения для чистых компонентов и лишь в 1,7...2 раза меньше энтропии плавления галогенидов щелочных металлов (Рисунок 4.27) [90].

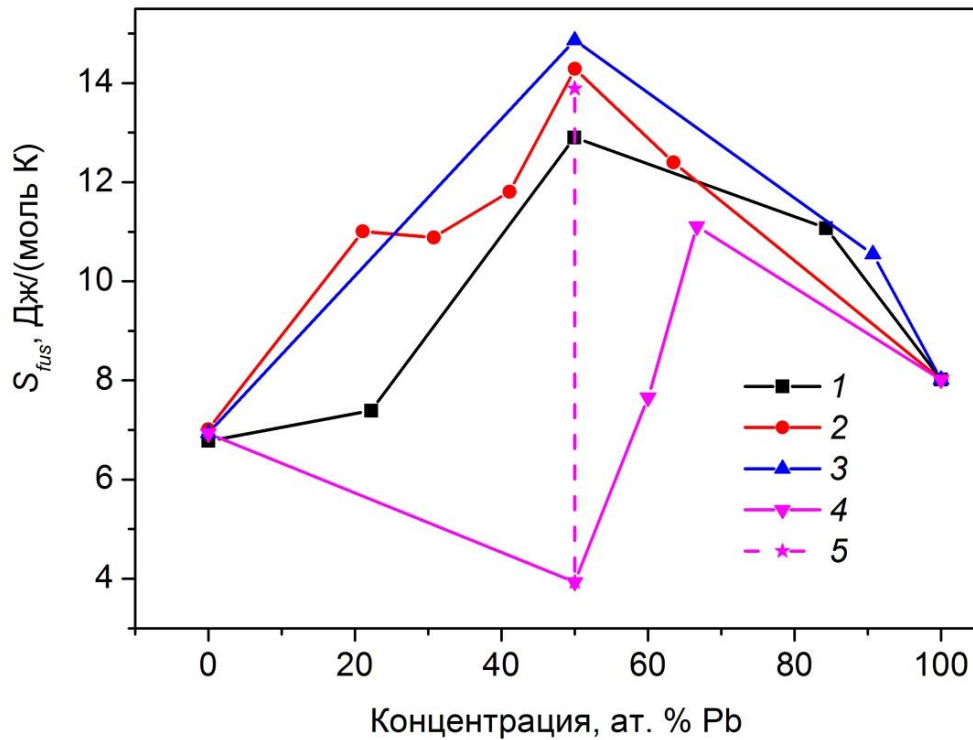


Рисунок 4.26 – Концентрационные зависимости энтропии плавления сплавов щелочных металлов со свинцом.

1 – Li–Pb; 2 – Na–Pb; 3 – K–Pb; 4 – Cs–Pb; 5 – Cs–Pb (см. текст)

Отдельного рассмотрения заслуживает состав Cs50Pb50. Как видно на Рисунке 4.26, его энтропия плавления, в отличие от других эквиатомных сплавов, даже меньше, чем у чистых компонентов. Однако, при температуре на 47 К ниже точки плавления, в данном сплаве происходит твердофазный переход с огромным тепловым эффектом, который почти на порядок превосходит изменение энтальпии у сплава Na69Pb31 при переходе из одной кристаллической фазы в другую и соизмерим с энтальпиями плавления других сплавов щелочных металлов со свинцом. Кроме того, теплоемкость Cs50Pb50 в высокотемпературной β -фазе превосходит теплоемкость других твердых сплавов в 1,5 раза. Если рассчитать изменения энтальпии сплава Cs50Pb50 от α -фазы при температуре твердофазного перехода до энтальпии расплава при температуре плавления и разделить ее на температуру α - β перехода, то полученное изменение энтропии практически будет совпадать с S_{fus} других эквиатомных сплавов тяжелых щелочных металлов со свинцом (5 на Рисунке 4.26). Совокупность этих экспериментальных фактов позволяет предположить, что, в ходе нагрева, при твердофазном переходе в сплаве Cs50Pb50 происходит позиционное разупорядочение кристаллической решетки, а при формальном плавлении появляются лишь дополнительные трансляционные степени свободы ионов в потерявшем регулярную структуру сплаве.

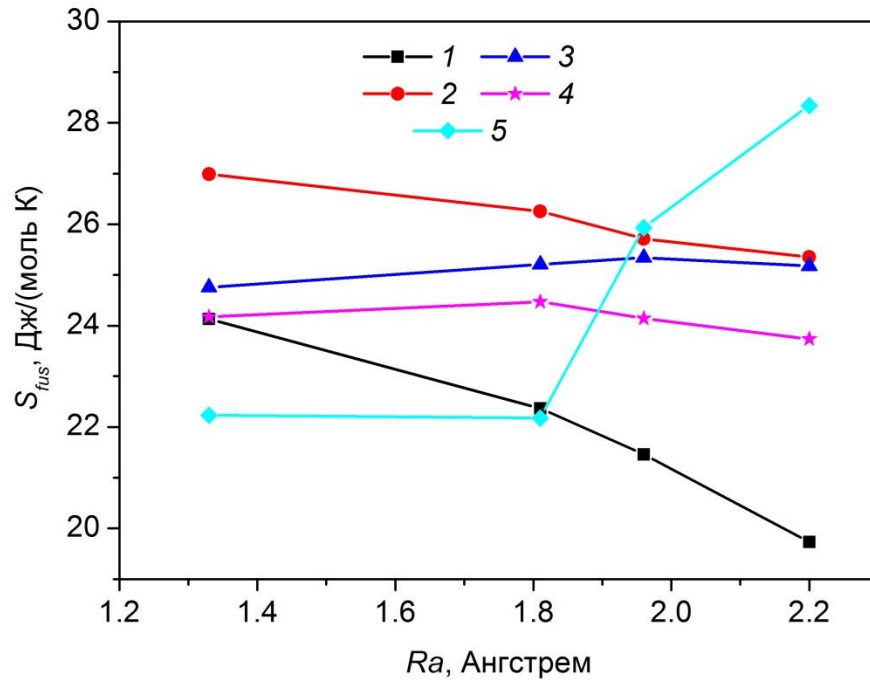


Рисунок 4.27 – Зависимость энтропии плавления галогенидов щелочных металлов от ионного радиуса катиона [90].

Na – галоген (F, Cl, Br, I; $Ra = 1,33; 1,81; 1,96; 2,20 \text{ \AA}$, соответственно).

1 – LiNa; 2 – NaNa; 3 – KNa; 4 – RbNa; 5 – CsNa

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 фактам. 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

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. %), 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 вместе, 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.

Список сокращений и обозначений

Сокращения

ГП – главный период калориметрического опыта
 КП – конечный период калориметрического опыта
 КТ – калориметрическое тело
 МТС – медный термометр сопротивления
 НП – начальный период калориметрического опыта
 САО – среднее абсолютное отклонение
 ТКС – температурный коэффициент электросопротивления
 ЩМ – щелочной металл
 ЭДС – электродвижущая сила

Обозначения

c_p – массовая изобарная теплоемкость, кДж/(кг К)
 C_p – молярная изобарная теплоемкость, Дж/(моль К)
 g – параметр теплообмена ("темп охлаждения"), 1/с
 $h_{298,15}$ – массовая энтальпия, отнесенная к стандартной температуре 298,15 К, кДж/кг
 $H_{298,15}$ – молярная энтальпия, отнесенная к стандартной температуре 298,15 К, Дж/моль
 H_C – тепловой эквивалент калориметра (интегральная теплоемкость КТ), Дж/Ом, Дж/К
 k – коэффициент охвата
 m_A – масса ампулы, г
 m_S – масса образца, г
 Q – количество тепла, Дж
 q – тепловой поток, Вт
 R – сопротивление медного термометра, Ом
 R_∞ – сопротивление МТС при конвергенционной температуре, Ом
 R_0 – сопротивление МТС в момент начала главного периода, Ом
 R_n – сопротивление МТС в момент окончания главного периода, Ом
 R_0, R_1, R_2 – обозначение резисторов в электрических схемах
 \bar{R} – сопротивление МТС при средней температуре главного периода, Ом
 \bar{R}_n – сопротивление МТС при средней температуре конечного периода, Ом
 \bar{R}_0 – сопротивление МТС при средней температуре начального периода, Ом
 S_{fus} – энтропия плавления, Дж/(моль К)

T - абсолютная температура, К

T_c - температура, выраженная градусах Цельсия, °С

T_e – температура эвтектической реакции, К

T_L – температура ликвидуса, К

T_{fus} – температура плавления, К

T_t – температура твердофазного перехода, К

\bar{T} – средняя температура главного периода, К

\bar{T}_n – средняя температура конечного периода, К

\bar{T}_0 – средняя температура начального периода, К

T_∞ –конвергенционная температура, К

T_w –температура оболочки калориметрического тела, К

$u(Y)$ –неопределенность величины Y

$u_A(Y)$ – стандартная неопределенность тип А величины Y

$u_B(Y)$ – стандартная неопределенность тип В величины Y

$u_C(Y)$ – суммарная стандартная неопределенность величины Y

$U(Y)$ –расширенная неопределенность величины Y

V – молярный объем, м³/моль

$V_{0,n}$ – скорость изменения сопротивления МТС в НП и КП, Ом/с

$v_{0,n}$ – скорость изменения температуры в НП и КП, К/с

X – концентрация, ат. %

α – коэффициент теплообмена в калориметрической системе, Вт/Ом, Вт/К

α – температурный коэффициент электросопротивления, 1/К

β - объемный коэффициент теплового расширения, 1/К

$\delta(Y) = u(Y)/|Y|$ – относительная неопределенность величины Y , %

τ – время, с

τ_0 и τ_n – моменты начала и конца главного периода калориметрического опыта, с

ρ – плотность, кг/м³

ρ_{el} – удельное электросопротивление, мкОм см

λ – теплопроводность, Вт/(м К)

ΔH_{fus} – энтальпия плавления, Дж/моль

Список цитируемой литературы

1. Van der Lugt W. Zintl Ions as Structural Units in Liquid Alloys // *Phys. Scr.* – 1991. – Vol. T39. – P. 372–377.
2. Van der Lugt W. Polyanions in liquid ionic alloys: a decade of research // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1996. – Vol. 8, No. 34. – P. 6115–6138.
3. Nguyen V.T., Enderby J.E. The electronic structure of lithium-based liquid semiconducting alloys // *Philosophical Magazine.* – 1977. – Vol. 35, No. 4. – P. 1013–1019.
4. Meijer J.A., Van der Lugt W. Resistivity of liquid K-Bi and Cs-Bi alloys // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1989. – Vol. 1, No. 48. – P. 9779–9784.
5. Xu R., Kinderman R., Van der Lugt W. Electrical resistivities of liquid Na-Bi and Rb-Bi alloys // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1991. – Vol. 3, No. 1. – P. 127–133.
6. Calaway W.F., Saboungi M.-L. Electrical resistivity of the Na-Pb system: measurements and interpretation // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1983. – Vol. 13, No. 6. – P. 1213–1223.
7. Meijer J.A., Geertsma W., Van der Lugt W. Electrical resistivities of liquid alkali-lead and alkali-indium alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1985. – Vol. 15, No. 4. – P. 899–910.
8. Meijer J.A., Vinke G.J.B., Van der Lugt W. Resistivity of liquid Rb-Pb and Cs-Pb alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1986. – Vol. 16, No. 7. – P. 845–851.
9. Steinleitner G., Freyland W., Hensel F. Electrical conductivity and excess volume of the liquid alloy system Li-Bi // *Ber Bunsenges Phys Chem.* – 1975. – Vol. 79, No. 12. – P. 1186–1189.
10. Хайрулин Р.А., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В. Термические свойства и коэффициенты взаимной диффузии жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом // *Теплофизика И Аэромеханика.* – 2024. – Т. 31, № 1. – С. 175–189.
11. Агажанов А.Ш., Абдуллаев Р.Н., Хайрулин А.Р., Станкус С.В. Теплопроводность жидких сплавов системы Na-Pb // *Теплофизика Высоких Температур.* – 2024. – Т. 62, № 4. – С. 500–504.
12. Agazhanov A.Sh., Khairulin A.R., Abdullaev R.N., Stankus S.V. Thermophysical Properties of Liquid K-Pb Alloys // *J. Engin. Thermophys.* – 2021. – Vol. 30, No. 3. – P. 365–373.
13. Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Stankus S.V., Khairulin A.R. Thermal conductivity of the Cs-Pb system liquid alloys // *Physics and Chemistry of Liquids.* – 2023. – Vol. 61, No. 4. – P. 253–263.
14. Агажанов А.Ш., Абдуллаев Р.Н., Самошкин Д.А., Станкус С.В. Коэффициенты переноса тепла жидких сплавов системы Rb-Bi // *Журнал физической химии.* – 2021. – Т. 95, No. 7. – С. 971–974.
15. Агажанов А.Ш., Абдуллаев Р.Н., Хайрулин А.Р., Станкус С.В. Теплопроводность висмутидов цезия в жидком состоянии // *Журнал физической химии.* – 2023. – Т. 97, № 11. – С. 1537–1542.

16. Saboungi M., Geertsma W., Price D.L. Ordering in Liquid Alloys // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 1990. – Vol. 41, No. 1. – P. 207–244.
17. Gantmakher V.F. Chemical localization // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk.* – 2002. – Vol. 172, No. 11. – P. 1283.
18. Geertsma W., Dijkstra J., Van der Lugt W. Electronic structure and charge-transfer-induced cluster formation in alkali-group-IV alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1984. – Vol. 14, No. 8. – P. 1833–1845.
19. Johnson G.K., Saboungi M.-L. Heat capacity of liquid equiatomic potassium–lead alloy: Anomalous temperature dependence // *The Journal of Chemical Physics.* – 1987. – Vol. 86, No. 11. – P. 6376–6380.
20. Saboungi M. -L., Reijers H.T.J., Blander M., Johnson G.K. Heat capacity of some liquid Zintl compounds: Equiatomic alkali–lead alloys // *J. Chem. Phys.* – 1988. – Vol. 89, No. 9. – P. 5869–5875.
21. Saboungi M.-L., Leonard S.R., Ellefson J. Anomalous behavior of liquid K–Pb alloys: Excess stability, entropy, and heat capacity // *The Journal of Chemical Physics.* – 1986. – Vol. 85, No. 10. – P. 6072–6081.
22. Субботин В.И., Арнольдов М.Н., Козлов Ф.А. Жидкометаллические теплоносители для ядерной энергетики // *Атомная Энергия.* – 2002. – Т. 92, № 1. – С. 31–42.
23. Засорин И.И., Кузнецова Л.М., Кумской В.В. Исследование свойств сплава натрия-свинец с целью выбора состава пожаробезопасного теплоносителя // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов.* – 2008. № 4. – С. 72–76.
24. Кузьмин А.М., Окунев В.С. Исследование характеристик внутренней самозащитенности быстрого реактора с натриево-свинцовым охлаждением активной зоны // *Изв. вузов. Ядерная энергетика.* – 2000. № 2. – С. 94–100.
25. Адамов Е.О., Алексахин Р.М., Большов Л.А. Проект "Прорыв"-технологический фундамент для крупномасштабной ядерной энергетики // *Известия Российской академии наук. Энергетика.* – 2015. № 1. – С. 5–13.
26. Адамов Е.О., Каплиенко А.В., Орлов В.В. Быстрый реактор со свинцовым теплоносителем БРЕСТ: от концепции к реализации технологии // *Атомная Энергия.* – 2020. – Т. 129, № 4. – С. 185–194.
27. Глазов А.Г., Леонов В.Н., Орлов В.В. Реактор БРЕСТ и пристанционный ядерный топливный цикл // *Атомная Энергия.* – 2007. – Т. 103, № 1. – С. 15–21.
28. Колокол А.С., Пономарев-Степной Н.Н., Шимкевич И.Ю. МД–моделирование металлических расплавов в обоснование концепции конструирования жидкометаллических теплоносителей. Москва: Российский научный центр “Курчатовский институт,” 2003.

29. Ihli T, Basu T.K., Giancarli L.M., Konishi S., Malang S. et al. Review of blanket designs for advanced fusion reactors // *Fusion Engineering and Design*. – 2008. – Vol. 83, No. 7–9. – P. 912–919.
30. Malang S., Raffray A.R., Morley N.B. An example pathway to a fusion power plant system based on lead–lithium breeder: Comparison of the dual-coolant lead–lithium (DCLL) blanket with the helium-cooled lead–lithium (HCLL) concept as initial step // *Fusion Engineering and Design*. – 2009. – Vol. 84, No. 12. – P. 2145–2157.
31. Holroyd R.J., Mitchell J.T.D. Liquid lithium as a coolant for Tokamak fusion reactors // *Nuclear Engineering and Design. Fusion*. – 1984. – Vol. 1, No. 1. – P. 17–38.
32. Егоров А.В., Родина Е.А., Чудинова В.А. Виртуально-цифровая модель замыкания ядерного топливного цикла быстрого реактора // *Атомная Энергия*. – 2022. – Т. 133, № 1. – С. 3–9.
33. Gascoin F., Sevov S.C. Synthesis and Characterization of the “Metallic Salts” $A_5 Pn_4$ ($A = K, Rb, Cs$ and $Pn = As, Sb, Bi$) with Isolated Zigzag Tetramers of Pn_4^{4-} and an Extra Delocalized Electron // *Inorg. Chem*. – 2001. – Vol. 40, No. 20. – P. 5177–5181.
34. Marsh R.E., Shoemaker D.P. The crystal structure of NaPb // *Acta Cryst.* – 1953. – Vol. 6, No. 2. – P. 197–205.
35. Hewaidy I.F., Busmann E., Klemm W. Die Struktur der AB-Verbindungen der schweren Alkalimetalle mit Zinn und Blei // *Zeitschrift anorg allge chemie*. – 1964. – Vol. 328, No. 5–6. – P. 283–293.
36. Müller W., Volk K. Notizen: Die Struktur des β -NaSn / The Crystal Structure of β -NaSn // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1977. – Vol. 32, No. 6. – P. 709–710.
37. Georg Von Schnering H., Hönle W., Rrogull G. Die Monoantimonide RbSb und CsSb / The Monoantimonides RbSb and CsSb // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1979. – Vol. 34, No. 12. – P. 1678–1682.
38. Zintl E., Woltersdorf A. Gitterstruktur von LiAl. (18. Mitteilung über Metalle und Legierungen.) // *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*. – 1935. – Vol. 41, No. 12. – P. 876–879.
39. Busmann E. Das Verhalten der Alkalimetalle zu Halbmetallen. X. Die Kristallstrukturen von KSi, RbSi, CsSi, KGe, RbGe und CsGe // *Zeitschrift anorg allge chemie*. – 1961. – Vol. 313, No. 1–2. – P. 90–106.
40. Khairulin R.A., Stankus S.V., Abdullaev R.N. Density, thermal expansion and binary diffusion coefficients of sodium-lead melts // *High Temp. — High Pressures*. – 2013. – Vol. 42, No. 6. – P. 493–507.
41. Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Абдуллаев Р.Н. Термические свойства жидких сплавов системы K-Pb // *Теплофизика И Аэромеханика*. – 2015. – Т. 22, № 3. – С. 359–364.

42. Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V., Agazhanov A.Sh, Savchenko I.V. Volumetric Properties of Lithium–Lead Melts // *Int J Thermophys.* – 2017. – Vol. 38, No. 2. – P. 23.
43. Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V. Volumetric properties of the liquid Cs-Pb system // *Physics and Chemistry of Liquids.* – 2021. – Vol. 59, No. 1. – P. 162–168.
44. Stankus S.V., Abdullaev R.N., Khairulin R.A. Density of rubidium–bismuth melts // *High Temp. — High Pressures.* – 2018. – Vol. 47, No. 5. – P. 403–415.
45. Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V. Volume contraction in liquid caesium–bismuth alloys // *Physics and Chemistry of Liquids.* – 2020. – Vol. 58, No. 2. – P. 143–149.
46. Hesson J.C., Shimotake H., Tralmer J.M. Densities of molten sodium-lead and sodium-bismuth alloys // *JOM.* – 1968. – Vol. 20, No. 2. – P. 6–7.
47. Хайрулин Р.А., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В. «Химическое сжатие» в расплавах рубидий-висмут // *Журнал физической химии.* – 2017. – Т. 91, № 10. – С. 1719–1723.
48. Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Абдуллаев Р.Н., Склярчук В.М. Плотность и коэффициенты взаимной диффузии расплавов висмут-олово эвтектического и околоэвтектического составов // *Теплофизика Высоких Температур.* – 2010. – Т. 48, № 2. – С. 206–209.
49. Станкус С.В., Хайрулин Р.А. Плотность сплавов системы олово–свинец в твердом и жидком состояниях // *Теплофизика Высоких Температур.* – 2006. – Т. 44, № 3. – С. 393–400.
50. Леонова М.Е., Бдикин И.К., Гулиш О.К., Севастьянова Л.Г., Семенов К.Н. "Сильносжатое" состояние вещества в системе М–Bi // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия.* – 2000. – Т. 41, № 5. – С. 334–337.
51. Franz J.R., Brouers F., Holzhey C. Metal-non-metal transition in liquid alloys with polyvalent components // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1982. – Vol. 12, No. 11. – P. 2611–2623.
52. Смирнов И.А., Тамарченко В.И. Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках. – Ленинград: Наука. Ленинградское отделение, 1977. – 150 с.
53. Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N, Samoshkin D.A., Stankus S.V. Thermal conductivity and thermal diffusivity of Li-Pb eutectic in the temperature range of 293–1273 K // *Fusion Engineering and Design.* – 2020. – Vol. 152. – P. 111456.
54. Reijers H.T.J., Saboungi M.-L., Price D.L., Richardson J.W., Volin K.J., Van der Lugt W. Structural properties of liquid alkali-metal – lead alloys: NaPb, KPb, RbPb, and CsPb // *Phys. Rev. B.* – 1989. – Vol. 40, No. 9. – P. 6018–6029.
55. Reijers H.T.J., Van der Lugt W., Saboungi M.-L. Molecular-dynamics study of liquid NaPb, KPb, RbPb, and CsPb alloys // *Phys. Rev. B.* – 1990. – Vol. 42, No. 6. – P. 3395–3405.
56. Hochgesand K., Winter R. Structure of the equiatomic liquid alloys K–Sb, K–Bi, and Rb–Bi over a wide temperature range // *The Journal of Chemical Physics.* – 2000. – Vol. 112, No. 17. – P. 7551–7556.

57. Van Der Aart S.A., Verhoeven V.W.J., Verkerk P., Van der Lugt W. Structure of liquid caesium–bismuth alloys studied by neutron diffraction // *The Journal of Chemical Physics*. – 2000. – Vol. 112, No. 2. – P. 857–863.
58. Жукова Л.А. Строение и свойства двойных металлических сплавов в жидком и аморфном состояниях. – Екатеринбург: Издательство ГОУ-ВПО УГТУ-УПИ, 2007.
59. Matsunaga S., Ishiguro T., Tamaki S. Thermodynamic properties of liquid Na-Pb alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1983. – Vol. 13, No. 3. – P. 587–595.
60. Saar J., Ruppertsberg H. Calculation of C_p (T) for liquid Li/Pb alloys from experimental ρ (T) and $(\delta\rho/\delta T)_s$ data // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1987. – Vol. 17, No. 2. – P. 305–314.
61. Ruppertsberg H., Jost J. Determination of the heat capacity of liquid alloys according to the $(\partial\rho/\partial T)_s$ procedure: Pb/Na // *Thermochimica Acta*. – 1989. – Vol. 151. – P. 187–195.
62. Saar J., Ruppertsberg H. Specific Heat of Liquid K/Pb Alloys Calculated from $(\partial\rho/\partial T)_s$ and ρ (T) Data* // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1988. – Vol. 156, No. 2. – P. 587–591.
63. Predel B., Oehme G. Kalorimetrische Untersuchung flüssiger Lithium-Blei- Legierungen // *International Journal of Materials Research*. – 1979. – Vol. 70, No. 7. – P. 450–453.
64. Hultgren R.R. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. – Ohio: American Society for Metals, 1973. – 1435 p.
65. Лантратов М.Ф., Моисеева О.Ф. Электропроводность расплавленных солей. II. Система PbCl₂—KCl // *Журнал физической химии*. – 1960. – Т. 34, № 2. – С. 367–373.
66. Лантратов М.Ф., Алабышев А.Ф. Исследование термодинамических свойств жидких металлических растворов калия с таллием, свинцом и висмутом // *Журнал физической химии*. – 1959. – Т. 33. – С. 2429–2434.
67. Морачевский А.Г. Об активности калия в сплавах калий-ртуть и калий-свинец в жидком состоянии // *Журнал прикладной химии*. – 1957. – Т. 30. – С. 1239–1243.
68. Морачевский А.Г., Алабышев А.Ф., Лантратов М.Ф. Термодинамические свойства жидких сплавов, содержащих щелочные металлы // *Успехи химии*. – 1958. – Т. 27. – С. 921–937.
69. Hauffe K., Vierk A.I. Aktivitätsmessungen an flüssigen Natrium-Legierungen mit starkem Abweichen vom idealen Verhalten // *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*. – 1949. – Vol. 53, No. 3. – P. 151–161.
70. Jauch U., Karcher V., Schulz B., Haase G. Thermophysical properties in the system Li-Pb. – Kernforschungszentrum, Stuttgart, Germany, Technical Report No. SWB-057695733 (in German), 1986.
71. Petric A., Pelton A.D., Saboungi M.L. Thermodynamic properties of liquid K-Bi alloys by electromotive force measurements // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1988. – Vol. 18, No. 7. – P. 1473–1489.

72. Petric A., Pelton A.D., Saboungi M. Electromotive Force Measurements in Molten Rb-Bi Alloys with a Rubidium β'' -Alumina Electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* – 1988. – Vol. 135, No. 11. – P. 2754–2760.
73. Олейник Б.Н. Точная калориметрия. – Москва: Издательство стандартов, 1973. – 208 с.
74. Багинский А.В., Станкус С.В. Высокотемпературный массивный изотермический калориметр // *Теплофизические свойства растворов, расплавов и композитов: Сб. науч. тр. / Институт теплофизики СО АН СССР.* – Новосибирск, 1992. – С. 123–139.
75. Чеховской В.Я., Герасина Г.З. Истинная теплоемкость меди и стали марки 1Х18Н9Т в интервале температур 300–900 К // *Теплофизика Высоких Температур.* – 1971. – Т. 9, № 5. – С. 938–942.
76. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С. Высокотемпературный калориметр смешения для исследования теплофизических характеристик веществ в твердом и жидком состояниях // *Приборы и техника эксперимента.* – 2017. № 4. – С. 150–156.
77. DeVan J.H., Selle J.E., Morris A.E. Review of lithium iron-base alloy corrosion studies: ORNL-TM-4927. – Oak Ridge National Lab., Tenn. (USA), 1976.
78. Илинчев Г. Влияние некоторых факторов на коррозию конструкционных материалов в жидком натрии // *Proceedings of the symposium on alkali metal coolants - corrosion studies and system operating experience - held by the International Atomic Energy Agency in Vienna, 28 November - 2 December 1966.* – 1966. – P. 131–142.
79. *Corrosion by Liquid Metals* / ed. Draley J.E., Weeks J.R. – Boston, MA: Springer US, 1970.
80. Khairulin R.A., Stankus S.V., Abdullaev R.N., Morozov V.A. The Interdiffusion in Sodium-Lead Melts of Compositions from 2.5 to 41.1 at.% Pb // *J. Phase Equilib. Diffus.* – 2012. – Vol. 33, No. 5. – P. 369–374.
81. Абдуллаев Р.Н., Хайрулин Р.А., Станкус С.В. Взаимная диффузия в расплавах системы калий-свинец в широком интервале концентраций // *Теплофизика И Аэромеханика.* – 2014. – Т. 21, № 3. – С. 365–372.
82. Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Абдуллаев Р.Н. Взаимная диффузия в расплавах системы литий-свинец // *Теплофизика И Аэромеханика.* – 2017. – Т. 24, № 5. – С. 795–800.
83. Abdullaev R.N., Khairulin R.A., Stankus S.V. The interdiffusion in liquid alloys of alkali metals with lead // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2021. – Vol. 2119, No. 1. – P. 012142.
84. Khairulin R.A., Stankus S.V., Abdullaev R.N. Mutual Diffusion in Liquid Rubidium–Bismuth Alloys // *J. Engin. Thermophys.* – 2018. – Vol. 27, No. 3. – P. 303–306.
85. Abdullaev R.N., Khairulin R.A., Stankus S.V. Mutual diffusion in liquid alloys of heavy alkali metals with bismuth // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2019. – Vol. 1382, No. 1. – P. 012173.

86. Ditmars D.A., Douglas T.B. Measurement of the relative enthalpy of pure α -Al₂O₃ (NBS heat capacity and enthalpy Standard Reference Material No. 720) from 273 to 1173 K // J. RES. NATL. BUR. STAN. SECT. A. – 1971. – Vol. 75A, No. 5. – P. 401.
87. Люстерник В.Е. Автоматический калориметр для количественного термического анализа жаропрочных сталей // Приборы и техника эксперимента. – 1959. № 4. – С. 127–129.
88. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-х т. 3-е изд., перераб. и расширен. Т. IV. Кн. 2. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев [и др.]. – Москва: Наука, 1982. – 560 с.
89. Douglas T.B., Epstein L.F., Dever J.L., Howland W.F. Lithium: Heat Content from 0 to 900°, Triple Point and Heat of Fusion, and Thermodynamic Properties of the Solid and Liquid¹ // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – Vol. 77, No. 8. – P. 2144–2150.
90. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-х т. 3-е изд., перераб. и расширен. Т. IV. Кн. 1. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев [и др.]. – Москва: Наука, 1982. – 623 с.
91. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-х т. 3-е изд., перераб. и расширен. Т. II. Кн. 1. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев [и др.]. – Москва: Наука, 1979. – 440 с.
92. Bedford R.E., Bonnier G, Maas H., Pavese F. Recommended values of temperature on the International Temperature Scale of 1990 for a selected set of secondary reference points // Metrologia. – 1996. – Vol. 33, № 2. – P. 133–154.
93. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С., Расчектаева Е.П. Термохимические свойства “металлической соли” Rb⁷³Bi²⁷ в твердом и жидком состояниях // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92, № 9. – С. 1379–1383.
94. Stankus S.V., Savchenko I.V., Yatsuk O.S. Calorical properties of equiatomic alloy of rubidium-bismuth system in the temperature range 293–1175 K // J. Phys.: Conf. Ser. – 2019. – Vol. 1359, No. 1. – P. 012104.
95. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С. Энтальпия и теплоемкость сплава CsBi в интервале температур 293–1125 К // Теплофизика И Аэромеханика. – 2020. – Т. 27, № 2. – С. 333–336.
96. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С., Козловский Ю.М. Энтальпия и теплоемкость интерметаллического соединения CsBi₂ в твердом и жидком состояниях // Теплофизика И Аэромеханика. – 2018. – Т. 25, № 4. – С. 665–668.
97. Novikov I.I., Roschupkin V.V., Fordeyeva L.C. Solid and liquid lithium enthalpy: Experimental investigation near the melting point // Int J Thermophys. – 1983. – Vol. 4, No. 3. – P. 227–233.

98. Новиков И.И, Груздев В.А., Краев О.А., Одинцов А.А., Рошупкин В.В. Экспериментальное исследование теплофизических свойств жидких щелочных металлов при высоких температурах // Теплофизика Высоких Температур. – 1969. – Т. 7, № 1. – С. 71–74.
99. Redmond R.F., Lones J. Enthalpies and heat capacities of stainless steel (316), zirconium, and lithium at elevated temperatures: №. ORNL-1342. – Oak Ridge National Lab. (ORNL), Oak Ridge, TN (United States), 1952.
100. Шпильрайн Э.Э., Солдатенко Ю.А., Якимович К.А., Фомин В.А., Савченко В.А., Белова А.М., Каган Д.Н., Крайнова И.Ф. Экспериментальное исследование теплофизических и электрофизических свойств жидких щелочных металлов при высоких температурах // Теплофизика Высоких Температур. – 1965. – Т. 3, № 6. – С. 930–933.
101. Alcock C.B., Chase M.W., Itkin V.– P. Thermodynamic Properties of the Group IA Elements // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1994. – Vol. 23, No. 3. – P. 385–497.
102. Xu W., Li X., Ou M., Ma J. A Third Generation Calphad Description of Pure Lithium // Materials. – 2024. – Vol. 17, No. 19. – P. 4750.
103. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements // Calphad. – 1991. – Vol. 15, No. 4. – P. 317–425.
104. Ginnings D.C., Douglas T.B., Ball A.F. Heat capacity of sodium between 0-degrees and 900-degrees-C, the triple point and heat of fusion // J. RES. NATL. BUR. STAN. – 1950. – Vol. 45, No. 1. – P. 23.
105. Kelley K.K. High temperature heat content, heat capacity and entropy data for the elements and inorganic compound. – US Bureau of Mines Bull., 1960. – Vol. 584. – 232 p.
106. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-х т. 3-е изд., перераб. и расширен. Т. II. Кн. 2. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев [и др.]. – Москва: Наука, 1979. – 344 с.
107. Chase M.W. NIST-JANAF Thermochemical tables // J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph No. 9. – 1998. – P. 1835–1841.
108. Arblaster J.W. Thermodynamic properties of lead // Calphad. 2012. – Vol. 39. – P. 47–53.
109. Hultgren R.R. Selected values of the thermodynamic properties of elements. – Ohio: American Society for Metals, 1973. – 636 p.
110. Wüst F., Meuthen A., Durrer R. Die Temperatur-Wärmeinhaltskurven der technisch wichtigen Metalle. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1918.
111. Iitaka I. On the variation of the specific heat during melting and the heat of fusion of some metals // Science Reports, Tohoku Im– P. Univ. – 1919. – Vol. 8. – P. 99–114.
112. Dixon A.L., Rodebush W.H. The heat capacities of liquid metals // J. Am. Chem. Soc. – 1927. – Vol. 49, No. 5. – P. 1162–1174.

113. Douglas T.B., Dever J.L. Heat Content of Lead from 0 to 900°, and the Heat of Fusion¹ // J. Am. Chem. Soc. – 1954. – Vol. 76, No. 19. – P. 4824–4826.
114. Кутателадзе С.С., Боришанский В.М., Новиков И.И., Федынский О.С. Жидкометаллические теплоносители. – Москва: Атомиздат, 1958. – 205 с.
115. Sommelet P.H. Gibbs energies, entropies and heats of formation from drop calorimetry: the silver lead system. M.S. Thesis. – Berkley University, California, 1965. – 40 p.
116. Mishra G., Kumar R. Heat contents and heat capacities of liquid lead and liquid tin // Trans. Indian Inst. Metals. – 1967. – Vol. 20. – P. 25–28.
117. Brandt R., Schulz B. Specific heat of some Li-compounds // Journal of Nuclear Materials. – 1988. – Vol. 152, No. 2–3. – P. 178–181.
118. Савченко И.В., Прибатулин Н.А., Стрижов В.Ф., Мосунова Н.А., Лежнин С.И. Таблицы рекомендуемых справочных данных в области использования атомной энергии «Теплопроводность, температуропроводность, энтальпия, теплоемкость жидкого свинца в температурном интервале 630... 1300 К» и стандартных справочных данных в области использования атомной энергии «Плотность свинца в температурном интервале 273,15... 1500 К»: РСДАЭ 1-2021. – Москва, 2021.
119. Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. Справочник. – Москва: Атомиздат, 1968. – 485 с.
120. Кириллов П.Л., Терентьева М.И., Денискина Н.Б. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. – Москва: ИздАт, 2007. – 200 с.
121. Sobolev V. Thermophysical properties of lead and lead–bismuth eutectic // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – Vol. 362, No. 2–3. – P. 235–247.
122. Hodgson W.M. Equation of state and transport measurements on expanded liquid metals up to 8000 K and 0.4 GPa: Ph.D. thesis, UCRL-524493. – 1978. – 211 p.
123. Pottlacher G., Jager H. Measurement of thermophysical properties of lead by a submicrosecond pulse-heating method in the range 2000–5000 K // Int J Thermophys. – 1990. – Vol. 11, No. 4. – P. 719–729.
124. Onistchenko V.P., Kutirkin O.F., Boykov A.Yu. Thermodynamic properties of liquid lead and bismuth at temperatures from the melting points to 2000 K // High Temp.-High Press. – 1999. – Vol. 31, No. 1. – P. 113–118.
125. Siberchicot B., Béjaud R. First-principles simulations of liquid lead, bismuth and lead–bismuth eutectic structures: Evaluation of isobaric specific heats // Computational Materials Science. – 2025. – Vol. 249. – P. 113637.
126. Pelton A.D., Petric A. The Bi-Rb (bismuth-rubidium) system // JPE. – 1993. – Vol. 14, No. 3. – P. 368–372.

127. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С. Калорические свойства жидкого висмута // Теплофизика Высоких Температур. – 2018. – Т. 56, № 1. – С. 30–34.
128. Воронин Г.Ф., Герасимов Я.И., Мухамеджанова Н.М. Теплоты и энтропии образования соединений Rb-Bi // Журнал физической химии. – 1974. – Т. 48, № 12. – С. 2941–2943.
129. Sangster J., Pelton A.D. The Bi-Cs (Bismuth-Cesium) system // JPE. – 1991. – Vol. 12, No. 4. – P. 443–446.
130. Djaballah Y., Amer A.S., Uğur S., Uğur G., Hidoussi A., Belgacem-Bouzida A. Thermodynamic description of the Bi-Cs and Bi-Tm system supported by first-principles calculations // Calphad. – 2015. – Vol. 48. – P. 72–78.
131. Okamoto H. Li-pb (lithium-lead) // JPE. – 1993. – Vol. 14, No. 6. – P. 770–770.
132. Hubberstey P., Sample T., Barker M.G. Is Pb-17Li really the eutectic alloy? A redetermination of the lead-rich section of the Pb-Li phase diagram ($0.0 < x_{\text{Li}}(\text{at}\%) < 22.1$) // Journal of Nuclear Materials. – 1992. – Vol. 191–194. – P. 283–287.
133. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. В 3 т.: Т. 3. Кн. 1. – Москва: Машиностроение, 2001. – 872 с.
134. Lamprecht G.J., Dicks L., Crowther – P. Solubility of metals in liquid sodium. II. The system sodium-lead // J. Phys. Chem. – 1968. – Vol. 72, No. 5. – P. 1439–1441.
135. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. – Москва: Издательство “МИР,” 1969. – 420 с.
136. Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. – Москва: Наука, 1978. – 309 с.

Приложение А

Список основных публикаций автора по теме диссертационной работы

Статьи в рецензируемых журналах (список ВАК)

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.

Тезисы докладов и труды конференций

1. Станкус С.В., Савченко И.В., Хайрулин А.Р., Яцук О.С. Энтальпия и теплоемкость сплава $\text{Cs}_{72.9}\text{Bi}_{27.1}$ с частично ионным характером межатомного взаимодействия в конденсированном состоянии // Всероссийская конференция "XXXV Сибирский теплофизический семинар": Тезисы докладов, 27–29 августа 2019 г. – Новосибирск, 2019. – С. 322.
2. Хайрулин А.Р. Калорические свойства жидкого сплава К–Рв эвтектического состава в твердом и жидком состояниях // "58-я Международная научная студенческая конференция": Материалы конференции, 10–13 апреля 2020 г. – Новосибирск, 2020. – С. 31.
3. Агажанов А.Ш., Хайрулин А.Р., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В. Транспортные и калорические свойства эвтектического сплава К-Рв в жидком состоянии // V Всероссийская научная конференция с элементами школы молодых учёных "Теплофизика и физическая гидродинамика": Тезисы докладов, 13–20 сентября 2020 г. –Ялта, Республика Крым, Россия, 2020. – С. 173.
4. Хайрулин А.Р., Агажанов А.Ш., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В. Калорические свойства жидких сплавов калий–свинец // XVI Всероссийская школа-конференция. молодых ученых с международным участием "Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики": Тезисы докладов, 24–27 ноября 2020 г. – Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2020, – С. 99.
5. Станкус С.В., Хайрулин А.Р. Концентрационная зависимость теплоемкости жидких сплавов системы рубидий-висмут // III Международная конференция "Современные проблемы теплофизики и энергетики": Материалы конференции, 19 – 23 октября 2020 г. – Москва, Россия. 2020, – С. 450–452.
6. Станкус С.В., Хайрулин А.Р. Энтальпия смешения ионно-металлических расплавов системы рубидий-висмут // 13-ый Симпозиум с международным участием "Термодинамика и материаловедение": Тезисы докладов, 26–30 октября 2020 г. – Новосибирск, Россия, 2020. – С. 48.
7. Хайрулин А.Р., Станкус С.В. Калорические свойства сплава $\text{Cs}_{60}\text{Bi}_{40}$ в интервале температур 293-1125 К // Всероссийская конференция "XXXVI Сибирский теплофизический семинар": Тезисы докладов, 5–7 октября 2020 г. – Новосибирск, Россия, 2020. – С. 277.
8. Хайрулин А.Р., Савченко И.В., Станкус С.В. Калорические свойства сплава $\text{Cs}_{0.43}\text{Bi}_{0.57}$ в твердом и жидком состояниях // 13-ый Симпозиум с международным участием

- "Термодинамика и материаловедение": Тезисы докладов, 26–30 октября 2020 г. – Новосибирск, Россия, 2020. – С. 184.
9. Хайрулин А.Р., Савченко И.В., Станкус С.В. Теплоемкость жидкого сплава $Cs_{80}Bi_{20}$ с частично ионным характером межатомного взаимодействия // V Всероссийская научная конференция с элементами школы молодых учёных "Теплофизика и физическая гидродинамика": Тезисы докладов, 13–20 сентября 2020 г. – Ялта, Республика Крым, Россия, 2020. – С. 189.
 10. Хайрулин А.Р. Калорические свойства жидкого сплава $Cs_{60}Pb_{40}$ // Материалы 59-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2021: Теплофизика, 22–23 апреля 2021 г. – Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2021. – С. 122.
 11. Хайрулин А.Р. Калорические свойства жидкого сплава $Na_{15}Pb_{85}$ // XXXVIII Сибирский теплофизический семинар. Тез. докл. 29–31 августа 2022 г. – Новосибирск, Россия, 2022 г. – С. 254.
 12. Хайрулин А.Р., Станкус С.В. Калорические свойства жидких сплавов системы $Na-Pb$ // XV Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение»: Тезисы докл., 3–7 июля 2023 г. – Новосибирск. – С. 62.
 13. Станкус С.В., Хайрулин А.Р. Калорические свойства жидких сплавов системы $Cs-Pb$ // XVI Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-16): Сборник тезисов, 24–29 сентября 2023 г. – Махачкала. – С. 49.
 14. Хайрулин А.Р., Станкус С.В. Энтальпия и теплоемкость сплавов $Cs-Bi$ в жидком состоянии // Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодых учёных "XL Сибирский теплофизический семинар", посвященная 110-летию со дня рождения С.С. Кутателадзе и 300-летию Российской академии наук: Тезисы докл., 20–23 августа 2024 г. – Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2024. – С. 212.

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»

Приложение Б

Первичные экспериментальные данные по инкременту энтальпии исследованных металлов и сплавов

Таблица Б1 – Результаты измерений инкремента энтальпии пустой измерительной ячейки из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$
430,0	65,81	676,7	197,99	923,6	339,13
479,2	91,29	726,1	225,52	973,5	368,92
528,5	117,31	775,4	253,50	1023,0	398,24
577,7	143,74	824,7	281,51	1073,5	429,01
627,3	170,64	874,2	310,11	1123,6	460,44

Таблица Б2 – Результаты измерений инкремента энтальпии пустой измерительной ячейки из тантала (первая серия экспериментов)

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$
429,8	18,81	725,4	62,14	1022,7	106,67
479,1	25,91	775,1	69,55	1072,9	114,61
528,2	33,03	824,5	77,01	1123,3	122,26
577,5	40,27	873,6	84,31	1173,7	129,88
626,8	47,52	923,3	91,86	1224,1	137,99
676,1	54,76	973,0	99,49	1274,7	145,72

Таблица Б3 – Результаты измерений инкремента энтальпии пустой измерительной ячейки из тантала (вторая серия экспериментов)

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$
427,9	18,54	1275,9	145,13	1770,6	224,19
1075,1	113,96	1373,6	160,84	1873,7	242,22
1175,4	129,50	1680,8	209,94	1958,8	256,09

Таблица Б4 – Результаты измерений инкремента энтальпии лития

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
421,3	472,8	3282	777,8	2429,4	16862
431,3	513,9	3567	827,3	2640,8	18330
441,2	552,3	3833	876,9	2845,7	19752
480,6	1162,8	8071	926,2	3053,3	21193
530,1	1377,6	9562	976,1	3266,0	22669
579,8	1596,0	11078	1026,0	3474,4	24116
629,3	1804,1	12522	1076,2	3681,2	25551
678,9	2015,0	13986	1126,3	3884,6	26963
728,5	2224,1	15438	–	–	–

Таблица Б5 – Результаты измерений инкремента энтальпии свинца

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
431,7	17,54	3634	875,8	103,79	21505
481,4	24,37	5049	875,9	103,62	21470
505,9	27,61	5721	877,2	103,97	21543
530,8	30,98	6419	926,8	110,79	22956
555,5	34,65	7179	976,7	118,12	24474
580,3	38,11	7896	1026,5	125,38	25979
630,1	68,41	14175	1076,4	132,65	27485
654,5	72,00	14918	1125,4	140,00	29008
678,4	75,44	15631	1126,4	140,07	29023
678,6	75,51	15646	1175,2	146,83	30423
679,4	75,61	15666	1176,6	147,25	30510
703,9	79,12	16394	1226,1	154,36	31984
728,6	82,64	17123	1271,5	160,94	33347
753,4	86,28	17877	1275,3	161,72	33509
778,2	89,74	18594	1276,0	162,03	33573
827,7	96,83	20063	1325,6	169,66	35154

Таблица Б6 – Результаты измерений инкремента энтальпии сплава Rb33Bi67

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
431,8	21,03	3529	826,9	88,53	14854
456,4	25,23	4233	851,6	92,76	15564
481,2	29,27	4912	871,4	97,02	16279
506,0	33,06	5547	906,4	198,41	33290
506,7	33,48	5618	975,5	213,34	35795
530,7	37,42	6279	976,0	213,51	35824
579,2	45,28	7598	1025,6	223,72	37536
629,1	53,86	9037	1075,6	234,41	39329
678,4	62,41	10471	1170,5	254,63	42722
727,9	70,94	11903	1175,6	255,39	42850
777,5	79,97	13417	–	–	–

Таблица Б7 – Результаты измерений инкремента энтальпии сплава Cs80Bi20

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
857,0	167,35	24787	1021,2	208,26	30846
911,6	180,86	26788	1076,3	222,11	32898
966,5	194,86	28862	1076,3	222,35	32934
1021,0	208,38	30864	–	–	–

Таблица Б8 – Результаты измерений инкремента энтальпии сплава Cs73Bi27

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
431,7	24,81	3809	828,3	106,43	16339
456,5	29,11	4469	877,2	116,77	17926
481,2	34,41	5282	916,8	124,57	19123
505,9	38,95	5980	951,8	186,09	28568
530,7	44,23	6791	976,7	193,47	29702
555,4	48,96	7516	1001,6	200,94	30849
580,2	54,40	8352	1025,7	207,83	31907
629,5	64,74	9938	1051,7	215,61	33100
679,0	75,44	11582	1076,3	222,41	34144
679,1	75,28	11558	1101,6	230,45	35379
729,9	85,91	13189	1126,7	237,54	36468
777,9	95,31	14632	1151,8	245,64	37711
778,1	95,04	14591	1176,9	252,52	38768

Таблица Б9 – Результаты измерений инкремента энтальпии сплава Cs60Bi40

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
431,0	22,33	3647	852,2	158,21	25842
450,7	25,67	4193	877,1	164,43	26858
470,6	29,08	4750	901,8	170,80	27898
490,3	32,57	5320	901,9	170,58	27861
510,1	36,06	5889	926,7	177,01	28912
529,9	39,48	6449	951,6	183,43	29961
549,9	42,97	7018	951,6	183,34	29946
599,5	51,37	8391	976,4	189,68	30982
649,2	60,70	9914	1001,3	195,82	31984
698,7	70,66	11541	1026,3	202,04	33000
728,4	76,49	12494	1051,3	207,97	33969
748,1	80,88	13211	1076,3	214,26	34996
807,5	146,78	23975	1076,5	214,15	34979
827,4	151,99	24826	1126,5	225,81	36883
827,5	152,19	24858	1126,6	225,89	36896

Таблица Б10 – Результаты измерений инкремента энтальпии сплава Cs43Bi57

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
431,1	20,06	3536	619,3	54,25	9562
450,9	23,14	4078	802,6	141,50	24942
470,6	26,16	4610	852,2	152,43	26867
490,4	29,22	5151	902,0	163,35	28792
510,2	32,29	5692	951,7	174,21	30707
530,1	35,39	6238	1001,5	184,81	32576
579,6	47,24	8326	1051,4	195,33	34430
599,4	50,75	8945	1075,9	200,55	35350
599,5	51,00	8989	1126,6	210,91	37175
599,8	50,99	8987	–	–	–

Таблица Б11 – Результаты измерений инкремента энтальпии сплава Li80Pb20

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
422,0	64,83	3047	1042,7	647,13	30412
470,9	91,89	4319	1067,6	669,47	31462
520,2	120,00	5640	1092,6	691,69	32506
1002,5	609,43	28640	1117,1	712,34	33476
1017,6	624,15	29332	–	–	–

Таблица Б12 – Результаты измерений инкремента энтальпии сплава Li78Pb22

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
421,8	59,14	3043	1038,4	601,42	30943
471,0	84,35	4340	1053,6	613,66	31573
519,9	110,38	5679	1068,5	626,52	32234
768,5	256,94	13219	1093,5	646,31	33253
983,6	410,83	21137	1118,2	666,75	34304

Таблица Б13 – Результаты измерений инкремента энтальпии сплава Li50Pb50

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
430,7	32,60	3488	777,5	217,56	23277
440,7	35,06	3751	851,7	240,90	25774
450,5	37,67	4030	926,1	263,19	28158
460,4	40,27	4308	1000,9	285,50	30545
579,4	70,77	7572	1075,7	308,37	32992
717,9	108,80	11640	–	–	–

Таблица Б14 – Результаты измерений инкремента энтальпии сплава Li15,7Pb84,3

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
430,6	20,61	3622	777,5	113,27	19909
455,3	24,68	4338	876,4	129,92	22837
475,2	28,18	4953	975,6	146,89	25820
579,2	78,35	13771	1075,6	163,64	28763
678,4	95,98	16870	1075,7	163,86	28803

Таблица Б15 – Результаты измерений инкремента энтальпии сплава Na90Pb10

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
628,9	352,77	14609	926,0	571,94	23685
678,6	390,86	16186	975,5	607,11	25142
727,9	426,83	17676	1025,6	643,92	26666
777,4	464,06	19218	1075,4	680,06	28163
826,9	500,13	20712	1075,6	679,14	28124
876,4	535,71	22185	–	–	–

Таблица Б16 – Результаты измерений инкремента энтальпии сплава Na79Pb21

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
431,0	58,44	3610	727,9	331,17	20457
450,8	67,44	4166	777,7	363,01	22423
470,6	76,53	4728	827,2	393,46	24304
490,4	85,84	5302	876,9	422,68	26109
510,2	95,21	5881	926,4	451,46	27887
529,8	104,51	6455	976,1	480,07	29655
579,6	128,97	7966	1026,1	508,35	31401
678,7	298,39	18432	1075,9	536,78	33157

Таблица Б17 – Результаты измерений инкремента энтальпии сплава Na69Pb31

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
431,0	45,32	3610	663,6	138,37	11023
441,1	48,78	3886	727,8	258,61	20601
450,7	52,36	4171	777,5	281,15	22397
460,7	56,10	4469	826,9	303,01	24139
485,2	72,91	5808	876,4	324,57	25856
529,7	89,02	7091	926,1	345,93	27558
579,4	107,16	8537	975,8	367,36	29265
628,8	125,33	9984	1025,9	388,58	30956

Таблица Б18 – Результаты измерений инкремента энтальпии сплава Na59Pb41

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
480,4	52,27	5160	728,2	205,81	20315
505,1	59,10	5833	777,7	223,63	22074
529,8	66,14	6529	827,1	241,29	23816
554,7	73,08	7214	876,9	258,34	25500
579,3	80,26	7922	926,3	275,80	27223
629,2	169,04	16685	1025,9	308,74	30474
678,8	187,28	18485	1076,0	325,13	32093

Таблица Б19 – Результаты измерений инкремента энтальпии сплава Na50Pb50

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
431,1	30,51	3512	678,6	172,28	19829
450,8	35,09	4038	728,1	187,92	21628
470,6	39,70	4569	777,7	202,93	23356
490,3	44,38	5107	827,1	217,93	25082
510,2	49,10	5651	876,6	232,94	26810
529,9	53,80	6191	926,3	247,41	28475
530,0	53,82	6195	976,1	262,44	30205
549,7	58,55	6738	1025,9	277,06	31888
653,8	164,42	18924	1075,9	290,83	33473

Таблица Б20 – Результаты измерений инкремента энтальпии сплава Na36,5Pb63,5

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
431,1	25,67	3592	678,4	130,50	18265
450,8	29,57	4138	728,2	142,26	19911
470,5	33,56	4698	777,6	153,96	21548
490,2	37,55	5255	876,7	176,09	24646
510,0	41,69	5835	926,3	187,91	26300
529,7	46,03	6443	975,8	198,43	27772
594,2	110,75	15500	1025,8	210,04	29397
629,2	118,35	16564	–	–	–

Таблица Б21 – Результаты измерений инкремента энтальпии сплава К50Рб50

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
431,2	28,46	3504	901,7	251,05	30911
450,9	32,81	4040	926,8	261,87	32243
470,8	37,05	4562	951,5	272,29	33526
490,5	41,40	5098	976,1	280,71	34563
510,4	45,71	5628	976,3	280,76	34570
530,2	50,13	6172	1025,9	298,59	36765
550,0	54,50	6710	1076,1	313,98	38659
871,9	235,59	29007	1076,3	314,46	38718
877,1	238,22	29332	1076,3	314,50	38724
877,2	238,22	29332	1076,4	314,04	38667

Таблица Б22 – Результаты измерений инкремента энтальпии сплава К33Рб67

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
431,1	23,17	3502	877,1	180,32	27254
450,7	26,64	4026	926,7	191,55	28952
470,5	30,13	4554	976,3	202,86	30661
490,3	33,60	5078	1026,0	214,85	32473
510,2	37,26	5632	1076,1	225,51	34084
753,0	151,08	22834	1076,2	225,74	34119
777,8	157,02	23733	1076,2	226,04	34163
827,5	168,85	25520	–	–	–

Таблица Б23 – Результаты измерений инкремента энтальпии сплава К9,3Рб90,7

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
430,9	18,75	3591	678,4	88,53	16957
450,6	21,61	4140	777,5	104,93	20099
470,3	24,49	4690	876,8	120,96	23169
490,2	27,43	5254	976,2	136,64	26173
510,0	30,38	5820	1076,1	152,26	29165
529,8	33,42	6401	1076,2	152,19	29152
579,2	71,46	13688	–	–	–

Таблица Б24 – Результаты измерений инкремента энтальпии сплава Cs60Pb40

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
827,6	144,44	23488	1001,3	194,73	31667
827,7	144,97	23575	1051,4	208,62	33925
852,0	151,52	24640	1076,3	216,11	35143
901,9	165,38	26894	1076,4	216,07	35137
951,6	179,85	29247	–	–	–

Таблица Б25 – Результаты измерений инкремента сплава Cs50Pb50

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
430,8	20,67	3516	886,6	135,28	23005
450,6	23,77	4042	886,9	135,31	23009
470,3	26,89	4573	896,7	138,19	23500
490,1	30,01	5104	926,5	170,32	28963
510,1	33,22	5650	931,3	172,44	29323
529,9	36,42	6193	946,2	179,21	30474
549,7	39,59	6732	976,0	191,57	32576
629,1	52,60	8944	1000,8	201,58	34278
678,8	60,92	10360	1026,0	210,91	35864
728,2	69,40	11802	1050,8	219,23	37280
778,1	78,25	13306	1076,1	227,62	38706
827,5	87,34	14852	1076,2	227,22	38639
857,6	92,92	15801	1126,1	241,80	41119
872,2	131,61	22381	1176,5	254,06	43203

Таблица Б26 – Результаты измерений инкремента сплава Cs40Pb60

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
431,2	21,93	3893	926,5	162,99	28927
450,9	25,39	4506	951,6	169,57	30096
470,6	28,79	5110	976,4	175,99	31234
490,4	32,30	5732	1001,4	181,87	32279
510,3	35,96	6382	1002,3	182,22	32341
530,0	39,65	7037	1026,4	188,11	33386
887,2	151,87	26954	1051,5	193,41	34326
906,6	157,53	27959	1076,0	199,07	35331

Таблица Б27. Результаты измерений инкремента сплава Cs33Pb67

T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$	T, K	$h_{298,15}, \text{кДж/кг}$	$H_{298,15}, \text{Дж/моль}$
430,8	21,32	3890	876,8	152,56	27832
450,6	24,58	4485	926,3	163,79	29882
470,3	27,92	5095	976,0	174,30	31799
490,3	31,23	5698	1025,8	184,34	33631
510,3	34,48	6290	1075,6	194,00	35393
530,1	37,77	6890	1075,7	194,36	35459
728,5	72,77	13276	1075,8	194,08	35407
803,0	86,38	15759	1075,9	194,38	35463
851,8	146,12	26658	—	—	—

Приложение В

Данные по термическому анализу исследованных сплавов

Таблица В1 – Результаты проведения термического анализа для сплавов Rb–Bi и Cs–Bi*

Сплав	Rb33Bi67	Cs80Bi20	Cs73Bi27	Cs60Bi40	Cs43Bi57
T_L , К	$884,9 \pm 1,5$	834 ± 3	$927,3 \pm 1,5$	$794,9 \pm 1,5$	$784,5 \pm 3$
$(T_R - T_U)_L$, К	18...20	0	0,5	2,9	1,7...6
T_1 , К	–	–	–	–	$656,5 \pm 1,5$
$(T_R - T_U)_1$, К	–	–	–	–	4,5...5
T_2 , К	–	–	–	–	546 ± 6
$(T_R - T_U)_2$, К	–	–	–	–	0

* $T_L, T_1 \dots T_n$ – температура теплового эффекта; $(T_R - T_U)_L, (T_R - T_U)_1 \dots (T_R - T_U)_n$ – величина переохлаждения образца во время соответствующего теплового эффекта. Методика определения температур фазовых превращений описана в разделе 2.7. Обсуждение результатов термического анализа (в том числе, каким типам фазовых превращений соответствуют наблюдаемые тепловые эффекты) приведено в разделе 4.

Таблица В2 – Результаты проведения термического анализа для сплавов Li–Pb

Сплав	Li80Pb20	Li78Pb22	Li50Pb50	Li15,7Pb84,3
T_L , К	$980,2 \pm 1,5$	$1021,8 \pm 1,5$	$757,0 \pm 1,5$	$505,6 \pm 1,5$
$(T_R - T_U)_L$, К	0	0,5...1,2	1,2...1,7	0,8
T_1 , К	$977,7 \pm 1,5$	–	–	–
$(T_R - T_U)_1$, К	0,04	–	–	–
T_2 , К	$931,7 \pm 1,5$	–	–	–
$(T_R - T_U)_2$, К	7,7	–	–	–

Таблица В3– Результаты проведения термического анализа для сплавов Na–Pb

Сплав	Na90Pb10	Na79Pb21	Na69Pb31
T_L , К	$593,0 \pm 1,5$	$644,5 \pm 1,5$	$677,4 \pm 1,5$
$(T_R - T_U)_L$, К	0,2...0,5	4...4,3	0,2
T_1 , К	$369,3 \pm 1,5$	$640,2 \pm 1,5$	$458,8 \pm 1,5$
$(T_R - T_U)_1$, К	0	12...13,6	0
Сплав	Na59Pb41	Na50Pb50	Na36,5Pb63,5
T_L , К	$603,2 \pm 1,5$	$644,5 \pm 3^*$	$573,2 \pm 1,5$
$(T_R - T_U)_L$, К	21...22	15...24	0
T_1 , К	$454,9 \pm 1,5$	–	$570,5 \pm 1,5$
$(T_R - T_U)_1$, К	0	–	1,2...2,1

* Экстраполяция к нулевому переохлаждению

Таблица В4 – Результаты проведения термического анализа для сплавов К–Рb

Сплав	K50Pb50	K33Pb67	K9,3Pb90,7
T_L , К	$862,7 \pm 1,5$	732 ± 7	$542,1 \pm 3$
$(T_R - T_U)_L$, К	6,1...7,2	0	8,6...8,7
T_1 , К	–	$649,20 \pm 3$	–
$(T_R - T_U)_1$, К	–	0,9	–
T_2 , К	–	$619,7 \pm 3$	–
$(T_R - T_U)_2$, К	–	0	–
T_3 , К	–	$555,4 \pm 3$	–
$(T_R - T_U)_3$, К	–	0,5	–
T_4 , К	–	$541,9 \pm 3$	–
$(T_R - T_U)_4$, К	–	0	–

Таблица В5 – Результаты проведения термического анализа для сплавов Cs–Рb

Сплав	Cs60Pb40	Cs50Pb50	Cs40Pb60	Cs33Pb67
T_L , К	$802 \pm 3^*$	$918,3 \pm 1,5$	$876,7 \pm 1,5$	$839 \pm 1,5$
$(T_R - T_U)_L$, К	14...16	0,6...1,8	0	0
T_1 , К	–	902 ± 3	–	$834 \pm 1,5$
$(T_R - T_U)_1$, К	–	1...1,2	–	0,03
T_2 , К	–	$871 \pm 3^*$	–	–
$(T_R - T_U)_2$, К	–	11...23	–	–

* Экстраполяция к нулевому переохлаждению