

Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок / П.И. Быстров, Д.Н. Каган, Г.А. Кречетова, Э.Э. Шпильрайн. М.: Наука, 1988. 263 с. — ISBN 5-02-006588-9.

В монографии систематизированы и обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований свойств жидкометаллических теплоносителей и рабочих тел для современных и перспективных энергетических установок на основе щелочных (литий, натрий, калий, рубидий, цезий) и щелочноземельных (бериллий, магний, кальций, стронций, барий) металлов и их двойных и тройных систем. Рассмотрены теплофизические свойства в жидкой и паровой фазах, электрофизические, оптические и капиллярные свойства. Изложена методика выбора наиболее эффективных жидкометаллических теплоносителей.

Для специалистов в области исследования жидких металлов и их многокомпонентных систем, создания на их основе новых типов теплоносителей и разработки высокотемпературного энергетического и технологического оборудования — теплофизиков, теплоэнергетиков, физиков.

Рецензенты:

доктор физико-математических наук

*В.Е. Зиновьев*

доктор физико-математических наук

*С.В. Лебедев*

Ж 2300000000-484  
042 (02)-88 266-88-1

ISBN 5-02-006588-9

© Издательство "Наука", 1988 г.

## ВВЕДЕНИЕ

Основной путь повышения эффективности энергетических установок — увеличение рабочих температур процессов преобразования и передачи энергии. Высокие температуры и плотности тепловых потоков — основные характеристики наиболее прогрессивных направлений современной энергетики, а тем более энергетики завтрашнего дня — как стационарной, так и транспортной. Высокотемпературные надстройки прямого преобразования энергии в паросиловых теплоэнергетических установках, атомная энергетика с реакторами на тепловых и быстрых нейтронах, космическая техника, термоядерная энергетика — далеко не полный перечень этих направлений. Кроме того, жидкометаллические теплоносители находят все более широкое применение в металлургии и химической технологии. Оптимальными теплоносителями и рабочими телами соответствующих установок являются жидкие металлы, а также их бинарные и многокомпонентные системы. Теплоносители этого класса обладают комплексом уникальных тепло-, электро- и ядерно-физических свойств: высокой теплопроводностью и низким давлением паров, относительно большой теплоемкостью и малой вязкостью, высокой теплотой парообразования и достаточно малой плотностью, хорошими капиллярными и сорбционными свойствами соответственно в жидкой и паровой фазах, отсутствием долгоживущих радиоактивных изотопов. Многокомпонентные жидкометаллические системы на основе щелочных и щелочноземельных металлов представляют собой высокотемпературные теплоносители принципиально нового типа — с регулируемыми свойствами. Изменяя компонентный состав, можно создать теплоноситель с заданными характеристиками, который, сохраняя достоинства чистых компонентов, обладает рядом важных специфических свойств. Одно из них — чрезвычайно низкая температура кристаллизации, которая для некоторых композиций ниже, чем для всех известных на Земле металлических жидкостей ( $T_{\text{крист}} = -80^\circ\text{C}$ ), следовательно, эти системы остаются жидкими в любых земных условиях и в космосе. Энергетические установки с такими теплоносителями обладают оптимальными термодинамическими и пусковыми характеристиками.

Следует отметить, что наиболее эффективным средством переноса тепла и термостабилизации большинства высокотемпературных установок преобразования энергии являются тепловые трубы — испарительно-конденсационные устройства с жидкими металлами в качестве теплоносителей. Механизм переноса тепла в тепловых трубах состоит в испарении

жидкости в зоне подвода тепла и конденсации ее паров в зоне теплоотвода, а циркуляция теплоносителя по парожидкостному контуру обеспечивается действием капиллярных сил. Ввиду небольшого перепада температур вдоль трубы фазовый переход в обеих зонах (теплопринимающей и теплоотдающей) происходит при близких температурах, т.е. тепловая труба практически изотермична. Жидкометаллическая тепловая труба, обеспечивая недостижимые ранее тепловые потоки (до  $15 \cdot 40^4$  кВт/м<sup>2</sup>) при минимальном перепаде температур, может применяться в перспективных высокотемпературных энергетических циклах. Очевидны также преимущества использования тепловых труб и теплообменных аппаратов на их основе в базовой теплоэнергетике, для охлаждения электродвигателей, трансформаторов и лопаток турбин, для охлаждения электронных модулей, в промышленной теплоэнергетике, в системах отопления, горячего водоснабжения, вентиляции и кондиционирования воздуха, утилизации тепла уходящих газов при создании рекуператоров, экономайзеров, регенеративных теплообменников и др., в различных областях машиностроения. Более широкое промышленное внедрение тепловых труб сдерживается недостаточной изученностью их свойств и особенностей, обусловленных протекающими процессами тепло- и массопереноса, которые накладывают ряд ограничений на их рабочие характеристики. Знание этих характеристик в значительной степени определяется достоверностью используемых в расчетах теплофизических свойств жидкометаллических теплоносителей в паровой и конденсированной фазах, которые в настоящее время слабо освещены, а в ряде случаев и вообще отсутствуют в литературе. Тем более отсутствуют монографии, как советские, так и зарубежные, где был бы дан единый подход к проблеме, а именно обоснование применения жидкометаллических теплоносителей для тепловых труб и энергетики, формулировка и анализ основных физических процессов в аппаратах и обеспечение комплексом паспортизованных теплоносителей во всей области рабочих температур.

В данной книге сделана попытка восполнить этот пробел. В ней наряду с прикладными вопросами приводится базирующийся на анализе первичной литературной информации и результатах выполненных авторами исследований полный набор свойств жидкометаллических теплоносителей и рабочих тел для современных и перспективных энергетических установок на основе щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочноземельных (Be, Mg, Ca, Sr, Ba)\* металлов и их двойных и тройных систем в диапазоне параметров, охватывающем с большим запасом реально возможную область применения. Рекомендуемые данные представлены в виде таблиц и уравнений, удобных для физического анализа и непосредственного использования в проектно-конструкторских разработках высокотемпературного энергетического и технологического оборудования.

В литературе существует ряд справочных изданий, в которых табулировались теплофизические свойства щелочных и щелочноземельных металлов [1–14]. Более старые издания проанализированы в [1, 5]. Указанные

\*Собственно, щелочноземельными металлами являются только Ca, Sr и Ba, а все 5 металлов называются элементами подгруппы щелочноземельных металлов.

справочные монографии — за исключением [1, 5] и отчасти [7] — носят чисто компилятивный характер, они не претендуют на критический анализ всех исходных данных и внутреннюю согласованность рекомендуемых величин, как и на объективную оценку их достоверности. Но и имеющиеся в них данные относятся в основном [1–4, 11, 12, 14] к щелочным металлам (ЩМ), не затрагивая свойств щелочноземельных металлов (ЩЗМ). Безусловно лучший на сегодня термодинамический справочник [5], являясь классическим примером фундаментального критического справочного издания, посвящен только определенной группе термодинамических свойств (калорические свойства и данные о равновесии жидкость—пар). Таким образом, ни одно из существовавших к настоящему времени обобщений не содержало исчерпывающих данных о полном комплексе тепло- и электрофизических, капиллярных, оптических свойств рассматриваемых групп жидкометаллических теплоносителей с условием внутренней согласованности и оценкой надежности рекомендуемых данных. В еще большей мере это относится к теплоносителям на базе двойных и тройных жидкометаллических систем (сплавов), обобщения по свойствам которых здесь сообщаются впервые.

При табулировании каждого свойства специально рассматривался вопрос о вкладах экспериментальных и расчетных данных в формирование соответствующего массива. Современный уровень теоретических расчетов обеспечивает физически достоверную передачу поведения теплофизических свойств жидкометаллических теплоносителей. Однако только степень количественного соответствия, т.е. надежности получаемых расчетных результатов, определяла выбор — являются ли они средством аппроксимации, чтобы обеспечить научно обоснованный выбор вида уравнений с экспериментальным подбором коэффициентов, либо участвуют как самостоятельный массив с соответствующим статистическим весом наряду с экспериментальными данными, либо, наконец, являются основным источником при табулировании рассматриваемого свойства. Примером первого подхода могут являться данные о свойствах жидкой фазы. Примером второго — данные по фазовому равновесию, когда результаты расчетов давления насыщения при  $T \leq 700$  К по III закону термодинамики с предварительным выбранной величиной  $\Delta_s H_1^0(0)$  вводились в ЭВМ (методический анализ показывает, что  $P_s - T_s$  измерения при этих температурах недостаточно надежны) совместно с экспериментальными данными при более высоких температурах. Примером третьего подхода являются таблицы термодинамических свойств паровой фазы лития, калия, натрия, рассчитанные в широком диапазоне температур и давлений методом разложения по степеням активности исходных атомов с групповыми интегралами в качестве коэффициентов разложения. При этом в случае лития интегралы определялись чисто теоретическим путем с привлечением только квантовомеханических расчетов, а в случае натрия и калия — полуэмпирическим. Теоретическим путем — с использованием потенциалов, полученных на основе квантовомеханических расчетов — табулированы данные о переносных свойствах пара лития и натрия при низком давлении (мономеры), однако при высоких давлениях поправка вводилась по результатам измерений, т.е. имел место комбинированный подход.

В каждом случае преследовалась цель получить внутреннее согласование термических и калорических свойств и соответствующих производных функций, а также переносных свойств.

Число знаков в коэффициентах рекомендуемых аппроксимационных уравнений на единицу превышает число знаков в таблицах с тем, чтобы избежать возникновения дополнительной погрешности при расчетах за счет округления. Число же знаков в таблицах обеспечивает использование рекомендуемых значений функций с погрешностью, не превышающей заявленную (обеспечена надежность предпоследнего знака). В зоне экстраполяции число знаков уменьшено на единицу. Как правило, таблицы имеют 4 знака, что полностью отвечает указанным требованиям. Такой подход обеспечивает гарантированную надежность таблиц и в то же время избавляет от часто имеющей место иллюзии завышения точности при необоснованно большом числе знаков. К сожалению, во многих справочных изданиях, в том числе в столь квалифицированном, как [5], вид таблиц (по числу знаков) не обеспечен точностью рекомендуемых значений.

В процессе работы над книгой было проанализировано около тысячи оригинальных — экспериментальных и теоретических — и обзорных работ. Ссылки на все использованные источники представлены либо непосредственно в списке литературы (как правило, более новые работы), либо упоминанием автора в тексте с отсылкой к какому-либо обзорному изданию, содержащему необходимую библиографическую сводку. Ссылки на публикации, упомянутые в подстрочных примечаниях и заключениях, приведены в конце списка литературы.

## Глава первая

# ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

## 1.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ

### 1.1.1. Термические константы

Критические параметры — одна из основных термодинамических характеристик вещества. Достоверность любого уравнения состояния определяется прежде всего тем, передает ли данное УС основные термодинамические особенности вещества в критической точке. Разработанный принцип соответственных состояний (ПСС) базируется на общности свойств термодинамически подобных веществ в приведенных координатах  $\tau = T/T_{кр}$ ,  $\pi = P/P_{кр}$ , а степень отличия этих координат от единицы ограничивает диапазон корректного введения целого ряда допущений относительно термодинамических свойств вещества.

Подгруппа щелочных металлов (ЩМ) — единственная в периодической системе подгруппа металлов, критические параметры (КП) которых систематически изучались экспериментально. Основной массив экспериментальных данных приведен в известных работах Бониллы и др., Диллона и др., Эвинга и др., Кикоина, Сенченкова, Алексеева и др., Хенсела и др. (подробная библиография содержится в обзорах [15–22]). При экстраполяционной оценке критической температуры используется обращение при этой температуре в нуль некоторых физических характеристик (поверхностного натяжения, разности ортобарических плотностей, теплоты испарения, обратных величин теплоемкости и коэффициента объемного расширения, а также ряда критериальных величин). Обобщающие зависимости, основанные на теории подобия, в частности на принципе соответственных состояний, позволяют оценить критические параметры целой группы веществ. Для определения критической температуры металлов рекомендуется использовать ПСС в форме Гроссе [5], согласно которому зависимость  $\Delta S_{исп} = f(\tau)$  (где  $\Delta S_{исп}$  — энтропия испарения) является универсальной. Для получения этой зависимости можно использовать наиболее изученный металл, например цезий. Надежность метода подкрепляется тем обстоятельством, что (в отличие, например, от экстраполяции поверхностного натяжения) полученные результаты, как правило, не противоречат  $P_s$ ,  $T_s$ -данным, так как последние используются для нахождения  $\Delta H_{исп}$  и  $\Delta S_{исп}$ . Для получения двух других КП можно использовать экстраполяцию к найденной критической температуре соответственно давления и полусуммы ортобарических плотностей [5] либо безразмерных комплексов [20], включающих эту величину. При этом частным случаем ПСС является

правило прямолинейного диаметра (ППД), достаточно универсального в приведенных координатах. Экстраполяция давления – более сложная задача, поэтому при отсутствии экспериментальных данных в области высоких температур целесообразно (особенно для щелочноземельных металлов) сначала оценить критический фактор сжимаемости  $Z_{кр} = P_{кр} V_{кр} / RT_{кр}$ , а затем уже вычислять критическое давление. В недавних обзорах [16, 17], где проанализированы методы определения КП как на основе разнородных экспериментальных данных, так и на основе полуэмпирических оценок, приведены критические параметры щелочных металлов. Эти параметры можно рекомендовать к применению (см. табл. 1.1), но с большим, чем в [16, 17], допуском, особенно для легких металлов. В теоретических работах [22] показано, что большое изменение  $Z_{кр}$ , равно как и зависимости типа  $Z_{кр} = f(A)$  или  $Z_{кр} = f(N)$ , где  $A$  и  $N$  – атомная масса и порядковый номер элемента [16–18], вряд ли имеет физический смысл. Измерения электропроводности паров щелочных металлов (K, Rb, Cs), выполненные Сенченковым и др., Хенселом, Ренкертом, Фрейландом и др. и обобщенные в [15]\*, показали, что в критической области электропроводность достигает  $2,5 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ , т.е. близка к минимально возможной для жидкого металла. Это означает, что при сжатии происходит металлизация паров [22], т.е. пар находится в металлической области относительно границы металл–диэлектрик, а проводимость носит металлический характер. Иными словами, пары щелочных металлов сильно ионизованы, валентные электроны коллективизируются, т.е. атомы не существуют, и пар представляет собой сильно взаимодействующую электрон-ионную плазму, а КП определяются кулоновским взаимодействием [22]. При критической плотности доступные области движения валентных электронов в парах щелочных металлов перекрываются. Для произвольно расположенных сфер максимальная доля занимаемого ими объема, при которой они еще не перекрываются, равна 0,29. В парах щелочных металлов

$$\text{доля разрешенного объема в критической области} \quad \frac{4}{3} \pi (e^2/I)^3 n_i \approx 0,4$$

(где  $e$  – заряд электрона,  $I$  – потенциал ионизации,  $n_i$  – плотность ионов), т.е. выше порогового значения 0,29 (порога протекания). Применяв модельное уравнение состояния ван-дер-ваальсовского типа с учетом кулоновского взаимодействия для критических условий

$$= \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0 \quad \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0 \right], \text{ получим выражение КП через параметры уравнения}$$

состояния, которое в приведенных координатах становится универсальным, что является обоснованием ПСС. Следует отметить [23], что ПСС выполняется и для ряда калорических величин щелочных металлов. Полученное в [22] значение  $Z_{кр}$ , видимо, несколько завышено, но постоянно

\*На VI Международной конференции по жидким и аморфным металлам, г. Гармиш-Партенкирхен, ФРГ, 1986 г. (LAM-6) Ф. Хенсел сообщил результаты своих последних измерений критических параметров ЩМ:

$$\text{Rb} - T_{кр} = 2017 \text{ К}, P_{кр} = 12,45 \text{ МПа}, \rho_{кр} = 292 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3},$$

$$\text{Cs} - T_{кр} = 1924 \text{ К}, P_{кр} = 9,25 \text{ МПа}, \rho_{кр} = 379 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}.$$

Таблица 1.1

Критические параметры щелочных металлов

ЩМ	$T_{кр}, \text{ К}$	$P_{кр}, \text{ МПа}$	$\rho_{кр}, \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$	$V_{кр} \cdot 10^6, \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$Z_{кр}$	$\rho_{тр}/\rho_{кр}$	$T_{тр}/T_{кр}$
Li	3680±300	60 ±15	126±50	55±20	0,11±0,06	4,08±1,5	0,123±0,01
Na	2503±50	25,6±1,5	207±30	111±15	0,14±0,04	4,47±0,7	0,148±0,003
K	2281±30	16,4±1	194±25	202±25	0,17±0,04	4,27±0,6	0,148±0,002
Rb	2106±15	13,2±1,2	347±25	246±20	0,19±0,04	4,26±0,5	0,148±0,001
Cs	2043±15	11,7±0,3	430±25	309±20	0,21±0,04	4,27±0,4	0,148±0,001

Таблица 1.2

Критические параметры щелочноземельных металлов

ЩЗМ	$T_{кр}, \text{ К}$	$P_{кр}, \text{ МПа}$	$\rho_{кр} \cdot 10^{-3}, \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$	$V_{кр} \cdot 10^6, \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$Z_{кр}$	$\rho_{тр}/\rho_{кр}$	$T_{тр}/T_{кр}$
Be	7500±800	989±300	0,434±0,05	20,8±2			0,21±0,02
Mg	3650±300	169±50	0,411±0,05	59,1±6			0,25±0,02
Ca	4280±300	106±30	0,363±0,05	110,4±10	0,33±0,05	3,8±0,5	0,26±0,02
Sr	4000±300	78±20	0,618±0,08	141,8±15			0,26±0,02
Ba	4400±450	77±20	0,879±0,1	156,2±15			0,23±0,02

для металлов одинаковой валентности, что указывает на термодинамическое подобие внутри группы. Рекомендуемые (табл. 1.1) значения  $Z_{кр}$  с учетом допуска отличаются от этой величины на 40–50%. В работе [22] установлены следующие связи между критическими параметрами щелочных металлов:  $P_{кр} \sim T_{кр}^4$ ;  $1/V_{кр} = \rho/\mu \sim T_{кр}^3 \sim I^3$ ;  $T_{кр} \sim I$  (согласно экспериментальным данным для ЩМ  $I/kT \approx 23$ ).

Гораздо сложнее оценить КП щелочноземельных металлов (ЩЗМ). Объем экспериментальных данных весьма ограничен, а имеющиеся в литературе оценки очень разноречивы. Например, рекомендуемые в [18, 20, 21]  $P_{кр}$  бериллия расходятся более чем в 20 раз. Для определения критической температуры ЩЗМ нами были использованы оценки по ПСС [20] и, кроме того, был выполнен независимый расчет по экспериментальным данным о поверхностном натяжении [24]; при этом привлекались также результаты приблизительной оценки  $\sigma = f(T)$  [18], однако с меньшим весом. Ввиду некорректности прямолинейной экстраполяции поверхностного натяжения  $\sigma$  к критической температуре соответствующим данным о  $T_{кр}$  в целом придавался меньший вес, чем величинам  $T_{кр}$ , полученным на основе ПСС. Следует отметить постоянство (с разбросом не более 10%) критерия  $\tau_{тр} = T_{тр}/T_{кр} = 0,24$  (индекс "тр" означает параметры в тройной точке) для рекомендуемых значений  $T_{кр}$  ЩЗМ (табл. 1.2). Для ЩМ  $\tau = 0,14$  (см. табл. 1.1), что было показано ранее в [23]. Этот факт является дополнительным подтверждением достаточной надежности оценок по ПСС, в основе которых лежат критерии подобия термодинамических свойств металлов. Из табл. 1.1 видно также, что для ЩМ величина  $\rho_{тр}/\rho_{кр}$  постоянна и равна 4,3, что эквивалентно универсальности ППД для данной группы металлов. Это правило в приведенных координатах можно записать следующим образом:

$$\bar{\rho} - \rho_{кр} = f(\tau) = [(\bar{\rho}_{тр} - \rho_{кр})/(\tau_{тр} - 1)](\tau - 1), \quad (1.1)$$

где  $\bar{\rho} = 0,5(\rho' + \rho'')$ ;  $\rho'$  и  $\rho''$  — ортобарические плотности на нижней и верхней пограничных кривых, или в виде

$$\bar{\rho}/\rho_{кр} = f(\tau) = 1 + [(\bar{\rho}_{тр}/\rho_{кр} - 1)/(\tau_{тр} - 1)](\tau - 1). \quad (1.2)$$

Универсальность выражения (1.2) для ряда металлов, т.е. универсальность правила прямолинейного диаметра (ППД) (ППС применительно к плотности) эквивалентна идентичности комплекса  $\frac{\bar{\rho}_{тр}/\rho_{кр} - 1}{\tau_{тр} - 1}$  для этих металлов, и соответственно наоборот. Для ЩМ этот комплекс равен (–3,7). Если допустить согласно ПСС (как и для  $\Delta S_{исп}$ ) универсальность зависимости  $\bar{\rho}/\rho_{кр} = f(\tau)$  для более широкого круга металлов, включающего ЩЗМ, то указанный комплекс сохранит и для них свое значение. Тогда для ЩЗМ

$$\bar{\rho}_{тр}/\rho_{кр} = 1 - 3,7(\tau_{тр} - 1). \quad (1.3)$$

Для указанного значения  $\tau_{тр}$  ЩЗМ будем иметь  $\bar{\rho}_{тр}/\rho_{кр} \approx 3,8$ . Рекомендуемые значения  $\rho_{кр}$  ЩЗМ (табл. 1.2) получены по соотношению (1.3) с использованием данных о  $\rho_{тр}$  (практически при температуре плавления для  $P \approx 0,1$  МПа) [24]. Как отмечалось выше, оценка  $P_{кр}$  ЩЗМ весьма нена-

дежна, расхождения приводимых в литературе значений превышают порядок. Определение критического фактора сжимаемости (а затем уже  $P_{кр}$ ) — более надежный подход, так как он основан на определенных физических предпосылках, ограничивающих величину  $Z_{кр}$ . В отличие от паров щелочных металлов пар ЩЗМ при критических параметрах атомизирован, так как критерий  $\frac{4}{3} \pi (e^2/I)^3 n_i < 0,29$ , т.е. ионизация атомов и коллективизация электронов существенно слабее. Соответственно  $Z_{кр}$  должно быть ближе к ван-дер-ваальсовскому значению 0,37\*. Например, достаточно хорошо экспериментально изученный металл II группы — ртуть (работы Киикоина—Сенченкова, Хенсела и др.) имеет  $Z_{кр} = 0,33$  [15]. Эту же величину  $Z_{кр}$  можно принять и для ЩЗМ с допуском  $\pm 0,05$ :

$$Z_{кр}^{ЩЗМ} = \text{const} = 0,33 \pm 0,05.$$

Постоянство  $Z_{кр}$  для всех ЩЗМ не вызывает удивления в случае ван-дер-ваальсовского пара и не противоречит поведению изотерм  $Z = f(P)$ , если учесть, что критические параметры находятся в области:  $T_{кр} < T_B$  (температура Бойля),  $B < 0$  ( $B$  — второй вириальный коэффициент);  $Z_{кр} < 1$ ,  $(\partial Z/\partial T)_P > 0$ ;  $(\partial Z/\partial P)_T < 0$ , что определяется условием  $\lim_{P \rightarrow 0} (\partial Z/\partial P)_T = B$ ,

т.е.  $P_{кр}$  лежит левее минимума на изотерме  $Z = f(P)$ . Рекомендуемые в табл. 1.2 критические параметры согласованы с рекомендуемыми  $P_s$ ,  $T_s$ -данными (см. раздел 1.1.6) и с рекомендуемыми значениями теплоты испарения (раздел 1.3.2). Это базируется на согласованности теплоты испарения (основного параметра в методе Гроссе) с  $P_s$ ,  $T_s$ -данными по производной (уравнение Клапейрона—Клаузиуса) и по абсолютному значению (III закон термодинамики). Последнее легко вытекает из корреляции: минимальная температура нормального кипения ( $T_{н.к}$ , см. с. 12) — максимальное давление насыщения в области, далекой от  $P_{кр}$ , — минимальная теплота испарения — минимальная критическая температура. В данном случае ПСС в форме Гроссе может быть обоснованием приближенных эмпирических правил типа  $r/T_{кр} \approx \text{const}$ ,  $T_{н.к}/T_{кр} \approx \text{const}$ ,  $r/T_{н.к} \approx \text{const}$ . В частности, с погрешностью около 10% (см. табл. 1.1; 1.2; 1.6; 1.7) для обеих групп металлов  $T_{н.к}/T_{кр} \approx 0,43$ . Особенность соотношения между критическими параметрами Ca и Sr определяется тем обстоятельством, что их ( $P_s - T_s$ )-зависимости пересекаются в области 3300 К [5].

Следует отметить несогласованность рекомендуемых в [18] значений КП с  $P_s$ ,  $T_s$ -данными. Предлагаемый в [18] метод определения  $T_{кр}$  и  $\rho_{кр}$  по данным о  $\sigma$  и  $\rho$  (с оценкой  $d\sigma/dT$  и  $d\rho/dT$ ) в точке плавления не может претендовать на достаточную надежность. Поскольку механизмы взаимодействия в парах щелочных и щелочноземельных металлов при критических параметрах различны, корреляции  $Z_{кр} = f(A)$  и  $Z_{кр} = f(N)$  [16–18] носят случайный характер. Рекомендуемые в табл. 1.2 и в [20, 21] данные о КП ЩЗМ различаются между собой, но попадают в суммарное поле допусков.

Полиморфизм в щелочных металлах при  $T > 298,15$  К не наблюдается, однако он отмечен при более низких температурах (Li, Na). Этот вопрос

\* Для ленард-джонсовской жидкости  $Z_{кр} = 0,36$ .

подробно рассмотрен в [1]. Температуру плавления измеряют, как правило, при атмосферном давлении. Ввиду большой крутизны кривой фазового равновесия "твердое тело – жидкость" отрицательная поправка на отличие температуры рассматриваемых металлов в тройной точке от температуры плавления при атмосферном давлении не превышает 0,01 К. Значения температур плавления ШМ при  $P = 0,1013$  МПа рекомендованы после анализа экспериментальных данных (см. библиографию в [5, 25, 26]):

ШМ...	Li	Na	K	Rb	Cs
$T_{пл}, K...$	453,67±0,03	371,02±0,03	336,76±0,1	312,46±0,03	301,63±0,04

Максимальный статистический вес был придан данным Отта и Гоутса и др., Дугласа и др., Мартина и др., Стокса и др. Методически указанные работы выполнены идентично: термический анализ с учетом влияния малых примесей (в том числе образующих твердые растворы) и экстраполяция результатов к чистому веществу (суммарное содержание примесей в образцах  $\leq 0,1\%$ ).

Некоторые ШЗМ (Be, Ca, Sr) характеризуются полиморфизмом в твердой фазе при  $T > 298,15$  К. Долгое время считавшиеся установленными полиморфизм бария и наличие третьей аллотропической модификации кальция и стронция не подтвердились позднейшими исследованиями [5, 27, 28]. Для получения рекомендуемых значений температур полиморфного превращения, приводимых ниже:

ШЗМ	Be ( <i>эпу-оцк</i> )	Mg ( <i>эпу</i> )	Ca ( <i>кпу-оцк</i> )	Sr ( <i>кпу-оцк</i> )	Ba ( <i>оцк</i> )
$T_{п.л.}, K...$	1550 ± 5	—	717 ± 4	829 ± 3	—

были приняты во внимание только исследования Мартина, Лосби, Кайзера, Питерсона и Макхана с веществами максимальной чистоты, выполненные, как правило, методами дифференциально-термического анализа (ДТА) с рентгеноструктурной оценкой образцов. В скобках указан тип кристаллической решетки.

Температура плавления ШЗМ в основном определялась в тех же работах, что и температура полиморфного превращения (обе – при  $P = 0,1013$  МПа) (библиографию см. в [5, 27, 28]). При получении рекомендуемых значений  $T_{пл}$ :

ШЗМ ...	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$T_{пл}, K...$	1560 ± 5	923 ± 1	1114 ± 3	1041 ± 2	1000 ± 2

учитывались результаты новейших измерений [27, 29]. При выборе статистического веса работ сохранены указанные выше критерии. Следует отметить аномально низкую температуру плавления магния. Это связано с тем, что структура *эпу*, сохранившаяся без полиморфных превращений до температуры плавления только у магния, является неустойчивой при высоких температурах.

На основе рекомендуемых данных о давлении насыщения паров ШМ и ШЗМ  $P_s = f(T_s)$ , рассмотренных в разделе 1.1.6, получены температуры нормального кипения (температуры насыщения при  $P = 0,1013$  МПа):

ШМ...	Li	Na	K	Rb	Cs
$T_{н.к.}, K...$	1616,2	1156,3	1030,4	960,4	942,3

Таблица 1.3

Теплота сублимации щелочных и щелочноземельных металлов

Me	$\Delta_S H_1^0, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		Me	$\Delta_S H_1^0, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	
	при 0 К	при 298,15 К		при 0 К	при 298,15 К
Li	157,74±1	159,3±1	Be	319,8±5	324±1
Na	107,76±0,7	107,5±0,7	Mg	146,00±0,8	147,2±0,8
K	89,89±0,5	89,0±0,5	Ca	177,33±0,8	177,8±0,8
Rb	82,19±0,8	80,9±0,8	Sr	160,87±1,4	160,5±1,4
Cs	78,01±1,0	76,5±1,0	Ba	179,71±3	179,0±3

Таблица 1.4

Термодинамические свойства щелочных металлов в конденсированной фазе при  $T = 298,15$  К и  $P = 0,1013$  МПа

ШМ	$C_p, \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$H-H(0), \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$S, \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$-G, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
Li	24,86±0,03	4,632±0,02	29,12±0,15	4,050±0,02
Na	28,23±0,02	6,460±0,02	51,30±0,2	8,835±0,04
K	29,60±0,03	7,088±0,02	64,68±0,2	12,20±0,04
Rb	31,06±0,03	7,489±0,02	76,78±0,3	15,40±0,05
Cs	32,21±0,03	7,711±0,02	85,23±0,3	17,17±0,06

Таблица 1.5

Термодинамические свойства щелочноземельных металлов в конденсированной фазе при  $T = 298,15$  К и  $P = 0,1013$  МПа

ШЗМ	$C_p, \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$H-H(0), \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$S, \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$-G, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
Be	16,44±0,1	1,950±0,02	9,500±0,08	0,8825±0,01
Mg	24,90±0,1	5,000±0,03	32,68±0,2	4,744±0,02
Ca	25,94±0,3	5,730±0,05	41,60±0,4	6,673±0,07
Sr	26,79±0,1	6,570±0,02	55,70±0,2	10,04±0,03
Ba	28,09±0,2	6,910±0,04	62,50±0,4	11,72±0,07

ШЗМ ...	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$T_{н.к.}, K...$	2743,3	1366,4	1768,4	1659,3	2120,2

Погрешность значений  $T_{н.к}$  составляет 1–1,5 К.

В табл. 1.3 приведены рекомендуемые значения теплот (энтальпий) сублимации в моноатомный пар ( $\Delta_S H_1^0$ ), т.е. в пар того же молекулярного состава, что и конденсированная фаза. Эти величины, являющиеся важ-

нейшими термодинамическими константами, несколько уточнены по сравнению с приведенными в [5, 30] с учетом последних исследований [31]. Анализ дан в разделе 1.1.6\*.

	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$\Delta_s H_1^0(0)$	159,4	107,1	89,2	80,9	76,1	324	147,6	178,2	164	180
$r_a$	158	191	239	248	272	112	158	193	212	220
$r_i$	74	102	138	149	170	33	72	100	116	136

Эти данные относительно  $\Delta_s H_1^0(0)$  хорошо согласуются с рекомендуемыми в табл. 1.8. Данные табл. 1.3 соответствуют рекомендациям КОДАТА—МСНС [10]. В табл. 1.4 и 1.5 представлены термодинамические свойства ЦМ и ЩЗМ при 298,15 К и 0,1013 МПа, анализ которых содержится в разделе 1.1.5.

### 1.1.2. Уравнение состояния, $P$ , $V$ , $T$ -данные, термические коэффициенты

Сложность теоретического расчета теплофизических свойств жидких металлов объясняется особенностями металлической жидкости. Во-первых, жидкий металл, как и любая жидкость, характеризуется (в отличие от кристалла) отсутствием дальнего порядка, но в то же время не является (в отличие от газа) полностью хаотической системой. Во-вторых, жидкий металл, по данным рентгено- и нейтронографического анализа, достаточно близок к простой жидкости (т.е. к системе частиц со сферически-симметричным потенциалом парного межатомного взаимодействия, потенциальная энергия которой представляет собой соответствующую конфигурационную энергию), но таковой не является. Это объясняется тем, что металл представляет собой ионный остов, погруженный в Ферми-газ электронов проводимости, т.е. является двухкомпонентной системой. Необходимость учитывать влияние электронной подсистемы — специфическая особенность металлической жидкости, которая определяет различие в расчетах потенциальной энергии металлических и простых диэлектрических жидкостей, требуя для металлов привлечения специального аппарата квантовой статистики или использования более сложного модельного эффективного потенциала, чем потенциал Ленарда—Джонса, обычно применяемый для простых жидкостей.

Без учета вклада электронного газа (простая жидкость) внутренняя энергия системы  $E$  и давление  $P$  связаны с потенциалом парного взаимодействия  $\Phi(r)$  и функцией радиального распределения  $g(r)$  (для сферически-симметричных систем эквивалентной парной коррелятивной функции)

\*В одной из последних монографий по термодинамике [293] приведены данные о  $\Delta_s H_1^0(0)$ , кДж · моль<sup>-1</sup>, а также об атомных и ионных радиусах ( $r_a$  и  $r_i$ , пм) ЦМ и ЩЗМ:

	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$\Delta_s H_1^0(0)$	159,4	107,1	89,2	80,9	76,1	324	147,6	178,2	164	180
$r_a$	158	191	239	248	272	112	158	193	212	220
$r_i$	74	102	138	149	170	33	72	100	116	136

соотношениями [32, 33]

$$E = \frac{3}{2} NkT + 2\pi n^2 \int_0^\infty \Phi(r) g(r) r^2 dr,$$

$$P = nkT - \frac{3}{2} \pi n^2 \int_0^\infty \frac{\partial \Phi(r)}{\partial r} g(r) r^3 dr,$$
(1.4)

где  $n = N/V$  — концентрация частиц системы;  $k$  — постоянная Больцмана;  $r$  — межатомное расстояние.

Поскольку равновесные свойства многочастичной системы при заданной плотности определяются взаимодействием частиц, то структура жидкости, характеризуемая функцией  $g(r)$ , также определяется потенциалом  $\Phi(r)$ , т.е. в общем виде эти функции, характеризующие свойства простой жидкости, не являются независимыми. Связь между ними наиболее строго отражается бесконечной цепочкой интегродифференциальных уравнений Боголюбова—Борна—Грина—Кирквуда—Ивона (ББГКИ). Для получения замкнутых уравнений, связывающих  $\Phi(r)$  и  $g(r)$ , т.е. для разрыва этой цепочки, разработаны различные подходы, среди которых следует отметить суперпозиционное приближение Кирквуда, согласно которому тройная функция  $g(r_1, r_2, r_3)$  представляется как произведение трех соответствующих парных функций; использование уравнений Перкуса—Йевики, имеющих для твердосферного потенциала аналитическое решение относительно  $g(r)$ , и гиперцепного, при выводе которых применяются различные приближения для прямой коррелятивной функции [34]. Анализ этих уравнений дан в обзоре [35], УС для твердосферной (ТС) жидкости, полученное в машинном эксперименте, хорошо согласуется с решением интегродифференциальных уравнений. Ашкрофт [32, 36], сравнив структурный фактор, полученный решением уравнения Перкуса—Йевики для потенциала модели ТС, со структурным фактором жидких металлов, полученным из экспериментальных данных по дифракции нейтронов и рентгеновских лучей, показал, что модель твердых сфер при определенном выборе параметра модели ( $\eta = \frac{1}{6} \pi n d^3$  — безразмерная

плотность, или фактор упаковки) является хорошим нулевым приближением для реальной жидкости. Это дало импульс интенсивному развитию теории возмущений, предложенной Цванцигом.

В теории возмущений энергия Гельмгольца разлагается в ряд по отклонениям между реальным потенциалом взаимодействия и потенциалом (в ряд по возмущениям) в некоторой системе сравнения, термодинамические свойства которой известны. Если за систему сравнения принять ТС жидкость, то возмущения будут малыми и ряд быстро сойдется. Детали структуры разложения зависят от конкретного варианта теории возмущений (Мансури—Кэнфилда, Баркера—Хендерсона, Вика—Чендлера—Андерсона); анализ имеется в [37]. Результаты расчетов УС простой диэлектрической жидкости с потенциалом Ленарда—Джонса методами интегродифференциальных уравнений с применением теории возмущений и с ТС жидкостью в качестве системы сравнения хорошо согласуются с результатами машинных экспериментов методами молекулярной динамики (в том числе при параметрах  $\rho \leq 2,5 \rho_{кр}$ ;  $T \leq 0,5 T_{кр}$ ).

В теории возмущений ТС жидкость в качестве системы сравнения может быть использована и для расчета УС жидкого металла. Это обусловлено относительной близостью отталкивательной части (которая является определяющей) потенциала жидкометаллической системы к потенциалу Ленарда–Джонса (эта ветвь потенциала 6–12 жестче, чем в жидких металлах) и структурного фактора жидкого металла – твердосферному структурному фактору, получаемому по уравнению Перкуса–Йевики [38]. В качестве системы сравнения (нулевое приближение) в расчетах УС жидких металлов методами теории возмущений можно с успехом применить также модель однокомпонентной плазмы (жидкость, состоящая из положительных ионов, взаимодействие которых описывается кулоновским потенциалом на нейтрализующем отрицательном фоне), термодинамические и структурные свойства которой изучены [37]).

Уравнения состояния, рассчитанные с использованием обеих систем сравнения, отличаются от полученных в машинном эксперименте (на пример, по фактору сжимаемости для жидкого лития [39] соответственно на 10 и 3%, а для поливалентных металлов – на 3 и 10%). При этом следует иметь в виду и ограниченную точность самого машинного эксперимента.

Для вычисления потенциальной энергии межйонного взаимодействия в жидкометаллической системе, т.е. эффективного потенциала, учитывающего "металлическую" жидкости, который может быть введен в расчетный аппарат теории возмущений с той или иной системой сравнения, весьма продуктивным оказался метод псевдопотенциала [39, 40]). Взаимодействие ионной и электронной подсистем учитывается некоторым псевдопотенциалом, по которому и осуществляется разложение в ряд в теории возмущений. Электронный член второго порядка в разложении по псевдопотенциалу содержит вклад, зависящий от структуры, который в сумме с потенциалом прямого кулоновского взаимодействия между ионами обуславливает эффективное межйонное взаимодействие. Главный минимум парного потенциала  $\Phi(r)$  формируется в результате косвенного (эффективного) ион-ионного взаимодействия через электроны проводимости, которые и создают металлическую связь. Большая роль вырожденно-электронного газа в эффективном межйонном взаимодействии (именно в этом, а не в виде самого парного потенциала взаимодействия заключается главное отличие от межчастичного взаимодействия в простых жидкостях) приводит к выраженной зависимости межчастичного взаимодействия в металлах от их плотности. Например, для жидкого рубидия глубина первого минимума функции  $\Phi(r)$  при  $T_{кр}$  в 2,5 раза больше, чем при  $T_{пл}$  [41]. Расчеты показывают, что для ЦМ [38] эффективный потенциал межйонного взаимодействия по виду мало отличается от потенциала Ленарда–Джонса, однако отталкивательная часть эффективного потенциала ЦМ значительно "мягче" (в то время как в поливалентных металлах она ближе к потенциалу 6–12 [42]). Псевдопотенциал может быть определен из первых принципов, но в настоящее время лучшее совпадение с экспериментом дает использование модельных псевдопотенциалов: двухпараметрического нелокального Хейне–Абаренкова–Анималу [40] (информация из спектроскопических данных), пустого остова Ашкрофта [32, 36] (подгоночный параметр – по электросопротивлению, вычис-

ленному по формуле Займана), двухпараметрического Бровмана–Кагана–Холаса [43] (параметры – из макросвойств), локального Гурского–Краско [44], Козна [40].

Поскольку формализм теории псевдопотенциала не предполагает существования ближнего порядка, метод может быть применен к описанию жидких металлов. При разложении в ряд, как правило, можно ограничиться членами второго порядка, хотя специальный анализ показывает [45], что иногда необходимо учитывать и члены более высокого порядка. Следует отметить явное существенное влияние вида псевдопотенциала на эффективные парные потенциалы [42], величины первого минимума которых могут различаться на порядок. В работах [37, 38, 45–50] проведен анализ эффективного парного потенциала межйонного взаимодействия в жидких непереходных металлах, вычисленного методом псевдопотенциала в теории возмущений, и рассчитанных термодинамических свойств металлов, в том числе щелочных, в широком диапазоне параметров состояния ( $T \leq 1800$  К,  $P \leq 20$  МПа). В [38] по результатам анализа  $p$ ,  $V$ ,  $T$ -поверхности жидких Na, K, Rb, Cs показывается термодинамическое подобие веществ этой группы. Погрешности получаемых этим методом данных – от нескольких процентов до нескольких десятков процентов, причем для разных вариантов максимальные погрешности относятся к разным термодинамическим функциям, чаще всего – к термическим коэффициентам. Причина погрешностей, кроме неточности самой расчетной процедуры, кроется в методических ограничениях метода псевдопотенциала. С одной стороны, это область весьма высоких плотностей, где наблюдается перекрывание электронных оболочек ионов, т.е. перестает работать псевдопотенциальная ("металлическая") часть схемы. С другой стороны, это линия насыщения, где электронный спектр перестраивается и, кроме того, хуже работает модель твердых сфер, т.е. "жидкостная" часть схемы. Первое ограничение определяет и неприменимость теории псевдопотенциала к переходным металлам. Общими ограничениями являются значительная неинвариантность эффективного межчастичного взаимодействия по отношению к выбору модельного псевдопотенциала, зависимость разложения в ряд в теории возмущений от выбора системы сравнения и точности определения ее свойств и т.д.

Парный потенциал межйонного взаимодействия в жидких металлах  $\Phi(r)$  можно рассчитать и непосредственно при помощи указанных выше методов решения интегродифференциальных уравнений, первоначально выведенных для простых жидкостей; применимость их к жидким металлам была обоснована специальными исследованиями [37]. Вид потенциала межйонного взаимодействия в жидких металлах  $\Phi(r)$ , полученного решением интегродифференциальных уравнений с привлечением экспериментальных данных о структуре [парная коррелятивная функция  $g(r)$ ], качественно согласуется с эффективным потенциалом межйонного взаимодействия, рассчитанным методом псевдопотенциала [46, 50]. Метод парных коррелятивных функций вычисления  $\Phi(r)$  с последующим расчетом УС имеет свои источники погрешностей, а именно: методические погрешности, связанные с допущениями, принятыми при переходе от бесконечной цепочки ББГКИ к замкнутым уравнениям Кирквуда, Перкуса–Йевики и гиперцепному [34], и погрешности измерений при определении функ-



ции  $g(r)$  в дифракционном эксперименте. Последнее особенно заметно в малоугловой области, что может привести не только к значительному изменению глубины первого минимума потенциала  $\Phi(r)$ , но и к разрыву в области главного минимума, т.е. к получению результатов, не имеющих физического смысла [46]. В жидком металле для определения полной энергии системы необходимо еще вычислить энергию взаимодействующего электронного газа, помещенного в нейтрализующий положительный фон [51]; эта энергия не зависит от структуры и определяется обменной и корреляционной энергиями электронов. При условии, что электронный газ вырожден, эти энергии зависят только от объема. Этот аспект влияния электронов проводимости является самостоятельным по отношению к указанному выше влиянию их на эффективное межзонное взаимодействие.

Альтернативой аналитическим методам при наличии мощной базы ЭВМ могут служить вычислительные методы (машинный эксперимент) исследования теплотехнических свойств, в первую очередь построения УС металлов, т.е. методы молекулярной динамики [41, 52–54]\* и Монте-Карло [55]. Разработанные первоначально для простых диэлектрических жидкостей и позволившие осуществить прямое моделирование многочастичных систем, исходный потенциал в которых считается заданным, эти методы являются источником данных, которые можно сравнивать с результатами аналитических методов. Вначале при помощи вычислительных методов были получены УС для жидкостей с относительно простым потенциалом Ленарда-Джонса, а в настоящее время — и для более сложных, жидкометаллических систем. Используя в качестве исходного теоретически рассчитанный эффективный потенциал межзонного взаимодействия и модифицируя его, получают парный потенциал взаимодействия, при котором структурный фактор жидкого металла хорошо согласуется с экспериментальными данными. Как и в [32, 36], в указанных выше работах делается вывод о решающем влиянии короткодействующей части парного потенциала на структуру. Методические источники погрешностей машинного эксперимента связаны со степенью адекватности рассматриваемой многочастичной модели реальной жидкости и лежат за пределами самого метода. Расчетные источники погрешностей можно оценить в рамках метода; они определяются конечностью числа частиц, граничными условиями и т.д. и аналогичны погрешностям измерений в экспериментальных методах. Дополнительными причинами, ограничивающими область применения методов молекулярной динамики и Монте-Карло, являются указанная выше зависимость исходного эффективного потенциала межзонного взаимодействия жидких металлов от плотности, а также

\*В недавней работе [53] методом молекулярной динамики с числом частиц  $n = 864$  получены для жидкого натрия: радиальная функция распределения  $g(r)$ , структурный фактор  $S(q)$ , свободная энергия, давление. Показана универсальность ближнего порядка вдоль кривой плавления — функции  $g(r)$  и  $S(q)$  отличаются лишь сжатием всех масштабов. Обнаружено, что для сжатия  $u = 0$   $S_{\text{ПД}}(q) \approx S_{\text{МД}}(q) \approx S_{\text{эксп}}(q)$ , но при  $u = 20\%$   $S_{\text{ПД}}(q)$  и  $S_{\text{МД}}(q)$  резко расходятся, т.е. приближение Перкуса-Йевика (ПЙ) не может являться инструментом корректных расчетов при повышении давления.

отсутствие надежного критерия для оценки истинности рассчитанного парного потенциала.

Имеющиеся теоретические УС жидких щелочных металлов качественно достоверно передают макроскопические свойства в области умеренных значений параметров, т.е. аппроксимация результатов эксперимента может быть научно обоснована, а их экстраполяция достаточно надежна. Это относится и к интерпретации экспериментальных данных и прогнозированию свойств. В частности, в рамках метода псевдопотенциала в теории возмущений с твердосферной жидкостью в качестве системы сравнения [37] получено объяснение установленного ранее экспериментально минимума функции  $C_p = f(T_s)$  жидких ЦМ [23].

Диапазон непрерывно изменяющихся рабочих параметров во многих установках преобразования энергии значительно шире, чем область существования жидкой фазы металлов. Это относится к импульсным термоядерным установкам с жидкометаллическими blankets и защитой первой стенки, установкам динамического сжатия вещества, импульсного нагрева током большой плотности, лазерным и электронно-лучевым воздействием, к атомным реакторам с жидкометаллическим охлаждением при расчетах аварийных взрывных ситуаций и др. Поэтому большой интерес представляет получение единых УС, охватывающих область от твердой фазы до плотной плазмы. Это так называемые интерполяционные УС, принцип построения которых заключается в том, что выражение для каждой из составляющих энергии и давления получают путем интерполяции между известными предельными соотношениями. В качестве последних используют УС в ограниченных областях параметров состояния, где строение вещества хорошо изучено, а термодинамические функции описываются теоретически обоснованными уравнениями. Такими областями являются разреженный газ, кристаллическое тело и в значительной мере рассмотренная выше металлическая жидкость при умеренных давлениях, химически активный металлический пар умеренной плотности (см. раздел 1.3.1), полностью ионизованная плазма. Интерполяционные УС строятся таким образом, чтобы при соответствующем изменении параметров состояния они асимптотически вырождались в предельные соотношения. Область применения таких уравнений, т.е. способность передавать особенности поведения вещества в зоне интерполяции (фазовые переходы, поведение в критической точке, начало ионизации и т.д.), зависит от числа членов, описывающих каждую составляющую энергии и давления. Соответствующие коэффициенты при этих членах, обеспечивающие сшивку предельных уравнений, находят путем аппроксимации опытных данных, т.е. эти коэффициенты играют роль подгоночных параметров. Таким образом, широкодиапазонные интерполяционные уравнения состояния металлов, являясь научно обоснованными, носят полуэмпирический характер. Значительное развитие уравнения такого типа получили в работах Кормера с сотрудниками (библиографию см. в [56]). Термическое и калорическое УС металлов можно записать в виде:

$$P = P_x + P_T + P_e, \\ E = E_x + E_T + E_e, \quad (1.5)$$

где  $P_x, E_x$  — холодные (упругие) составляющие давления и внутренней

энергии, обусловленные взаимодействием частиц атомного (ионного) остова между собой и с электронным газом при  $T = 0$  К;  $P_T, E_T$  — тепловые составляющие (вклад теплового движения частиц);  $P_e, E_e$  — вклад электронного газа. Холодные составляющие вычисляются квантово-статистическим методом [57]. Интерполяционные формулы для тепловых составляющих, где

$$E_T = \int_0^T C_V dT; \quad P_T = \Gamma \rho E_T,$$

( $\Gamma$  — коэффициент Грюнайзена), строились с таким расчетом, чтобы в области разреженного газа  $C_V \rightarrow \frac{3}{2}R$ , а в твердой фазе  $C_V \rightarrow 3R$ . Поэтому интерполяционная формула для теплоемкости предложена в виде

$$C_V = \frac{3}{2}R [1 + (1+z)]^{-2}, \quad (1.6)$$

где  $z$  — критерий, пропорциональный отношению квадратов скоростей звука в газе и твердом теле ( $z \gg 1$  в газе и  $z \ll 1$  в твердом теле), что обеспечивает выполнение вышеуказанной асимптотики. Коэффициент пропорциональности, содержащийся в  $z$ , является подгоночным параметром и определяется путем сравнения рассчитанного и измеренного значений теплоемкости. Соответственно коэффициент Грюнайзена ищется в форме, обеспечивающей при малых плотностях выполнение требования  $P \rightarrow \rho RT$ . Для описания электронных составляющих использованы известные данные Лэттера, полученные на основе модели Томаса—Ферми и аппроксимированные таким образом, что при относительно низких температурах  $E_e \rightarrow \frac{1}{2} \cdot \gamma_e T^2$ , где  $\gamma_e = C_e/T$ ;  $C_e$  — электронная теплоемкость. Тепловое давление электронов определяли по аналогии с решеточным — через электронный коэффициент Грюнайзена. Недостатком данного УС является неполный учет поведения электронного газа с повышением температуры, что, в частности, приводит к искаженному асимптотическому описанию слабоионизованной равновесной плазмы. Широкодиапазонные интерполяционные УС металлов были усовершенствованы Фортовым с сотрудниками [58, 59]. Вводя дебаевские поправки к электронной и тепловой составляющим, удалось уточнить асимптотику в области слабоионизованной плазмы. Выбор характеристической функции (энергии Гиббса) в качестве определяемой величины позволил получить внутренне согласованные термическое и калорическое УС. Большой объем экспериментальных данных для различных областей фазовой диаграммы и соответственно число подгоночных параметров (более 40) позволили построить УС, отражающее не только основные макроскопические особенности термодинамических свойств металлов, но и столь тонкие эффекты, как изменение характера зависимости электронного коэффициента Грюнайзена от плотности.

Получены также полуэмпирические УС металлов для весьма широкого диапазона параметров (библиографию этих работ см. в [60]). В связи с тем что многие металлы, в том числе щелочные и щелочноземельные, в значительных интервалах параметров состояния не исследовались, весьма полезны интерполяционные УС, построенные на основе ограниченного

объема экспериментальных данных [60]. В основу их положены результаты Кормера с улучшенным приближением в области критической точки и низкотемпературной слабоионизованной плазмы, явным выделением двухфазной области, включая метастабильное состояние между бинодалью и спинодалью. При этом структура интерполяционных формул такова, что они обеспечивают достаточно хорошую асимптотику, а в области критической точки дают результаты, близкие к теоретическим [61]. Запись уравнений в приведенной форме позволяет распространить полученные УС на термодинамически подобные металлы [62]. Метастабильное (перегретое) состояние жидкого металла можно отождествить с состоянием растянутой жидкости, а потерю термодинамической устойчивости на спинодали — с разрывом жидкости под действием предельных растягивающих напряжений, оцениваемых по теории гомогенного зародышеобразования Френкеля—Зельдовича [63]. По полученным в [60] УС оба эти ограничения, определяющие глубину проникновения фазовых траекторий вещества в метастабильную область, оказываются эквивалентными. Поскольку эти УС охватывают широкий диапазон параметров состояния и получены на основе небольшого числа исходных данных (4 подгоночные эмпирические константы), они не могут претендовать на высокую точность, однако сравнение с более полными УС [58, 59] показывает, что они удовлетворительно описывают зону интерполяции. К недостаткам этих УС [60] следует отнести расхождение их при экстремальных параметрах с УС, полученными по модели Томаса—Ферми.

Таким образом, экспериментальные  $P, V, T$ -данные для жидкой фазы щелочных металлов являются не только основой при табулировании термических свойств, но и критерием надежности рассмотренных выше УС, которые построены на базе фундаментальных представлений (как аналитическими, так и численными методами). Кроме того,  $P, V, T$ -данные служат базой для широкодиапазонных интерполяционных уравнений и могут быть описаны аппроксимационными УС в виде, формально близком к вириальному разложению:

$$P = \sum_{i,j} A_{ij} T^i \rho^j, \quad (1.7)$$

либо в виде

$$\rho^* = \sum_{i,j} A_{i,j} T^{*i} P^{*j}, \quad (1.8)$$

где  $\rho^* = \rho \cdot 10^{-3}$ , кг м<sup>-3</sup>;  $T^* = T \cdot 10^{-3}$ , К;  $P^* = 2P \cdot 10^{-2}$  МПа;  $A_{ij}$  — коэффициенты, подбираемые, как правило, методом наименьших квадратов по экспериментальным данным. При этом конкретная форма аппроксимационного УС и его коэффициенты определяются минимизацией функционала [64], представляющего собой сумму квадратов отклонений экспериментальных данных от рассчитанных по этому уравнению. При этом могут быть приняты во внимание не только  $P, V, T$ -данные, непосредственно положенные в основу УС, но и соответствующие производные величины (термические коэффициенты, скорость звука, условия в критической точке, производные энтальпии и теплоемкости по давлению, тепло-

\* См. [289].

та испарения и т.д.). Подбирая дополнительные весовые коэффициенты, можно добиться, чтобы каждый член минимизируемого функционала влиял на аппроксимационные коэффициенты только вблизи области реального проявления соответствующего эффекта. Значительные успехи в развитии аппроксимационных УС достигнуты Сычевым, Рабиновичем, Алтуниным, Вассерманом (библиографию см. в [60]). Метод опорных кривых [65] основан на комбинированном подходе к построению УС: внутреннюю энергию ищут в виде суммы функций, одна из которых является чисто аппроксимационной, а две другие сконструированы так, чтобы обеспечить асимптотику в области идеального газа и выполнение условия в критической точке ( $C_V \rightarrow \infty$  при  $T \rightarrow T_k$ )\*. Следует отметить, что аппроксимационные УС, предельно точно согласуясь с экспериментальными данными в области их существования, сами по себе не обладают надежными экстраполяционными свойствами. Однако погрешность их в этой области по сравнению с чисто теоретическими и широкодиапазонными УС минимальна, поэтому они лежат в основе табулирования термодинамических функций.  $P, V, T$ -свойства жидкой фазы ЩМ измерены Варгафтиком и др. (Na, Rb, Cs; метод двухзонного dilatометра;  $T \leq 2000$  K,  $P \leq 75$  МПа; погрешность данных о плотности  $\leq 0,5\%$ ), Стишовым и др. (Li, Na, K, Rb, Cs; метод поршневого пьезометра;  $T \leq 500$  K,  $P \leq 2200$  МПа;  $\delta\rho \leq 0,3\%$ ); Шпильрайном и др. (K; метод взвешенного пикнометра;  $T \leq 1800$  K,  $P \leq 10$  МПа;  $\delta\rho \leq 0,3\%$ ), Джарзински (Rb; dilatометрический метод;  $T \leq 450$  K,  $P \leq 140$  МПа;  $\delta\rho \approx 0,2 \div 0,3\%$ ), Сенченковым и др. (Cs; метод проникающего излучения;  $T \leq 2800$  K,  $P \leq 600$  МПа;  $\delta\rho \leq 4\%$ ), Хенселом и др. (K, Rb, Cs; dilatометрический метод;  $T \leq 2000$  K,  $P \leq 40$  МПа;  $\delta\rho \approx 2,5\%$ ), Бониллой и др. (Na; пикнометрический метод;  $T \leq 1850$  K,  $P \leq 20$  МПа;  $\delta\rho < 1\%$ ). Библиографию см. в [15, 66, 67]. Следует отметить, что в работе Бониллы и др., где экспериментально определены термические коэффициенты, по которым была рассчитана плотность, табулированные данные отнесены только к кривой насыщения. Это же в значительной мере относится и к данным Шпильрайна и др. Среди высокотемпературных исследований требованиям надежности аппроксимационного УС в широком диапазоне параметров состояния отвечают данные Варгафтика и др. Уравнения состояния для калия, рубидия и цезия, полученные Хенселом и др. [15], применимы до 2000 K и 40 МПа (для калия — и при более высоких температурах) и могут служить базой для качественного анализа свойств этих металлов в области перехода металл—диэлектрик. Однако они основаны на менее точных  $P, V, T$ -данных и уступают по надежности УС, рекомендуемым ниже для табулирования термодинамических свойств жидкой фазы.

Экспериментальные  $P, V, T$ -данные для жидкого лития\* в литературе отсутствуют. Рекомендуемые термодинамические свойства жидкого натрия (табл. 1.6; 1.7) рассчитаны путем обработки  $P, V, T$ -данных, полученных Варгафтиком и др., при помощи аппроксимационных уравнений типа (1.7) со стандартным отклонением  $< 0,1\%$ . Значения коэффициентов  $A_{ij}$  для натрия приведены в табл. 1.8.

\* В 1986 г. Варгафтиком с сотрудниками начаты исследования свойств жидких лития и калия в широкой области температур и давлений.

Таблица 1.6  
Плотность жидкого натрия

T, K	Значения $\rho$ , кг · м <sup>-3</sup> при P, МПа					
	$P_s$	10	20	30	40	50
500	898	899	901	903	905	906
600	874	875	877	879	881	883
700	850	852	854	856	858	860
800	825	828	831	833	835	837
900	801	804	807	810	812	814
1000	778	781	784	786	789	792

Таблица 1.7  
 $P, V, T$ -данные и термические коэффициенты для жидкого натрия

$v \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> · моль <sup>-1</sup>	P, МПа	$\beta_T \cdot 10^5$ , МПа <sup>-1</sup>	$\alpha_P \cdot 10^4$ , K <sup>-1</sup>	$v \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> · моль <sup>-1</sup>	P, МПа	$\beta_T \cdot 10^5$ , МПа <sup>-1</sup>	$\alpha_P \cdot 10^4$ , K <sup>-1</sup>
	T = 500 K				T = 800 K		
25,50	22,91	21,20	2,59	27,50	42,86	27,30	2,76
				27,75	10,67	28,90	2,85
	T = 600 K				T = 900 K		
26,00	53,13	22,2	2,60	28,25	46,34	30,10	2,82
26,25	11,34	23,6	2,69	28,50	17,90	31,90	2,92
	T = 700 K				T = 1000 K		
26,75	44,53	24,70	2,68	29,25	28,24	35,00	2,97
27,00	7,93	26,20	2,78	29,50	4,69	37,30	3,07

Таблица 1.8  
Значения коэффициентов  $A_{ij}$  в уравнении (1.7) для натрия

i	$A_{ij}$ при j		
	0	1	2
0	$0,75985 \cdot 10^4$	$-0,21766 \cdot 10^2$	$0,14068 \cdot 10^{-1}$
1	$-0,17318 \cdot 10^4$	$0,32803 \cdot 10^{-2}$	—

Область применения УС  $500 \leq T \leq 1000$  K,  $P_s \leq P \leq 50$  МПа. Как указано выше, прецизионные данные Шпильрайна и др. о плотности жидкого калия ввиду ограниченности диапазона по давлению не могут служить основой для составления УС (так же, как и данные Бониллы и др. для натрия). Рекомендуемые значения термодинамических свойств жидкого рубидия (табл. 1.9; 1.10) получены путем обработки  $P, V, T$ -данных Варгафтика и

Таблица 1.9  
Плотность жидкого рубидия

T, К	Значения $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> при P, МПа										
	P	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
500	1407	1414	1423	1431	1439	1447	1454	1462	1469	1476	1483
600	1360	1369	1378	1387	1396	1404	1412	1420	1428	1436	1444
700	1314	1326	1336	1345	1354	1363	1372	1380	1389	1397	1405
800	1270	1282	1292	1302	1312	1321	1331	1340	1350	1359	1368
900	1226	1238	1250	1261	1272	1282	1293	1303	1313	1323	1332
1000	1183	1195	1208	1220	1231	1243	1254	1265	1276	1286	1296

Таблица 1.10  
P, V, T-данные и термические коэффициенты для жидкого рубидия

$v \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> · моль <sup>-1</sup>	P, МПа	$\beta_T \cdot 10^5$ , МПа <sup>-1</sup>	$\alpha_P \cdot 10^4$ , К <sup>-1</sup>	$v \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> · моль <sup>-1</sup>	P, МПа	$\beta_T \cdot 10^4$ , МПа <sup>-1</sup>	$\alpha_P \cdot 10^4$ , К <sup>-1</sup>
T = 500 К				T = 800 К			
59,00	77,42	51,00	2,75	67,00	21,79	79,60	3,32
60,00	45,88	54,10	2,93	68,00	3,97	84,40	3,50
61,00	16,67	57,50	3,07				
T = 600 К				T = 900 К			
60,00	97,82	53,70	2,69	66,00	81,19	75,30	2,90
61,00	68,35	57,00	2,85	67,00	61,79	78,70	3,02
62,00	41,04	60,60	3,01	68,00	43,76	83,40	3,18
63,00	15,72	64,20	3,18	69,00	27,90	88,50	3,35
T = 700 К				T = 1000 К			
62,00	89,05	60,00	2,77				
63,00	63,49	63,60	2,93				
64,00	39,77	67,40	3,09	67,00	98,36	77,80	2,71
65,00	17,76	71,60	3,26	68,00	80,12	82,40	2,86
				69,00	63,16	87,40	3,01
				70,00	47,38	92,60	3,17
T = 800 К							
64,00	83,86	66,80	2,83	71,00	32,70	98,10	3,34
65,00	61,63	70,80	2,99	72,00	25,75	104,00	3,52
66,00	40,98	75,10	3,15	73,00	6,34	110,30	3,72

др. с коррекцией, имеющей целью ликвидировать расхождение результатов с данными Шпильрайна и др. на линии насыщения; после этого рекомендуемое аппроксимационное УС (1.7) можно применять в интервале параметров  $500 \leq T \leq 1000$  К,  $P_s \leq P \leq 100$  МПа. Коэффициенты  $A_{ij}$  для рубидия приведены в табл. 1.11.

Рекомендуемые термодинамические свойства жидкого цезия (табл. 1.12–1.14) – наиболее изученного из щелочных металлов – бази-

Таблица 1.11  
Значения  $A_{ij}$  в уравнении (1.7) для рубидия

i	Значения $A_{ij}$ при j			
	0	1	2	3
0	–	–1,3555	$0,63496 \cdot 10^{-3}$	$0,12919 \cdot 10^{-6}$
1	0,55917	$0,11156 \cdot 10^{-3}$	–	–
2	$-0,17409 \cdot 10^{-3}$	–	–	–

Таблица 1.12  
Плотность жидкого цезия

T, К	Значения $\rho$ , кг · м <sup>-3</sup> при P, МПа										
	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
500	1730	1738	1752	1765	1778	1790	1803	1817	1829	1841	1854
600	1673	1681	1696	1710	1724	1738	1753	1766	1779	1792	1805
700	1617	1625	1642	1658	1673	1688	1703	1717	1730	1743	1756
800	1561	1570	1588	1604	1620	1636	1652	1667	1682	1696	1711
900	1505	1514	1533	1551	1569	1586	1603	1619	1635	1651	1665
1000	1447	1457	1479	1498	1517	1535	1554	1572	1589	1606	1622
1100	1385	1397	1421	1443	1464	1484	1503				
1200	1320	1335	1362	1386	1410	1433	1453				
1300	1254	1269	1299	1328	1355	1381	1404				
1400	1186	1201	1236	1270	1300	1329	1355				
1500	1115	1133	1174	1211	1246	1278	1305				
1600	1039	1062	1108	1151	1190	1226	1255				
1700		976	1038	1089	1135	1175	1205				
1800		873	965	1025	1075	1117	1154				
1900		742	883	960	1017	1063	1101				

руются на P, V, T-данных, полученных Варгафтиком и др. В диапазоне параметров  $500 \leq T \leq 1000$  К,  $P_s \leq P \leq 100$  МПа рекомендуемые данные подчиняются (с указанной выше основной характеристикой регрессии) уравнению (1.7). Коэффициенты  $A_{ij}$  для цезия приведены в табл. 1.15.

В диапазоне параметров  $500 \leq T \leq 1900$  К,  $P_s \leq P \leq 60$  МПа рекомендуемые данные аппроксимируются уравнением (1.8) со стандартным отклонением не более 0,3%. Коэффициенты  $A_{ij}$  уравнения (1.8) для цезия приведены в табл. 1.16.

В области параметров состояния жидкого цезия  $500 \leq T \leq 1000$  К,  $P_s \leq P \leq 60$  МПа, где справедливы оба аппроксимационных уравнения, расхождение соответствующих сглаженных значений плотности не превышает 0,2%.

Погрешность рекомендуемых P, V, T-данных для натрия, рубидия и цезия (см. табл. 1.6; 1.9; 1.12), рассчитанных по уравнениям (1.7),

Таблица 1.13

Термические коэффициенты жидкого цезия

T, К	Значения $\beta_T \cdot 10^5$ , МПа <sup>-1</sup> и $\alpha_P \cdot 10^4$ , К <sup>-1</sup> соответственно при P, МПа											
	10		20		30		40		50		60	
500	80	3,19	78	3,11	76	3,03	74	2,96	72	2,90	70	2,83
600	89	3,32	87	3,22	84	3,13	82	3,05	79	2,97	77	2,89
700	100	3,45	96	3,33	93	3,22	90	3,12	87	3,03	84	2,95
800	113	3,58	108	3,44	104	3,32	100	3,21	97	3,10	93	3,00
900	129	3,72	123	3,56	117	3,41	112	3,28	108	3,16	104	3,05
1000	148	3,93	139	3,72	132	3,55	126	3,40	120	3,26	115	3,13
1100	168	4,15	158	3,93	147	3,67	138	3,48	130	3,29	125	3,17
1200	196	4,58	181	4,25	170	4,01	158	3,74	147	3,50	138	3,30
1300	233	5,08	214	4,68	195	4,29	181	4,00	168	3,72	158	3,52
1400	280	5,68	252	5,14	228	4,67	210	4,32	192	3,99	177	3,70
1500	338	6,32	300	5,64	267	5,04	242	4,62	219	4,22	202	3,94
1600	426	7,80	363	6,28	316	5,49	282	4,96	252	4,48	232	4,17
1700	615	8,40	446	7,10	366	5,90	327	5,33	289	4,74	263	4,36
1800	1066	12,0	644	8,30	487	6,43	409	5,64	352	5,10	309	4,6
1900	2555	21,9	1012	9,80	656	6,94	517	6,01	424	5,30	363	4,8

Таблица 1.14

P, V, T-данные и термические коэффициенты жидкого цезия

$v \cdot 10^6$ м <sup>3</sup> · моль <sup>-1</sup>	P, МПа	$\beta_T \cdot 10^5$ , МПа <sup>-1</sup>	$\alpha_P \cdot 10^4$ , К <sup>-1</sup>	$v \cdot 10^6$ м <sup>3</sup> · моль <sup>-1</sup>	P, МПа	$\beta_T \cdot 10^5$ , МПа <sup>-1</sup>	$\alpha_P \cdot 10^4$ , К <sup>-1</sup>
T = 500 К				T = 800 К			
72,00	94,12	64,80	2,63	78,00	94,61	83,40	2,72
73,00	73,33	67,90	2,74	79,00	79,68	87,30	2,83
74,00	53,78	71,30	2,87	80,00	65,60	91,40	2,95
				81,00	52,32	95,70	3,07
T = 600 К				T = 900 К			
74,00	92,84	70,60	2,68	80,00	96,72	90,40	2,71
75,00	74,26	74,00	2,79	81,00	83,28	94,60	2,82
76,00	56,78	77,60	2,91	82,00	70,61	99,00	2,94
				83,00	58,64	103,6	3,06
T = 700 К				T = 1000 К			
76,00	93,17	76,80	2,71	82,00	99,10	97,90	2,67
77,00	76,54	80,50	2,82	83,00	86,99	102,4	2,78
78,00	60,87	84,30	2,94	84,00	75,55	107,1	2,90
79,00	46,10	88,30	3,07	85,00	64,75	112,0	3,02
				86,00	54,54	117,2	3,14

Таблица 1.15

Значения  $A_{ij}$  в уравнении (1.7) для цезия

i	Значения $A_{ij}$ при j			
	0	1	2	3
0	—	-8,0254	$0,31501 \cdot 10^{-3}$	$0,42965 \cdot 10^{-7}$
1	3,8691	$0,73142 \cdot 10^{-4}$	—	—
2	$-0,11606 \cdot 10^{-3}$	—	—	—

Таблица 1.16

Значения  $A_{ij}$  в уравнении (1.8) для цезия

i	Значения $A_{ij}$ при j					
	0	1	2	3	4	5
0	1,5422	-0,68697	1,9515	-1,7817	0,69146	-0,16151
1	3,0164	1,4909	-4,2836	2,9843	-0,16602	—
2	-9,9019	-0,25805	3,0056	-2,6721	—	—
3	13,245	-0,80459	0,10784	0,85547	—	—
4	-9,3317	0,21009	-0,49217	—	—	—
5	3,3625	0,11198	—	—	—	—
6	-0,49903	—	—	—	—	—

(1.8), соответствует указанной выше погрешности базовых экспериментальных данных и изменяется (по плотности) от (0,2 ÷ 0,3)% при умеренных параметрах до (0,4 ÷ 0,5)% — при максимальных. При температурах около 2000 К (цезий) и в зоне экстраполяции аппроксимационных УС (1.7) и (1.8) по давлениям 75–100 МПа (рубидий, цезий) погрешность может возрастать до 1–2%. Погрешности термических коэффициентов примерно на порядок выше погрешностей плотности. В пределах указанных погрешностей рекомендуемые данные как по плотности, так и по сжимаемости согласуются с результатами P, V, T-измерений Стишова\* и др. и Джарзински в области совместного существования данных. Рекомендуемые значения согласуются также с данными о сжимаемости, полученными по измерениям скорости звука при высоких давлениях Розенбаумом (Rb) и вдоль кривой насыщения Трелиным и др. (см. раздел 1.1.4).

\*По результатам собственных измерений авторы работы [311] построили УС ШМ в диапазоне  $T = 293 \div 493$  К,  $P \leq 1,5$  ГПа, включающем жидкую и твердую фазы в области кривой плавления; получены данные о зависимости температуры и теплоты плавления от давления.

### 1.1.3. Термические свойства на линии насыщения

Плотность жидких щелочных металлов при  $P = P_s = f(T)$  достаточно хорошо изучена экспериментально. Детальный анализ методов исследования и полученных результатов, а также библиография содержатся в [1, 67]; эти и более поздние данные [68] использованы нами при составлении таблиц рекомендуемых значений плотности. В экспериментах применены все известные методы определения плотности жидкости. Наибольшего внимания среди высокотемпературных исследований заслуживают (по широте охвата параметров состояния и надежности результатов) следующие циклы работ: метод гидростатического взвешивания — Новиков, Соловьев, Груздев и др. (Li, Na), dilatометрический метод — Теппер и др. (Li, Na, K, Rb, Cs); Шпильрайн и др. (Li), Аченер, Янг и др. (Rb, Cs; dilatометрический и пикнометрический); пикнометрический метод — Стокс (K), Эвинг и др. (Na, K, Cs), Гольцова и др. (Li, Na, K), Бонилла и др. (Na), Сквородько (Rb, Cs), метод взвешенного пикнометра — Шпильрайн, Якимович, Мозговой (K); радиоактивный (проникающего излучения) метод — Диллон и др. (Li, Na, K, Rb, Cs), Кутовой, Стеценко (Li, Na, K), Басин (Rb, Cs); метод качающейся ампулы — Бонилла и др. (Rb, Cs), Новиков и др. (Cs); метод максимального давления в газовом пузыре — Кук (K), Бин и др. (Li), Тейлор (Li, Na, K); метод электрического сопротивления — Бонилла и др. (Cs). Максимальные значения параметров, достигнутые в области кривой насыщения, близки к критическим (работы Шпильрайна, Якимовича, Мозгового; Диллона и др.; Бониллы и др.); погрешность данных при высоких температурах в лучших работах не превышает 0,5%, возрастая до 2–3% с приближением к критической точке. Путем совместной обработки результатов упомянутых работ с соответствующими статистическими весами [67] удалось получить для каждого металла единый полином (в интервале температур  $T_{пл} \leq T \leq T_{кр}$ ) вида

$$\rho \cdot 10^{-3} = \sum_{i=0}^m a_i \tau^i, \quad (1.9)$$

где  $\rho$  — кг·м<sup>-3</sup>;  $\tau$  —  $T \cdot 10^{-3}$ , К.

Вначале массив экспериментальных данных в интервале температур от  $T_{пл}$  до  $\sim 2050$  К был обработан по (1.9). Кроме того, с использованием принципа соответственных состояний было получено общее для всех ЩМ уравнение вида  $\rho/\rho_{кр} = f(T/T_{кр})$ , по которому для каждого металла определена зависимость  $\rho = f(T)$  в околоскритической области. Затем оба уравнения для каждого металла в виде двух массивов вводились в совместную обработку с помощью полиномов (1.9) в интервале от  $T_{пл}$  до  $T_{кр}$ . Отклонение опытных данных от аппроксимационных уравнений (1.9) находится в пределах погрешности эксперимента. Погрешность рекомендуемых значений плотности жидких ЩМ на линии насыщения, рассчитанных по этим уравнениям (см. табл. 1.17; 1.18), изменяется от 0,25% (K, Cs;  $T < 1300$  К) до 5% (Li,  $T \geq 1800$  К) (см. табл. 1.19).

Коэффициент объемного расширения  $\alpha_p$  вдоль кривой насыщения (табл. 1.17) рассчитывали по формуле  $\alpha_p = -\rho^{-1} \cdot d\rho/dT$ . Вообще го-

Таблица 1.17

Плотность ( $\rho$ ) и изобарный коэффициент термического расширения ( $\alpha_p$ ) жидких щелочных металлов на линии насыщения

T, K	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг·м <sup>-3</sup> и $\alpha_p \cdot 10^5$ , K <sup>-1</sup> соответственно для ЩМ				
	Li	Na	K	Rb	Cs
$T_{пл}$	0,5147 (453,67 K)	0,9252 — (371,02 K)	0,8293 — (336,76 K)	1,4785 — (312,46 K)	1,8355 — (301,63 K)
400	—	0,9198 21,2	0,8143 29,1	1,4495 27,0	1,7814 31,8
500	0,5110 19,6	0,8982 25,8	0,7906 29,7	1,4066 32,3	1,7241 33,3
600	0,5024 19,7	0,8742 28,1	0,7673 30,3	1,3603 34,2	1,6669 34,2
700	0,4933 19,8	0,8495 29,0	0,7441 31,1	1,3142 34,5	1,6100 35,2
800	0,4838 19,9	0,8251 29,3	0,7209 32,3	1,2696 34,6	1,5531 36,9
900	0,4739 20,0	0,8012 29,5	0,6974 33,9	1,2261 35,3	1,4952 39,3
1000	0,4639 20,1	0,7778 30,0	0,6736 35,8	1,1826 37,2	1,4355 42,3
1100	0,4538 20,2	0,7545 31,0	0,6491 38,1	1,1378 49,2	1,3736 45,9
1200	0,4437 20,4	0,7309 32,5	0,6241 40,6	1,0908 44,4	1,3095 49,7
1300	0,4336 20,6	0,7068 34,6	0,5985 43,2	1,0407 49,6	1,2434 53,9
1400	0,4237 20,8	0,6819 37,2	0,5724 46,2	0,9875 55,6	1,1755 58,6
1500	0,4139 21,0	0,6561 40,1	0,5456 49,7	0,9308 62,8	1,1053 65,1
1600	0,4043 21,3	0,6293 43,4	0,5180 54,2	0,8702 72,4	1,0306 75,8
1700	0,3949 21,7	0,6015 47,1	0,4892 60,7	0,8041 86,9	0,9470 95,5
1800	0,3857 22,2	0,5726 51,6	0,4583 70,8	0,7289 112	0,8463 134
1900	0,3767 22,8	0,5423 57,7	0,4238 87,2	0,6385 159	0,7151 213
2000	0,3679 23,6	0,5097 66,9	0,3834 115	0,5220 257	0,5334 404
2100	0,3592 24,7	0,4735 81,8	0,3341 165	0,3631 516	
2200	0,3505 26,0	0,4312 108	0,2712 263		
2300	0,3419 27,6	0,3793 154			
2400	0,3332 29,4	0,3124 245			
2500	0,3242 31,2	0,2233 462			
2600	0,3149 33,2				
2800	0,2943 38,1				
3000	0,2698 47,3				
3200	0,2392 68,0				
3400	0,1996 114				
$T_{кр}$	0,126 ∞ (3680 K)	0,207 ∞ (2503 K)	0,194 ∞ (2280 K)	0,347 ∞ (2106 K)	0,431 ∞ (2043 K)

воря, он несколько отличается от изобарного коэффициента расширения  $\alpha_p$ , определяемого соответствующей частной производной ( $\alpha_p = -\rho^{-1}(\partial\rho/\partial T)_p$ ). Погрешность  $\alpha_p$  с учетом этого фактора также дана в табл. 1.19; ввиду высокой степени полиномов (1.9) иногда при расчете  $\alpha_p$  необходимо проводить дополнительное сглаживание. Рекомендуемые значения изотермического коэффициента сжимаемости натрия, калия, рубидия и цезия в области кривой насыщения (по данным Бониллы и др., Варгафтика и др., Шпильрайна, Якимовича, Мозгового [66–68], см. также раздел 1.1.2) представлены в табл. 1.20, соответствующие погрешности — в табл. 1.19. Погрешность  $\beta_T$  для натрия (в отличие от дру-

Таблица 1.18

Коэффициенты аппроксимационного уравнения (1.9)

ЩМ	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
Li	0,54043	$-2,729 \cdot 10^{-2}$	$-8,035 \cdot 10^{-2}$	$3,799 \cdot 10^{-2}$
Na	0,89642	0,51711	-1,83170	2,20358
K	0,90287	-0,17015	-0,26817	0,50513
Rb	1,35210	1,51488	-5,39675	7,38774
Cs	1,91022	0,26478	-2,75522	4,53911

ЩМ	$a_4$	$a_5$	$a_6$
Li	$-7,79 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$-1,8 \cdot 10^{-4}$
Na	-1,39856	0,44892	$-5,799 \cdot 10^{-2}$
K	-0,46506	0,20365	$-3,475 \cdot 10^{-2}$
Rb	-5,34055	1,95307	-0,28788
Cs	-3,92801	1,69522	-0,29058

Таблица 1.19

Погрешности ( $\delta$ , %) рекомендуемых значений плотности и термических коэффициентов жидких щелочных металлов на линии насыщения

ЩМ	$\delta \rho$			$\delta \alpha_p$			$\delta \beta_T$		
	$\leq 1300\text{K}$	1300—1800K	$> 1800\text{K}$	$\leq 1300\text{K}$	1300—1800K	$> 1800\text{K}$	$\leq 1300\text{K}$	1300—1800K	$> 1800\text{K}$
Li	1,00	2,0	5	10	7	20	5	10	15
Na	0,50	1,0	2	5	3	10	5	10	15
K	0,25	0,5	1	2	3	5	5	10	15
Rb	0,50	1,0	2	5	7	10	10	15	20
Cs	0,25	0,5	1	2	3	5	5	10	15

гих металлов) почти не превосходит погрешности  $\alpha_p$  и не отличается от погрешности  $\beta_T$  для калия и цезия, несмотря на несколько меньшую точность данных о плотности натрия. Это объясняется тем, что в исследовании Бониллы и др. в области кривой насыщения  $\beta_T$  и  $\alpha_p$  — непосредственно измеряемые величины. Данные о  $\beta_T$  для натрия в интервале  $2000 \leq T \leq 2500$  К — результат оценки по уравнению  $\beta_T = f(T_s)$  при экстраполяции его в критическую область. Для жидкого лития при отсутствии  $P, V, T$ -данных рекомендуемые значения  $\beta_T(P \approx P_s)$ ,  $T \leq 1100$  К получены по скорости звука. Как будет показано в разделе 1.1.4, скорость звука и плотность являются источником данных о термических коэффициентах сжимаемости — адиабатическом и изотермическом, а

Таблица 1.20

Изотермический коэффициент сжимаемости ( $\beta_T$ ) жидких щелочных металлов в области кривой насыщения

T, K	$\beta_T \cdot 10^5$ , МПа $^{-1}$ , для			
	Na	K	Rb	Cs
$T_{пл}$	19,3 (371,02 K)	36,1 (336,76 K)	48,2 (312,46 K)	70,1 (301,63 K)
400	19,9	40,0	53,1	74,9
500	21,9	45,1	59,2	82,0
600	24,1	50,1	66,7	91,3
700	26,6	56,2	74,5	103
800	29,6	64,0	85,5	117
900	33,0	73,4	97,0	135
1000	37,0	84,5	112,3	157
1100	41,7	97,4		178
1200	47,2	112		209
1300	53,9	129		241
1400	61,8	149		307
1500	71,5	173		377
1600	83,3	205		489
1700	98,2	248		790
1800	117	309		1446
1900	144	393		3450
2000	181	510		
2100	241			
2200	349			
2300	589			
2400	1386			
2500	27520			

следовательно, и об отношении теплоемкостей  $C_p/C_v$ . Эти данные для всех щелочных металлов вдоль кривой насыщения до 1100 К приведены в [69, 70], а соответствующие погрешности — в разделе 1.1.4. В работах Копенса и Розенбаума, рассмотренных в том же разделе, по измерениям скорости звука в жидких натрии и рубидии в интервале давлений от  $P_s$  до 140 МПа получены производные функции от  $P, V, T$ -свойств. Значения коэффициентов сжимаемости, полученные по скорости звука (на кривой насыщения), в пределах погрешности эксперимента согласуются со значениями, рекомендуемыми в табл. 1.20, а также с результатами экстраполяции значений, полученных по  $P, V, T$ -измерениям при более высоких давлениях (раздел 1.1.2), к кривой насыщения. Рекомендуемые в разделе 1.1.2 уравнения состояния, построенные по  $P, V, T$ -данным (Na, Rb, Cs), непосредственно не затрагивающим кривую насыщения, имеют, однако, область применения, включающую кривую насыщения. Эти данные совпадают на кривой насыщения с рекомендуемыми в настоящем разделе значениями плотности и термических коэффициентов. Рекомендуемые данные согласуются и с данными Стишова и др. при низких температурах

Таблица 1.21

Плотность ( $\rho$ ) и изобарный коэффициент термического расширения ( $\alpha_P$ ) щелочноземельных металлов

T, K	$\rho \cdot 10^{-3}$ в кг·м <sup>-3</sup> и $\alpha_P \cdot 10^5$ в K <sup>-1</sup> соответственно для					
	Ca		Sr		Ba	
$T_{пл}$	1,378	16,69 (1114 K)	2,349	12,35 (1041 K)	3,337	8,99 (1000 K)
1100	—	—	2,332	12,44	3,307	9,07
1200	1,358	16,9	2,303	12,6	3,277	9,15
1300	1,335	17,2	2,274	12,7	3,247	9,24
1400	1,312	17,5	2,246	12,9	3,218	9,32
1500	1,289	17,8	2,217	13,1	3,188	9,41
1600	1,266	18,2	2,188	13,2	3,158	9,50
1700	1,243	18,5	2,160	13,4	3,128	9,59
1800	1,220	18,8	2,131	13,6	3,098	9,68
1900	1,197	19,2	2,102	13,8	3,068	9,78
2000	1,174	19,6	2,073	14,0	3,038	9,88

в случае экстраполяции их на кривую насыщения. Работы Сенченкова и др. по измерению плотности жидкой и паровой фаз Cs методом проникающего излучения ( $\gamma$ -просвечивания) в широком диапазоне параметров состояния, включающем кривую насыщения в околоскритической области, содержат также оценку параметров в зоне перехода металл-диэлектрик. Погрешность определения плотности жидкой фазы в несколько раз выше, чем в базовых работах (для паровой фазы погрешность может превышать 10%). В результате расхождение данных о сжимаемости жидкой фазы может достигать 100%. Библиография упомянутых выше исследований содержится в обзорной части работ [15, 66–68].

Следует отметить, что во всех вышедших до настоящего времени справочных изданиях [1–14], а также обзорах [67, 71] отсутствуют данные о термических коэффициентах сжимаемости жидкой фазы ЩМ как при высоких значениях параметров  $P$ ,  $\rho$ ,  $T$ , так и на кривой насыщения при высоких температурах.

В экспериментальных исследованиях плотности жидких щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) Боденски и Шинсом, Шпильрайном и др. использован метод максимального давления в газовом пузыре, Кулпиным — метод пикнометра, Эдисоном и др. — метод гидростатического взвешивания. Основная часть исследований выполнена в относительно узком интервале температур, в то время как в работах Шпильрайна и др. интервал температур от  $T_{пл}$  до 1900 К. Подробный анализ указанных исследований, результаты их совместной обработки и библиография приведены в [24]. Рекомендуемые данные (уравнения (1.10)–(1.12), табл. 1.21) аппроксимируются линейной зависимостью  $\rho = f(T)$  в интервале  $T_{пл}$  — 2000 К с погрешностью при максимальных температурах  $\leq 1,2\%$ , погрешность  $\alpha_P$  не превышает 3–5%:

$$\text{кальций: } \rho = 1634,1 - 0,230 \cdot T, \quad (1.10)$$

$$\text{стронций: } \rho = 2647,9 - 0,287 \cdot T, \quad (1.11)$$

$$\text{барий: } \rho = 3636,5 - 0,299 \cdot T. \quad (1.12)$$

Хиестрой и др. специально исследована зависимость плотности ЩЗМ от количества и состава примесей. Имеются [72] сведения о плотности и вязкости магния и бериллия, которые представляют интерес, так как эти металлы систематически экспериментально не изучались. Ниже приведены оценочные значения плотности жидкого магния, погрешность которых составляет 3–5%:

T, K...	$T_{пл}$ (923)	1000	1100	1200	1300	1400
$\rho \cdot 10^3$ , кг·м <sup>-3</sup> ...	1,59	1,57	1,54	1,52	1,49	1,46
T, K...	1500	1600	1700	1800	1900	2000
$\rho \cdot 10^3$ , кг·м <sup>-3</sup> ...	1,44	1,41	1,38	1,36	1,33	1,31

#### 1.1.4. Скорость звука

При расчетах тепловых груб одной из наиболее важных характеристик как жидкой, так и паровой фаз является скорость звука ( $a$ ). Кроме того, скорость звука в силу своей информативности играет определяющую роль в согласовании термодинамических свойств и построении уравнений состояния. Возможность вычисления и согласования термодинамических свойств по скорости звука с привлечением данных о других термических и калорических свойствах следует из анализа различных вариантов уравнения Лапласа (1.13) и термодинамических соотношений (1.14)–(1.18):

$$a^2 = (\partial P / \partial \rho)_s = (\beta_s \rho)^{-1} = K (\beta_T \rho)^{-1} = K V \beta_T^{-1} = -K V^2 (\partial P / \partial V)_T, \quad (1.13)$$

$$K = C_P / C_V = \beta_T / \beta_s = (\partial P / \partial V)_s (\partial P / \partial V)_T^{-1}, \quad (1.14)$$

$$\Gamma^* = a^2 \alpha_P / C_P = \alpha_P / \beta_s \rho C_P = \alpha_P / \beta_T \rho C_V, \quad (1.15)$$

$$\Gamma = \Gamma^* \beta_s^2 = \alpha_P \beta_s / \rho C_P,$$

$$C_P - C_V = (\partial V / \partial T)_P T (\partial P / \partial T)_V = \alpha_P^2 V T / \beta_T, \quad (1.16)$$

$$\beta_s = (a^2 \rho)^{-1}, \quad \beta_T = \beta_s + \alpha_P^2 T / \rho C_P, \quad (1.17)$$

$$C_P = \alpha_P^2 T / \rho (\beta_T - \beta_s), \quad C_V = C_P / a^2 \rho \beta_T, \quad (1.18)$$

где  $\beta_s$ ,  $\beta_T$ ,  $\alpha_P$  — термические коэффициенты и  $\Gamma$ ,  $\Gamma^*$  — коэффициент и приведенный коэффициент Грюнайзена.

В частности, из (1.13)–(1.18) видно, что значения скорости звука и плотности в одной точке достаточно для вычисления  $\beta_s$  в этой точке, а дополнительные данные о теплоемкости  $C_P$  в этой точке и плотности  $\rho$  вдоль изобары в окрестности этой же точки (для определения  $\alpha_P$ ) позволяют вычислить  $\beta_T$ . Из (1.13)–(1.18) следует также, что, зная ско-



Таблица 1.22

Погрешности ( $\delta$ , %) термодинамических свойств жидких ЦМ

ЦМ	$\delta\beta_s$	$\delta\beta_T$	$\delta(C_P/C_V)$	$\delta C_V$	ЦМ	$\delta\beta_s$	$\delta\beta_T$	$\delta(C_P/C_V)$	$\delta C_V$
Li	1,5	3	4,5	5	Rb	2,2	6	3,9	4,9
Na	1,5	3	4,5	5	Cs	2,0	5,3	4,0	5,3
K	1,5	3	4,5	5					

рость звука и  $P, V, T$ -свойства, легко определить  $C_P$ . При этом отметим, что термический и акустический эксперименты менее трудоемки и более точны, чем калориметрический. На основе измерений скорости звука в жидких щелочных металлах вдоль линии насыщения при  $T \leq 1100$  К с погрешностью  $\leq 0,6\%$  получены их термодинамические свойства. Погрешности их приведены в табл. 1.22.

Вообще говоря, эти оценки несколько оптимистичны (не считая  $\beta_s$ ), так как сама необходимость включать в расчет теплоемкость  $C_P$  (при высоких температурах  $\delta C_P \approx 3\%$ ) и изобарный коэффициент расширения  $\alpha_P$  ( $\delta\alpha_P \approx 3\%$ ) увеличивает погрешность термодинамических свойств на несколько процентов. Экспериментальная зависимость  $a = f(T, P)$  является, как указывалось выше, средством согласования разнородных термодинамических свойств, полученных различными методами, и проверки достоверности уравнений состояния. Данные о скорости звука в жидких металлах, полученные по уравнениям состояния, в настоящее время неконкурентноспособны с результатами весьма точного акустического эксперимента, поскольку УС жидких ЦМ являются лишь аппроксимационными и не гарантируют контролируемой надежности соответствующих термодинамических свойств. Наоборот, по значениям скорости звука в широком диапазоне температур и давлений можно построить более достоверную термодинамическую  $P, V, T$ -поверхность. Что касается паровой фазы, для которой, во-первых, разработаны научно обоснованные УС (см. раздел 1.3.1), а во-вторых, скорость звука можно измерить с меньшей точностью (см. раздел 1.3.3), чем в жидкой фазе, для табулирования данных о скорости звука целесообразно использовать УС. Поскольку скорость звука характеризует упругие макросвойства среды, в ряде геотетических работ зависимость  $a = f(P, T)$  используется для анализа достоверности модельных представлений и расчетов "из первых принципов" применительно к металлическим жидкостям. Библиография работ по определению скорости звука содержится в [70].

Скорость звука — наиболее точно измеряемое акустическое свойство; погрешность измерений составляет обычно 0,2–0,3% и не превышает 0,6%. Из получивших распространение трех методов измерения скорости звука — импульсного в различных его модификациях, фазового (ультразвукового интерферометра) и оптического — для щелочных металлов используются первые два, при этом предпочтение следует отдать импульсному [69]. Этот метод был применен либо в абсолютном варианте [прямое измерение времени задержки ультразвукового импульса при прохождении им двойного расстояния в среде между торцом звукопровода и отражателем:

Таблица 1.23

Скорость звука в жидких щелочных металлах

T, К	$a, \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$					T, К	$a, \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$				
	Li	Na	K	Rb	Cs		Li	Na	K	Rb	Cs
301,63	—	—	—	—	961	900	4254	2236	1585	1030	775
312,46	—	—	—	1256	—	1000	4195	2180	1532	991	744
336,76	—	—	1885	—	—	1100	4136	2123	1479	953	713
371,02	—	2536	—	—	—	1200	—	2066	1426	914	682
453,67	4516	—	—	—	—	1300	—	2010	1373	876	651
400	—	2520	1851	1222	930	1400	—	1953	1319	837	620
500	4489	2463	1798	1184	899	1500	—	1896	—	—	—
600	4430	2407	1745	1161	868	1600	—	1839	—	—	—
700	4372	2350	1692	1107	837	1700	—	1782	—	—	—
800	4313	2293	1639	1069	806						

работы Розенбаума (Rb), Коппенса (Na), Кима и Летчера (Na, K, Rb, Cs), Клеппы (Rb, Cs), Чена (Cs), Лейбовитца и Чесанова с сотрудниками (Na), Мак-Алистера и др. (Li)], либо в относительном [сравнение времени прохождения звука в исследуемой среде и эталонной жидкости — ртути: работы Почепски (Na)]. Метод ультразвукового интерферометра (измерение длины волны и частоты) использован для определения скорости звука в жидких ЦМ Джарзински и др. (Rb), Новиковым и др. (Rb, Cs). Модификация его (импульсный интерферометр; переменная база или переменная частота), сохраняя достоинства первых двух, избавлена от основного недостатка фазового метода — изменения волновых характеристик информационного сигнала в процессе опыта. Эта модификация использована Трелиным с сотрудниками при изучении Li, Na, K, Rb, Cs. Оптимальным переменным параметром при этом является не характерное расстояние, а частота [69, 70]. Скорость звука измеряют, как правило, при температурах не выше 1100 К [70], однако в исследовании Лейбовитца и др. достигнут чрезвычайно высокий предел — около 1800 К. Получено [69] значение скорости звука ( $a$ ) в твердых литии и рубидии вблизи точек плавления: для Li при  $T = 447$  К,  $a = 4860 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ ; для Rb при  $T = 295$  К,  $a = 1535 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ . Рекомендуемые значения скорости звука [70] в соответствующих интервалах температур при давлениях несколько выше давления насыщения ( $P \gtrsim P_s$ ) представлены в табл. 1.23 и описаны полиномами:

$$\text{литий: } a = 4783,4 - 0,5884 \cdot T \quad (T_{\text{пл}} \div 1100 \text{ К}), \quad (1.19)$$

$$\text{натрий: } a = 2747,0 - 0,5673 \cdot T \quad (T_{\text{пл}} \div 1700 \text{ К}), \quad (1.20)$$

$$\text{калий: } a = 2064,3 - 0,5320 \cdot T \quad (T_{\text{пл}} \div 1400 \text{ К}), \quad (1.21)$$

$$\text{рубидий: } a = 1376,5 - 0,3850 \cdot T \quad (T_{\text{пл}} \div 1400 \text{ К}), \quad (1.22)$$

$$\text{цезий: } a = 1054,2 - 0,3102 \cdot T \quad (T_{\text{пл}} \div 1400 \text{ К}). \quad (1.23)$$

В области  $P \geq P_s$  скорость звука в жидких ЦМ измерена Коппенсом и др. (Na;  $T_{\text{пл}} \leq T \leq 415$  К;  $P_s \leq P \leq 10$  МПа; импульсный метод;  $\delta a \leq$

Таблица 1.24  
Скорость звука в жидком цезии

T, K	a, м·с <sup>-1</sup> при P, МПа								
	0,3	2	5	10	20	30	40	50	60
350	945	946	947	951	959	967	974	982	990
400	930	931	933	938	946	954	962	970	978
450	914	916	919	923	933	941	949	957	966
500	888	900	904	910	919	928	937	946	955
550	882	885	890	896	906	915	924	934	943
600	866	870	875	882	893	902	912	922	931
650	851	855	861	868	879	889	900	910	920
700	835	840	847	854	866	877	888	898	908
750	819	825	832	839	852	863	876	886	896
800	803	810	817	825	839	851	863	874	885
850	787	795	802	810	825	838	851	862	874
900	771	779	786	795	812	825	838	850	862
950	755	762	770	780	797	812	826	838	850
1000	739	744	754	765	784	799	813	826	839
1050	722	726	731	750	770	786	800	813	827
1100	703	708	718	734	755	773	788	801	815
1150	—	688	700	716	740	759	775	789	803
1200	—	667	681	697	724	745	757	777	792
1250	—	645	661	680	708	730	749	765	780
1300	—	622	640	660	691	715	735	753	769
1350	—	599	618	640	674	700	722	741	754
1400	—	574	595	619	656	684	708	728	745
1450	—	—	570	598	639	668	695	716	734
1500	—	—	543	576	621	652	682	704	723

≤ 0,3%), Розенбаумом (Rb;  $T_{пл} \leq T \leq 475$  К;  $P_s \leq P \leq 138$  МПа; импульсный метод;  $\delta a \leq 0,2\%$ ); Варгафтиком и др. (Cs;  $350 \leq T \leq 1450$  К;  $P_s \leq P \leq 60$  МПа; импульсно-фазовый метод;  $\delta a \leq 0,4\%$ ). Последнее из указанных исследований, выполненное в 1985 г. на кафедре физики МАИ под руководством проф. Н.Б. Варгафтика, является уникальным как по достигнутым параметрам, так и по точности измерений. Оно является единственным, по результатам которого может быть составлена обширная таблица в координатах  $P-T$  (см. табл. 1.24).

Относительная погрешность рекомендуемых значений скорости звука при доверительной вероятности суммарной погрешности 0,95 составляет при максимальных температурах: для Li — 0,5%; для Na — 0,3%; для K — 0,6%; для Rb — 0,5%; для Cs — 0,6%. Как было сказано выше, именно высокая точность данных о скорости звука позволяет использовать их при определении как термодинамических свойств, так и структурных характеристик жидких щелочных металлов (библиографию см. в [70]).\*

\*Теоретическая оценка скорости звука и энтропии в жидких ЦЗМ в рамках формализма Перкуса-Иевики дана в [316].

### 1.1.5. Теплоемкость, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса

Все щелочные металлы в твердой фазе при  $T \geq 298,15$  К имеют кубическую (оцк) структуру. Аллотропические превращения ( $гпу \leftrightarrow оцк$ ) в литии и натрии ( $T = 50 \div 105$  К) и связанная с этим специфика расчета  $S$  (298,15 К) рассмотрены в [1]. Значения функций при стандартной термодинамической температуре 298,15 К базируются на результатах измерений теплоемкости методами адиабатической калориметрии, обеспечивающей максимальную точность (при 298,15 К  $\delta C_p \approx 0,1\%$ ). Основной массив данных — результаты исследований Мартина и др. При расчете термодинамических свойств калия базовой являлась работа Крира и др. (изопериболический калориметр). Анализ методов содержится в [73–75], а перечень основных экспериментальных исследований по термодинамическим (калорическим) свойствам щелочных металлов в конденсированной фазе приведен в [25]. Значения термодинамических функций ЦМ при 298,15 К и соответствующие погрешности [5] сведены в табл. 1.4. Эти данные соответствуют рекомендациям КОДАТА–МСНС [10]. Рекомендуемые ниже данные о калорических свойствах ЦМ в конденсированной фазе на линии насыщения на стадии подготовки рукописи были обсуждены и согласованы с авторами фундаментального справочника [5]. При более высоких температурах ( $T \leq 1600$  К) рекомендуемые значения (табл. 1.25) опираются в основном на значения энтальпии вдоль линии насыщения, определенные методом смещения в калориметрах различных типов. Максимальный вес (в соответствии с погрешностями результатов) придавался данным Дугласа и др. (Li, Na, K; калориметр Бунзена;  $T \leq 1100$  К,  $\delta H \leq \leq 0,5\%$ ), Шпильрайна, Кагана и др. (Li, Na, K, Rb, Cs; калориметр с испаряющейся жидкостью;  $T \leq 1600$  К;  $\delta H \leq 0,7\%$ ), Новикова, Груздева и др. (Li, Na, Rb; калориметр Бунзена;  $T \leq 1350$  К;  $\delta H \leq 1\%$ ); Фредриксона и Чесанова (Na; изопериболический калориметр;  $T \leq 1550$  К;  $\delta H < 0,5\%$ ). Были приняты в обработку, но с меньшим весом также данные Эвинга и др., Аченера и др., Леммона и др., Теппера и др., а также, несмотря на большую погрешность, данные Аладьева и Пчелкина о теплоемкости жидких щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs; метод непосредственного нагрева в изопериболическом калориметре;  $T \leq 1600$  К;  $\delta C_p = 8-12\%$ ). Последние включены в обработку потому, что, как легко видеть, соответствующий вклад при статистической обработке абсолютной энтальпии дает меньшую погрешность. В обзоре [25] содержатся также методический анализ высокотемпературных исследований и исчерпывающая библиография экспериментальных работ, в том числе работы Филиппова и Благоднарова, в которых модуляционным методом измерена теплоемкость жидких ЦМ (Na, K, Rb, Cs) на линии насыщения и на изобарах от 6 до 16 МПа (температурный интервал  $1200 \div 1950$  К). В максимальном диапазоне параметров изучены рубидий и цезий. Полученные данные уникальны, поскольку достигнуты наибольшие рабочие температуры и давления. В обзоре [74] рассмотрены теория модуляционного метода, конструкция установки, погрешность данных. Последняя при максимальных значениях параметров составляет 8–14%. В области совместного существования результаты Филиппова и Благоднарова хорошо коррелируют

Таблица 1.25

Термодинамические свойства щелочных металлов  
в конденсированной фазе

$T, K$	$C_p(T),$ Дж · К <sup>-1</sup> · моль <sup>-1</sup>	$H(T)-H(0),$ кДж · моль <sup>-1</sup>	$S(T),$ Дж · К <sup>-1</sup> · моль <sup>-1</sup>	$-G(T),$ кДж · моль <sup>-1</sup>
Литий				
298,15	24,86	4,632	29,12	4,050
300	24,88	4,678	29,27	4,104
400	27,58	7,280	36,74	7,416
453,67	29,77	8,819	40,35	9,487
453,67	30,37	11,82	46,96	9,487
500	30,07	13,22	49,90	11,73
600	29,58	16,20	55,33	17,00
700	29,25	19,14	59,87	22,77
800	29,02	22,05	63,76	28,95
900	28,87	24,95	67,16	35,50
1000	28,79	27,83	70,20	42,37
1100	28,78	30,71	72,95	49,53
1200	28,84	33,59	75,45	56,95
1300	28,94	36,48	77,76	64,62
1400	29,11	39,38	79,91	72,50
1500	29,33	42,30	81,93	80,59
1600	29,61	45,25	83,83	88,88
1700	29,94	48,22	85,64	97,36
1800	30,33	51,24	87,36	106,0
1900	30,77	54,29	89,01	114,8
2000	31,2	57,4	90,6	123,8
2100	31,8	60,5	92,1	132,9
2200	32,4	63,8	93,6	142,2
2300	33,0	67,0	95,1	151,7
2400	33,7	70,4	96,5	161,2
2500	34,5	73,8	97,9	171,0
2600	35,3	77,3	99,3	180,8
2700	36,2	80,8	100,6	190,8
2800	37,1	84,5	101,9	200,9
2900	38,1	88,3	103,3	211,2
3000	39,1	92,1	104,6	221,6
Натрий				
298,15	28,23	6,460	51,30	8,835
300	28,26	6,512	51,47	8,930
371,02	31,51	8,614	57,75	12,81
371,02	31,80	11,21	64,75	12,81
400	31,53	12,13	67,14	14,72
500	30,66	15,24	74,08	21,80
600	29,92	18,27	79,60	29,49
700	29,35	21,23	84,17	37,69
800	28,97	24,14	88,06	46,30
900	28,79	27,03	91,46	55,28
1000	28,80	29,91	94,49	64,58
1100	29,01	32,80	97,24	74,17

Таблица 1.25 (продолжение)

$T, K$	$C_p(T),$ Дж · К <sup>-1</sup> · моль <sup>-1</sup>	$H(T)-H(0),$ кДж · моль <sup>-1</sup>	$S(T),$ Дж · К <sup>-1</sup> · моль <sup>-1</sup>	$-G(T),$ кДж · моль <sup>-1</sup>
Натрий				
1200	29,43	35,72	99,78	84,02
1300	30,04	38,69	102,2	94,12
1400	30,87	41,73	104,4	104,45
1500	31,89	44,87	106,6	115,0
1600	33,12	48,12	108,7	125,8
1700	34,55	51,50	110,7	136,7
1800	36,19	55,03	112,7	147,9
1900	38,03	58,74	114,7	159,3
2000	40,1	62,6	116,7	170,8
2100	42,3	66,8	118,7	182,6
2200	44,8	71,1	120,8	194,6
2300	47,4	75,7	122,8	206,8
Калий				
298,15	29,60	7,088	64,68	12,20
300	29,67	7,143	64,86	12,32
336,76	32,13	8,276	68,42	14,77
336,76	32,13	10,60	75,31	14,77
400	31,55	12,61	80,78	19,71
500	30,74	15,72	87,73	28,15
600	30,16	18,76	93,28	37,21
700	29,85	21,76	97,90	46,77
800	29,84	24,74	101,9	56,77
900	30,13	27,74	105,4	67,13
1000	30,73	30,78	108,6	77,84
1100	31,64	33,89	111,6	88,85
1200	32,87	37,12	114,4	100,1
1300	34,41	40,48	117,1	111,7
1400	36,27	44,01	119,7	123,5
1500	38,44	47,74	122,3	135,6
1600	40,93	51,71	124,8	148,0
1700	43,73	55,94	127,4	160,6
1800	46,86	60,47	130,0	173,5
1900	50,29	65,32	132,6	186,6
2000	54,0	70,5	135,3	200,0
2100	58,1	76,1	138,0	213,7
2200	62,5	82,2	140,8	227,6
Рубидий				
298,15	31,06	7,489	76,78	15,40
300	31,23	7,547	76,97	15,54
312,46	32,38	7,943	78,27	16,51
312,46	31,80	10,13	85,28	16,51
400	30,82	12,87	93,00	24,33
500	30,48	15,93	99,83	33,99
600	30,44	18,97	105,4	44,25
700	30,52	22,02	110,1	55,03

Таблица 1.25 (окончание)

$T, K$	$C_p(T),$ Дж · К <sup>-1</sup> · моль <sup>-1</sup>	$H(T) - H(0),$ кДж · моль <sup>-1</sup>	$S(T),$ Дж · К <sup>-1</sup> · моль <sup>-1</sup>	$-G(T),$ кДж · моль <sup>-1</sup>
Рубидий				
800	30,71	25,08	114,2	66,25
900	31,01	28,17	117,8	77,85
1000	31,48	31,29	121,1	89,80
1100	32,15	34,47	124,1	102,1
1200	33,09	37,73	126,9	114,6
1300	34,37	41,10	129,6	127,4
1400	36,03	44,61	132,3	140,5
1500	38,14	48,32	134,8	153,9
1600	40,77	52,26	137,3	167,5
1700	43,98	56,49	139,9	181,4
1800	47,83	61,08	142,5	195,5
1900	52,39	66,08	145,2	209,9
2000	57,7	71,6	148,1	224,5
2100	63,9	77,6	151,0	239,5
Цезий				
298,15	32,21	7,71	85,23	17,70
300	32,38	7,77	85,43	17,86
301,63	32,52	7,82	85,59	17,99
301,63	32,63	9,92	92,55	17,99
400	32,02	13,11	101,7	27,57
500	30,95	16,26	108,7	38,11
600	30,00	19,30	114,3	49,27
700	29,36	22,27	118,9	60,94
800	29,11	25,19	122,8	73,03
900	29,30	28,11	127,2	85,48
1000	29,95	31,06	129,3	98,26
1100	31,06	34,11	132,2	111,3
1200	32,64	37,29	135,0	124,7
1300	34,71	40,65	137,7	138,3
1400	37,25	44,25	140,3	152,2
1500	40,28	48,12	143,0	166,4
1600	43,79	52,32	145,7	180,8
1700	47,79	56,90	148,5	195,5
1800	52,27	61,89	151,3	210,5
1900	57,24	67,37	154,3	225,8
2000	62,7	73,4	157,4	241,4

с данными Шпильрайна и Кагана. Поскольку работы выполнены разными методами, совпадение результатов свидетельствует о надежности обеих групп данных, что способствовало увеличению их статистического веса при совместной обработке. За пределами рабочих условий метода смешения базовыми являлись данные Филиппова и Благонравова, а дальнейшую экстраполяцию выполняли по приведенным ниже уравнениям (1.24)–(1.63). Эти уравнения, передающие температурную зависимость рекомендуемых значений термодинамических функций ЦМ в конден-

Таблица 1.26

Погрешности ( $\delta, \%$ ) рекомендуемых значений термодинамических функций ЦМ

$T, K$	$\delta C_p$	$\delta (H_T - H_0)$	$\delta S$	$\delta G$
298,15	0,1	0,3	0,4	0,4
1000	3	0,5	0,6	0,6
2000	8	1,5	1,5–1,6	1,5–1,6

Таблица 1.27

Объемная теплоемкость  $C_{p\rho}$  (в Дж · м<sup>-3</sup> · К<sup>-1</sup>) рубидия и цезия ( $P > P_s$ )

$T, K$	$C_{p\rho}$ для Rb при $P$ , в МПа				$C_{p\rho}$ для Cs при $P$ , в МПа		
	7	10	13	16	6	9	12
1200					330	330	330
1300	400	398	396	395	317	314	312
1400	380	366	353	340	306	299	292
1500	380	356	338	308	302	288	274
1600	398	364	332	298	310	287	264
1700	430	389	348	307	336	302	267
1800		427	379	331		337	288
1900		477	424	367			332

сированной фазе вдоль линии насыщения (табл. 1.25), выявляют характерный минимум теплоемкости, обсуждавшийся ранее [23] и впоследствии обоснованный теоретически [37]. Рассматривая жидкий металл как двухкомпонентную электрон-ионную систему и применяя метод псевдопотенциала в теории возмущений, а в качестве системы сравнения – твердосферную жидкость, удается достаточно строго показать, что на кривой  $C_p = f(T)$  для жидкого щелочного металла имеется минимум. Со смещением по температуре фиксируется минимум и на кривой  $C_V = f(T)$ .

Рекомендуемые значения теплоты ( $\Delta H_{пл}$ ) и энтропии ( $\Delta S_{пл}$ ) плавления щелочных металлов при  $P = 0,1013$  МПа, полученные на основе данных Мартина и др. и Дугласа и др., приведены ниже:

ЦМ ...	Li	Na	K	Rb	Cs
$\Delta H_{пл},$ кДж · моль <sup>-1</sup> ...	3,00 ± 0,015	2,60 ± 0,005	2,32 ± 0,008	2,19 ± 0,007	2,10 ± 0,005
$\Delta S_{пл},$ Дж · К <sup>-1</sup> · моль <sup>-1</sup> ...	6,61 ± 0,03	7,00 ± 0,01	6,89 ± 0,02	7,01 ± 0,02	6,96 ± 0,02

Относительная погрешность рекомендуемых сглаженных величин зависит от температуры (см. табл. 1.26).

Данные, приведенные в табл. 1.25, на 0,1 ÷ 1% точнее, чем рекомендуемые в справочных изданиях [1–3, 6–9]. Это объясняется введением в обра-

ботку более достоверных значений теплоемкости в области высоких температур.

Теплоемкости рубидия и цезия при давлениях, существенно превышающих давление насыщения (изобары 6–16 МПа), измеренные Филипповым и Благодравовым, представлены в табл. 1.27, а библиография – в обзоре [74]. В таблице приведены сглаженные значения  $C_p \rho$  (измеряемая в опыте величина); соответствующие значения удельной или мольной теплоемкости рассчитывают, используя данные о плотности, приведенные в разделе 1.1.2. Ниже приводятся термодинамические функции щелочных металлов в конденсированной фазе  $C_p$ ,  $S$ , Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>;  $H$ ,  $G$ , кДж · моль<sup>-1</sup>.

#### Л и т и й

**Твердая фаза (298,15 ≤ T ≤ 453,67 К)**

$$C_p(T) = 1,309 + 56,287 \cdot 10^{-3} T + 0,602 \cdot 10^6 T^{-2}, \quad (1.24)$$

$$H(T) - H(0) = 3758 - 0,602 \cdot 10^6 T^{-1} + 1,309 T + 28,143 \cdot 10^{-3} T^2, \quad (1.25)$$

$$S(T) = 8,263 + 1,309 \ln T - 0,301 \cdot 10^6 T^{-2} + 56,287 \cdot 10^{-3} T, \quad (1.26)$$

$$G(T) = 3758 - 1,309 T \ln T - 0,301 \cdot 10^6 T^{-1} - 6,954 T - 28,144 \cdot 10^{-3} T^2. \quad (1.27)$$

**Жидкая фаза (453,67 ≤ T ≤ 3000 К)**

$$C_p(T) = 31,227 + 0,205 \cdot 10^6 T^{-2} - 5,265 \cdot 10^{-3} T + 2,628 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1.28)$$

$$H(T) - H(0) = -1437 - 0,205 \cdot 10^6 T^{-1} + 31,227 T - 2,632 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,876 \cdot 10^{-6} T^3, \quad (1.29)$$

$$S(T) = -141,451 + 31,227 \ln T - 0,102 \cdot 10^6 T^{-2} - 5,265 \cdot 10^{-3} T + 1,314 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1.30)$$

$$G(T) = -1437 - 31,227 T \ln T - 0,102 \cdot 10^6 T^{-1} + 172,678 T + 2,633 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,438 \cdot 10^{-6} T^3. \quad (1.31)$$

#### Н а т р и й

**Твердая фаза (298,15 ≤ T ≤ 371,02 К)**

$$C_p(T) = -23,346 + 1,385 \cdot 10^6 T^{-2} + 120,736 \cdot 10^{-3} T, \quad (1.32)$$

$$H(T) - H(0) = 12699 - 1,385 \cdot 10^6 T^{-1} - 23,346 T + 60,368 \cdot 10^{-3} T^2, \quad (1.33)$$

$$S(T) = 156,108 - 23,346 \ln T - 0,692 \cdot 10^6 T^{-2} + 120,736 \cdot 10^{-3} T, \quad (1.34)$$

$$G(T) = 12699 + 23,346 T \ln T - 0,692 \cdot 10^6 T^{-1} - 179,454 T - 60,368 \cdot 10^{-3} T^2. \quad (1.35)$$

**Жидкая фаза (371,02 ≤ T ≤ 2300 К)**

$$C_p(T) = 38,121 - 0,069 \cdot 10^6 T^{-2} - 19,493 \cdot 10^{-3} T + 10,240 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1.36)$$

$$H(T) - H(0) = -1949 + 0,069 \cdot 10^6 T^{-1} + 38,121 T - 9,746 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,413 \cdot 10^{-6} T^3, \quad (1.37)$$

$$S(T) = -154,501 + 38,121 \ln T + 0,034 \cdot 10^6 T^{-2} - 19,493 \cdot 10^{-3} T + 5,120 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1.38)$$

$$G(T) = -1949 - 38,121 T \ln T + 0,034 \cdot 10^6 T^{-1} + 192,622 T + 9,746 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,707 \cdot 10^{-6} T^3. \quad (1.39)$$

#### К а л и й

**Твердая фаза (298,15 ≤ T ≤ 336,76 К)**

$$C_p(T) = 82,924 - 394,997 \cdot 10^{-3} T + 724,957 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1.40)$$

$$H(T) - H(0) = -6484 + 82,924 T - 197,498 \cdot 10^{-3} T^2 + 241,652 \cdot 10^{-6} T^3, \quad (1.41)$$

$$S(T) = -322,241 + 82,924 \ln T - 394,997 \cdot 10^{-3} T + 362,478 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1.42)$$

$$G(T) = -6484 - 82,924 T \ln T + 405,165 T + 197,499 \cdot 10^{-3} T^2 - 120,826 \cdot 10^{-6} T^3. \quad (1.43)$$

**Жидкая фаза (336,76 ≤ T ≤ 2200 К)**

$$C_p(T) = 39,288 - 0,086 \cdot 10^6 T^{-2} - 24,334 \cdot 10^{-3} T + 15,863 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1.44)$$

$$H(T) - H(0) = -1716 + 0,086 \cdot 10^6 T^{-1} + 39,288 T - 12,167 \cdot 10^{-3} T^2 + 5,288 \cdot 10^{-6} T^3, \quad (1.45)$$

$$S(T) = -146,414 + 39,288 \ln T + 0,043 \cdot 10^6 T^{-2} - 24,334 \cdot 10^{-3} T + 7,931 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1.46)$$

$$G(T) = -1716 - 39,288 T \ln T + 0,043 \cdot 10^6 T^{-1} + 185,702 T + 12,167 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,643 \cdot 10^{-6} T^3. \quad (1.47)$$

#### Р у б и д и й

**Твердая фаза (298,15 ≤ T ≤ 312,46 К)**

$$C_p(T) = 3,530 + 92,337 \cdot 10^{-3} T, \quad (1.48)$$

$$H(T) - H(0) = 2333 + 3,530 T + 46,168 \cdot 10^{-3} T^2, \quad (1.49)$$

$$S(T) = 29,138 + 3,530 \ln T + 92,337 \cdot 10^{-3} T, \quad (1.50)$$

$$G(T) = 2333 - 3,530 T \ln T - 25,608 T - 46,169 \cdot 10^{-3} T^2. \quad (1.51)$$

**Жидкая фаза (312,46 ≤ T ≤ 2100 К)**

$$C_p(T) = 23,082 + 0,420 \cdot 10^6 T^{-2} + 20,330 \cdot 10^{-3} T - 23,180 \cdot 10^{-6} T^2 + 10,824 \cdot 10^{-9} T^3, \quad (1.52)$$

$$H(T) - H(0) = 3484 - 0,420 \cdot 10^6 T^{-1} + 23,082 T + 10,165 \cdot 10^{-3} T^2 - 7,727 \cdot 10^{-6} T^3 + 2,706 \cdot 10^{-9} T^4, \quad (1.53)$$

$$S(T) = -50,492 + 23,082 \ln T - 0,210 \cdot 10^6 T^{-2} + 20,330 \cdot 10^{-3} T - 11,590 \cdot 10^{-6} T^2 + 3,608 \cdot 10^{-9} T^3, \quad (1.54)$$

$$G(T) = 3484 - 23,082T \ln T - 0,210 \cdot 10^6 T^{-1} + 73,574T - 10,165 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,863 \cdot 10^{-6} T^3 - 0,902 \cdot 10^{-9} T^4. \quad (1.55)$$

### Цезий

Твердая фаза ( $298,15 \leq T \leq 301,63$  К)

$$C_p(T) = 4,922 + 91,525 \cdot 10^{-3} T, \quad (1.56)$$

$$H(T) - H(0) = 2176 + 4,922T + 45,762 \cdot 10^{-3} T^2, \quad (1.57)$$

$$S(T) = 29,898 - 4,922 \ln T + 91,525 \cdot 10^{-3} T, \quad (1.58)$$

$$G(T) = 2176 - 4,922T \ln T - 24,976T - 45,762 \cdot 10^{-3} T^2, \quad (1.59)$$

Жидкая фаза ( $301,63 \leq T \leq 2000$  К)

$$C_p(T) = 46,727 - 0,363 \cdot 10^6 T^{-2} - 40,865 \cdot 10^{-3} T + 24,449 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1.60)$$

$$H(T) - H(0) = -3743 + 0,363 \cdot 10^6 T^{-1} + 46,727T - 20,432 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,150 \cdot 10^{-6} T^3, \quad (1.61)$$

$$S(T) = -165,000 + 46,727 \ln T + 0,181 \cdot 10^6 T^{-2} - 40,865 \cdot 10^{-3} T + 12,224 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1.62)$$

$$G(T) = -3743 - 46,727T \ln T + 0,181 \cdot 10^6 T^{-1} + 20,433 \cdot 10^{-3} T^2 - 4,075 \cdot 10^{-6} T^3. \quad (1.63)$$

Данные о кристаллической структуре ЩЗМ приведены в разделе 1.1.1. Значения термодинамических функций при стандартной термодинамической температуре 298,15 К [5] сведены в табл. 1.5 и, как и для ЩМ, соответствуют рекомендациям КОДАТА-МСНС [10]. Основой рекомендуемых данных явились надежные калориметрические измерения теплоемкости (как правило, в адиабатических условиях) Хилла и Смита (Ве), Крира\* и др., Манхема и др. (Mg), Клузиуса\* и др. (Mg, Ca), Веструма и др. (Sr), Фурукавы (Ba), Паукова и Рахменкулова (Ba) (библиографию см. в [5]). Так же, как и для ЩМ, не представлялось возможным надежно оценить статистический вес данных, полученных на прецизионной аппаратуре, но с образцами, существенные примеси в которых приводили к неаддитивным тепловым эффектам (работы Паукова и Хрипович — Sr, Тини и Моруши — Ba). Термодинамические свойства ЩЗМ при  $T \geq 298,15$  К получены в основном на базе измерений энтальпии методом смешения и последних результатов непосредственного измерения теплоемкости, выполненных Шпильрайном, Каганом, Ульяновым (Mg, Ca, Sr, Ba, импульсно-дифференциальный метод (ИДМ),  $600 \div 1850$  К,  $\delta C_p \leq \leq 3,6\%$ ) [27–29, 76, 77]. Среди результатов, полученных методом смешения, максимальный вес был придан данным Джиннинга, Дугласа и др. (Ве,  $273 \div 1170$  К,  $\delta H \leq 0,5\%$ ), Кантора (Ве,  $600–2200$  К,  $\delta H \leq 2\%$ ), Мак-Доналда (Mg,  $400–1300$  К,  $\delta H \leq 1\%$ ), Яуха (Ca, Ba,  $300 \div 1220$  К,  $\delta H \leq 5\%$ ), Шпильрайна, Кагана (Ba,  $400–1260$  К,  $\delta H \leq 1\%$ ), Дитмарса, Дугласа ( $300–1170$  К,  $\delta H \leq 2\%$ ). Полная библиография содержится в [28]. Эти

\* Работы Крира и др. и Клузиуса и др. выполнены на изопериболических калориметрах.

же работы явились источником данных о теплотах фазовых переходов (полиморфного превращения и плавления) с учетом небольшого числа исследований методами ДТА и ИДМ (наряду с измерениями электропроводности) с максимальным весом учитывались при анализе равновесных температур этих переходов. Следует отметить, что при анализе теплоты плавления ЩЗМ учитывалось большее число работ, выполненных методом смешения, чем при обработке энтальпии жидкой и твердой фаз. Это вызвано тем, что при определении теплоты плавления методом смешения многие систематические погрешности исключаются, что обеспечивает достаточную надежность результатов по  $\Delta H_{пл}$  при существенной ошибке в измеренной энтальпии (примером могут служить данные Яуха по барью). Ввиду значительного расхождения литературных данных по энтальпии твердой фазы ЩЗМ в области предплавления была принята следующая схема обработки: по результатам измерения энтальпии жидкой фазы фиксировали значение  $H_{ж}(T_{пл}) - H(0)$ , а затем вводили значение  $\Delta H_{пл}$ , полученное независимо, и фиксировали, таким образом, величину  $H_{тв}(T_{пл}) - H(0)$ . При получении рекомендуемых значений термодинамических функций твердой фазы в интервале  $298,15 \leq T \leq T_{пл}$  учитывали рассмотренные краевые условия при 298,15 К и при  $T_{пл}$ . Рекомендуемые значения теплоты и энтропии плавления щелочноземельных металлов при  $P = 0,1013$  МПа приведены ниже:

ЩЗМ ...	Ве	Mg	Ca	Sr	Ba
$\Delta H_{пл}$ , кДж · моль <sup>-1</sup> ...	12,6 ± 0,3	8,7 ± 0,4	8,51 ± 0,15	8,1 ± 0,3	7,87 ± 0,15
$\Delta S_{пл}$ , Дж · К <sup>-1</sup> · моль <sup>-1</sup> ...	8,1 ± 0,2	9,4 ± 0,4	7,64 ± 0,15	7,8 ± 0,3	7,87 ± 0,15

При определении теплоемкости жидкой фазы ЩЗМ основной вес был придан последним измерениям ИДМ Шпильрайна, Кагана, Ульянова [27–29, 76, 77] импульсно-дифференциальным методом ( $T \leq 1850$  К) с привязкой к указанному значению  $H_{ж}(T_{пл}) - H(0)$ . При обработке теплоемкости жидкой фазы методом смешения в узком диапазоне температур статистический вес данных отвечал погрешности дифференцирования энтальпии. Из-за полного отсутствия экспериментальных данных по энтальпии стронция рекомендуемые значения термодинамических функций для этого металла полностью базируются на результатах, полученных ИДМ. Термодинамические свойства ЩЗМ в жидкой и твердой фазах описываются приведенными ниже уравнениями и сведены в табл. 1.28. Относительные погрешности рекомендуемых значений при разных температурах приведены в табл. 1.29.

Для тех металлов (Mg, Ca, Sr, Ba), термодинамические функции жидкой фазы которых базируются на непосредственных измерениях теплоемкости [27–29, 76, 77], позволяющей определить и температурную зависимость теплоемкости, характерно  $dC_p/dT < 0$ . Экстраполяция рекомендуемых значений за пределы табл. 1.28 по уравнениям (1.64)–(1.119) возможна не более чем на 200–300 К, так как дальнейшее уменьшение теплоемкости неправомерно из-за упомянутого выше минимума теплоемкости. Поскольку ЩЗМ являются непереходными, к ним применимы

Таблица 1.28

Термодинамические свойства щелочноземельных металлов  
в конденсированной фазе

$T, K$	$C_p(T),$ Дж · К <sup>-1</sup> · моль <sup>-1</sup>	$H(T) - H(0),$ кДж · моль <sup>-1</sup>	$S(T),$ Дж · К <sup>-1</sup> · моль <sup>-1</sup>	$G(T),$ кДж · моль <sup>-1</sup>
1	2	3	4	5
Б е р и л л и й				
298,15	16,44	1,950	9,500	0,8825
300	16,52	1,980	9,602	0,9000
400	19,64	3,804	14,83	2,127
500	21,58	5,871	19,43	3,844
600	23,06	8,106	23,50	5,995
700	24,32	10,48	27,15	8,531
800	25,47	12,97	30,48	11,41
900	26,54	15,57	33,54	14,62
1000	27,58	18,27	36,39	18,12
1100	28,59	21,08	39,06	21,89
1200	29,57	23,99	41,59	25,92
1300	30,55	27,00	44,00	30,20
1400	31,52	30,10	46,30	34,72
1500	32,47	33,30	48,51	39,46
1550	32,95	34,94	49,58	41,91
1550	30,00	37,04	50,93	41,91
1560	30,00	37,34	51,13	42,42
1560	30,00	49,94	59,20	42,42
1600	30,00	51,14	59,96	44,81
1700	30,00	54,14	61,78	50,90
1800	30,00	57,14	63,50	57,16
1900	30,0	60,1	65,1	63,6
2000	30,0	63,1	66,7	70,2
2100	30,0	66,1	68,1	76,9
2200	30,0	69,1	69,5	83,8
2300	30,0	72,1	70,8	90,8
2400	30,0	75,1	72,1	98,0
2500	30,0	78,1	73,3	105,2
М а г н и й				
298,15	24,90	5,000	32,68	4,743
300	24,92	5,046	32,84	4,806
400	25,98	7,597	40,15	8,463
500	26,99	10,24	46,06	12,79
600	28,00	12,99	51,07	17,65
700	29,00	15,84	55,46	22,98
800	30,01	18,79	59,40	28,73
900	31,03	21,84	62,99	34,85
923	31,27	22,56	63,78	36,31
923	34,30	31,26	73,20	36,31
1000	33,00	33,85	75,90	42,05
1100	31,54	37,07	78,97	49,80

Таблица 1.28 (продолжение)

1	2	3	4	5
М а г н и й				
1200	30,35	40,17	81,66	57,82
1300	29,42	43,15	84,05	66,12
1400	28,76	46,06	86,21	74,63
1500	28,36	48,91	88,18	83,36
1600	28,23	51,74	90,00	92,26
1700	28,2	54,6	91,7	101,3
1800	28,2	57,4	93,3	110,5
1900	28,2	60,2	94,9	120,1
2000	28,2	63,0	96,3	129,6
2100	28,2	65,9	97,7	139,3
2200	28,2	68,7	99,0	149,1
2300	28,2	71,5	100,3	159,2
К а л ь ц и й				
298,15	25,94	5,730	41,60	6,673
300	25,95	5,778	41,76	6,750
400	26,87	8,409	49,32	11,32
500	28,49	11,17	55,49	16,57
600	30,38	14,12	60,84	22,38
700	32,41	17,25	65,68	28,73
717	32,76	17,81	66,44	29,83
717	31,53	18,74	67,74	29,83
800	34,45	21,48	71,38	35,62
900	37,20	25,07	75,60	42,97
1000	39,42	28,90	79,64	50,74
1100	41,30	32,94	83,48	58,89
1114	41,58	33,53	84,01	60,06
1114	32,66	42,04	91,65	60,06
1200	32,40	44,84	94,07	68,04
1300	32,09	48,06	96,65	77,58
1400	31,79	51,26	99,02	87,37
1500	31,50	54,42	101,20	97,38
1600	31,21	57,56	103,22	107,6
1700	30,93	60,66	105,11	118,0
1800	30,66	63,74	106,87	128,6
1900	30,4	66,8	108,5	139,4
2000	30,1	69,8	110,1	150,4
2100	29,8	72,8	111,5	161,4
2200	29,6	75,8	112,9	172,6
2300	29,4	78,8	114,3	184,1
С т р о н ц и й				
298,15	26,79	6,570	55,70	10,04
300	26,79	6,620	55,86	10,14
400	27,47	9,326	63,65	16,13
500	28,66	12,13	69,90	22,82
600	30,05	15,06	75,25	30,09

Таблица 1.28 (окончание)

1	2	3	4	5
		Стронций		
700	31,52	18,14	79,99	37,85
800	33,05	21,37	84,30	46,07
829	33,51	22,34	85,49	48,53
829	38,28	23,09	86,40	48,53
900	40,97	25,90	89,65	54,78
1000	44,76	30,19	94,16	63,97
1041	46,32	32,06	95,99	67,86
1041	41,20	40,16	103,77	67,86
1100	40,62	42,57	106,03	74,06
1200	39,71	46,59	109,52	84,83
1300	38,89	50,52	112,67	95,95
1400	38,15	54,37	115,52	107,4
1500	37,50	58,15	118,13	119,0
1600	36,93	61,87	120,53	131,0
1700	36,44	65,54	122,76	143,1
1800	36,04	69,12	124,83	155,6
1900	35,7	72,7	126,8	168,2
2000	35,5	76,3	128,6	180,9
2100	35,4	79,9	130,3	193,7
2200	35,3	83,4	132,0	207,0
2300	35,3	86,9	133,7	220,6
		Барий		
298,15	28,09	6,910	62,50	11,72
300	28,20	6,962	62,67	11,84
400	32,73	10,03	71,46	18,55
500	35,92	13,47	79,12	26,09
600	38,57	17,19	85,91	34,36
700	40,98	21,17	92,04	43,26
800	43,25	25,38	97,66	52,75
900	45,44	29,82	102,88	62,77
1000	47,59	34,47	107,78	73,31
1000	41,46	42,34	115,65	73,31
1100	40,87	46,46	119,57	85,07
1200	40,30	50,52	123,10	97,20
1300	39,75	54,52	126,31	109,7
1400	39,23	58,47	129,23	122,5
1500	38,73	62,36	131,92	135,5
1600	38,25	66,21	134,41	148,8
1700	37,79	70,01	136,71	162,4
1800	37,36	73,77	138,86	176,2
1900	37,0	77,5	140,9	190,2
2000	36,6	81,2	142,8	204,4
2100	36,2	84,8	144,5	218,6
2200	35,8	88,4	146,2	233,2
2300	35,5	92,0	147,8	247,9

Таблица 1.29

Погрешности ( $\delta$ , %) рекомендуемых значений термодинамических функций ШЗМ

$T$ , К	$\delta C_p$	$\delta(H_T - H_0)$	$\delta S$	$\delta G$
298,15	0,3	0,4–0,6	0,5–0,7	0,5–0,7
$T_{пл}$	3	0,5–0,7	0,6–1	0,6–1
2000	5–6	1,5–1,7	1,6–2	1,6–2

общие выводы, следующие из расчетов методом псевдопотенциала. Это подтверждается измерениями теплоемкости жидкого магния [27–29, 76] и отчасти стронция [27, 28], когда диапазон рабочих температур включает область минимума. Поэтому за пределами указанного диапазона более целесообразна экстраполяция при  $C_p = \text{const}$ , как это и сделано для магния. Теплоемкость жидкого бериллия не измеряли, поэтому при  $T > T_{пл}$  это условие принято по результатам измерения энтальпии методом смещения (Кантор и др.,  $T \leq 2200$  К,  $C_p^* = \text{const}$ ). Ввиду аномально низкой температуры плавления магния (в подгруппе ШЗМ, см. разд. 1.1.1) обращает на себя внимание весьма высокая энтропия плавления. Кроме того, для магния в отличие от других ШЗМ характерно изменение знака теплоемкости при плавлении.

Рекомендуемые значения термодинамических функций ШЗМ (табл. 1.28) существенно уточнены по сравнению с данными справочников [5–9]. Это достигнуто прежде всего тем, что нами использованы результаты позднейших экспериментальных исследований (прямое измерение теплот плавления, теплоемкости и ее температурной зависимости для ШЗМ в обеих конденсированных фазах вплоть до 1850 К). Приведенные же в указанных справочниках значения энтальпии основаны либо на результатах измерений на коротком участке жидкой фазы и мало пригодны для анализа теплоемкости, либо только на термодинамическом подобии (для стронция). Кроме того, нами применен другой метод получения рекомендуемых значений функций в области точки плавления, обеспечивающий более надежные данные, в частности для бария: в справочнике [5] табулированная теплота плавления бария лежит ниже всех известных измеренных значений. Для ШЗМ и ШЗМ погрешность энтропий и энергии Гиббса незначительно превышает погрешность энтальпии. Само это превышение обязано неопределенности теплот и температур фазовых переходов (полиморфизм), которые протекают при относительно низких температурах. Однако эти эффекты настолько велики, сама же расчетная процедура получения энтропии (и энергии Гиббса) не приводит к дополнительной погрешности, в том числе, как не трудно видеть, и тогда, когда исходной величиной является энтальпия. Ниже приводятся термодинамические функции щелочноземельных металлов в конденсированной фазе ( $C_p$ ,  $S$ ,  $\Phi$ , Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>;  $H$ ;  $L$ ,  $G$ , Дж · моль<sup>-1</sup>).



Бериллий

Твердая фаза,  $\alpha = \text{Be}$  ( $298,15 \leq T \leq 1550 \text{ K}$ )

$$C_P(T) = 18,736 - 0,450 \cdot 10^6 T^{-2} + 9,293 \cdot 10^{-3} T, \quad (1.64)$$

$$H(T) - H(0) = -5559 + 0,450 \cdot 10^6 T^{-1} + 18,736 T + 4,646 \cdot 10^{-3} T^2, \quad (1.65)$$

$$S(T) = -102,553 + 18,736 \ln T + 0,225 \cdot 10^6 T^{-2} + 9,293 \cdot 10^{-3} T, \quad (1.66)$$

$$G(T) = -5559 - 18,736 T \ln T + 0,225 \cdot 10^6 T^{-1} + 121,289 T - 4,646 \cdot 10^{-3} T^2. \quad (1.67)$$

Твердая фаза,  $\beta = \text{Be}$  ( $1550 \leq T \leq 1560 \text{ K}$ )

$$C_P(T) = 30, \quad (1.68)$$

$$H(T) - H(0) = -9464 + 30 T, \quad (1.69)$$

$$S(T) = -169,445 + 30 \ln T, \quad (1.70)$$

$$G(T) = -9464 - 30 T \ln T + 199,445 T. \quad (1.71)$$

Жидкая фаза ( $1560 \leq T \leq 2500 \text{ K}$ )

$$C_P(T) = 30, \quad (1.72)$$

$$H(T) - H(0) = 3136 + 30 T, \quad (1.73)$$

$$S(T) = -161,368 + 30 \ln T, \quad (1.74)$$

$$G(T) = 3136 - 30 T \ln T + 191,368 T. \quad (1.75)$$

Магний

Твердая фаза ( $298,15 \leq T \leq 923 \text{ K}$ )

$$C_P(T) = 22,335 - 0,020 \cdot 10^6 T^{-2} + 9,201 \cdot 10^{-3} T + 0,554 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1.76)$$

$$H(T) - H(0) = -2140 + 0,020 \cdot 10^6 T^{-1} + 22,335 T + 4,601 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,181 \cdot 10^{-6} T^3, \quad (1.77)$$

$$S(T) = -97,455 + 22,335 \ln T + 0,010 \cdot 10^6 T^{-2} + 9,201 \cdot 10^{-3} T + 0,272 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1.78)$$

$$G(T) = -2140 - 22,335 T \ln T + 0,010 \cdot 10^6 T^{-1} + 119,790 T - 4,601 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,091 \cdot 10^{-6} T^3. \quad (1.79)$$

Жидкая фаза ( $923 \leq T \leq 1600 \text{ K}$ )

$$C_P(T) = 62,134 - 42,380 \cdot 10^{-3} T + 13,244 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1.80)$$

$$H(T) - H(0) = -11509 + 62,134 T - 21,190 \cdot 10^{-3} T^2 + 4,415 \cdot 10^{-6} T^3, \quad (1.81)$$

$$S(T) = -317,553 + 62,134 \ln T - 42,380 \cdot 10^{-3} T + 6,622 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1.82)$$

$$G(T) = -11509 - 62,134 T \ln T + 379,687 T + 21,190 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,207 \cdot 10^{-6} T^3. \quad (1.83)$$

Жидкая фаза ( $1600 \leq T \leq 2300 \text{ K}$ )

$$C_P(T) = 28,23, \quad (1.84)$$

$$H(T) - H(0) = 6572 + 28,23 T, \quad (1.85)$$

$$S(T) = -118,28 + 28,23 \ln T, \quad (1.86)$$

$$G(T) = +6572 - 28,23 T \ln T + 146,50 T. \quad (1.87)$$

Кальций

Твердая фаза,  $\alpha = \text{Ca}$  ( $298,15 \leq T \leq 717 \text{ K}$ )

$$C_P(T) = 16,314 + 22,209 \cdot 10^{-3} T + 0,267 \cdot 10^6 T^{-2}, \quad (1.88)$$

$$H(T) - H(0) = 775 - 0,267 \cdot 10^6 T^{-1} + 16,314 T + 11,105 \cdot 10^{-3} T^2, \quad (1.89)$$

$$S(T) = -56,469 + 16,314 \ln T - 0,134 \cdot 10^6 T^{-2} + 22,209 \cdot 10^{-3} T, \quad (1.90)$$

$$G(T) = 775 - 16,314 T \ln T - 0,134 \cdot 10^6 T^{-1} + 72,783 T - 11,105 \cdot 10^{-3} T^2. \quad (1.91)$$

Твердая фаза,  $\beta = \text{Ca}$  ( $717 \leq T \leq 1114 \text{ K}$ )

$$C_P(T) = 36,090 - 5,647 \cdot 10^6 T^{-2} + 8,977 \cdot 10^{-3} T, \quad (1.92)$$

$$H(T) - H(0) = -17323 + 5,647 \cdot 10^6 T^{-1} + 36,090 T + 4,489 \cdot 10^{-3} T^2, \quad (1.93)$$

$$S(T) = -181,466 + 36,090 \ln T + 2,823 \cdot 10^6 T^{-2} + 8,977 \cdot 10^{-3} T, \quad (1.94)$$

$$G(T) = -17323 - 36,090 T \ln T + 2,823 \cdot 10^6 T^{-1} + 217,556 T - 4,489 \cdot 10^{-3} T^2. \quad (1.95)$$

Жидкая фаза ( $1114 \leq T \leq 2300 \text{ K}$ )

$$C_P(T) = 36,527 - 3,800 \cdot 10^{-3} T + 0,298 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1.96)$$

$$H(T) - H(0) = 3569 + 36,527 T + 1,900 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,099 \cdot 10^{-6} T^3, \quad (1.97)$$

$$S(T) = -160,568 + 36,527 \ln T - 3,800 \cdot 10^{-3} T + 0,149 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1.98)$$

$$G(T) = 3569 - 36,527 T \ln T + 197,095 T + 1,900 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,050 \cdot 10^{-6} T^3. \quad (1.99)$$

Стронций

Твердая фаза,  $\alpha\text{-Sr}$  ( $298,15 \leq T \leq 828 \text{ K}$ )

$$C_P(T) = 19,795 + 1,922 \cdot 10^5 T^{-2} + 16,196 \cdot 10^{-3} T, \quad (1.100)$$

$$H(T) - H(0) = 592,904 - 1,922 \cdot 10^5 T^{-1} + 19,795 T + 8,098 \cdot 10^{-3} T^2, \quad (1.101)$$

$$S(T) = -60,832 + 19,795 \ln T - 0,961 \cdot 10^5 T^{-2} + 16,196 \cdot 10^{-3} T, \quad (1.102)$$

$$G(T) = 593 - 19,795 T \ln T - 0,961 \cdot 10^5 T^{-1} + 80,627 T - 8,098 \cdot 10^{-3} T^2. \quad (1.103)$$

Твердая фаза,  $\gamma\text{-Sr}$  ( $828 \leq T \leq 1041 \text{ K}$ )

$$C_P(T) = 6,841 + 37,921 \cdot 10^{-3} T, \quad (1.104)$$

$$H(T) - H(0) = 4389 + 6,841 T + 18,961 \cdot 10^{-3} T^2, \quad (1.105)$$

$$S(T) = 8,982 + 6,841 \ln T + 37,921 \cdot 10^{-3} T, \quad (1.106)$$

$$G(T) = 4389 - 6,841 T \ln T - 2,141 T - 18,961 \cdot 10^{-3} T^2. \quad (1.107)$$

Жидкая фаза ( $1041 \leq T \leq 2300$  К)

$$C_p(T) = 56,237 - 18,874 \cdot 10^{-3} T + 4,253 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1.108)$$

$$H(T) - H(0) = -9758 + 56,237 T - 9,437 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,418 \cdot 10^{-6} T^3, \quad (1.109)$$

$$S(T) = -269,620 + 56,237 \ln T - 18,874 \cdot 10^{-3} T + 2,126 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1.110)$$

$$G(T) = -9758 - 56,237 T \ln T + 325,857 T + 9,437 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,709 \cdot 10^{-6} T^3. \quad (1.111)$$

Барий

Твердая фаза ( $298,15 \leq T \leq 1000$  К)

$$C_p(T) = 27,863 - 0,516 \cdot 10^6 T^{-2} + 20,239 \cdot 10^{-3} T, \quad (1.112)$$

$$H(T) - H(0) = -4028 + 0,516 \cdot 10^6 T^{-1} + 27,863 T + 10,119 \cdot 10^{-3} T^2, \quad (1.113)$$

$$S(T) = -105,190 + 27,863 \ln T + 0,258 \cdot 10^6 T^{-2} + 20,239 \cdot 10^{-3} T, \quad (1.114)$$

$$G(T) = -4028 - 27,863 T \ln T + 0,258 \cdot 10^6 T^{-1} + 133,053 T - 10,119 \cdot 10^{-3} T^2. \quad (1.115)$$

Жидкая фаза ( $1000 \leq T \leq 2300$  К)

$$C_p(T) = 48,610 - 8,272 \cdot 10^{-3} T + 1,122 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (1.116)$$

$$H(T) - H(0) = -2508 + 48,610 T - 4,136 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,374 \cdot 10^{-6} T^3, \quad (1.117)$$

$$S(T) = -212,428 + 48,610 T \ln T - 8,272 \cdot 10^{-3} T + 0,561 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1.118)$$

$$G(T) = -2508 - 48,610 \ln T + 261,038 T + 4,136 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,187 \cdot 10^{-6} T^3. \quad (1.119)$$

### 1.1.6. Давление насыщения

В литературе достаточно много экспериментальных данных о давлении насыщения ЩМ. Наиболее надежными из них, охватывающими широкий диапазон  $P_s$ ,  $T_s$ -параметров, являются хорошо известные результаты исследований Боденски и Шинса, Шпильрайна и др., Бониллы и др., Эвинга и др., Ригни, Хенсела и др., Черневой и др., Воляка и др., Новикова и др. В основе измерений лежали методы точек кипения и статический в манометрическом или мембранно-пьезометрическом вариантах; максимальные температуры составляли  $2100 \div 2500$  К. Погрешность данных в наиболее тщательно выполненных работах в области  $1000-1500$  К составляет 1%, увеличиваясь к  $2000$  К до 2-3% и достигая 4-5% при экстремальных температурах. Погрешность измерений значительно возрастает в области тройной точки. Подробная библиография дана в [30, 79], а анализ основных методов - в [1, 79].

Таблица 1.30

Давление насыщенных паров щелочных металлов

T, К	$P_s$ , МПа, паров				
	Li	Na	K	Rb	Cs
298,15	6,60-24*	3,283-15	2,537-12	5,023-11	2,080-10
300	9,81-24	4,289-15	3,166-12	6,142-11	2,516-10
$T_{пл}$	2,408-14 (453,67 К)	1,544-11 (371,02 К)	1,518-10 (336,76 К)	2,212-10 (312,46 К)	2,937-10 (301,63 К)
400	-	1,795-10	1,972-8	1,614-7	4,147-7
500	1,079-12	9,236-8	3,349-6	1,685-5	3,312-5
600	5,195-10	5,720-6	9,872-5	3,597-4	5,906-4
700	4,165-8	1,068-4	1,080-3	3,131-3	4,524-3
800	1,096-6	9,472-4	6,407-3	1,566-2	2,059-2
900	1,378-5	5,135-3	2,536-2	5,431-2	6,656-2
1000	1,036-4	1,977-2	7,583-2	1,463-1	1,698-1
1100	5,374-4	5,939-2	1,852-1	3,284-1	3,649-1
1200	2,111-3	1,482-1	3,889-1	6,435-1	6,895-1
1300	6,710-3	3,210-1	7,270-1	1,136	1,179
1400	1,807-2	6,217-1	1,240	1,848	1,863
1500	4,264-2	1,101	1,965	2,814	2,760
1600	9,048-2	1,814	2,930	4,055	3,876
1700	1,759-1	2,813	4,155	5,580	5,213
1800	3,183-1	4,149	5,647	7,376	6,773
1900	5,420-1	5,865	7,405	9,413	8,572
2000	8,770-1	7,994	9,418	11,64	10,66
2100	1,359	10,56	11,68		
2200	2,027	13,58	14,19		
2300	2,929	17,05			
2400	4,114	20,98			
2500	5,639				
2600	7,508				
2700	9,744				
2800	12,41				
2900	15,55				
3000	19,19				
$T_{кр}$	60 (3680 К)	25,64 (2503 К)	16,40 (2281 К)	13,22 (2106 К)	11,75 (2043 К)

\* Запись вида "6,60-24" означает  $6,60 \cdot 10^{-24}$ .

Рекомендуемые значения давления насыщения ЩМ (табл. 1.30) получены путем двухступенчатой обработки  $P_s$ ,  $T_s$ -данных [30, 64, 79]. На первом этапе опытные данные в диапазоне температур от  $T_{т.т}$  до  $1500-1700$  К обрабатывались совместно на основе III начала термодинамики. Главная задача состояла в получении объективной величины теплоты сублимации в атомарный пар при абсолютном нуле  $-\Delta_s H_1^0(0)$ . Соответствующее уравнение, представляющее собой запись условия равенства энергий Гиббса равновесно сосуществующих паровой и конденсирован-

ной фаз, имеет вид:

$$|G^0(T_s + H^0(0))|_к + \int_{P_{ст}}^{P_s} V_{ж}(T_s) dP = \Delta_s H_1^0(0) + |G^0(T_s) - H^0(0)|_1 +$$

$$+ RT_s \ln P_s + \int_{P_{ст}}^{P_s} \left[ V(P, T_s) - \frac{RT_s}{P} \right] dP, \quad (1.120)$$

где  $|G^0(T_s) - H^0(0)|_к$  и  $|G^0(T_s) - H^0(0)|_1$  — табулируемые значения энергии Гиббса соответственно для конденсированной фазы при стандартном давлении  $P_{ст}$  и для атомарного пара в стандартном идеальном-газовом состоянии;  $V_{ж}(T_s) \approx V'(T_s)$  — объем жидкой фазы;  $V(P, T_s)$  — объем пара, который находят по одному из уравнений состояния (см. раздел 1.3.1). По уравнению (1.120) можно получить  $\Delta_s H_1^0(0)$  для каждого экспериментального значения  $P_s$ , а затем найти средневзвешенное значение  $\Delta_s H_1^0(0)$ . Преимущество обработки и обобщения данных о равновесном давлении пара по III закону термодинамики для получения рекомендуемых величин  $\Delta_s H_1^0(0)$  и  $P_s = f(T_s)$  проанализированы в [5]. В частности, разброс значений  $\Delta_s H_1^0(0)$  для одних и тех же значений  $P_s$  при обработке по III закону часто на порядок меньше, чем при обработке по II закону. На втором этапе данные от тройной точки до критической обобщались единым эмпирическим выражением  $P_s = f(T_s)$  вида (1.122). Для этого в совместную обработку методом наименьших квадратов вводили следующие массивы данных:

1. При низких давлениях ( $P < 15$  Па,  $T < 800$  К) в обработку вводились уже не экспериментальные данные, которые не отвечают требованиям совместной аппроксимации, а расчетные значения  $P_s$ , полученные путем повторного решения уравнения (1.120) при заданном значении  $\Delta_s H_1^0(0)$ . Эти  $P_s$ ,  $T$ -данные более достоверны (погрешность 2%); они, как видно из процедуры расчета, согласованы с термодинамическими свойствами жидкой и паровой фаз и, по существу, откорректированы по большому массиву надежных данных при более высоких температурах.

2. Указанные выше экспериментальные  $P_s$ ,  $T_s$ -данные в диапазоне температур  $800 \text{ К} < T < T_{кр}$  и давлений  $15 \text{ Па} < P < P_{кр}$  со статистическим весом, соответствующим погрешностям каждой группы данных.

3. Данные о теплоемкости атомарного пара  $C_{P_1}'' = C_{P_1}^{0''}$  и жидкости  $C_{P_{ж}}$ , связанные непосредственно (с погрешностью около 3%) с кривизной линии насыщения. Это следует из уравнения Клапейрона—Клаузиуса, записанного в виде:

$$\frac{d \ln P_s}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H}{R \Delta Z},$$

где  $\Delta Z = Z'' - Z'$ .

При  $P \rightarrow 0$  (и  $V_{ж} \approx 0$ ), т.е.  $Z'' = 1$ ,  $Z' = 0$ ,  $\Delta Z = 1$ , будем иметь:

$$\left[ \frac{d \ln P_s}{d(1/T)} \right]_{P \rightarrow 0} = - \frac{\Delta H}{R} \quad \text{и} \quad \left[ \frac{d^2 \ln P_s}{dT d(1/T)} \right]_{P \rightarrow 0} = \frac{C_{P_1}^{0''} - C_{P_1}^{0'}}{R}. \quad (1.121)$$

4. Значения критических параметров  $P_{кр}$  и  $T_{кр}$  ( $\delta P_{кр} \approx 3\%$ ) (см. раздел 1.1.1).

Таблица 1.31  
Коэффициенты уравнения (1.122)

Кoeff-фициенты	Значения коэффициентов для				
	Li	Na	K	Rb	Cs
$c$	-2,0532	-2,4946	-0,9875	-0,9148	-0,7063
$a_{-1}$	-19,4268	-13,2905	-19,8427	-9,8420	-9,3205
$a_0$	9,4993	7,8441	8,9156	8,5965	8,7226
$a_1$	0,7530	1,7093	-1,5573	-1,6227	-2,4528
$a_2$	-	-0,1716	1,1129	1,2416	1,2463
$a_3$	-	-0,0088	-0,1124	-0,2943	0,4933
$a_4$	-	-0,0091	-0,1276	-0,0055	-0,5969
$a_5$	-	0,0029	0,0324	0,0042	0,1350

Рекомендуемые [30, 79] значения величин  $\Delta H_1^0(0)$ , полученные на первом этапе обработки, приведены в табл. 1.31. Аппроксимационное уравнение  $P_s = f(T_s)$ , по которому рассчитана табл. 1.31, имеет вид:

$$\ln P_s = c \ln \tau + \sum_{i=-1}^k a_i \tau^i, \quad (1.122)$$

где  $\tau = T \cdot 10^{-3}$ , К.

Коэффициенты приведены в табл. 1.31. Границы применимости уравнений (1.122) [46, 79] — от  $T_{т.т.} (\approx T_{пл})$  до  $T_{кр}$  (Na, K, Rb, Cs) и от  $T_{т.т.}$  до 2500 К (Li). Значения  $P_s$  лития в интервале  $2500 < T \leq 3000$  К получены экстраполяцией по уравнению Клапейрона—Клаузиуса при  $\Delta H_{исп} = \text{const}$  ( $T = 2500$  К) и  $\Delta Z$  — по рекомендуемым данным о плотности паровой и жидкой фаз на кривой насыщения (см. разделы 1.3.1, 1.3.2). Рекомендуемые значения температуры нормального кипения (температуры насыщения при  $P_s = 0,1013$  МПа) получены по уравнению (1.122) (разд. 1.1.1). Ниже приведены погрешности рекомендуемых значений давления насыщения ЩМ [30, 79].

$T, \text{ К} \dots T_{пл}$	700	700–1000	1000–1500	1500–2000	2000–2200	> 2200
$\delta P_s, \%$	2	1,5	1	1,5	3	5

Для лития в интервале 700–2000 К погрешность  $\Delta P_s = 2\%$ .

Давление насыщенных паров щелочноземельных металлов [5] вычисляли по значениям  $\Delta_s H_1^0(0)$ , приведенным в табл. 1.3. Эти величины, как и для ЩМ, получены с использованием III закона термодинамики [см. уравнение (1.120)]. Экспериментальные  $P_s$ ,  $T_s$ -данные, вошедшие в обработку по уравнению (1.120) для нахождения  $\Delta_s H_1^0(0)$ , а затем и зависимости  $P_s = f(T_s)$ , получали, как правило, статическим, точек кипения или эффузионным методами при температурах около 2300 К. Возможность использования эффузионного метода (который практически не применялся для ЩМ) в широком диапазоне температур обусловлена относительно низким давлением насыщения ЩЗМ (библиографию см. в [5]). Нами в обработку включены и результаты более поздних исследований, в частности [31] (Mg, 1000–1500 К, статический метод пьезо-

Таблица 1.32

Давление насыщенных паров щелочноземельных металлов

T, K	$P_s$ , МПа, паров				
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
298,15	7,231-52*	1,934-21	5,860-27	3,731-24	1,856-27
300	1,619-51	2,789-21	9,120-27	5,562-24	2,897-27
400	2,084-37	6,906-15	4,879-19	5,235-17	1,708-19
500	6,141-29	4,588-11	2,039-14	7,681-13	7,201-15
600	2,712-23	1,580-8	2,380-11	4,461-10	8,108-12
700	2,901-19	1,004-7	3,593-9	4,094-8	1,157-9
717	-	-	7,023-9	-	-
800	3,029-16	2,217-5	1,486-7	1,186-6	4,557-8
829	-	-	-	2,612-6	-
900	6,696-14	2,421-4	2,622-6	1,578-5	7,639-7
923	-	3,586-4	-	-	-
1000	4,990-12	1,483-3	2,552-5	1,220-4	7,055-6
1041	-	-	-	2,504-4	-
1100	1,686-10	6,288-3	1,608-4	6,069-4	3,931-5
1114	-	-	2,056-4	-	-
1200	3,145-9	2,070-2	6,876-4	2,204-3	1,615-4
1300	3,715-8	5,616-2	2,307-3	6,491-3	5,264-4
1400	3,064-7	1,309-1	6,470-3	1,621-2	1,432-3
1500	1,896-6	2,705-1	1,572-2	3,554-2	3,373-3
1550	4,065-6	-	-	-	-
1560	4,755-6	-	-	-	-
1600	9,018-6	5,070-1	3,401-2	7,008-2	7,081-3
1700	3,419-5	8,774-1	6,688-2	1,267-1	1,353-2
1800	1,114-4	1,421	1,215-1	2,133-1	2,393-2
1900	3,195-4	2,177	2,066-1	2,381-1	3,970-2
2000	8,223-4	3,182	3,321-1	5,093-1	6,239-2
2100	1,929-3	4,469	5,086-1	7,347-1	9,372-2
2200	4,176-3	6,065	7,475-1	1,021	1,355-1
2300	8,439-3	7,989	1,060	1,374	1,895-1
2400	1,605-2	10,25	1,457	1,799	2,576-1
2500	2,893-2	12,88	1,949	2,298	3,421-1

\*См. сноску к табл. 1.30.

метра,  $\delta P_s \leq 2\%$ ). При этом термодинамические свойства, входящие в уравнение (1.120), получены с учетом последних измерений [27, 29, 76]. Рекомендуются значения давления насыщения паров ЩЗМ приведены в табл. 1.32. Погрешность значений  $\Delta_s H_1^0(0)$ , которые на основе III закона термодинамики могут быть получены для каждого  $P_s$ , определяется погрешностью (систематической и случайной) измерения и погрешностью определения термодинамических свойств, входящих в (1.120). Кроме того, согласно [5], пар ЩЗМ считается одноатомным идеальным газом, т.е. интегральный член в (1.120), включающий уравнение состояния пара, равен нулю (другой интегральный член сам по себе близок к нулю). Это допущение дает дополнительную погрешность  $\Delta_s H_1^0(0)$ , а также отличие

рекомендуемых значений  $P_s$  [5] (они относятся к мономерам) от эффективных. Для оценки этого отличия, обусловленного наличием димеров, необходимо знать константу равновесия  $K_p = P_{\text{мон}}^2/P_{\text{дим}}$ , которую для  $B < 0$  можно вычислить как  $K_p = -RT/B$ , где  $B$  — второй вириальный коэффициент,  $P_{\text{мон}}$  и  $P_{\text{дим}}$  — парциальные давления соответственно мономеров и димеров. Условие  $B < 0$  выполняется, поскольку  $T < T_{\text{кр}} < T_B$ , где  $T_B$  — температура Бойля. Для  $K_p/P \gg 1$  справедливо  $X_{\text{мон}} = 1 - P/K_p$ , где  $X_{\text{мон}}$  — концентрация мономеров,  $X_{\text{мон}} = P_{\text{мон}}/P$ . Оценки  $B$  по формуле Мартина [5]

$$B = P_{\text{кр}}/RT_{\text{кр}} = b_0 + b_1/\tau,$$

где  $\tau = T/T_{\text{кр}}$ ;  $b_0 = 0,2256$ ;  $b_1 = -0,5625$ , показывает, что выполняется условие  $K_p/P \gg 1$ , откуда по формуле для  $X_{\text{мон}}$  находим  $X_{\text{мон}} \geq 0,97$ . С учетом этой величины общая погрешность рекомендуемых в табл. 1.32 данных о давлении насыщения паров ЩЗМ составляет  $\sim 5\%$ .

### 1.1.7. Капиллярные свойства

В теоретических работах самых последних лет [80–83]\* для изучения плоской границы жидких металлов развит метод функционала плотности. Металл рассматривается как двухкомпонентная система, состоящая из двух подсистем — электронной и ионной. Свободная энергия неоднородной (двухкомпонентной) жидкости описывается универсальным функционалом электронной  $n_e(r)$  и ионной  $n_i(r)$  плотностей. Функции  $n_e(r)$  и  $n_i(r)$  должны обеспечивать минимум функционала, выбранная форма функционала для полной свободной энергии позволяет вычислить поверхностное натяжение как изменение свободной энергии вследствие создания единицы площади новой поверхности. Использовано последовательное градиентное разложение функционала. Поверхностное натяжение ЩМ и его температурная зависимость вычислены без использования подгоночных параметров. В работах Марча и др. [83], Тригера и др. [80–81], Хасегавы и Ватабе [82], а также в исследованиях конца 1970-х годов (Патхака и др., Чакрабарты и др., Самсонова и Честюнина, Ватолина и Гельчинского с сотрудниками, Сенгупты и др.), систематизированных в [88], изложен современный подход к теории поверхностного натяжения жидких металлов и анализ предшествующих теоретических исследований, показана специфика жидкой фазы (по сравнению с твердой), объясненная неупорядоченности ионной подсистемы и усилению электронных корреляций за счет уменьшения плотности вырожденной электронной жидкости, обсуждены имеющиеся расчеты для металлической жидкости, а также для простых жидкостей типа твердосферных. Ближе всех к экспериментальным данным результаты, представленные в [80, 81] как для  $\sigma$ , так и для  $do/dT$ . Однако, правильно отражая качественную зависимость  $\sigma(T)$  и обеспечивая вполне приемлемую точность расчетов из "первых принципов" и количественное согласие с экспериментом в области точки плавления, эти данные уже при 900–1000 К существенно (на 30–50%) расходятся с экспериментальными, причем, например, для лития и натрия, к сожалению, в противоположные от эксперимента стороны. При высо-

\*См. также [315].

ких температурах становится более существенной отмеченная выше специфика жидкой фазы металла. Следует отметить, что более ранние теоретические работы, в том числе и обобщенные в монографиях [84–86] и обзорах [88–90], основаны на модели простой жидкости либо на чисто термодинамических полуэмпирических подходах, требующих привлечения дополнительных теплофизических данных. Эти работы (в частности, известные работы Гроссе, Соловьева, Пугачевича, Воляка, Семенченко, Русанова, Задумкина, Бониллы), не являясь основой для табулирования свойств, используются при аппроксимации экспериментальных результатов и их интерпретации.

Рекомендуемые значения поверхностного натяжения ЩМ (табл. 1.33) получены на базе экспериментальных исследований Тейлора; Эддисона; Аченера и др.; Теппера и др.; Боденски и Шинса; Соловьева с сотрудниками; Пугачевича, Лебедева, Задумкина; Кука (библиография и обзор методов приведены в [88, 91], более старые работы проанализированы в [1]). Новейшие результаты содержатся в работах Тимрота и Реутова с сотрудниками [92] (Na, K; метод вытягивания пластины, позволяющий отдельно определять коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma$  и краевой угол смачивания  $\theta$ ;  $420 \leq T \leq 1300$  К;  $\delta\sigma \leq 3,5\%$ ) и Бониллы с сотрудниками [93] (Na, K; метод максимального давления в газовом пузыре;  $450 \leq T \leq 1600$  К;  $\delta\sigma \leq 4\%$ ). В последней работе достигнута максимальная температура, при которой исследовалось  $\sigma$  ЩМ. Два указанных метода – основные для всего вводимого в обработку массива экспериментальных данных. Рекомендуемые значения  $\sigma$  ЩМ (табл. 1.33) при  $T = T_{\text{пл}} \div 1700$  К удовлетворяют уравнениям (1.123)–(1.127). С учетом упомянутых теоретических рекомендаций эти уравнения (в отличие от имеющихся в [1]) нелинейные, форма их отражает асимптотический характер поведения поверхностного натяжения с приближением к критической точке. Погрешность рекомендуемых данных не превышает 5%. Краевой угол смачивания оценен Аченером, Петровичевым [1, 88, 91], Тимротом и Реутовым [92], однако надежных данных в литературе нет. Рекомендуемые значения отличаются от имеющихся в справочных изданиях [1, 88, 91], поскольку в обработку были включены результаты новейших исследований. Кроме того, пересмотрен статистический вес имевшихся работ на основе анализа методических погрешностей.

Поверхностное натяжение ( $\sigma$ , мН · м<sup>-1</sup>) щелочных металлов описывается следующими уравнениями:

$$\text{литий: } \sigma = 438,98 - 18,44 \cdot 10^{-3} T - 132,20 \cdot 10^{-6} T^2 + 37,44 \cdot 10^{-9} T^3, \quad (1.123)$$

$$\text{натрий: } \sigma = 247,00 - 142,30 \cdot 10^{-3} T + 50,33 \cdot 10^{-6} T^2 - 16,62 \cdot 10^{-9} T^3, \quad (1.124)$$

$$\text{калий: } \sigma = 130,48 - 45,72 \cdot 10^{-3} T - 32,65 \cdot 10^{-6} T^2 + 12,12 \cdot 10^{-9} T^3, \quad (1.125)$$

$$\text{рубидий: } \sigma = 102,12 - 46,27 \cdot 10^{-3} T - 9,36 \cdot 10^{-6} T^2 + 3,66 \cdot 10^{-9} T^3, \quad (1.126)$$

$$\text{цезий: } \sigma = 88,02 - 59,49 \cdot 10^{-3} T + 13,30 \cdot 10^{-6} T^2 - 4,04 \cdot 10^{-9} T^3. \quad (1.127)$$

Таблица 1.33  
Поверхностное натяжение щелочных металлов

T, К	$\sigma$ , мН · м <sup>-1</sup>				
	Li	Na	K	Rb	Cs
$T_{\text{пл}}$	406,9 (453,67 К)	200,3 (371,02 К)	111,8 (336,76 К)	86,9 (312,46 К)	71,2 (301,63 К)
400	–	197,1	107,7	82,3	66,1
500	401,4	186,4	101,0	77,1	61,1
600	388,4	176,1	93,9	71,8	56,2
700	374,1	166,3	86,6	66,4	51,5
800	358,8	156,9	79,2	61,0	46,9
900	342,6	147,6	71,7	55,6	42,3
1000	325,8	138,4	64,2	50,1	37,8
1100	308,6	129,2	56,8	44,8	33,3
1200	291,2	120,0	49,5	39,4	28,8
1300	273,8	110,6	42,5	34,2	24,3
1400	256,8	100,8	35,7	29,0	19,7
1500	240,2	90,7	29,3	24,0	15,1
1600	224,4	80,1	23,4	19,1	10,3
1700	209,5	68,9	17,9	14,4	5,5

Таблица 1.34  
Поверхностное натяжение щелочноземельных металлов

T, К	$\sigma$ , мН · м <sup>-1</sup>			T, К	$\sigma$ , мН · м <sup>-1</sup>		
	Ca	Sr	Ba		Ca	Sr	Ba
$T_{\text{пл}}$	364,8 (1114 К)	289,5 (1041 К)	266,5 (1000 К)	1500	321,9	262,7	232,9
1100	–	286,1	259,7	1600	310,8	256,8	226,2
1200	355,2	280,3	253,0	1700	299,7	251,0	219,4
1300	344,1	274,4	246,3	1800	288,6	245,1	212,7
1400	333,0	268,6	239,6	1900	277,5	239,3	206,0
				2000	266,4	233,4	199,3

Все экспериментальные данные о поверхностном натяжении щелочноземельных металлов (а они имеются для кальция, стронция и бария) получены методом максимального давления в газовом пузыре с использованием одно- или двухкапиллярной схемы. Особенности и условия проведения экспериментов по обеим схемам рассмотрены в [25]. Там же обработаны наиболее надежные из данных Эддисона, Боденски и Шинса, Лазарева и др., Шпильрайна с сотрудниками в интервале температур от  $T_{\text{пл}}$  до 2000 К; полученные значения (табл. 1.34, уравнения (1.128)–(1.130)) можно рекомендовать к применению; погрешность их не превышает 2–4%.

Поверхностное натяжение ( $\sigma$ , мН · м<sup>-1</sup>) щелочноземельных металлов описывается уравнениями:

$$\text{кальций: } \sigma = 488,5 - 0,111 T, \quad (1.128)$$

$$\text{стронций: } \sigma = 350,6 - 0,0586 T, \quad (1.129)$$

$$\text{барий: } \sigma = 333,6 - 0,0671 T. \quad (1.130)$$

Уравнения (1.128)–(1.130) из-за большей, чем для щелочных металлов, удаленности от критической области – линейные.

Представляет интерес корреляция поверхностного натяжения жидких металлов с другими теплофизическими свойствами – изотермической сжимаемостью, вязкостью, теплотой испарения [87, 94, 95]; такая корреляция позволяет добиться взаимной согласованности и большей достоверности данных, появляется возможность пересчета соответствующих свойств, а также совместного их определения на основе дифракционного эксперимента [96] или Оже-спектроскопии [97]. Выполнен [96] аналитический расчет поверхностного натяжения  $\sigma$  и вязкости  $\eta$  ряда жидких металлов с использованием предложенного Фаулером интегрального соотношения в виде  $\sigma = F\{g(r), \varphi(r)\}$ , где  $g(r)$  – безразмерная функция радиального распределения атомов и  $\varphi(r)$  – эффективный потенциал межчастичного взаимодействия. Функцию  $g(r)$  определяли из дифракционных экспериментов по рассеянию излучения, а  $\varphi(r)$  – при помощи парного потенциала Боголюбова–Борна–Грина. Вязкость определяли из соотношения  $\sigma = (15/16)(kT/\mu)^{1/2} \eta$ . Отклонение  $\sigma$  от экспериментальных данных не превышает  $\pm 30\%$ , а отклонение  $\eta$  несколько больше, что объясняется неправомерностью расчета динамических свойств с использованием статических структурных характеристик.

## 1.2. ПЕРЕНОСНЫЕ СВОЙСТВА КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ

### 1.2.1. Электропроводность

Расчетно-теоретические методы исследования электропроводности жидких металлов разработаны достаточно подробно. Фундаментальные работы Мотта [98], Займана [99], Ашкрофта [32, 36], Хейне [40], а также более поздние исследования Гринфилда–Визера, Сандстрёма, Ишиды–Йонезавы, Фриделя и др., Янга и др., Ванга и др. (библиографию см. в [1, 9, 106]) и исследования самых последних лет [48, 49, 100–105] дали возможность достоверно описать электропроводность жидких ЦМ. Подробнее этот вопрос рассмотрен в разделе 2.3.1 для более общего случая – жидких сплавов, когда исследуются закономерности рассеяния электронов проводимости не только на фонах (тепловых колебаниях ионов) и самих носителях заряда, но и на примесях. И хотя основой для табулирования данных по-прежнему являются результаты эксперимента, научно обоснованный учет влияния примесей (металлических и неметаллических), базирующийся на теоретических предположениях и подтвержденный специальными опытами, позволяет привести результаты, полученные с разнородными по чистоте образцами, к одной и той же концентрации (близкой к единице) исследуемого металла. Это значительно снижает расхождения, т.е. повышает надежность табулируемых данных. При

оценке электропроводности это особенно важно, так как на нее в отличие от термодинамических свойств существенно неаддитивное влияние оказывают примеси. Рекомендуемые данные (табл. 1.35) приведены к чистоте образцов  $\geq 99,99$  ат.%. В теоретических [32, 36, 40, 47–49, 53, 98–105, 107–109] и экспериментальных [102, 105] исследованиях изучалась электропроводность сплавов (см. раздел 2.3.1) в широкой области концентраций; результаты этих исследований позволили обосновать вышеупомянутую асимптотику. Этой же цели служат результаты работ (Шпильрайна–Савченко, Фридмана–Робертсона, Ивановского–Арнольда–Субботина, Белашенко и др., Пулама–Эддисона и др., Паккарда–Верхоевена, Итами–Шимои), в которых специально рассмотрено влияние малых примесей. Подробная библиография имеется в [1, 106].

Электропроводность жидких ЦМ вдоль линии насыщения экспериментально исследована почти до 2000 К. Наиболее надежными, охватывающими область высоких температур являются результаты работ Шпильрайна и др. (Li, Na, Cs;  $T_{\text{пл}} \leq T \leq 1300$  К;  $\delta k \leq 4\%$ ), Капелнера и др. (Li, Na, K, Rb, Cs;  $T_{\text{пл}} \leq T \leq 1500$  К;  $\delta k \leq 4\%$ ); Теппера и др. (Li, Na, K, Rb, Cs;  $T_{\text{пл}} \leq T \leq 1400$  К;  $\delta k \leq 5\%$ ), Соловьева и др. (Li, Na, K, Rb, Cs;  $T_{\text{пл}} \leq T \leq 1300$  К;  $\delta k \leq 4\%$ ), Евангелисти и Исаччини (Na;  $T_{\text{пл}} \leq T \leq 1150$  К,  $\delta k \leq 5\%$ ), Леммона и др. (K;  $T_{\text{пл}} \leq T \leq 1400$  К;  $\delta k \leq 5\%$ ), Бониллы и др. (Rb, Cs;  $T_{\text{пл}} \leq T \leq 1920$  К;  $\delta k \leq 5\%$ ), Хоффмана и др. (Cs;  $600 \leq T \leq 1400$  К,  $\delta k \leq 5\%$ ). Весьма подробная компиляция содержится в обзорной работе [106], более старые исследования рассмотрены в справочниках [1, 9]. В ряде экспериментов измерялась электропроводность жидких ЦМ в изохорных условиях (работы Эндо, Свелина, Лайена–Сильверстена [106]). Исследования вдоль изобар в области высоких температур и давлений проведены Хенселом и др. (см. [15]), Филипповым–Благонравовым (см. [25]), Алексеевым и др. [110], Куликом–Мельниковым [111] (при  $T \leq 2500$  К,  $P \leq 100$  МПа). Поскольку результаты охватывают критическую и закритическую области, полученные данные имеют принципиальное значение при анализе перехода металл–диэлектрик. Среди измерений электропроводности ЦМ при сверхвысоких давлениях ( $P \leq 3 \cdot 10^3$  МПа), но при температурах, незначительно превышающих температуру в тройной точке (эти исследования щелочных металлов начаты в классических работах Бриджмена), следует отметить результаты Эндо и др. и Стишова и др. При более низких температурах есть данные почти до  $60 \cdot 10^3$  МПа (Стейджера, Банди, Мак Вана и Стивенса, а также Бриджмена (1952 г.); библиографию см. в [106]). В [106] имеется также библиография экспериментальных работ по исследованию влияния магнитного поля на электропроводность. Подобные исследования впервые были предприняты Капицей, который в экспериментах со щелочными металлами получил максимальную магнитную индукцию 30 Тл при температурах, близких к температуре нормального кипения гелия, водорода и азота. Электросопротивление монотонно повышается по мере роста магнитной индукции. В основе всех названных экспериментальных работ лежит исследование вольт-амперной характеристики столба жидкого металла, заключенного в капилляр из конструкционного материала. Методические и аппаратные погрешности измерений невелики, но значительное влияние примесей на электропроводность не позволяет табулировать

Таблица 1.35

## Электропроводность жидких щелочных металлов

T, К	$\kappa \cdot 10^{-6}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}, \text{ для}$				
	Li	Na	K	Rb	Cs
$T_{\text{пл}}$	4,032 ( $T = 453,67$ )	10,60 ( $T = 371,02$ )	7,169 ( $T = 336,76$ )	4,440 ( $T = 312,46$ )	2,801 ( $T = 301,63$ )
400	—	9,659	5,799	3,335	2,107
500	3,810	7,250	4,346	2,545	1,671
600	3,431	5,659	3,382	2,018	1,372
700	3,139	4,534	2,698	1,640	1,150
800	2,903	3,701	2,188	1,356	0,977
900	2,703	3,063	1,796	1,135	0,837
1000	2,529	2,561	1,485	0,958	0,719
1100	2,373	2,158	1,234	0,812	0,618
1200	2,232	1,831	1,027	0,691	0,529
1300	2,101	1,559	0,854	0,587	0,450
1400	1,979	1,333	0,709	0,498	0,378
1500	1,864	1,142	0,585	0,421	0,312
1600	1,754	0,982	0,478	0,353	0,251
1700	1,649	0,845	0,386	0,292	0,195
1800	1,547	0,727	0,305	0,239	0,141
1900	1,449	0,628	0,235	0,190	0,090
2000	1,353	0,542	0,174	0,146	—
2100	1,260				
2200	1,169				

данные (даже при условии приведения их к одной и той же чистоте образца и достаточно высокой надежности этой операции) с погрешностью меньше 3–5%.

В основе рекомендуемых значений (табл. 1.35) лежит совместная обработка результатов указанных выше измерений, соответствующих давлению насыщения.

Вид температурной зависимости  $\kappa = f(T) = AT^{-1} + B + CT$  ( $\kappa, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$ ) для ЩМ:

$$\text{литий: } \kappa = 0,9249 \cdot 10^9 T^{-1} + 2,3167 \cdot 10^6 - 0,7131 \cdot 10^3 T \quad (1.131)$$

$(T_{\text{пл}} \leq T \leq 2200 \text{ К}),$

$$\text{натрий: } \kappa = 4,9053 \cdot 10^9 T^{-1} - 2,7768 \cdot 10^6 + 0,4329 \cdot 10^3 T \quad (1.132)$$

$(T_{\text{пл}} \leq T \leq 2000 \text{ К}),$

$$\text{калий: } \kappa = 2,9394 \cdot 10^9 T^{-1} - 1,6125 \cdot 10^6 + 0,1580 \cdot 10^3 T \quad (1.133)$$

$(T_{\text{пл}} \leq T \leq 2000 \text{ К}),$

$$\text{рубидий: } \kappa = 1,5752 \cdot 10^9 T^{-1} - 0,5933 \cdot 10^6 - 0,0240 \cdot 10^3 T \quad (1.134)$$

$(T_{\text{пл}} \leq T \leq 2000 \text{ К}),$

$$\text{цезий: } \kappa = 0,8185 \cdot 10^9 T^{-1} + 0,1684 \cdot 10^6 - 0,2678 \cdot 10^3 T \quad (1.135)$$

$(T_{\text{пл}} \leq T \leq 1900 \text{ К})$

обеспечивает корреляцию ее с уравнениями теплопроводности  $\lambda = f(T)$  (см. раздел 1.2.2) по закону Видемана–Франца\*. Экспериментальных данных о зависимости электропроводности от давления недостаточно, чтобы составить подробную таблицу рекомендуемых значений  $\kappa = f(T, P)$ . Следует отметить, что во всех экспериментах был отмечен минимум  $1/\kappa = f(P)$  на всех изотермах, однако при максимальных давлениях ( $5 \cdot 10^3 - 50 \cdot 10^3$  МПа) наблюдается пик электросопротивления, после чего оно снова монотонно уменьшается. Для обобщения зависимости электропроводности жидких щелочных металлов от температуры и давления в рамках теории свободного объема, развитой для ЩМ Соловьевым [113], Филиповым и Благодоровым [112], получены достаточно универсальные зависимости в приведенных координатах, однозначно связывающие электросопротивление и удельный объем. При этом эмпирические постоянные для всех ЩМ одинаковы, что является подтверждением ПСС (см. 1.1.1) для данного свойства. Как уже отмечалось в разделе 1.1.1, электропроводность ЩМ в критической области достаточно велика, так как проводимость пара носит в значительной мере металлический характер. В том же разделе рассмотрен критерий [22], удовлетворение которому означает, что пар имеет металлическую проводимость. ЩЗМ не отвечают этому критерию, для них, как и для ртути, характер взаимодействия в критической области ближе к атомарному, с существенно меньшим кулоновским вкладом. Измеренная в критической точке электропроводность составляет для цезия около  $0,02 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$ , в то время как для ртути — около  $10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$ , т.е. более чем на 3 порядка ниже. Следует еще раз подчеркнуть, что значение  $0,02 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$  согласуется с оцененной Моттом [98] минимальной проводимостью металла. Отсюда следует, что у ЩМ область перехода металл–диэлектрик совпадает с критической ( $\rho_{\text{кр}} \leq \rho_{\text{м-д}} \leq 2,5 \rho_{\text{кр}}$ ). Для ЩЗМ (и ртути) металлическая проводимость возникает при  $\rho \geq 1,5 \rho_{\text{кр}}$ . Этот вопрос в последние годы достаточно подробно рассматривался в литературе, в частности Хенселом и др., Сенченковым и др., Алексеевым и др. (библиографию см. в [15, 66, 110]).

В табл. 1.36 приведены значения электропроводности обеих фаз ЩМ в точке плавления (данные о жидкой фазе взяты из табл. 1.35, твердой — из [106]).

Формула Мотта [98]  $\kappa_{\text{ТВ}}(T_{\text{пл}})/\kappa_{\text{Ж}}(T_{\text{пл}}) = \exp(80\Delta S_{\text{пл}})$  ( $\Delta S_{\text{пл}}, \text{ кДж} \cdot \text{ моль}^{-1} \cdot \text{ К}^{-1}$ ), полученная в рамках твердотельной модели жидкого металла, в точке плавления дает (учитывая, что для всех ЩМ  $\Delta S_{\text{пл}} = 6,75 \pm 7\% \text{ Дж} \cdot \text{ моль}^{-1} \cdot \text{ К}^{-1}$  [23])  $\kappa_{\text{ТВ}}/\kappa_{\text{Ж}} = 1,72$ .

Рекомендуемые значения электропроводности ЩМ (табл. 1.35, уравнения (1.131)–(1.135)) существенно точнее, а охватываемый ими диапазон температур вдвое шире, чем исследованный ранее [1]. Рекомендации очень подробного компилятивного исследования [106] существенно уточнены благодаря пополнению экспериментального массива новыми результатами (см. табл. 1.35). Кроме того, использование единой системы уравнений (1.131)–(1.135) во всем диапазоне температур ( $T_{\text{пл}} - 2200 \text{ К}$ ), согласующейся с аналогичной системой для теплопроводности, обеспечивает, во-первых, внутреннюю согласованность переносных свойств и, во-

\*См. [116].

Таблица 1.36  
 Электропроводность ( $\kappa \cdot 10^{-6}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$ ) щелочных металлов  
 в точке плавления при  $P = 0,1013 \text{ МПа}$

ЩМ	$T_{\text{пл}}, \text{ К}$	$\kappa_{\text{ж}}$	$\kappa_{\text{ТВ}}$	$\kappa_{\text{ТВ}}/\kappa_{\text{ж}}$	$\overline{\kappa_{\text{ТВ}}/\kappa_{\text{ж}}} \pm  \delta, \%$
Li	453,67	4,032	6,414	1,59	1,55 ± 6%
Na	371,02	10,60	14,58	1,37	
K	336,76	7,169	10,85	1,51	
Rb	312,46	4,440	7,037	1,58	
Cs	301,63	2,801	4,726	1,69	

Таблица 1.37  
 Электропроводность ( $\kappa \cdot 10^{-6}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$ ) щелочноземельных металлов  
 в точке плавления при  $P = 0,1013 \text{ МПа}$

ЩЗМ	$T_{\text{пл}}, \text{ К}$	$\kappa_{\text{ж}}$	$\kappa_{\text{ТВ}}$	$\kappa_{\text{ТВ}}/\kappa_{\text{ж}}$	$\overline{\kappa_{\text{ТВ}}/\kappa_{\text{ж}}} \pm  \delta, \%$
Be	1560	1,17*	1,88*	1,61*	1,61 ± 25%
Mg	923	3,83	6,80	1,78	
Ca	1114	3,03	6,89	2,27	
Sr	1041	1,18	1,53	1,30	
Ba	1000	0,327	0,363	1,11	

вторых, большее удобство при расчетах и хранении данных в банке на машинных носителях, чем использование [106] взаимно независимых кусочных функций. Сказанное в равной мере относится к соотношению между рекомендуемыми значениями теплопроводности (раздел 1.2.2) и соответствующими данными справочных изданий [1, 9, 114]. Уравнение Гроссе (см. [106]) с эмпирическими коэффициентами, основанное на теории подобия (ПСС), хотя и предложено для интервала температур от  $T_{\text{т.т}}$  до  $T_{\text{кр}}$ , уже при 1000 К дает погрешность 15%, а при более высоких температурах вообще неприемлемо.

Электропроводность щелочноземельных металлов в жидкой фазе практически не исследована. Имеются ограниченные данные для области температур, близких к  $T_{\text{пл}}$  (Mg, Ca, Sr, Ba) (работы Ролла и Мотца, Ван-Цитвельда и др., Скала и Робертсона, Гюнтеродга и др.), а для бериллия экспериментальные результаты ограничены температурой на 100 К ниже  $T_{\text{пл}}$  (библиографию см. в [115]). Этих данных недостаточно, чтобы делать выводы о характере температурной зависимости электропроводности ЩЗМ в жидкой фазе. Электропроводность твердых ЩЗМ табулирована в [115], а в табл. 1.37 приведены электропроводности обеих фаз ЩЗМ в точке плавления (чистота образцов 99,0 ат.%, погрешность ~ 10%).

Помеченные звездочкой значения  $\kappa$  для бериллия получены экстраполяцией данных Хо и Райта [115] к  $T_{\text{пл}}$ ; использовано среднее из получен-

ных для остальных четырех металлов значение  $\overline{\kappa_{\text{ТВ}}/\kappa_{\text{ж}}}$ . Формула Мотта дает для ЩЗМ в точке плавления  $\kappa_{\text{ТВ}}/\kappa_{\text{ж}} = 1,92$ , что выше экспериментального значения на 19% (для ЩМ – на 11%). Следует отметить, что и постоянство  $\Delta S_{\text{пл}}$  для ЩЗМ не выдерживается: отклонения составляют ± 15% (см. раздел 1.1.5).

### 1.2.2. Теплопроводность

Основной массив вошедших в обработку экспериментальных данных о теплопроводности жидких ЩМ получен такими известными исследователями, как Никольский, Калакуцкая и др. (Li, K;  $T_{\text{пл}} \leq T \leq 1700 \text{ К}$ ; квазистационарный вариант метода осевого теплового потока;  $\delta\lambda \approx \approx 10 \div 15\%$ ), Шпильрайн, Крайнова (Li, Na, K, Rb, Cs;  $T_{\text{пл}} \leq T \leq 1100 \text{ К}$ ; метод стационарного осевого теплового потока (МСОП);  $\delta\lambda \approx 8 \div 14\%$ ), Теппер и др. (Li, Na, K, Rb, Cs;  $T_{\text{пл}} \leq T \leq 1400 \text{ К}$ ; измерение электросопротивления;  $\delta\lambda \leq 10 \div 12\%$ ); Новиков, Федынский, Соловьев и др. (Li, Na, K;  $T_{\text{пл}} \leq T \leq 1100 \text{ К}$ ; метод температурных волн;  $\delta\lambda \approx 10 \div 20\%$ ), Эвинг и др. (Na, K;  $T_{\text{пл}} \leq T \leq 1300 \text{ К}$ ; МСОП;  $\delta\lambda \approx 10 \div 12\%$ ), Леммон и др. (K, Cs;  $T_{\text{пл}} \leq T \leq 1400 \text{ К}$ ; МСОП;  $\delta\lambda \leq 15\%$ ), Евангелисти и Исаччини (Na,  $T_{\text{пл}} \leq T \leq 1150 \text{ К}$ ; МСОП;  $\delta\lambda \leq 8 \div 14\%$ ), Хоффман и др. (Cs;  $T_{\text{пл}} \leq T \leq 1400$ ;  $\delta\lambda \approx 10 \div 15\%$ ), Руднев, Лященко, Абрамович (Li, Na, K;  $T_{\text{пл}} \leq T \leq 800 \text{ К}$ ; метод температурных волн;  $\delta\lambda \leq 10\%$ ), Капелнер и др. (Cs;  $T_{\text{пл}} \leq T \leq 1500 \text{ К}$ ; определение электросопротивления;  $\delta\lambda \leq 10 \div 15\%$ ), Бонилла и др. (Rb, Cs;  $T_{\text{пл}} \leq T \leq 1920 \text{ К}$ ; определение электросопротивления;  $\delta\lambda \approx 10 \div 20\%$ ). Библиографию см. в [114]. Более старые исследования (Йагги и Унтермайер – метод непрерывного охлаждения; Бидвелл – метод Форбса; Мейсснер, а также Хорнбек – метод Егера – Диссельхорста, ряд работ, выполненных МСОП – Вебер; Мак-Доналд и др.; Холл; Халилеев, Аченер, Розенберг, Готтлиб и др.), статистический вес которых в данной обработке был незначителен, кратко рассмотрены в справочнике [1], библиография имеется в [9]. Кроме указанных, в совместную обработку вошли последние серии измерений Кука (Li, K, Rb;  $T_{\text{пл}} \leq T \leq \leq 1100 \text{ К}$ ; МСОП с полной автоматизацией измерений и поддержанием адиабатических условий на цилиндрической границе образца для создания строго одномерного теплового потока;  $\delta\lambda \leq 8\%$ ) [116].

Принципиальные методические сложности измерения коэффициента теплопроводности при высоких температурах не позволяют определить эту величину с погрешностью меньше 10%. Погрешность в нестационарных методах – периодического нагрева (температурных волн), относительных скоростей охлаждения, динамический метод нагретой проволоки – в большинстве случаев еще больше. Не могут претендовать на более высокую точность и данные, полученные по значениям электросопротивления; здесь погрешность измерений усугубляется неточностью теоретического предсказания числа Лоренца в жидкой фазе при высоких температурах. Соответственно погрешность рекомендуемых данных [табл. 1.38, уравнения (1.136)–(1.140)] увеличивается от 5% в зоне плавления до 15% в области экстраполяции (где шаг по температуре равен 200 К). Вид рекомендуемых аппроксимационных уравнений ( $\lambda, \text{ Вт} \cdot \text{ м}^{-1} \cdot \text{ К}^{-1}$ ):



Таблица 1.38

Теплопроводность жидких щелочных металлов

T, K	$\lambda, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$				
	Li	Na	K	Rb	Cs
$T_{\text{пл}}$	42,8 (453,67 K)	85,0 (371,02 K)	51,8 (336,76 K)	33,6 (312,46 K)	19,5 (301,63 K)
400		83,9	50,2	32,3	19,5
500	44,4	80,0	47,6	30,8	19,3
600	47,6	76,0	45,0	29,1	19,1
700	50,6	72,1	42,4	27,5	18,6
800	53,4	68,2	39,9	25,8	18,0
900	55,9	64,3	37,3	24,0	17,3
1000	58,2	60,4	34,7	22,3	16,5
1100	60,3	56,5	32,1	20,5	15,5
1200	62,1	52,6	29,5	18,7	14,4
1300	63,7	48,7	27,0	16,8	13,2
1400	65,1	44,8	24,4	15,0	11,9
1500	66,2	—	21,8	—	10,4
1600	67,1	36,9	19,2	11,1	8,9
1700	67,8	—	—	—	—
1800	68,2	29,1	14,1	7,1	5,2
2000	68,4	21,3	8,9	2,9	1,1
2200	67,7	13,5	3,7		
2400	66,0	5,7			
2600	63,4				
2800	59,9				
3000	55,4				
3200	50,0				
3400	43,7				
3600	36,5				

$$\text{литий: } \lambda = 24,8 + 45,0 \cdot 10^{-3} T - 11,6 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (T_{\text{пл}} \leq T \leq 3600 \text{ K}), \quad (1.136)$$

$$\text{натрий: } \lambda = 99,5 - 39,1 \cdot 10^{-3} T \quad (T_{\text{пл}} \leq T \leq 2400 \text{ K}), \quad (1.137)$$

$$\text{калий: } \lambda = 60,5 - 25,8 \cdot 10^{-3} T \quad (T_{\text{пл}} \leq T \leq 2200 \text{ K}), \quad (1.138)$$

$$\text{рубидий: } \lambda = 38,3 - 14,3 \cdot 10^{-3} T - 1,7 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (T_{\text{пл}} \leq T \leq 2000 \text{ K}), \quad (1.139)$$

$$\text{цезий: } \lambda = 18,9 + 4,1 \cdot 10^{-3} T - 6,5 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (T_{\text{пл}} \leq T \leq 2000 \text{ K}), \quad (1.140)$$

определяется тем, что число Лоренца в жидких металлах изменяется с температурой существенно меньше, чем  $\kappa$  и  $\lambda$  (см. раздел 1.4).

Рекомендуемые значения теплопроводности ЩМ отличаются от данных, приводимых в справочниках [1, 9, 115], поскольку экспериментальный материал пополнен новыми результатами; кроме того, изменен подход к обработке данных, о чем подробнее указано в разделе (1.2.1). В табл. 1.39

Таблица 1.39

Теплопроводность ( $\lambda, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ) щелочных металлов в точке плавления при  $P = 0,1013 \text{ МПа}$ 

ЩМ	$T_{\text{пл}}$	$\lambda_{\text{ж}}$	$\lambda_{\text{тв}}$	$\lambda_{\text{тв}}/\lambda_{\text{ж}}$	$\overline{\lambda_{\text{тв}}/\lambda_{\text{ж}}} \pm \bar{\delta}, \%$
Li	453,67	42,8	71,2	1,66	
Na	371,02	85,0	120	1,41	
K	336,76	51,8	98,5	1,90	1,71 ± 8%
Rb	312,46	33,6	58,1	1,73	
Cs	301,63	19,5	35,9	1,84	

Таблица 1.40

Теплопроводность ( $\lambda, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ) щелочноземельных металлов в точке плавления при  $P = 0,1013 \text{ МПа}$ 

ЩЗМ	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	$\lambda_{\text{ж}}$	$\lambda_{\text{тв}}$	$\overline{\lambda_{\text{тв}}/\lambda_{\text{ж}}} \pm \bar{\delta}, \%$
Be	1560	38	67	
Mg	923	82	145	
Ca	1114	64	114	1,77 ± 30%
Sr	1041	15	26	
Ba	1000	9	16	

приведены значения теплопроводности жидких и твердых ЩМ в точке плавления (данные о жидкой фазе соответствуют табл. 1.38, о твердой — рекомендациям [9, 115]).

В настоящее время в литературе нет результатов измерений теплопроводности щелочноземельных металлов в жидкой фазе. В [9, 115] обобщены данные о теплопроводности твердых ЩЗМ, на основе которых можно получить значения  $\lambda_{\text{тв}}$  в точке плавления (табл. 1.40). При температуре плавления, согласно закону Видемана—Франца,

$$\lambda_{\text{тв}}/\lambda_{\text{ж}} = (\kappa_{\text{тв}}/\kappa_{\text{ж}}) K, \quad (1.141)$$

где  $K$  — коэффициент, учитывающий отклонение константы Лоренца для жидкой фазы от теоретического значения, соответствующего твердой фазе.

Сопоставляя величины  $\lambda_{\text{тв}}/\lambda_{\text{ж}}$  и  $\kappa_{\text{тв}}/\kappa_{\text{ж}}$  (см. раздел 1.2.1) для ЩМ в точке плавления, находим значение  $K = 1,10$ . Допустив постоянство  $K$  для ЩМ и ЩЗМ и опираясь на данные табл. 1.38, получим для ЩЗМ  $\lambda_{\text{тв}}/\lambda_{\text{ж}} = 1,77$ , а соответствующие значения теплопроводности жидкого металла  $\lambda_{\text{ж}}$  — из табл. 1.40. Допущение о постоянстве  $K$  для ЩМ и ЩЗМ является, вообще говоря, менее жестким, чем предположение о постоянстве для ЩМ и ЩЗМ отношения  $\lambda_{\text{тв}}/\lambda_{\text{ж}}$  в точке плавления, которое, как легко видеть, в силу различия молярных энтропий плавления металлов этих групп приводит к противоречию с правилом Мотта. Погрешность значений теплопроводности жидкой фазы ЩЗМ (см. табл. 1.40) около 30%. Приведенные в этом разделе данные для жидких ЩЗМ публикуются впервые.

### 1.2.3. Вязкость

Вязкость жидких щелочных металлов достаточно хорошо изучена (метод затухания крутильных колебаний стаканчика или сферы, заполненных исследуемым металлом (МЗКК), стационарный метод капилляра (МК), вибрационный метод (ВМ)). Наибольший статистический вес при обработке данных имели результаты работ, выполненных Шпильрайном и др. (Li, Na, K, Rb, Cs;  $T_{пл} \leq T \leq 1300$  К; МЗКК;  $\delta\eta \leq 3\%$ ), Эвингом и др. (Na, K;  $T_{пл} \leq T \leq 1400$  К; МК;  $\delta\eta = 3 \div 5\%$ ), Новиковым, Соловьевым и др. (Na;  $T_{пл} \leq T \leq 1100$  К; МЗКК;  $\delta\eta = 3 \div 5\%$ ), Калакуцкой (Li, Na, K;  $T_{пл} \leq T \leq 1770$  К; МЗКК;  $\delta\eta \approx 5\%$ ), Соловьевым, Каплуном, Генрихом (Na, Rb;  $T_{пл} \leq T \leq 1300$  К; ВМ;  $\delta\eta \approx 3 \div 5\%$ ), Аченером и др. (Rb, Cs;  $T_{пл} \leq T \leq 1400$  К; МЗКК;  $\delta\eta \approx 5\%$ ), Зауэрвальдом и др. (Na, K, Cs;  $T_{пл} \leq T \leq 800$  К; МК;  $\delta\eta \leq 5\%$ ), Капелнером и др. (Cs;  $T_{пл} \leq T \leq 1500$  К; МЗКК;  $\delta\eta \approx 3 \div 5\%$ ); Андраде, Дobbсом (Li, Rb, Cs;  $T_{пл} \leq T \leq 1000$  К; МЗКК;  $\delta\eta \leq 5\%$ ), Боном и др. (Li,  $T_{пл} \leq T \leq 1100$  К; МЗКК;  $\delta\eta = 3 \div 5\%$ ), Чионгом (Na, K,  $T_{пл} \leq T \leq 800$  К; МЗКК;  $\delta\eta = 3 \div 5\%$ ), Леммоном (K;  $T_{пл} \leq T \leq 1400$  К; МЗКК;  $\delta\eta \approx 5 \div 7\%$ ), Везерфордом и др. (Rb;  $340 \leq T \leq 960$  К; МК;  $\delta\eta \approx 5 \div 7\%$ ). Данные при максимальной температуре, почти достигающей критической, получены относительно недавно Цаем и Оландером (Cs;  $T_{пл} \leq T \leq 1900$  К; МЗКК;  $\delta\eta = 3 \div 5\%$ ). В обзорных работах [1, 117] даны критический анализ методов и совместная обработка наиболее надежных результатов. Рекомендуемые значения динамической и кинематической вязкости на линии насыщения ( $P = P_s$ ) [см. табл. 1.41, уравнения (1.142)–(1.146)] согласованы с данными о плотности, рекомендуемыми в разделе 1.1.3. Эти данные учитывают упомянутые обобщения [1, 117] и самые последние уточнения, сделанные авторами этих работ. Вид уравнений определяется френкелевским представлением об активационном механизме вязкостного течения. Вязкость в критической точке взята как среднее из величин, полученных методом Андраде и исходя из принципа соответственных состояний (ПСС) для переносных свойств (см. работы Хелфанда, Чепмена, Пастернака в [117], расхождение 3–5%). Температурная зависимость динамической вязкости ( $\eta$ , Па · с) жидких ЦМ на линии насыщения описывается уравнениями:

$$\text{литий: } \ln \eta = -4,16435 - 0,63740 \cdot \ln T + 292,1/T \quad (1.142)$$

$(T_{пл} \leq T \leq 3400 \text{ К}),$

$$\text{натрий: } \ln \eta = -6,4406 - 0,39580 \cdot \ln T + 556,8/T \quad (1.143)$$

$(T_{пл} \leq T \leq 2300 \text{ К}),$

$$\text{калий: } \ln \eta = -6,4846 - 0,42903 \cdot \ln T + 485,3/T \quad (1.144)$$

$(T_{пл} \leq T \leq 2000 \text{ К}),$

$$\text{рубидий: } \ln \eta = -5,7652 - 0,49503 \cdot \ln T + 356,9/T \quad (1.145)$$

$(T_{пл} \leq T \leq 1900 \text{ К}),$

$$\text{цезий: } \ln \eta = -6,4072 - 0,40767 \cdot \ln T + 432,8/T \quad (1.146)$$

$(T_{пл} \leq T \leq 1800 \text{ К}).$

Интервалы применимости уравнений и данные табл. 1.41 определены с учетом экстраполяции.

Таблица 1.41

Динамическая ( $\eta$ ) и кинематическая ( $\nu$ ) вязкость щелочных металлов

T, К	$\eta \cdot 10^4, \text{ Па} \cdot \text{с}$ и $\nu \cdot 10^7, \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , соответственно для									
	Li		Na		K		Rb		Cs	
$T_{пл}$	5,994	11,65 (453,67К)	6,882	7,439 (371,02 К)	5,313	6,406 (336,76 К)	5,718	3,867 (312,46 К)	6,755	3,680 (301,63 К)
400	—	—	5,992	6,514	3,930	4,826	3,941	2,719	4,231	2,375
500	5,306	10,38	4,152	4,623	2,802	3,543	2,952	2,099	3,112	1,805
600	4,286	8,530	3,209	3,670	2,204	2,872	2,395	1,760	2,501	1,500
700	3,624	7,346	2,644	3,112	1,838	2,470	2,038	1,551	2,118	1,316
800	3,159	6,530	2,270	2,752	1,591	2,207	1,790	1,410	1,857	1,196
900	2,814	5,937	2,006	2,503	1,414	2,028	1,607	1,310	1,667	1,115
1000	2,547	5,490	1,808	2,325	1,281	1,901	1,466	1,239	1,522	1,060
1100	2,334	5,143	1,656	2,194	1,176	1,812	1,354	1,190	1,407	1,024
1200	2,160	4,868	1,533	2,098	1,092	1,750	1,262	1,157	1,314	1,004
1300	2,014	4,645	1,434	2,028	1,023	1,709	1,186	1,139	1,237	0,995
1400	1,891	4,463	1,350	1,980	0,965	1,686	1,121	1,135	1,172	0,997
1500	1,784	4,311	1,279	1,950	0,916	1,678	1,065	1,144	1,117	1,010
1600	1,692	4,185	1,219	1,936	0,873	1,685	1,016	1,168	1,068	1,036
1700	1,610	4,078	1,166	1,938	0,835	1,707	0,973	1,210	1,026	1,083
1800	1,538	3,987	1,119	1,954	0,802	1,750	0,935	1,283	0,988	1,167
1900	1,473	3,911	1,078	1,987	0,773	1,824	0,901	1,411		
2000	1,415	3,846	1,041	2,041	0,746	1,946				
2100	1,362	3,792	1,007	2,127						
2200	1,314	3,748	0,977	2,265						
2300	1,270	3,714	0,949	2,503						
2400	1,229	3,690								
2500	1,192	3,677								
2600	1,157	3,676								
2800	1,095	3,721								
3000	1,041	3,857								
3200	0,993	4,150								
3400	0,950	4,758								
$T_{кр}$	0,62 (3680 К)	4,92	0,58 (2503 К)	2,80	0,49 (2280 К)	2,52	0,63 (2106 К)	1,82	0,65 (2043 К)	1,51

Расхождения между значениями вязкости, полученными разными авторами, часто значительные, превышают погрешности измерений. Одной из основных причин таких расхождений является влияние газовых смесей, особенно кислорода, что отдельно исследовалось в упомянутых экспериментах Каплуна, Леммона, Везерфорда. Растворимость химически активных газов в щелочных металлах изучалась специально [118–120]. Анализу этой проблемы посвящены также монографии [121–123]. Было доказано, что растворимость кислорода в литии и натрии приблизительно одинакова, в калии она примерно в 100 раз меньше, чем в Li и Na, а в цезии — в 100 раз выше, чем в калии. Механизм поведения примеси кислорода в расплаве щелочного металла широко обсуждается в литературе, но до конца не выяснен. Есть данные о том, что кислород существует в расплавах в форме отрицательных ионов  $O^{2-}$ . В пользу этого утверждения говорит экспериментально обнаруженный в щелочных металлах электроперенос кислорода под действием электрического поля. Выдвинута гипотеза об образовании

Таблица 1.42

Динамическая ( $\eta$ ) и кинематическая ( $\nu$ ) вязкость жидких щелочноземельных металлов

T, К	$\eta \cdot 10^4$ (в Па · с) и $\nu \cdot 10^7$ (в м <sup>2</sup> · с <sup>-1</sup> ) соответственно для							
	Mg		Ca		Sr		Ba	
$T_{пл}$	17,1 (923 К)	10,68	16,30 (1114 К)	11,83	20,24 (1041 К)	8,621	17,50 (1000 К)	5,240
1000	14,3	9,11	—	—	—	—	—	—
1100	11,8	7,65	—	—	17,92	7,68	14,46	4,37
1200	10,0	6,60	14,01	10,32	14,94	6,493	12,34	3,764
1300	8,72	5,84	11,86	8,840	12,32	5,420	10,79	3,320
1400	7,74	5,26	10,31	7,862	10,63	4,732	9,615	2,992
1500	7,05	4,87	9,062	7,035	9,360	4,224	8,703	2,731
1600	6,40	4,54	8,124	6,401	8,363	3,825	7,970	2,523
1700	5,91	4,26	7,361	3,521	7,612	3,521	7,384	2,364
1800	5,51	4,05	6,680	5,923	6,930	3,250	6,892	2,175
1900	5,23	3,90	6,233	5,201	6,404	3,046	6,483	2,120
2000	4,92	3,75	5,823	4,962	5,950	2,873	6,141	2,024

комплексов типа ( $Me_mO^{2-}$ ), где  $m$  — число атомов-сольватов щелочного металла. Если это так, то завышенные значения вязкости можно объяснить тем, что с образованием таких комплексов увеличивается эффективный размер структурных единиц металла, т.е. уменьшается коэффициент самодиффузии, что приводит к увеличению вязкости расплава. Рекомендуемые (см. табл. 1.41) данные приведены к той же чистоте металла (99,99 ат.%), что и данные об электро- и теплопроводности. Погрешность составляет 3–5%, а при экстраполяции в зону максимальных температур доходит до 10%.

Вязкость жидких ЩЗМ исследована Шпильрайном и др., Кулпиным, Гейбрахтом [24]; эксперименты выполнены методом Швидковского (МЗКК), подробный анализ которого применительно к высокотемпературным жидкометаллическим расплавам дан в [24, 117, 72, 91]. Из-за практически полного отсутствия информации о жидком магнии (в отличие от кальция, стронция, бария) сделана [24] расчетная оценка с использованием общего выражения Андраде  $\eta = A \exp(U/RT)$  (где  $U$  — энергия активации, Дж · моль<sup>-1</sup>), параметры которого определялись из эмпирических соотношений Гроссе [24, 72] с учетом данных о вязкости других ЩЗМ. Уравнение этого вида легло в основу обработки имеющихся экспериментальных данных о вязкости Ca, Sr, Ba [24]; динамическая вязкость ( $\eta$ , Па · с) жидких ЩЗМ описывается уравнениями:

$$\text{магний: } \ln \eta = -8,704 + 2155/T, \quad (1.147)$$

$$\text{кальций: } \ln \eta = -8,704 + 2545/T, \quad (1.148)$$

$$\text{стронций: } \ln \eta = -8,747 + 2648/T, \quad (1.149)$$

$$\text{барий: } \ln \eta = -8,445 + 2098/T. \quad (1.150)$$

Уравнения (1.147)–(1.150) применимы в интервале температур  $T_{пл} \leq T \leq 2000$  К; погрешность рекомендуемых значений вязкости (см. также табл. 1.42) составляет для Ca, Sr, Ba  $\pm 5\%$ , для Mg — 10%. Как указывалось в разделе 1.1.1, плотность магния не измерялась, поэтому при расчете рекомендуемых значений кинематической вязкости магния ( $\delta\nu \approx 15\%$ ) пришлось воспользоваться оценочными данными о его плотности из [72]. Там же приводится оценочное значение динамической вязкости жидкого бериллия в точке плавления:  $\eta^{Be}(T_{пл}) = 11 \cdot 10^{-4}$  Па · с.

#### 1.2.4. Оптические свойства

Основной оптической характеристикой металла, определяющей отклик системы на внешнее электромагнитное поле, является макроскопическая диэлектрическая функция (комплексная диэлектрическая проницаемость)  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ , где  $\omega$  — круговая частота электромагнитного поля (падающего света),  $\epsilon_1(\omega)$  — действительная диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon_2 = 4\pi\sigma_1/\omega$ ,  $\sigma_1(\omega)$  — действительная оптическая (световая) проводимость\*. Другие оптические свойства могут быть определены через эту функцию. В частности, комплексный показатель преломления

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega),$$

где  $n(\omega) = \{0,5[\epsilon_1(\omega) + \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}]\}^{1/2}$  — действительный показатель преломления;  $k(\omega) = \{0,5[-\epsilon_1(\omega) + \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}]\}^{1/2}$  — коэффициент поглощения или затухания электромагнитной волны; отражательная способность

$$R(\omega) = |[(\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1)/(\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1)]|^2,$$

поглощающая способность

$$A(\omega) = 1 - R(\omega),$$

функция потери энергии, которая определяет потери энергии быстрых электронов,

$$L(\omega) = \text{Im}[-1/\epsilon(\omega)] = -\epsilon_2(\omega)/[\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)].$$

Для простых металлов имеется достаточно надежная теория, основанная на допущении о наличии почти свободных электронов и методе псевдопотенциала, позволяющая вычислять оптические свойства "из первых принципов". Эта теория является также инструментом интерпретации результатов оптического эксперимента и установления связи между электронной структурой и оптическими свойствами. Подробно об этом см. в [51, 98, 99, 124, 125]. Значительные успехи в этой области отражены в последних работах [126], где рассмотрены также благородные и переходные металлы. В [126] дан аналитический и численный анализ погрешностей при расчете оптических матричных элементов, являющихся основой опре-

\*В общем случае для анизотропной среды  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  зависят не только от частоты, но и от волнового вектора, т.е. обладают как частотной, так и пространственной дисперсией. Для рассматриваемых металлов вторым фактором для простоты можно пренебречь.

деления оптических характеристик металлов. В монографии [127] систематизированы результаты экспериментальных и теоретических исследований оптических свойств металлов и некоторых сплавов, в том числе и экспериментальных данных о ШЗМ и ШЗМ в твердой и жидкой фазах, рассмотрены основные экспериментальные методы и широкий круг проблем физики металлов, решаемых при помощи металлооптики. Данные, приводимые в этом разделе без ссылок, взяты из [127], где имеется соответствующая библиография. Для ШМ показатель преломления  $n < 1$  в широком диапазоне частот — от ближней инфракрасной области до вакуумной ультрафиолетовой. Коэффициент поглощения  $k$  с увеличением частоты уменьшается от 10 до 0,1 (Li) и 0,02 (Cs). Отражательная способность  $R$  с частотой ( $0,6 > \lambda > 0,2$  мкм) падает ( $0,9 \geq R \geq 0,3$ ). Классические данные Вуда, подтвержденные результатами оптических измерений последнего времени (Инагаки, Эмерсон и др.), показывают, что непрозрачные в видимом свете пленки ШМ становятся в значительной мере прозрачными, как диэлектрик, при  $\lambda < 0,2$  (Li)  $\div 0,4$  мкм (Cs), т.е. в ближней ультрафиолетовой области. Согласно теории свободных электронов, металлы становятся прозрачными, когда частота света значительно превышает частоту релаксации электронов проводимости  $\nu$  ( $\nu = \tau^{-1}$ , где  $\tau$  — время релаксации), т.е. при  $\omega \gg \nu \approx 10^{-14} \text{ с}^{-1}$ . Основные расчетные формулы Друде—Зинера при этом упрощаются, и легко показать, что появление прозрачности соответствует перемене знака величины  $\epsilon_1 = n^2 - k^2$  с ростом частоты с минуса (состояние металлического отражения) на плюс (состояние диэлектрика), т.е. условию  $\epsilon_1 = 0$ ,  $n = k$ , которое выполняется, когда частота света достигает величины, равной частоте коллективных плазменных колебаний электронов проводимости ( $\omega = \omega_p$ ). Из этих же формул следует, что  $\epsilon_2$  и световая проводимость  $\sigma_1$  также малы в данной области частот. Измерив оптические свойства в этой области ( $\nu \ll \omega \approx \omega_p$ ), можно определить плазменную частоту  $\omega_p$  и эффективную массу носителей тока. Область частот, близких к частоте релаксации электронов проводимости  $\nu$  (релаксационная область), лежит в ИК части спектра ( $\omega \approx \nu \approx 10^{14} \text{ с}^{-1}$ ,  $\lambda \approx 20$  мкм) и используется в экспериментах по определению  $\nu$  и эффективного числа носителей.

Оставаясь хорошими проводниками с эффективным числом электронов проводимости, близким к числу валентных электронов, металлы в жидком состоянии сохраняют оптические свойства, присущие твердым металлам. Характер частотной дисперсии оптических коэффициентов многих жидких металлов в широком спектральном диапазоне можно объяснить на основе модели почти свободных электронов с применением формул Друде—Зинера. Это относится и к опытным данным Майера (жидкие K и Cs,  $2 > \lambda > 0,3$  мкм). Как показал Мотт [98], плотность состояний электронов проводимости  $G(E)$ , которая может быть рассчитана или получена в эксперименте (например, по фотоэмиссии), является универсальной функцией для описания свойств как твердых, так и жидких металлов. Опытные и расчетные данные показывают, что при плавлении изменяется лишь тонкая структура распределения плотности состояний. Для простых одно-, двух- и трехвалентных металлов (Zn, Cd, In) Шоу и Смит при помощи модифицированного модельного потенциала Хейне—Абаранкова вычислили плотность состояний. Было показано, что  $G(E)$  падает при

плавлении соответственно на 2,5, 0,7 и 0%. Плавление металла приводит к нарушению периодичности структуры, т.е. исчезновению дальнего порядка. Следствием этого является уменьшение времени релаксации электронов проводимости (повышение частоты релаксации) и увеличение влияния столкновений на оптические свойства металла. В связи с этим для жидких металлов область применения теории Друде—Зинера (частотная дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости; условие ограничения сверху по частотам  $\omega \approx \nu$ ) расширена в сторону видимого спектра по сравнению с ИК-диапазоном для твердых металлов. В жидком металле предельное значение высокочастотной (световой) проводимости  $\{\sigma_1(0) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma_1(\omega)\}$  ближе к статической проводимости, т.е. к табулированной электропроводности (особенно в ИК области), чем в твердом металле.

Образование сплава также ведет к изменению оптических свойств системы в основном из-за усиленного рассеяния носителей заряда на нерегулярностях структуры и деформации энергетического спектра электронов. Нерегулярность структуры связана с различием атомов сплавляемых компонентов и их тепловых колебаний (фононов), возможным изменением структуры ближнего порядка. При образовании сплава частота релаксации электронов проводимости  $\nu$  возрастает (примерно на порядок), как и при плавлении чистого металла. Таким образом, в жидком сплаве эта величина существенно выше, чем в твердом чистом металле. Заметим, что поскольку в релаксационной области частотная дисперсия оптических характеристик определяется отношением  $\nu/\omega$ , то при переходе от металла к сплаву или от твердого металла к жидкому вслед за смещением  $\nu$  должно наблюдаться подобие соответствующих оптических свойств со смещением диапазона частот падающего излучения в сторону более коротких волн.

Среди ШЗМ только магний имеет такой электронный энергетический спектр, который в некоторой степени соответствует спектру свободных электронов. Для других металлов подгруппы различия существенны, что препятствует использованию метода псевдопотенциала для расчета оптических свойств и интерпретации результатов эксперимента. Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости ШЗМ, как показывают измерения, не согласуется с классической теорией Друде, основанной на модели свободных электронов. Статическая проводимость (табулируемая электропроводность) ШЗМ на порядок меньше, чем у меди, поэтому их коэффициенты отражения достаточно велики и составляют 0,97–0,99. Измерения отражательной способности бериллия в ультрафиолетовой области  $\lambda = 0,12 \div 0,05$  мкм и обработка полученных данных по формулам Френеля показали, что в действительности показатель преломления  $n$  изменяется соответственно от 0,45 до 0,70, а коэффициент поглощения (затухания волны)  $k$  — от 1,4 до 0,1. Резонансная частота, равная частоте коллективных колебаний электронов в металле (условие  $\epsilon_1 = 0$ ,  $n = k$ ,  $\text{Im}(\epsilon)^{-1} = \text{max}$ ,  $\text{Re}(\epsilon)^{-1} = 0$ ), оказалась равной  $\sim 3 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ . В широком диапазоне частот показатель преломления кальция  $n < 1$ , отражательная способность падает от 0,94 (ИК область,  $\lambda = 1,8$  мкм) до 0,49 (УФ область,  $\lambda = 0,33$  мкм), а в видимой области равна 0,65–0,55. Оптические свойства бария и стронция также изучались в диапазоне от ближней ИК до дальней УФ области с последующим расчетом  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $\sigma$  по Крамерсу—Кро-

нигу (диэлектрическая функция  $\epsilon(\omega)$  отвечает этому условию). Модель свободных электронов в псевдопотенциальном приближении оказалась применимой для интерпретации данных лишь до  $\lambda = 0,3$  мкм.

Значительные успехи в области теоретических расчетов оптических свойств жидких, в том числе щелочных, металлов и физической интерпретации экспериментальных данных достигнуты авторами новейших работ [128–131]. Действительная часть высокочастотной проводимости  $\sigma(\omega)$  вычислена в рамках теории возмущений с разложением энергии по малому псевдопотенциалу электрон-ионного взаимодействия, учтены межэлектронные корреляции электронной подсистемы (обменно-корреляционные эффекты). Уточнено влияние ионной подсистемы путем учета многофононных процессов методом теории возмущений по флуктуациям ионной плотности (по малым смещениям ионов от положения равновесия). Принципиально важным оказалось рассмотрение межзонных переходов; это позволило доказать, что температурная зависимость проводимости в разных участках спектра различна, следствием чего является пересечение изотерм  $\sigma_1 = f(\omega)$  для щелочных металлов, выявленное экспериментально.

Оптические свойства жидких ЩМ и ЩЗМ необходимо знать потому, что с ними связана специфика применения этих металлов в качестве теплоносителей в перспективных энергетических установках. Примером могут служить данные об отражательной способности лития (Каллокотт и Аракава, Разини и др., библиографию см. в [127, 132]). При использовании жидкого лития в качестве жидкометаллической защиты первой стенки импульсных термоядерных реакторов инерциального удержания с лазерным или электронно (ионно)-пучковым ионизированием электромагнитное излучение воспринимает открытая поверхность металла. Электромагнитное излучение широкого спектра возникает в этих аппаратах в результате термоядерного микровзрыва дейтерий-тритиевой мишени в центре камеры реактора.

### 1.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАРОВОЙ ФАЗЫ

#### 1.3.1. Уравнение состояния, $P, V, T$ -данные, калорические свойства

Уравнения состояния паров щелочных металлов, как правило, получают на основе одного из двух подходов. Согласно первому пар металла представляет собой смесь химически взаимодействующих атомов и молекул (димеров, а также более высокоатомных соединений), при этом чаще всего полагают, что каждый компонент такой смеси находится в идеально-газовом состоянии. Это так называемый метод смеси, который применительно к пару ЩМ был развит в работах Шпильрайна, Финка и Лейбовитца, Падиллы, Голдена и др., Пи, Бомелбурга и Смита, Ли и Бониллы, в ранних работах Воляка и Варгафтика, в ряде работ Эвинга и др.; соответствующие таблицы приведены в [1, 2, 11, 12, 14], а библиография — в [25, 64, 133, 134].

Согласно второму подходу УС паров металлов имеет вириальную форму, а степень отличия пара от идеального газа учитывается тем или иным чис-

лом вириальных коэффициентов. При помощи этого метода термодинамические функции табулированы в работах Аченера и др., Фокина и др., Хеймела, более поздних работах Воляка и Варгафтика с сотрудниками, большинстве работ Эвинга и др. Необходимо отметить новейшие исследования на основе этого подхода [134–140], результаты которых были включены в обработку для получения рекомендуемых значений  $P, V, T$ -свойств пара [64, 141]. Основным массивом экспериментальных данных, привлекаемых для построения УС щелочных металлов, являются, естественно,  $P, V, T$ -измерения. Кроме того, используются результаты определения скорости звука (см. раздел 1.3.3), давления насыщения (см. раздел 1.1.6), теплоемкости пара и теплоты парообразования (Варгафтик, Воляк, Тарлаков и Аченер, библиографию см. в [64], см. также раздел 1.3.2)\*. Причем если  $P, V, T$ -данные применяются как исходные, а вторая группа данных используется для оценки достоверности полученного УС либо в совместной обработке с  $P, V, T$ -данными [64, 137, 141], то при этом повышается степень статистической согласованности исходной информации с УС пара и калорическими свойствами конденсированной фазы, однако значительно возрастает число варьируемых параметров аппроксимации, что часто связано с трудностями принципиального характера.

Экспериментальные исследования  $P, V, T$ -свойств ЩМ описаны в известных работах Эвинга, Стоуна и др. (Na, K, Cs), Аченера и др. (K, Rb, Cs), Варгафтика и др. (K, Cs)\*\*, Теппера и др. (K, Rb, Cs), Леммона и др. (K), Сенченкова, Алексеева и др. (Cs), Новикова и др. (Cs). Как видим, для Li  $P, V, T$ -измерения отсутствуют. Большинство исследований выполнено методом пьезометра постоянного объема с нуль-мембраной, причем в работах Варгафтика и др. она вынесена в холодную зону. Это безусловное методическое достижение позволило довести рабочие параметры до 2500 К и 14 МПа при погрешности измерений по фактору сжимаемости  $Z$  не более 1%.

Анализ термодинамической достоверности результатов Эвинга, Стоуна и др. показывает, что в области  $T \leq 1700$  К и  $P \leq 3$  МПа они гораздо надежнее полученных другими методами, так что в большинстве работ по построению УС эти данные являются опорными; погрешность по  $Z$  обычно не превышает 0,5%. Если же нуль-мембрана находится в горячей зоне, то при максимальных параметрах (Cs;  $T \leq 2150$  К;  $P = 12,5$  МПа) она теряет устойчивость и погрешность определения  $Z$  в этой области достигает 1,5%.  $P, V, T$ -свойства при экстремальных параметрах (Cs;  $T \leq 2800$  К;  $P \leq 60$  МПа), измеренные Сенченковым, Алексеевым и др. с помощью меченных атомов  $Cs^{134}$ , нельзя считать достаточно точными для построения надежного УС в закритической области. Попытку построить такое УС в области экстремальных параметров предприняли Барнес и Де Волта, Браунинг, Олдерсон (Na) в связи с проблемой безопасности атомных реакторов,

\*В работе [292], посвященной измерению адиабатического и изотермического дроссель-эффектов, рассмотрена возможность использования этих данных для согласования термодинамических свойств паров ЩМ; см. также [25].

\*\*В одной из последних работ этой группы исследованы калий ( $T = 1500 \div 2150$  К,  $P = 1,5 \div 10$  МПа) и рубидий ( $T = 1400 \div 2150$  К,  $P = 0,7 \div 5$  МПа);  $\delta z = 0,65 \div 1\%$ . Построено УС по методу, предложенному Сычевым с сотрудниками [324].

в том числе на быстрых нейтронах. Некоторые исследователи (Эвинг, Стоун и др.) получили (на базе теории термодинамического подобия) УС в области, не обеспеченной  $P, V, T$ -данными: Na, Rb; насыщенный пар,  $1700 \text{ K} \leq T \leq T_{\text{кр}}$  [11, 14]. Библиографию работ, приведенных без ссылок, см. в [5, 64, 133, 134].

Следует отметить, что имеющиеся УС щелочных металлов носят лишь аппроксимационный характер. Согласно теории [133], ряд по степеням плотности, являющийся основой УС в вириальной форме, для реагирующих газов, содержащих заметное количество димеров, не сходится. Поэтому найденные в указанных выше работах температурные функции  $B_i(T)$  в действительности не являются вириальными коэффициентами, и экстраполяция полученных УС за пределы области параметров состояния, исследованных в эксперименте, а также расчет термодинамических функций на основе этих уравнений приводят к неконтролируемым погрешностям. Уравнения, построенные методом смеси, типа разработанных в [1], в которых введением второго вириального коэффициента частично учтена неидеальность компонентов (парное взаимодействие мономеров), а константы равновесия рассчитаны из первых принципов, быстро теряют точность по мере повышения плотности, когда существенную роль начинает играть взаимодействие димеров. Другие из упомянутых УС, полученных методом смеси, в которых вообще не учитывается неидеальность компонентов, но константы равновесия играют роль подгоночных параметров (при наличии  $P, V, T$ -данных), также малопригодны для экстраполяции. В новейших работах [133] приводится теоретически обоснованное УС диэлектрического\* неидеального химически реагирующего пара ШМ, базирующееся на разложениях в ряд термодинамических функций по степеням активности исходных атомов. Коэффициентами разложения являются групповые интегралы. Термические УС — разложение давления  $P$  и мольной плотности  $d$  — имеют вид:

$$P/RT = \zeta + \sum_{j=2}^4 b_j(T) \zeta^j, \quad d = \zeta + \sum_{j=2}^4 j b_j(T) \zeta^j,$$

где  $\zeta = f/RT$  и  $f$  — соответственно активность и летучесть исходных атомов;  $\rho = d\mu$  — массовая плотность газа, а  $\mu$  — атомная масса мономера;  $b_j(T)$  — групповой интеграл, учитывающий взаимодействие  $j$  исходных атомов, результатом которого является как собственно неидеальность газа, так и образование  $j$ -мера (связанного состояния  $j$  исходных атомов). Соответствующие разложения получены и для других термодинамических функций — удельных энтальпии  $h$  и энтропии  $s$ , обратной изотермической сжимаемости  $(\partial P/\partial d)_T$ , термического коэффициента давления  $(\partial P/\partial T)_d$ , изохорной  $C_V$  и изобарной  $C_P$  теплоемкостей, адиабатической скорости звука  $a = [(C_P/C_V)(\partial P/\partial \rho)_T]^{1/2}$ . При заданных  $T$  и  $P$  для вычисления термодинамической функции на основе ее группового разложения необходимо численно решить уравнение для  $P$  относительно  $\zeta$  при заданных  $T$  и  $P$  и корень его  $\zeta(T, P)$  подставить в групповое разложение искомой функции. Вид температурной зависимости групповых интегралов задается

\*Табулирование свойств и построение УС термической неидеальной плазмы ШМ содержится в [15, 21, 110, 111, 290, 291] и ряде других работ.

на основе анализа межатомных взаимодействий в парах ШМ, а параметры этих интегралов оцениваются с привлечением аппроксимации опытных  $P, V, T$ -данных в виде уравнения для  $d$ . На базе наиболее надежных опытных  $P, V, T$ -данных Эвинга и др. и сведений о потенциалах межатомного взаимодействия, которые могут быть получены из спектроскопических исследований и квантовомеханических расчетов, для Na и K получены [133] конкретные УС в форме групповых разложений методом исходных атомов. Они научно более обоснованы, чем уравнения состояния, полученные методом смеси, и УС в вириальной форме. Кроме того, по этим УС можно с контролируемой точностью рассчитать термодинамические функции (включая и те, которые не измерялись), притом в более широком диапазоне применения параметров состояния, чем охваченной экспериментом. Приведенные ниже рекомендуемые значения термодинамических функций паров натрия и калия приняты по данным [133], которые, как уже отмечалось, можно считать наиболее надежными из имеющихся в литературе. Следует отметить, что большинство УС можно представить как частный случай УС, построенного по методу исходных атомов. Например, уравнения, полученные методом смеси, становятся идентичными групповым разложениям, если константы равновесия заменить групповыми интегралами, а концентрацию мономеров — активностью исходных атомов. В [133] показано, что групповые разложения в полном соответствии с теорией достаточно быстро сходятся, в то время как вириальный ряд, полученный по строгим соотношениям из группового разложения, при повышенных плотностях расходится. Сходимость же рядов в вириальной форме объясняется только тем, что величины  $B_j$  — всего лишь псевдовириальные коэффициенты аппроксимационного полинома, записанного в форме вириального ряда. Они не отвечают строгим соотношениям статистической механики между вириальными коэффициентами и групповыми интегралами. В [133] показаны также недостатки метода смеси, в частности ввиду некорректности постановки в рамках этого метода обратной задачи (многоязычность определения констант равновесия). Так как полученное полуэмпирическое УС теоретически обосновано, рассчитанные на его основе значения термодинамических функций, вообще говоря, не содержат каких-либо дополнительных погрешностей, кроме погрешности исходных экспериментальных  $P, V, T$ -данных, в том числе при температурах и давлениях, выходящих за пределы (1700 К; 3 МПа) существования этих данных. Однако при значительном удалении от этой области в сторону высоких плотностей появляется дополнительная систематическая погрешность, связанная с отсутствием в УС членов, содержащих пятый и старше групповые интегралы, которые невозможно оценить по имеющимся экспериментальным данным. Поэтому указанная ниже погрешность рекомендуемых значений термодинамических функций для натрия и калия рассчитана (с использованием ковариационной матрицы оценок параметров) как перенесенная погрешность исходных данных ( $P \leq 3$  МПа) плюс дополнительная погрешность, обусловленная неучетом старших членов группового разложения в области экстраполяции ( $P > 3$  МПа). Рекомендуемые значения удовлетворительно согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными, которые не вошли как исходные при составлении УС (высокотемпературные  $P, V, T$ -данные [138],  $T \leq 2100$  К,  $P < 7$  МПа;

теплоемкость из упомянутых работ Варгафтика, Воляка, Тарлакова; скорость звука из раздела 1.3.3, теплота испарения по данным Аченера и из раздела 1.3.2); отклонения, как правило, укладываются в суммарную погрешность расчета и эксперимента. Это же, естественно, относится и к исходным  $P, V, T$ -данным Эвинга. Рекомендуемые значения плотности хорошо совпадают с результатами расчетов в области существования экспериментальных  $P, V, T$ -данных, поскольку УС как в вириальной форме, так и полученные методом смеси носят, как уже отмечалось, аппроксимационный характер (подгонка псевдовириальных коэффициентов или констант равновесия). Вполне удовлетворительное соответствие наблюдается и по энтропии (за исключением очевидно ошибочных значений [11]) – термодинамической функции, наименее чувствительной к виду УС. Этого нельзя сказать о теплоемкости. Значительные отклонения результатов предыдущих исследований, составляющие в среднем 10–15% (максимум – 45%), свидетельствуют о том, что для диссоциирующего реального газа УС как в вириальной форме, так и полученные методом смеси (недостаточная научная обоснованность их обсуждалась выше) заметно искажают характер кривизны термодинамической поверхности, к которой теплоемкость особенно чувствительна.

В [142] в отличие от [133] разработан метод построения УС пара ЩМ чисто теоретическим путем, из первых принципов, без использования экспериментальных  $P, V, T$ -данных и выполнены расчеты термодинамических функций для паров натрия и лития. Если для натрия имеется рассмотренное выше научно обоснованное полуэмпирическое УС и расчеты важны в методическом отношении, чтобы подтвердить достоверность теоретического УС, то для лития эти расчеты [142] принципиально важны, поскольку экспериментальные данные о термодинамических свойствах пара отсутствуют. Как и в полуэмпирических уравнениях, здесь использованы групповые (по степеням активности исходных атомов) разложения термодинамических функций. Для расчета второго, третьего и четвертого групповых интегралов использованы синглетный и триплетный потенциалы взаимодействия двух атомов, вычисленные методами квантовой химии (приближенное решение уравнения Шредингера), и трех- и четырехчастичные потенциалы, в которых взаимодействия трех и четырех атомов вычислены методом двухатомных комплексов в молекулах на основе комбинирования парных потенциалов. Погрешность расчета группового интеграла  $b_2$  может составлять 10%, а погрешности расчета старших групповых интегралов могут иметь тот же порядок, что и сами величины. Возможности квантовой химии не позволяют в настоящее время выполнять подобные расчеты с большей точностью. Погрешности рекомендуемых значений термодинамических функций пара лития пренебрежимо малы при  $P \leq 10^{-1}$  МПа и могут достигать 15% при  $P \approx 10$  МПа.

Рекомендуемые значения термодинамических функций паров\* лития, натрия и калия (табл. 1.43) существенно точнее и охватывают больший

\* В табл. 1.43, 1.44 рекомендуемых данных для паровой фазы приводятся удельные величины (в отличие от молярных – для жидкой фазы), поскольку молекулярный состав переменный. Величина  $x_j$  – молярная доля  $j$ -меры. На каждой изобаре первая температура соответствует линии насыщения, а две следующие – метастабильной области.

Таблица 1.43

Термодинамические свойства паров лития, натрия и калия

Т, К	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$\rho$ , кг·м <sup>-3</sup>	$h \cdot 10^{-3}$ кДж·кг <sup>-1</sup>	$S$ , кДж· кг <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$C_p$ , кДж· кг <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$C_p/C_V$	$Z = \frac{pV}{\rho RT}$
1339	0,967	0,33	0,000	0,000	0,6445 -2*	26,25	26,93	6,060	1,445	0,9673
1200	0,912	0,086	0,000	0,002	0,7600 -2	25,08	26,00	11,881	1,387	0,9153
1300	0,957	0,043	0,000	0,000	0,6704 -2	26,00	26,74	7,098	1,420	0,9578
1400	0,977	0,023	0,000	0,000	0,6100 -2	26,59	27,17	4,968	1,487	0,9774
1500	0,987	0,013	0,000	0,000	0,5637 -2	27,03	27,48	3,999	1,551	0,9872
1600	0,992	0,008	0,000	0,000	0,5258 -2	27,40	27,72	3,539	1,597	0,9922
1700	0,995	0,005	0,000	0,000	0,4935 -2	27,74	27,93	3,307	1,625	0,9950
1800	0,997	0,003	0,000	0,000	0,4653 -2	28,07	28,11	3,184	1,642	0,9966
1900	0,998	0,002	0,000	0,000	0,4404 -2	28,38	28,28	3,116	1,651	0,9976
2000	0,998	0,002	0,000	0,000	0,4181 -2	28,69	28,44	3,078	1,655	0,9982
2100	0,999	0,001	0,000	0,000	0,3980 -2	29,10	28,59	3,058	1,657	0,9987
2200	0,999	0,001	0,000	0,000	0,3798 -2	29,30	28,73	3,048	1,657	0,9990
2300	0,999	0,001	0,000	0,000	0,3632 -2	29,61	28,87	3,046	1,655	0,9992
2400	0,999	0,001	0,000	0,000	0,3480 -2	29,91	29,00	3,050	1,652	0,9993
2500	1,000	0,000	0,000	0,000	0,3341 -2	30,22	29,12	3,058	1,648	0,9994
2600	1,000	0,000	0,000	0,000	0,3212 -2	30,52	29,24	3,070	1,643	0,9995
2700	1,000	0,000	0,000	0,000	0,3093 -2	30,83	29,36	3,085	1,637	0,9996
2800	1,000	0,000	0,000	0,000	0,2982 -2	31,14	29,47	3,003	1,631	0,9997
2900	1,000	0,000	0,000	0,000	0,2879 -2	31,45	29,58	3,123	1,624	0,9998
3000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,2783 -2	31,77	29,69	3,146	1,616	0,9998

Таблица 1.43 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Литий, $P = 0,1$ МПа										
1614	0,993	0,064	0,001	0,002	0,5541-1	26,58	24,53	7,245	1,492	0,9334
1500	0,887	0,104	0,002	0,007	0,6282-1	25,54	23,88	11,031	1,497	0,8859
1600	0,929	0,068	0,001	0,002	0,5615-1	26,48	24,47	7,580	1,490	0,9291
1700	0,954	0,045	0,000	0,001	0,5148-1	27,14	24,87	5,716	1,514	0,9538
1800	0,968	0,031	0,000	0,000	0,4788-1	27,65	25,16	4,682	1,548	0,9686
1900	0,978	0,022	0,000	0,000	0,4493-1	28,09	25,40	4,082	1,579	0,9778
2000	0,984	0,016	0,000	0,000	0,4243-1	28,48	25,59	3,723	1,604	0,9837
2100	0,988	0,012	0,000	0,000	0,4042-1	28,84	25,77	3,500	1,621	0,9878
2200	0,991	0,009	0,000	0,000	0,3830-1	29,18	25,93	3,360	1,632	0,9907
2300	0,993	0,007	0,000	0,000	0,3656-1	29,51	26,08	3,272	1,638	0,9927
2400	0,994	0,006	0,000	0,000	0,3499-1	29,83	26,22	3,217	1,641	0,9940
2500	0,995	0,005	0,000	0,000	0,3355-1	30,15	26,35	3,184	1,641	0,9952
2600	0,996	0,004	0,000	0,000	0,3224-1	30,47	26,47	3,166	1,638	0,9958
2700	0,997	0,003	0,000	0,000	0,3102-1	30,79	26,59	3,160	1,634	0,9966
2800	0,997	0,003	0,000	0,000	0,2990-1	31,10	26,70	3,162	1,629	0,9971
2900	0,998	0,002	0,000	0,000	0,2886-1	31,42	26,82	3,171	1,623	0,9974
3000	0,998	0,002	0,000	0,000	0,2789-1	31,74	26,92	3,184	1,616	0,9977
Литий, $P = 0,2$ МПа										
1721	0,918	0,77	0,001	0,004	0,1059	26,66	23,81	7,767	1,526	0,9160
1600	0,866	0,118	0,003	0,014	0,1214	25,50	23,11	11,730	1,557	0,8595
1700	0,911	0,083	0,002	0,005	0,1081	26,49	23,71	8,288	1,527	0,9085
1800	0,939	0,058	0,001	0,002	0,9889-1	27,21	24,12	6,269	1,533	0,9379
1900	0,956	0,042	0,001	0,001	0,9189-1	27,77	24,43	5,100	1,554	0,9562
2000	0,968	0,031	0,000	0,000	0,8623-1	28,24	24,67	4,402	1,578	0,9680
2100	0,976	0,024	0,000	0,000	0,8146-1	28,66	24,87	3,969	1,599	0,9759
2200	0,982	0,018	0,000	0,000	0,7732-1	29,04	25,05	3,693	1,615	0,9814
Литий, $P = 0,4$ МПа										
2300	0,986	0,014	0,000	0,000	0,7366-1	29,40	25,21	3,514	1,625	0,9854
2400	0,988	0,012	0,000	0,000	0,7039-1	29,75	25,36	3,396	1,632	0,9882
2500	0,991	0,009	0,000	0,000	0,6742-1	30,08	25,49	3,319	1,634	0,9905
2600	0,992	0,008	0,000	0,000	0,6472-1	30,41	25,62	3,271	1,634	0,9921
2700	0,993	0,007	0,000	0,000	0,6225-1	30,74	25,75	3,242	1,631	0,9933
2800	0,994	0,006	0,000	0,000	0,5996-1	31,06	25,86	3,227	1,627	0,9944
2900	0,995	0,005	0,000	0,000	0,5785-1	31,38	25,98	3,223	1,622	0,9951
3000	0,996	0,004	0,000	0,000	0,5598-1	31,71	26,09	3,227	1,615	0,9957
Литий, $P = 0,6$ МПа										
1842	0,898	0,091	0,003	0,008	0,2034	26,68	23,07	8,449	1,579	0,8912
1700	0,830	0,137	0,005	0,027	0,2414	25,19	22,23	12,884	1,647	0,8136
1800	0,882	0,103	0,003	0,012	0,2125	26,30	22,86	9,542	1,592	0,8729
1900	0,915	0,077	0,002	0,005	0,1928	27,14	23,31	7,242	1,570	0,9115
2000	0,938	0,058	0,001	0,002	0,1784	27,78	23,64	5,808	1,572	0,9358
2100	0,953	0,045	0,001	0,001	0,1670	28,31	23,90	4,920	1,584	0,9521
2200	0,964	0,035	0,001	0,001	0,1576	28,78	24,12	4,359	1,598	0,9630
2300	0,971	0,028	0,000	0,000	0,1495	29,19	24,30	3,994	1,611	0,9710
2400	0,977	0,22	0,000	0,000	0,1424	29,58	24,47	3,751	1,620	0,9770
2500	0,981	0,018	0,000	0,000	0,1361	29,95	24,62	3,587	1,625	0,9813
2600	0,984	0,015	0,000	0,000	0,1305	30,30	24,76	3,477	1,628	0,9841
2700	0,987	0,013	0,000	0,000	0,1253	30,64	24,89	3,403	1,627	0,9869
2800	0,989	0,011	0,000	0,000	0,1206	30,98	25,01	3,355	1,625	0,9888
2900	0,990	0,009	0,000	0,000	0,1163	31,31	25,13	3,326	1,621	0,9900
3000	0,992	0,008	0,000	0,000	0,1122	31,65	25,24	3,310	1,615	0,9920
Литий, $P = 0,6$ МПа										
1920	0,883	0,101	0,004	0,013	0,2992	26,65	22,63	8,917	1,622	0,8718
1800	0,827	0,136	0,006	0,031	0,3454	25,39	21,95	12,231	1,684	0,8056
1900	0,875	0,106	0,004	0,015	0,3055	26,47	22,53	9,398	1,630	0,8629
2000	0,908	0,082	0,033	0,007	0,2779	27,30	22,96	7,318	1,602	0,9011
2100	0,930	0,064	0,002	0,004	0,2573	27,96	23,28	5,947	1,595	0,9269
2200	0,946	0,051	0,001	0,002	0,2411	28,50	23,53	5,067	1,599	0,9442



Таблица 1.43 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Л и т и й, $P = 0,6$ МПа										
2300	0,957	0,041	0,001	0,001	0,2277	28,98	23,74	4,495	1,607	0,9563
2400	0,966	0,033	0,001	0,001	0,2162	29,41	23,93	4,116	1,615	0,9552
2500	0,972	0,027	0,000	0,000	0,2062	29,81	24,09	3,860	1,621	0,9716
2600	0,977	0,023	0,000	0,000	0,1973	30,18	24,24	3,685	1,625	0,9763
2700	0,981	0,019	0,000	0,000	0,1892	30,55	24,37	3,565	1,625	0,9804
2800	0,983	0,016	0,000	0,000	0,1819	30,90	24,50	3,483	1,624	0,9834
2900	0,986	0,014	0,000	0,000	0,1752	31,24	24,62	3,428	1,620	0,9858
3000	0,988	0,012	0,000	0,000	0,1691	31,58	24,74	3,394	1,615	0,9873
Л и т и й, $P = 0,8$ МПа										
1980	0,871	0,107	0,004	0,017	0,3942	26,61	22,31	9,233	1,658	0,8556
1800	0,775	0,159	0,008	0,057	0,5000	24,55	21,21	13,744	1,757	0,7420
1900	0,836	0,129	0,006	0,030	0,4322	25,80	21,89	11,186	1,699	0,8132
2000	0,878	0,103	0,004	0,015	0,3863	26,79	22,40	8,801	1,650	0,8643
2100	0,908	0,081	0,003	0,008	0,3534	27,58	22,78	7,029	1,623	0,8998
2200	0,929	0,065	0,002	0,004	0,3285	28,22	23,08	5,827	1,613	0,9240
2300	0,944	0,053	0,001	0,002	0,3086	28,76	23,32	5,032	1,613	0,9408
2400	0,955	0,043	0,001	0,001	0,2920	29,23	23,52	4,503	1,617	0,9529
2500	0,963	0,036	0,001	0,001	0,2777	29,67	23,70	4,146	1,621	0,9619
2600	0,969	0,030	0,001	0,001	0,2652	30,07	23,86	3,901	1,624	0,9685
2700	0,974	0,025	0,000	0,000	0,2540	30,45	24,00	3,731	1,625	0,9738
2800	0,978	0,021	0,000	0,000	0,2440	30,82	24,13	3,614	1,624	0,9774
2900	0,981	0,019	0,000	0,000	0,2348	31,17	24,26	3,533	1,620	0,9807
3000	0,984	0,016	0,000	0,000	0,2264	31,52	24,38	3,479	1,616	0,9832
Л и т и й, $P = 1,0$ МПа										
2029	0,860	0,113	0,005	0,022	0,4890	26,57	22,06	9,463	1,689	0,8413
1900	0,797	0,147	0,008	0,048	0,5742	25,16	21,34	12,385	1,757	0,7651

2000	0,848	0,120	0,006	0,026	0,5048	26,29	21,92	10,092	1,703	0,8268
2100	0,885	0,097	0,004	0,014	0,4562	27,19	22,36	8,094	1,664	0,8713
2200	0,911	0,078	0,003	0,008	0,4204	27,92	22,70	6,618	1,637	0,9025
2300	0,930	0,064	0,002	0,004	0,3926	28,53	22,97	5,602	1,627	0,9244
2400	0,943	0,052	0,002	0,003	0,3699	29,05	23,19	4,914	1,624	0,9403
2500	0,954	0,044	0,001	0,002	0,3509	29,52	23,39	4,447	1,625	0,9515
2600	0,962	0,037	0,001	0,001	0,3344	29,95	23,55	4,127	1,626	0,9601
2700	0,968	0,031	0,001	0,001	0,3198	30,35	23,70	3,904	1,626	0,9667
2800	0,972	0,027	0,001	0,000	0,3068	30,73	23,84	3,749	1,625	0,9717
2900	0,976	0,023	0,000	0,000	0,2950	31,10	23,97	3,640	1,621	0,9757
3000	0,979	0,020	0,000	0,000	0,2842	31,46	24,10	3,565	1,617	0,9790

Л и т и й,  $P = 2,0$  МПа

2196	0,820	0,128	0,009	0,042	0,9679	26,34	21,27	9,929	1,794	0,7854
2000	0,713	0,169	0,014	0,104	0,1259+1	24,13	20,22	12,664	1,843	0,6630
2100	0,774	0,148	0,011	0,066	0,1089+1	25,32	20,80	11,293	1,829	0,7300
2200	0,822	0,128	0,009	0,041	0,9636	26,38	21,29	9,868	1,792	0,7875
2300	0,858	0,109	0,007	0,026	0,8712	27,29	21,70	8,400	1,750	0,8332
2400	0,886	0,092	0,005	0,016	0,8013	28,06	22,03	7,137	1,714	0,8681
2500	0,907	0,079	0,004	0,010	0,7466	28,73	22,30	6,152	1,688	0,9844
2600	0,923	0,067	0,003	0,007	0,7024	29,30	22,52	5,422	1,670	0,9142
2700	0,935	0,058	0,003	0,004	0,6656	29,82	22,72	4,893	1,658	0,9290
2800	0,945	0,050	0,002	0,003	0,6340	30,29	22,89	4,512	1,648	0,9404
2900	0,953	0,044	0,002	0,002	0,6064	30,72	23,04	4,237	1,640	0,9493
3000	0,959	0,038	0,001	0,001	0,5818	31,14	23,18	4,040	1,632	0,9565

Л и т и й,  $P = 3,0$  МПа

2307	0,791	0,136	0,012	0,060	0,1456+1	26,16	20,82	9,868	1,849	0,7455
2200	0,739	0,155	0,015	0,091	0,1660+1	25,05	20,33	10,815	1,867	0,6857
2300	0,788	0,138	0,012	0,062	0,1467+1	26,09	20,79	9,940	1,851	0,7422
2400	0,828	0,121	0,010	0,041	0,1320+1	27,03	21,19	8,843	1,818	0,7905
2500	0,858	0,106	0,008	0,028	0,1207+1	27,86	21,63	7,747	1,781	0,8299

Таблица 1.43 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Литий, $P = 3,0$ МПа										
2600	0,882	0,092	0,007	0,019	0,1119+1	28,58	21,81	6,785	1,748	0,8607
2700	0,901	0,081	0,005	0,013	0,1048+1	29,22	22,05	6,004	1,719	0,8850
2800	0,916	0,071	0,004	0,009	0,9891	29,79	22,26	5,400	1,696	0,9042
2900	0,928	0,062	0,003	0,006	0,9395	30,30	22,44	4,942	1,678	0,9191
3000	0,938	0,055	0,003	0,004	0,8967	30,78	22,60	4,600	1,662	0,9309
Литий, $P = 4,0$ МПа										
2391	0,767	0,142	0,015	0,077	0,1956+1	26,00	20,50	9,652	1,877	0,7139
2200	0,668	0,169	0,019	0,144	0,2489+1	24,06	19,66	10,423	1,857	0,6098
2300	0,724	0,155	0,017	0,104	0,2180+1	25,10	20,12	10,188	1,880	0,6659
2400	0,771	0,140	0,014	0,074	0,1936+1	26,09	20,54	9,586	1,876	0,7186
2500	0,810	0,126	0,012	0,052	0,1745+1	27,01	20,91	8,758	1,854	0,7654
2600	0,841	0,112	0,010	0,037	0,1595+1	27,84	21,24	7,861	1,822	0,8051
2700	0,866	0,099	0,008	0,026	0,1476+1	28,58	21,52	7,016	1,788	0,8378
2800	0,886	0,088	0,007	0,018	0,1380+1	29,25	21,76	6,285	1,757	0,8641
2900	0,903	0,078	0,006	0,013	0,1301+1	29,84	21,97	5,688	1,729	0,8850
3000	0,916	0,070	0,005	0,010	0,1234+1	30,39	22,16	5,215	1,705	0,9019
Литий, $P = 5,0$ МПа										
2461	0,747	0,145	0,017	0,091	0,2462+1	25,89	20,27	9,373	1,891	0,6888
2300	0,668	0,165	0,021	0,147	0,2990+1	24,34	19,62	9,813	1,862	0,6069
2400	0,720	0,153	0,018	0,110	0,2640+1	25,31	20,03	9,630	1,887	0,6587
2500	0,764	0,140	0,016	0,081	0,2360+1	26,25	20,42	9,162	1,889	0,7074
2600	0,801	0,127	0,014	0,059	0,2136+1	27,14	20,76	8,501	1,873	0,7515
2700	0,831	0,114	0,011	0,043	0,1957+1	27,95	21,07	7,760	1,845	0,7899
2800	0,856	0,103	0,010	0,031	0,1813+1	28,69	21,34	7,033	1,814	0,8222
2900	0,876	0,092	0,008	0,023	0,1695+1	29,36	21,57	6,380	1,782	0,8491
3000	0,893	0,083	0,007	0,017	0,1597+1	29,97	21,78	5,824	1,752	0,8712
Литий, $P = 6,0$ МПа										
2520	0,730	0,147	0,019	0,105	0,2978+1	25,79	20,08	9,090	1,894	0,6674
2400	0,673	0,160	0,021	0,145	0,3420+1	24,68	19,63	9,991	1,868	0,6102
2500	0,721	0,149	0,019	0,111	0,3045+1	25,61	20,01	9,154	1,892	0,6579
2600	0,762	0,138	0,017	0,083	0,2739+1	26,51	20,36	8,754	1,895	0,7033
2700	0,797	0,126	0,015	0,063	0,2491+1	27,36	20,68	8,199	1,882	0,7447
2800	0,826	0,115	0,013	0,047	0,2290+1	28,14	20,97	7,572	1,858	0,7811
2900	0,850	0,104	0,011	0,035	0,2126+1	28,87	21,22	6,945	1,829	0,8123
3000	0,870	0,095	0,009	0,026	0,1991+1	29,54	21,45	6,369	1,798	0,8385
Литий, $P = 7,0$ МПа										
2574	0,715	0,148	0,020	0,117	0,3493+1	25,73	19,94	8,810	1,892	0,6499
2400	0,632	0,165	0,024	0,179	0,4262+1	24,18	19,31	8,906	1,835	0,5712
2500	0,682	0,156	0,022	0,141	0,3790+1	25,08	19,68	8,929	1,875	0,6167
2600	0,726	0,146	0,020	0,109	0,3399+1	25,96	20,03	8,743	1,895	0,6612
2700	0,764	0,135	0,017	0,084	0,3077+1	26,82	20,35	8,381	1,898	0,7033
2800	0,796	0,125	0,015	0,064	0,2813+1	27,63	20,65	7,897	1,886	0,7419
2900	0,823	0,114	0,013	0,049	0,2596+1	28,40	20,91	7,354	1,864	0,7761
3000	0,846	0,105	0,012	0,038	0,2416+1	29,11	21,15	6,809	1,836	0,8062
Литий, $P = 8,0$ МПа										
2624	0,702	0,149	0,022	0,127	0,4006+1	25,70	19,82	8,547	1,886	0,6353
2500	0,646	0,160	0,024	0,169	0,4587+1	24,64	19,41	8,608	1,847	0,5823
2600	0,692	0,151	0,022	0,134	0,4108+1	25,50	19,74	8,580	1,881	0,6252
2700	0,732	0,142	0,020	0,106	0,3709+1	26,35	20,06	8,382	1,898	0,6668
2800	0,767	0,132	0,018	0,083	0,3377+1	27,17	20,36	8,043	1,898	0,7062
2900	0,797	0,122	0,016	0,064	0,3103+1	27,95	20,64	7,610	1,886	0,7421
3000	0,823	0,113	0,014	0,050	0,2875+1	28,69	20,89	7,133	1,865	0,7742

Таблица 1. АЗ (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Литий, $P = 9,0$ МПа										
2669	0,690	0,150	0,023	0,137	0,4523+1	25,67	19,72	8,306	1,878	0,6223
2500	0,614	0,162	0,027	0,197	0,5428+1	24,27	19,188	8,262	1,814	0,5536
2600	0,661	0,155	0,025	0,159	0,4862+1	25,10	19,51	8,340	1,857	0,5943
2700	0,703	0,147	0,022	0,128	0,4384+1	25,93	19,82	8,268	1,885	0,6347
2800	0,740	0,138	0,020	0,102	0,3982+1	26,75	20,12	8,058	1,898	0,6738
2900	0,772	0,129	0,018	0,081	0,3646+1	27,54	20,39	7,737	1,897	0,7105
3000	0,800	0,120	0,016	0,064	0,3365+1	28,29	20,65	7,345	1,884	0,7442
Литий, $P = 10,0$ МПа										
2710	0,679	0,150	0,024	0,146	0,5045+1	25,65	19,64	8,085	1,868	0,6105
2600	0,632	0,158	0,027	0,183	0,5653+1	24,76	19,30	8,069	1,829	0,5679
2700	0,675	0,151	0,025	0,149	0,5096+1	25,57	19,61	8,901	1,865	0,6067
2800	0,714	0,143	0,025	0,121	0,4623+1	26,37	19,90	7,984	1,888	0,6449
2900	0,748	0,135	0,020	0,097	0,4224+1	27,16	20,18	7,766	1,897	0,6814
3000	0,778	0,126	0,018	0,078	0,3887+1	27,92	20,43	7,460	1,893	0,7158
Натрий, $P = 0,01$ МПа										
947	0,938	0,062	0,000	0,000	0,3102-1	5,355	8,388	2,447	1,413	0,9413
800	0,768	0,231	0,000	0,001	0,4264-1	4,816	7,764	4,836	1,401	0,8106
900	0,905	0,095	0,000	0,000	0,3364-1	5,224	8,246	3,174	1,395	0,9133
1000	0,960	0,040	0,000	0,000	0,2875-1	5,469	8,505	1,872	1,449	0,9618
1100	0,982	0,018	0,000	0,000	0,2560-1	5,624	8,653	1,309	1,532	0,9820
1200	0,990	0,010	0,000	0,000	0,2326-1	5,742	8,756	1,087	1,595	0,9907
1300	0,995	0,005	0,000	0,000	0,2139-1	5,845	8,839	0,994	1,631	0,9944
1400	0,997	0,003	0,000	0,000	0,1982-1	5,942	8,911	0,952	1,649	0,9965
1500	0,998	0,002	0,000	0,000	0,1847-1	6,036	8,976	0,929	1,660	0,9981
1600	0,999	0,002	0,000	0,000	0,1731-1	6,129	9,035	0,921	1,661	0,9984
Натрий, $P = 0,1$ МПа										
1700	0,999	0,001	0,000	0,000	0,1628-1	6,221	9,091	0,916	1,662	0,9991
1800	0,999	0,001	0,000	0,000	0,1537-1	6,312	9,143	0,913	1,663	0,9995
1900	0,999	0,001	0,000	0,000	0,1456-1	6,403	9,193	0,911	1,663	0,9996
2000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,1383-1	6,494	9,239	0,910	1,664	0,9997
Натрий, $P = 0,1$ МПа										
1155	0,895	0,104	0,000	0,001	0,2648	5,424	7,685	2,427	1,479	0,9041
1000	0,752	0,243	0,000	0,005	0,3478	4,942	7,234	3,789	1,459	0,7951
1100	0,858	0,141	0,000	0,001	0,2878	5,278	7,555	2,897	1,468	0,8735
1200	0,918	0,082	0,000	0,000	0,2496	5,526	7,771	2,105	1,493	0,9232
1300	0,950	0,050	0,000	0,000	0,2234	5,710	7,918	1,600	1,532	0,9521
1400	0,968	0,032	0,000	0,000	0,2038	5,854	8,025	1,312	1,574	0,9692
1500	0,979	0,021	0,000	0,000	0,1882	5,976	8,110	1,149	1,609	0,9795
1600	0,985	0,015	0,000	0,000	0,1754	6,086	8,181	1,060	1,629	0,9853
1700	0,989	0,011	0,000	0,000	0,1644	6,190	8,244	1,008	1,643	0,9894
1800	0,992	0,008	0,000	0,000	0,1548	6,289	8,300	0,976	1,651	0,9924
1900	0,994	0,006	0,000	0,000	0,1464	6,385	8,352	0,955	1,657	0,9941
2000	0,995	0,005	0,000	0,000	0,1389	6,480	8,401	0,941	1,660	0,9954
Натрий, $P = 0,2$ МПа										
1237	0,878	0,120	0,000	0,001	0,5029	5,452	7,483	2,375	1,510	0,8890
1100	0,768	0,225	0,000	0,007	0,6263	5,061	7,147	3,342	1,497	0,8028
1200	0,855	0,142	0,000	0,002	0,5297	5,359	7,407	2,622	1,504	0,8701
1300	0,908	0,091	0,000	0,001	0,4651	5,590	7,592	2,015	1,525	0,9147
1400	0,940	0,060	0,000	0,000	0,4189	5,770	7,725	1,604	1,554	0,9430
1500	0,959	0,040	0,000	0,000	0,3838	5,916	7,827	1,346	1,587	0,9606
1600	0,971	0,029	0,000	0,000	0,3556	6,043	7,908	1,193	1,611	0,9720
1700	0,979	0,021	0,000	0,000	0,3321	6,157	7,977	1,099	1,630	0,9796
1800	0,984	0,016	0,000	0,000	0,3120	6,264	8,039	1,039	1,642	0,9848
1900	0,988	0,012	0,000	0,000	0,2946	6,366	8,094	1,001	1,651	0,9880
2000	0,991	0,009	0,000	0,000	0,2791	6,464	8,144	0,975	1,657	0,9908

Таблица 1.43 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
						Нагр и й, $P = 0,4$ МПа				
1332	0,859	0,138	0,000	0,003	0,9535	5,484	7,287	2,314	1,551	0,8709
1200	0,762	0,226	0,000	0,011	0,1162	5,130	7,007	3,044	1,546	0,7932
1300	0,840	0,155	0,000	0,004	0,9948	5,407	7,229	2,483	1,548	0,8553
1400	0,891	0,107	0,000	0,002	0,8793	5,630	7,394	1,999	1,569	0,8985
1500	0,924	0,075	0,000	0,001	0,7948	5,811	7,519	1,645	1,580	0,9278
1600	0,945	0,054	0,000	0,000	0,7296	5,964	7,618	1,411	1,600	0,9475
1700	0,960	0,040	0,000	0,000	0,6770	6,096	7,698	1,256	1,618	0,9611
1800	0,970	0,030	0,000	0,000	0,6333	6,217	7,767	1,153	1,633	0,9703
1900	0,977	0,023	0,000	0,000	0,5959	6,328	7,827	1,084	1,644	0,9769
2000	0,982	0,018	0,000	0,000	0,5633	6,434	7,882	1,037	1,652	0,9818
						Нагр и й, $P = 0,6$ МПа				
1394	0,846	0,149	0,001	0,005	0,1387+1	5,501	7,173	2,283	1,581	0,8581
1200	0,693	0,281	0,001	0,025	0,1878+1	4,969	6,761	3,165	1,583	0,7362
1300	0,785	0,203	0,001	0,011	0,1581+1	5,266	6,998	2,728	1,581	0,8072
1400	0,849	0,146	0,001	0,005	0,1377+1	5,515	7,183	2,257	1,581	0,8606
1500	0,892	0,105	0,000	0,002	0,1231+1	5,720	7,325	1,866	1,590	0,8985
1600	0,922	0,077	0,000	0,001	0,1121+1	5,892	7,436	1,584	1,603	0,9250
1700	0,942	0,058	0,000	0,001	0,1034+1	6,041	7,526	1,388	1,617	0,9439
1800	0,956	0,044	0,000	0,000	0,9634+0	6,172	7,601	1,252	1,631	0,9568
1900	0,965	0,034	0,000	0,000	0,9038+0	6,293	7,666	1,159	1,642	0,9662
2000	0,973	0,027	0,000	0,000	0,8525+0	6,405	7,724	1,094	1,651	0,9731
						Нагр и й, $P = 0,8$ МПа				
1442	0,836	0,156	0,001	0,007	0,1810+1	5,515	7,094	2,261	1,606	0,8476
1300	0,738	0,240	0,001	0,021	0,2221+1	5,150	6,828	2,857	1,611	0,7662
1400	0,812	0,178	0,001	0,010	0,1911+1	5,416	7,024	2,435	1,607	0,8269
						Нагр и й, $P = 1,0$ МПа				
1500	0,853	0,131	0,001	0,005	0,1692+1	5,639	7,179	2,038	1,608	0,8716
1600	0,899	0,098	0,000	0,003	0,1529+1	5,827	7,300	1,729	1,613	0,9043
1700	0,924	0,074	0,000	0,001	0,1401+1	5,988	7,398	1,502	1,622	0,9268
1800	0,942	0,057	0,000	0,001	0,1302+1	6,130	7,479	1,341	1,633	0,9439
1900	0,955	0,045	0,000	0,000	0,1218+1	6,258	7,548	1,228	1,643	0,9559
2000	0,964	0,036	0,000	0,000	0,1147+1	6,377	7,609	1,147	1,652	0,9643
						Нагр и й, $P = 1,0$ МПа				
1482	0,828	0,162	0,001	0,010	0,2225+1	5,526	7,033	2,243	1,627	0,8386
1300	0,698	0,268	0,001	0,033	0,2913+1	5,054	6,693	2,912	1,636	0,7302
1400	0,778	0,204	0,001	0,017	0,2482+1	5,329	6,897	2,558	1,632	0,7958
1500	0,837	0,154	0,001	0,009	0,2178+1	5,565	7,060	2,175	1,628	0,8464
1600	0,878	0,117	0,001	0,004	0,1955+1	5,766	7,190	1,852	1,627	0,8840
1700	0,908	0,089	0,001	0,002	0,1785+1	5,939	7,294	1,605	1,631	0,9113
1800	0,929	0,069	0,000	0,001	0,1650+1	6,090	7,381	1,423	1,638	0,9310
1900	0,944	0,055	0,000	0,001	0,1539+1	6,225	7,454	1,292	1,646	0,9457
2000	0,956	0,044	0,000	0,000	0,1446+1	6,350	7,518	1,197	1,654	0,9562
						Нагр и й, $P = 2,0$ МПа				
1621	0,798	0,179	0,002	0,021	0,4247+1	5,556	6,847	2,187	1,708	0,8033
1500	0,727	0,232	0,002	0,039	0,4989+1	5,271	6,664	2,501	1,718	0,7390
1600	0,788	0,187	0,002	0,023	0,4357+1	5,509	6,818	2,244	1,710	0,7933
1700	0,834	0,150	0,002	0,014	0,3888+1	5,720	6,946	1,980	1,699	0,8367
1800	0,869	0,121	0,001	0,000	0,3530+1	5,907	7,052	1,749	1,690	0,8704
1900	0,896	0,098	0,001	0,005	0,3248+1	6,072	7,142	1,562	1,685	0,8962
2000	0,916	0,080	0,001	0,003	0,3020+1	6,221	7,218	1,418	1,682	0,9156
						Нагр и й, $P = 3,0$ МПа				
1716	0,779	0,187	0,003	0,032	0,6224+1	5,573	6,741	2,140	1,761	0,7767
1600	0,714	0,231	0,003	0,052	0,7230+1	5,310	6,583	2,362	1,764	0,7171
1700	0,771	0,193	0,003	0,034	0,6344+1	5,538	6,721	2,173	1,762	0,7692
1800	0,816	0,160	0,003	0,022	0,5672+1	5,745	6,839	1,964	1,751	0,8125
1900	0,851	0,133	0,002	0,014	0,5152+1	5,932	6,940	1,768	1,739	0,8475
2000	0,878	0,111	0,002	0,010	0,4740+1	6,100	7,026	1,600	1,727	0,8751

Таблица 1.43 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
					Нагр ий, P = 4,0 МПа						
1790	0,762	0,192	0,004	0,042	0,8193+1	5,583	6,667	2,094	1,797	0,7542	
1600	0,652	0,257	0,004	0,087	0,1055+2	5,159	6,416	2,329	1,775	0,6553	
1700	0,715	0,221	0,004	0,059	0,9161+1	5,388	6,555	2,229	1,795	0,7102	
1800	0,767	0,189	0,004	0,041	0,8099+1	5,604	6,679	2,078	1,797	0,7587	
1900	0,809	0,160	0,003	0,028	0,7277+1	5,803	6,786	1,907	1,788	0,8000	
2000	0,842	0,136	0,003	0,019	0,6631+1	5,986	6,880	1,742	1,774	0,8340	
					Нагр ий, P = 5,0 МПа						
1852	0,748	0,194	0,005	0,052	0,1016+2	5,591	6,611	2,048	1,821	0,7348	
1700	0,667	0,240	0,005	0,088	0,1231+2	5,266	6,428	2,202	1,799	0,6607	
1800	0,723	0,209	0,005	0,063	0,1081+2	5,482	6,552	2,112	1,818	0,7106	
1900	0,770	0,181	0,005	0,045	0,9632+1	5,687	6,663	1,983	1,821	0,7555	
2000	0,808	0,156	0,004	0,032	0,8705+1	5,879	6,761	1,840	1,813	0,7941	
					Нагр ий, P = 6,0 МПа						
1907	0,737	0,196	0,006	0,062	0,1212+2	5,599	6,568	2,002	1,837	0,7178	
1800	0,683	0,224	0,006	0,086	0,1378+2	5,380	6,449	2,094	1,820	0,6689	
1900	0,734	0,197	0,006	0,063	0,1222+2	5,585	6,561	2,009	1,837	0,7146	
2000	0,776	0,173	0,005	0,047	0,1097+2	5,781	6,661	1,896	1,839	0,7562	
					Нагр ий, P = 7,0 МПа						
1956	0,726	0,196	0,006	0,071	0,1408+2	5,608	6,533	1,957	1,847	0,7028	
1800	0,647	0,235	0,007	0,110	0,1700+2	5,294	6,365	2,048	1,806	0,6326	
1900	0,700	0,210	0,007	0,084	0,1501+2	5,497	6,475	1,999	1,837	0,6787	
2000	0,745	0,186	0,006	0,063	0,1343+2	5,693	6,576	1,918	1,851	0,7212	
					Нагр ий, P = 8,0 МПа						
2000	0,716	0,196	0,007	0,080	0,1605+2	5,614	6,502	1,914	1,851	0,6892	
1900	0,669	0,219	0,008	0,104	0,1801+2	5,420	6,403	1,968	1,826	0,6465	
2000	0,716	0,196	0,007	0,080	0,1605+2	5,614	6,502	1,914	1,851	0,6892	
					Нагр ий, P = 9,0 МПа						
2041	0,708	0,196	0,008	0,089	0,1802+2	5,622	6,477	1,874	1,852	0,6767	
1900	0,641	0,226	0,003	0,125	0,2118+2	5,353	6,341	1,925	1,807	0,6184	
2000	0,689	0,204	0,008	0,098	0,1885+2	5,545	6,439	1,894	1,842	0,6601	
					Нагр ий, P = 10,0 МПа						
2080	0,700	0,195	0,009	0,097	0,1997+2	5,632	6,456	1,835	1,850	0,6657	
1900	0,615	0,231	0,009	0,145	0,2451+2	5,296	6,287	1,877	1,784	0,5938	
2000	0,664	0,211	0,009	0,116	0,2180+2	5,484	6,384	1,864	1,826	0,6342	
					Калий, P = 0,01 МПа						
830	0,946	0,054	0,000	0,000	0,5971-1	2,665	5,056	1,171	1,459	0,9489	
700	0,814	0,186	0,000	0,000	0,7970-1	2,444	4,763	2,304	1,418	0,8430	
800	0,929	0,071	0,000	0,000	0,6296-1	2,627	5,009	1,377	1,440	0,9337	
900	0,970	0,030	0,000	0,000	0,5380-1	2,735	5,137	0,862	1,517	0,9713	
1000	0,986	0,014	0,000	0,000	0,4769-1	2,810	5,216	0,668	0,590	0,9861	
1100	0,992	0,008	0,000	0,000	0,4308-1	2,873	5,276	0,594	1,631	0,9924	
1200	0,996	0,005	0,000	0,000	0,3936-1	2,930	5,326	0,563	1,650	0,9957	
1300	0,997	0,003	0,000	0,000	0,3628-1	2,986	5,371	0,549	1,659	0,9971	
1400	0,998	0,002	0,000	0,000	0,3365-1	3,040	5,411	0,542	1,663	0,9983	
1500	0,999	0,001	0,000	0,000	0,3139-1	3,094	5,448	0,537	1,667	0,9988	
1600	0,999	0,001	0,000	0,000	0,2942-1	3,148	5,483	0,537	1,664	0,9991	
1700	0,999	0,001	0,000	0,000	0,2768-1	3,202	5,516	0,537	1,662	0,9994	
1800	0,999	0,001	0,000	0,000	0,2614-1	3,255	5,546	0,537	1,661	0,9995	
1900	1,000	0,000	0,000	0,000	0,2476-1	3,309	5,575	0,537	1,659	0,9997	
2000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,2352-1	3,363	5,603	0,538	1,656	0,9998	

Таблица 1.43 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
К а л и й, $P = 0,1$ МПа										
1029	0,902	0,097	0,000	0,000	0,5018	2,715	4,654	1,172	1,526	0,9108
900	0,799	0,201	0,000	0,001	0,6284	2,530	4,462	1,697	1,483	0,8315
1000	0,886	0,114	0,000	0,000	0,5243	2,679	4,619	1,277	1,515	0,8970
1100	0,933	0,067	0,000	0,000	0,4564	2,798	4,725	0,967	1,553	0,9368
1200	0,958	0,042	0,000	0,000	0,4083	2,877	4,800	0,784	1,591	0,9599
1300	0,973	0,027	0,000	0,000	0,3717	2,950	4,859	0,683	1,621	0,9733
1400	0,981	0,019	0,000	0,000	0,3422	3,015	4,907	0,626	1,641	0,9817
1500	0,987	0,013	0,000	0,000	0,3177	3,076	4,949	0,592	1,654	0,9869
1600	0,990	0,010	0,000	0,000	0,2968	3,134	4,987	0,574	1,658	0,9903
1700	0,992	0,008	0,000	0,000	0,2787	3,191	5,021	0,562	1,660	0,9926
1800	0,994	0,006	0,000	0,000	0,2628	3,247	5,053	0,555	1,660	0,9942
1900	0,995	0,005	0,000	0,000	0,2487	3,302	5,083	0,551	1,659	0,9953
2000	0,996	0,004	0,000	0,000	0,2360	3,357	5,111	0,549	1,657	0,9964
К а л и й, $P = 0,2$ МПа										
1110	0,885	0,114	0,000	0,000	0,9457	2,736	4,540	1,141	1,556	0,8960
1000	0,808	0,190	0,000	0,000	0,1123+1	2,593	4,404	1,466	1,522	0,8376
1100	0,880	0,120	0,000	0,001	0,9589	2,724	4,530	1,167	1,553	0,8917
1200	0,922	0,077	0,000	0,000	0,8451	2,829	4,621	0,940	1,582	0,9275
1300	0,948	0,052	0,000	0,000	0,7614	2,915	4,690	0,792	1,610	0,9503
1400	0,9964	0,036	0,000	0,000	0,6963	2,990	4,745	0,701	1,631	0,9649
1500	0,974	0,026	0,000	0,000	0,6435	3,057	4,792	0,644	1,648	0,9744
1600	0,980	0,020	0,000	0,000	0,5994	3,119	4,832	0,610	1,655	0,9808
1700	0,985	0,015	0,000	0,000	0,5616	3,179	4,868	0,589	1,659	0,9852
1800	0,988	0,012	0,000	0,000	0,5287	3,237	4,902	0,575	1,660	0,9884
1900	0,991	0,009	0,000	0,000	0,4997	3,294	4,932	0,565	1,660	0,9907
2000	0,992	0,008	0,000	0,000	0,4739	3,351	4,961	0,560	1,658	0,9924

К а л и й,  $P = 0,4$  МПа

1204	0,865	0,133	0,000	0,001	0,1779+1	2,760	4,630	1,101	1,592	0,8783
1100	0,799	0,198	0,000	0,003	0,2064+1	2,634	4,321	1,318	1,564	0,8288
1200	0,863	0,135	0,000	0,002	0,1788+1	2,756	4,427	1,109	1,591	0,8768
1300	0,904	0,095	0,000	0,001	0,1588+1	2,858	4,509	0,937	1,612	0,9112
1400	0,932	0,068	0,000	0,000	0,1437+1	2,945	4,573	0,814	1,631	0,9351
1500	0,950	0,050	0,000	0,000	0,1318+1	3,022	4,626	0,728	1,646	0,9515
1600	0,962	0,038	0,000	0,000	0,1221+1	3,092	4,671	0,673	1,654	0,9629
1700	0,971	0,029	0,000	0,000	0,1139+1	3,157	4,711	0,635	1,660	0,9715
1800	0,977	0,023	0,000	0,000	0,1069+1	3,219	4,747	0,610	1,662	0,9776
1900	0,981	0,018	0,000	0,000	0,1009+1	3,280	4,779	0,592	1,663	0,9813
2000	0,985	0,015	0,000	0,000	0,9549	3,338	4,809	0,581	1,661	0,9850

К а л и й,  $P = 0,6$  МПа

1268	0,852	0,145	0,000	0,003	0,2567+1	2,778	4,369	1,073	1,617	0,8669
1100	0,739	0,253	0,001	0,007	0,3274+1	2,574	4,196	1,348	1,571	0,7835
1200	0,814	0,181	0,001	0,004	0,2808+1	2,701	4,307	1,185	1,602	0,8374
1300	0,867	0,130	0,000	0,002	0,2470+1	2,811	4,395	1,024	1,623	0,8788
1400	0,903	0,095	0,000	0,001	0,2217+1	2,907	4,466	0,892	1,639	0,9091
1500	0,928	0,071	0,000	0,001	0,2021+1	2,991	4,524	0,793	1,652	0,9308
1600	0,945	0,054	0,000	0,001	0,1863+1	3,067	4,573	0,724	1,659	0,9466
1700	0,957	0,042	0,000	0,000	0,1732+1	3,137	4,616	0,676	1,664	0,9583
1800	0,966	0,034	0,000	0,000	0,1622+1	3,202	4,653	0,641	1,666	0,9665
1900	0,973	0,027	0,000	0,000	0,1526+1	3,265	4,687	0,617	1,667	0,9732
2000	0,977	0,022	0,000	0,000	0,1443+1	3,326	4,719	0,600	1,665	0,9777

К а л и й,  $P = 0,8$  МПа

1317	0,842	0,153	0,001	0,004	0,3334+1	2,790	4,326	1,053	1,638	0,8569
1200	0,774	0,218	0,001	0,000	0,3897+1	2,657	4,221	1,217	1,612	0,8045
1300	0,834	0,161	0,001	0,005	0,3404+1	2,772	4,313	1,076	1,635	0,8502
1400	0,877	0,120	0,001	0,003	0,3035+1	2,873	4,388	0,948	1,650	0,8855
1500	0,907	0,091	0,000	0,002	0,2751+1	2,963	4,449	0,844	1,661	0,9117
1600	0,928	0,070	0,000	0,001	0,2526+1	3,043	4,501	0,767	1,666	0,9309

Таблица 1.43 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
				К а л и й, P = 0,8 МПа								
1700	0,944	0,055	0,000	0,001	0,2341+1	3,117	4,546	0,711	1,670	0,9454		
1800	0,955	0,044	0,000	0,001	0,2186+1	3,186	4,585	0,669	1,672	0,9562		
1900	0,964	0,036	0,000	0,000	0,2054+1	3,251	4,621	0,640	1,672	0,9641		
2000	0,970	0,029	0,000	0,000	0,1938+1	3,314	4,653	0,618	1,670	0,9707		
				К а л и й, P = 1,0 МПа								
1358	0,834	0,159	0,001	0,006	0,4082+1	2,801	4,294	1,037	1,655	0,8484		
1200	0,738	0,248	0,001	0,013	0,5049+1	2,622	4,153	1,225	1,618	0,7762		
1300	0,804	0,187	0,001	0,008	0,4386+1	2,739	4,247	1,107	1,645	0,8248		
1400	0,852	0,142	0,001	0,005	0,3890+1	2,844	4,325	0,988	1,661	0,8636		
1500	0,887	0,109	0,001	0,003	0,3510+1	2,937	4,389	0,884	1,671	0,8932		
1600	0,913	0,085	0,001	0,002	0,3209+1	3,021	4,444	0,804	1,675	0,9160		
1700	0,931	0,067	0,000	0,001	0,2965+1	3,099	4,491	0,741	1,678	0,9330		
1800	0,945	0,054	0,000	0,001	0,2762+1	3,170	4,532	0,695	1,678	0,9460		
1900	0,955	0,044	0,000	0,001	0,2590+1	3,238	4,568	0,661	1,677	0,9557		
2000	0,963	0,036	0,000	0,001	0,2441+1	3,303	4,601	0,635	1,675	0,9633		
				К а л и й, P = 2,0 МПа								
1504	0,805	0,177	0,002	0,017	0,7696+1	2,837	4,196	0,984	1,719	0,8126		
1400	0,753	0,221	0,002	0,024	0,8718+1	2,730	4,123	1,059	1,698	0,7706		
1500	0,803	0,178	0,002	0,017	0,7730+1	2,833	4,194	0,987	1,718	0,8112		
1600	0,842	0,144	0,002	0,012	0,6958+1	2,928	4,255	0,916	1,724	0,8449		
1700	0,872	0,117	0,001	0,009	0,6342+1	3,016	4,309	0,850	1,724	0,8724		
1800	0,896	0,096	0,001	0,006	0,5842+1	3,248	4,434	0,7099	1,709	0,9261		

## К а л и й, P = 3,0 МПа

1606	0,784	0,184	0,003	0,030	0,1123+2	2,859	4,142	0,949	1,750	0,7823
1500	0,734	0,223	0,003	0,040	0,1269+2	2,756	4,075	0,997	1,729	0,7412
1600	0,781	0,186	0,003	0,030	0,1131+2	2,854	4,139	0,952	1,750	0,7797
1700	0,819	0,155	0,003	0,023	0,1020+2	2,947	4,195	0,902	1,758	0,8137
1800	0,850	0,130	0,002	0,018	0,9306+1	3,034	4,245	0,851	1,759	0,8423
1900	0,875	0,110	0,002	0,014	0,8572+1	3,117	4,290	0,805	1,754	0,8663
2000	0,894	0,093	0,002	0,011	0,7961+1	3,196	4,330	0,764	1,746	0,8861

## К а л и й, P = 4,0 МПа

1688	0,766	0,187	0,004	0,044	0,1477+2	2,877	4,106	0,959	1,763	0,7545
1500	0,675	0,252	0,004	0,068	0,1838+2	2,699	3,994	0,968	1,707	0,6823
1600	0,727	0,215	0,004	0,054	0,1628+2	2,795	4,056	0,946	1,743	0,7222
1700	0,771	0,183	0,004	0,043	0,1459+2	2,888	4,112	0,915	1,765	0,7584
1800	0,806	0,156	0,003	0,034	0,1321+2	2,978	4,164	0,878	1,776	0,7911
1900	0,836	0,134	0,003	0,027	0,1208+2	3,064	4,210	0,839	1,778	0,8196
2000	0,860	0,115	0,003	0,021	0,1115+2	3,146	4,252	0,802	1,774	0,8436

## К а л и й, P = 5,0 МПа

1759	0,750	0,187	0,005	0,058	0,1832+2	2,894	4,080	0,891	1,762	0,7297
1600	0,680	0,235	0,005	0,080	0,2184+2	2,749	3,994	0,921	1,713	0,6729
1700	0,726	0,203	0,005	0,065	0,1950+2	2,840	4,049	0,904	1,748	0,7093
1800	0,766	0,176	0,005	0,053	0,1758+2	2,930	4,100	0,881	1,770	0,7431
1900	0,799	0,153	0,004	0,044	0,1599+2	3,017	4,147	0,853	1,782	0,7740
2000	0,827	0,133	0,004	0,036	0,1468+2	3,101	4,190	0,823	1,785	0,8009

## К а л и й, P = 6,0 МПа

1821	0,736	0,186	0,006	0,073	0,2192+2	2,907	4,060	0,866	1,751	0,7069
1700	0,686	0,218	0,006	0,090	0,2490+2	2,801	4,000	0,833	1,715	0,6666
1800	0,728	0,191	0,006	0,075	0,2239+2	2,889	4,050	0,869	1,745	0,7002
1900	0,764	0,168	0,005	0,063	0,2031+2	2,975	4,096	0,851	1,767	0,7312
2000	0,795	0,147	0,005	0,053	0,1856+2	3,059	4,140	0,829	1,779	0,7602

Таблица 1.43 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
					К а л и й, $P = 7,0$ МПа					
1878	0,723	0,184	0,007	0,087	0,2554+2	2,921	4,045	0,843	1,735	0,6664
1700	0,658	0,228	0,007	0,115	0,3074+2	2,770	3,960	0,857	1,675	0,6300
1800	0,693	0,202	0,007	0,098	0,2762+2	2,855	4,009	0,851	1,712	0,6622
1900	0,731	0,179	0,006	0,084	0,2500+2	2,940	4,054	0,848	1,740	0,6931
2000	0,764	0,159	0,006	0,071	0,2280+2	3,023	4,097	0,825	1,759	0,7219
					К а л и й, $P = 8,0$ МПа					
1931	0,711	0,181	0,007	0,101	0,2917+2	2,935	4,033	0,822	1,715	0,6679
1800	0,661	0,210	0,008	0,121	0,3322+2	2,827	3,974	0,830	1,674	0,6292
1900	0,700	0,188	0,007	0,105	0,3005+2	2,910	4,019	0,824	1,706	0,6590
2000	0,734	0,168	0,007	0,091	0,2737+2	2,992	4,061	0,815	1,731	0,6873
					К а л и й, $P = 9,0$ МПа					
1980	0,700	0,178	0,008	0,114	0,3284+2	2,948	4,023	0,803	1,692	0,6509
1800	0,632	0,216	0,008	0,144	0,3915+2	2,803	3,946	0,808	1,635	0,6006
1900	0,671	0,194	0,008	0,127	0,3542+2	2,884	3,990	0,807	1,670	0,6289
2000	0,706	0,175	0,008	0,111	0,3225+2	2,964	4,031	0,802	1,697	0,6562
					К а л и й, $P = 10,0$ МПа					
2027	0,689	0,175	0,009	0,127	0,3650+2	2,962	4,015	0,786	1,670	0,6357
1900	0,644	0,199	0,009	0,148	0,4108+2	2,862	3,964	0,789	1,633	0,6025
2000	0,680	0,180	0,009	0,131	0,3740+2	2,941	4,005	0,787	1,663	0,6287

\*Запись вида "0,6445-2" означает  $0,6445 \cdot 10^{-2}$ .

диапазон условий, чем данные, приведенные в справочниках [1, 2] (метод смеси) и в недавней работе [64] (УС в вириальной форме). Особенно это касается теплоемкости и степени димеризации, отклонения которых достигают десятков процентов. Причем расхождения, как уже указывалось выше, носят концептуальный характер и их нельзя объяснить только неверными значениями соответствующих энергий диссоциации, принятыми в названных справочниках, или неучетом эффектов неидеальности и вкладов от образования молекул с  $j > 2$ . Учет ионизации [2] не исправляет положения, так как для лития, например, ионизация даже при  $T = 3000$  К и  $P = 10^{-4}$  МПа составляет около 1% (такого же порядка и влияние ионизации на величину  $C_p$ ).

Для рубидия и цезия в настоящее время в литературе нет уравнения состояния вида, предложенного в [133, 142], что связано с трудностями оценки влияния высших членов группового разложения, которые для этих металлов играют более заметную роль, чем для легких ЩМ\*. Проблема построения УС рубидия и цезия с высокими экстраполяционными свойствами особенно сложна в связи с тем, что с приближением параметров состояния к критическим, которые для этих металлов достаточно низки, существенно изменяется характер межчастичного взаимодействия в паре ЩМ [143]. Потеря диэлектрических свойств пара приводит к значительному (даже решающему) кулоновскому вкладу в это взаимодействие (см. разделы 1.1.1 и 1.2.1). Кроме упомянутого оценочного УС для Rb, имеется УС в вириальной форме, полученное Аченером и др. по их собственным измерениям, и модифицированное УС реального диссоциирующего газа [5] (разложение по давлениям, полученное по тем же измерениям путем совместной обработки с  $P_s$ ,  $T_s$ -данными. Наиболее полными являются таблицы [2], рассчитанные, как и в [1], по УС, полученному методом смеси, однако с поправкой на удельные объемы по экспериментальным  $P, V, T$ -данным. Достаточная надежность рекомендуемых (табл. 1.44) значений подтверждается удовлетворительным совпадением вычисленной и измеренной скорости звука.

В результате достаточно подробных экспериментальных исследований термодинамических свойств пара цезия получен ряд УС в широком диапазоне параметров. Практически все они построены в вириальной форме, и только в некоторых УС Эвинга реализована схема взаимодействующего идеального газа (смесь в основном мономеров, димеров и тетрамеров), а в ряде работ Эвинг использует одновременно оба подхода. Упомянутые УС в вириальной форме Варгафтика и др. получены путем совместной обработки  $P, V, T$ -данных и результатов измерения скорости звука, однако максимальный диапазон параметров охвачен в последних исследованиях [134, 135, 139], где совместно обрабатывались только результаты наиболее надежных  $P, V, T$ -измерений (своих и Эвинга), включающих область, близкую к критической. В таблицах рекомендуемых данных [141] (см. табл. 1.44) для перегретого пара предельные параметры 2500 К и 14 МПа, а для насыщенного – 2000 К (раздел 1.3.2). Погрешность по  $Z$  при максимальных значениях параметров изменяется от 0,6% для перегретого пара до 0,7–1% – для насыщенного. Диапазон рекомендуемых данных расширен примерно на порядок (по давлениям) по сравнению с [1, 2]. Уточнение функций, существенное, в частности, для теплоемкости, достигает 15%



Таблица 1.44

## Термодинамические свойства паров рубидия и цезия

$T, K$	$x_1$	$\rho, \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	$h, \text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$	$s, \text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$C_p, \text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$C_p/C_v$	$Z = \frac{P\mu}{\rho RT}$
1	2	3	4	5	6	7	8
Рубидий, $P = 0,01$ МПа							
800	0,964	0,1330	1135	2,433	0,423	1,515	0,9661
900	0,984	0,1160	1170	2,476	0,312	1,581	0,9850
1000	0,992	0,1036	1199	2,506	0,273	1,630	0,9923
1100	0,995	0,09384	1226	2,531	0,258	1,652	0,9965
1200	0,997	0,08585	1251	2,553	0,251	1,661	0,9983
1300	0,998	0,07925	1276	2,573	0,248	1,665	0,9985
1400	0,998	0,07351	1301	2,592	0,246	1,670	0,9990
1500	0,999	0,06861	1325	2,608	0,245	1,673	0,9991
1600	0,999	0,6432	1350	2,624	0,245	1,673	0,9992
1700	0,999	0,06054	1374	2,639	0,245	1,665	0,9993
1800	0,999	0,05718	1399	2,653	0,246	1,661	0,9994
1900	0,999	0,05417	1424	2,667	0,248	1,655	0,9995
2000	0,999	0,05146	1448	2,679	0,251	1,642	0,9995
Рубидий, $P = 0,1$ МПа							
1000	0,930	1,100	1164	2,253	0,445	1,610	0,9354
1100	0,958	0,9731	1203	2,291	0,356	1,632	0,9602
1200	0,973	0,8790	1236	2,312	0,309	1,653	0,9752
1300	0,982	0,8044	1266	2,343	0,283	1,665	0,9830
1400	0,987	0,7431	1293	2,363	0,268	1,670	0,9885
1500	0,991	0,6912	1320	2,382	0,260	1,672	0,9920
1600	0,993	0,6466	1345	2,398	0,255	1,674	0,9943
1700	0,995	0,6076	1371	2,414	0,252	1,674	0,9952
1800	0,996	0,5732	1396	2,428	0,251	1,671	0,9961
1900	0,996	0,5426	1421	2,442	0,250	1,665	0,9972
2000	0,997	0,5152	1446	2,454	0,251	1,654	0,9983
Рубидий, $P = 0,2$ МПа							
1100	0,922	2,013	1184	2,209	0,425	1,64	0,9294
1200	0,949	1,799	1222	2,243	0,356	1,660	0,952
1300	0,965	1,635	1256	2,269	0,314	1,671	0,967
1400	0,975	1,504	1286	2,292	0,290	1,675	0,9762
1500	0,982	1,395	1314	2,311	0,275	1,680	0,9833
1600	0,986	1,302	1341	2,329	0,265	1,683	0,9872
1700	0,989	1,222	1367	2,344	0,260	1,683	0,9905
1800	0,991	1,151	1393	2,359	0,256	1,675	0,9924
1900	0,993	1,089	1419	2,373	0,254	1,671	0,9941
2000	0,994	1,033	1444	2,386	0,254	1,664	0,9952
Рубидий, $P = 0,4$ МПа							
1200	0,907	3,742	1200	2,160	0,417	1,68	0,9163
1300	0,935	3,366	1238	2,192	0,361	1,69	0,9401
1400	0,953	3,073	1272	2,217	0,324	1,69	0,9564
1500	0,965	2,837	1304	2,238	0,300	1,69	0,9675

Таблица 1.44 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
Рубидий, $P = 0,4$ МПа							
1600	0,973	2,637	1333	2,257	0,284	1,69	0,9753
1700	0,979	2,468	1361	2,274	0,273	1,69	0,9802
1800	0,983	2,322	1387	2,290	0,266	1,68	0,9845
1900	0,986	2,193	1414	2,304	0,262	1,68	0,9873
2000	0,989	2,078	1440	2,317	0,260	1,67	0,9891
Рубидий, $P = 0,6$ МПа							
1200	0,872	5,796	1181	2,110	0,452	1,70	0,8870
1300	0,908	5,177	1224	2,144	0,393	1,71	0,9175
1400	0,933	4,700	1261	2,171	0,350	1,71	0,9383
1500	0,949	4,318	1294	2,194	0,320	1,71	0,9520
1600	0,961	4,004	1325	2,214	0,299	1,71	0,9632
1700	0,969	3,738	1354	2,232	0,285	1,70	0,9712
1800	0,975	3,510	1382	2,248	0,276	1,70	0,9764
1900	0,980	3,310	1409	2,263	0,269	1,69	0,9811
2000	0,983	3,134	1436	2,274	0,265	1,68	0,9843
Рубидий, $P = 0,8$ МПа							
1300	0,884	7,056	1211	2,108	0,415	1,720	0,8963
1400	0,914	6,377	1250	2,138	0,370	1,722	0,9211
1500	0,934	5,839	1285	2,162	0,336	1,725	0,9392
1600	0,949	5,399	1318	2,183	0,312	1,725	0,9525
1700	0,960	5,030	1348	2,201	0,296	1,715	0,9610
1800	0,967	4,715	1377	2,218	0,284	1,710	0,9691
1900	0,973	4,442	1405	2,233	0,276	1,704	0,9754
2000	0,978	4,201	1432	2,247	0,270	1,690	0,9793
Рубидий, $P = 1,0$ МПа							
1300	0,862	8,992	1200	2,081	0,431	1,740	0,8793
1400	0,896	8,100	1241	2,111	0,385	1,742	0,9072
1500	0,920	7,394	1277	2,135	0,350	1,745	0,9275
1600	0,938	6,821	1311	2,158	0,324	1,735	0,9424
1700	0,950	6,343	1342	2,177	0,305	1,724	0,9540
1800	0,960	5,937	1372	2,194	0,292	1,720	0,9621
1900	0,967	5,586	1401	2,210	0,282	1,713	0,9693
2000	0,972	5,279	1429	2,224	0,275	1,704	0,9742
Цезий, $P = 0,01$ МПа							
800	0,975	2,058-1*	706,2	1,611	0,2280	1,562	0,9710
900	0,988	1,805-1	726,4	1,635	0,1852	1,635	0,9842
1000	0,994	1,616-1	743,9	1,654	0,1691	1,650	0,989
1100	0,996	1,465-1	760,5	1,670	0,1635	1,661	0,9925
1200	0,998	1,342-1	776,6	1,684	0,1604	1,664	0,9935
1300	0,998	1,237-1	792,6	1,696	0,1592	1,670	0,9941
1400	0,999	1,149-1	808,4	1,708	0,1580	1,670	0,9943
1500	0,999	1,072-1	824,2	1,719	0,1583	1,665	0,9945
1600	0,999	1,004-1	840,0	1,729	0,1581	1,660	0,9950
1700	0,999	9,452-2	855,9	1,739	0,1595	1,652	0,9952

\*См. сноску к табл. 1.43.

Таблица 1.44 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
Цезий, $P = 0,01$ МПа							
1800	0,999	8,929-2	871,9	1,748	0,1614	1,643	0,9954
1900	0,999	8,453-2	888,0	1,757	0,1630	1,630	0,9955
2000	0,999	8,026-2	904,5	1,765	0,1672	1,614	0,9961
2100	0,999	7,645-2	921,5	1,773	0,1724	1,583	0,9963
2200	0,998	7,294-2	939,1	1,782	0,1803	1,550	0,9965
2300	0,997	6,973-2	957,6	1,790	0,1910	1,522	0,9974
2400	0,995	6,676-2	977,4	1,798	0,2052	1,490	0,9985
2500	0,992	6,402-2	998,8	1,807	0,2231	1,445	0,9995
Цезий, $P = 0,1$ МПа							
1000	0,943	1,702	723,1	1,493	0,2756	1,590	0,9392
1100	0,965	1,508	748,1	1,517	0,2234	1,622	0,9645
1200	0,977	1,364	768,1	1,535	0,190	1,663	0,9761
1300	0,984	1,250	785,6	1,550	0,174	1,673	0,9834
1400	0,989	1,156	801,7	1,562	0,166	1,675	0,9880
1500	0,991	1,076	817,0	1,574	0,1619	1,675	0,9904
1600	0,993	1,007	831,8	1,584	0,1597	1,673	0,9925
1700	0,995	9,461-1	846,1	1,593	0,1587	1,670	0,9943
1800	0,996	8,929-1	860,1	1,603	0,156	1,664	0,9950
1900	0,996	8,453-1	873,8	1,611	0,1592	1,653	0,9952
2000	0,997	8,026-1	887,2	1,619	0,167	1,640	0,9965
2100	0,997	7,639-1	900,3	1,627	0,1621	1,625	0,9972
2200	0,997	7,289-1	913,2	1,635	0,1644	1,603	0,9974
2300	0,997	6,973-1	925,8	1,642	0,1673	1,572	0,9975
2400	0,997	6,676-1	938,2	1,649	0,176	1,551	0,9982
2500	0,996	6,410-1	950,3	1,657	0,175	1,524	0,998
Цезий, $P = 0,2$ МПа							
1100	0,934	3,128	735,8	1,465	0,276	1,625	0,9291
1200	0,956	2,795	759,9	1,486	0,225	1,640	0,9530
1300	0,969	2,543	779,9	1,503	0,1934	1,665	0,9674
1400	0,978	2,341	797,5	1,517	0,1780	1,683	0,9755
1500	0,983	2,173	813,8	1,529	0,1696	1,684	0,9813
1600	0,987	2,029	829,2	1,539	0,169	1,674	0,9855
1700	0,990	1,904	844,0	1,549	0,1624	1,671	0,9884
1800	0,992	1,795	858,3	1,559	0,1614	1,660	0,9903
1900	0,993	1,698	872,3	1,567	0,1613	1,651	0,9911
2000	0,994	1,611	885,8	1,576	0,1620	1,643	0,9924
2100	0,995	1,533	899,1	1,584	0,1635	1,622	0,9935
2200	0,995	1,462	912,1	1,591	0,165	1,601	0,9943
2300	0,996	1,398	924,8	1,599	0,1681	1,580	0,9951
2400	0,996	1,339	937,3	1,606	0,1714	1,561	0,9954
2500	0,995	1,284	949,5	1,613	0,1751	1,542	0,9963
Цезий, $P = 0,4$ МПа							
1200	0,919	5,862	744,6	1,433	0,2750	1,710	0,9093
1300	0,942	5,260	768,9	1,453	0,225	1,713	0,9352
1400	0,957	4,801	789,6	1,469	0,2007	1,715	0,9525

Таблица 1.44 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
Цезий, $P = 0,4$ МПа							
1500	0,967	4,429	807,5	1,482	0,1847	1,705	0,9620
1600	0,975	4,120	824,2	1,494	0,1753	1,704	0,9705
1700	0,980	3,856	839,9	1,504	0,1699	1,702	0,9754
1800	0,983	3,627	854,8	1,514	0,1669	1,695	0,9792
1900	0,986	3,426	869,2	1,523	0,1655	1,674	0,9825
2000	0,988	3,247	883,2	1,531	0,1653	1,663	0,9864
2100	0,990	3,086	896,7	1,540	0,1661	1,641	0,9870
2200	0,991	2,941	910,0	1,547	0,1676	1,620	0,9882
2300	0,992	2,810	922,9	1,554	0,1698	1,605	0,9894
2400	0,993	2,690	935,5	1,562	0,1728	1,583	0,9910
2500	0,993	2,580	947,8	1,569	0,1764	1,551	0,9915
Цезий, $P = 0,6$ МПа							
1200	0,886	9,200	730,8	1,399	0,3073	1,730	0,8694
1300	0,917	8,157	758,4	1,422	0,2586	1,733	0,9054
1400	0,938	7,380	781,4	1,440	0,2218	1,735	0,9280
1500	0,952	6,770	801,3	1,454	0,1992	1,725	0,9443
1600	0,963	6,273	819,2	1,466	0,1855	1,715	0,9551
1700	0,970	5,858	835,7	1,477	0,1772	1,701	0,9634
1800	0,976	5,497	851,3	1,487	0,1723	1,694	0,9690
1900	0,980	5,184	866,2	1,497	0,1696	1,683	0,9742
2000	0,983	4,907	880,5	1,505	0,1685	1,672	0,9774
2100	0,985	4,660	894,4	1,514	0,1686	1,653	0,9805
2200	0,987	4,437	907,8	1,521	0,1697	1,632	0,9824
2300	0,989	4,235	920,2	1,529	0,1716	1,615	0,9845
2400	0,990	4,053	933,7	1,536	0,1743	1,593	0,9863
2500	0,991	3,885	946,2	1,543	0,1776	1,564	0,9874
Цезий, $P = 0,8$ МПа							
1300	0,895	11,24	748,4	1,398	0,2827	1,740	0,8755
1400	0,920	10,09	773,7	1,418	0,2413	1,744	0,9063
1500	0,938	9,200	795,2	1,433	0,2131	1,735	0,9270
1600	0,951	8,496	814,3	1,446	0,1954	1,732	0,9414
1700	0,961	7,905	831,7	1,458	0,1844	1,724	0,9523
1800	0,968	7,407	847,9	1,468	0,1777	1,705	0,9595
1900	0,973	6,973	863,2	1,478	0,1737	1,693	0,9654
2000	0,977	6,592	877,9	1,486	0,1717	1,675	0,9705
2100	0,981	6,254	892,0	1,495	0,1712	1,664	0,9743
2200	0,983	5,949	905,7	1,503	0,1718	1,642	0,9775
2300	0,985	5,675	919,0	1,510	0,1733	1,624	0,9794
2400	0,987	5,429	932,0	1,518	0,1757	1,593	0,9820
2500	0,988	5,203	944,6	1,525	0,1788	1,575	0,9834
Цезий, $P = 1$ МПа							
1300	0,874	14,52	739,0	1,379	0,3054	1,760	0,8474
1400	0,904	12,92	766,1	1,400	0,2589	1,765	0,8841
1500	0,925	11,72	789,2	1,416	0,2264	1,754	0,9093
1600	0,941	10,78	809,4	1,430	0,2050	1,742	0,9270

Таблица 1.44 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
Цезий, $P = 1$ МПа							
1700	0,952	10,00	827,6	1,442	0,1915	1,733	0,9404
1800	0,961	9,354	844,4	1,453	0,1830	1,725	0,9503
1900	0,967	8,787	860,3	1,463	0,1778	1,704	0,9570
2000	0,972	8,299	875,3	1,472	0,1749	1,680	0,9634
2100	0,976	7,862	889,7	1,480	0,1737	1,673	0,9685
2200	0,979	7,479	903,6	1,488	0,1738	1,651	0,9722
2300	0,982	7,133	917,1	1,496	0,1750	1,624	0,9751
2400	0,984	6,817	930,2	1,503	0,1771	1,604	0,9775
2500	0,985	6,527	942,9	1,511	0,1800	1,582	0,9801
Цезий, $P = 2$ МПа							
1500		25,87	760,0	1,359	0,2863		0,8245
1600		23,26	785,5	1,376	0,2510		0,8590
1700		21,26	807,7	1,391	0,2259		0,8854
1800		19,65	827,5	1,403	0,2090		0,9041
1900		18,32	845,6	1,414	0,1978		0,9184
2000		17,19	862,4	1,424	0,1906		0,9304
2100		16,21	878,3	1,433	0,1863		0,9390
2200		15,35	893,3	1,442	0,1840		0,9473
2300		14,59	907,7	1,450	0,1834		0,9534
2400		13,91	921,6	1,458	0,1841		0,9585
2500		13,29	935,0	1,465	0,1860		0,9620
Цезий, $P = 3$ МПа							
1600		38,02	761,0	1,340	0,3019		0,7884
1700		34,02	787,5	1,357	0,2626		0,8295
1800		31,03	810,5	1,371	0,2362		0,8591
1900		28,64	831,0	1,384	0,2185		0,8815
2000		26,68	849,6	1,395	0,2067		0,8990
2100		25,02	866,9	1,404	0,1990		0,9134
2200		23,60	883,1	1,414	0,1943		0,9241
2300		22,35	898,4	1,422	0,1919		0,9333
2400		21,24	913,1	1,430	0,1912		0,9414
2500		20,25	927,1	1,438	0,1919		0,9472
Цезий, $P = 4$ МПа							
1700		49,14	765,5	1,330	0,3124		0,7651
1800		43,86	792,5	1,346	0,2692		0,8104
1900		39,95	815,8	1,360	0,2423		0,8420
2000		36,87	836,5	1,372	0,2243		0,8673
2100		34,35	855,3	1,383	0,2129		0,8862
2200		32,23	872,7	1,392	0,2054		0,9025
2300		30,04	889,1	1,401	0,2008		0,9141
2400		28,80	904,5	1,410	0,1986		0,9255
2500		27,39	919,2	1,418	0,1981		0,9344
Цезий, $P = 5$ МПа							
1800		59,17	771,9	1,324	0,3176		0,7515
1900		52,74	799,2	1,340	0,2733		0,7980

Таблица 1.44 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
Цезий, $P = 5$ МПа							
2000		48,03	822,3	1,353	0,2465		0,8324
2100		44,35	843,0	1,365	0,2293		0,8582
2200		41,34	861,9	1,375	0,2180		0,8791
2300		38,80	879,4	1,385	0,2109		0,8960
2400		36,63	895,7	1,393	0,2067		0,9094
2500		34,72	911,2	1,402	0,2048		0,9212
Цезий, $P = 6$ МПа							
1800		79,74	745,7	1,301	0,4104		0,6682
1900		68,17	779,3	1,321	0,3197		0,7402
2000		60,75	806,3	1,336	0,2762		0,7895
2100		55,34	829,5	1,349	0,2501		0,8252
2200		51,10	850,2	1,360	0,2335		0,8531
2300		47,66	869,0	1,370	0,2228		0,8755
2400		44,76	886,4	1,379	0,2162		0,8931
2500		42,28	902,7	1,388	0,2125		0,9073
Цезий, $P = 7$ МПа							
1900		89,44	753,9	1,300	0,4061		0,6582
2000		76,34	787,1	1,319	0,3217		0,7335
2100		67,93	813,9	1,333	0,2793		0,7844
2200		61,88	837,0	1,346	0,2539		0,8222
2300		57,21	857,6	1,357	0,2379		0,8510
2400		53,36	876,4	1,367	0,2278		0,8743
2500		50,18	893,7	1,376	0,2216		0,8923
Цезий, $P = 8$ МПа							
2000		98,52	761,6	1,300	0,4042		0,6494
2100		83,75	794,7	1,318	0,3259		0,7270
2200		74,46	821,5	1,332	0,2837		0,7812
2300		67,80	844,6	1,344	0,2585		0,8201
2400		62,66	865,1	1,355	0,2429		0,8503
2500		58,51	883,7	1,364	0,2332		0,8743
Цезий, $P = 9$ МПа							
2000		140,1	722,7	1,277	0,8970		0,5132
2100		107,1	768,6	1,300	0,4055		0,6400
2200		90,50	801,9	1,318	0,3339		0,7234
2300		80,26	829,0	1,331	0,2899		0,7792
2400		73,05	852,1	1,343	0,2642		0,8205
2500		67,57	872,5	1,354	0,2485		0,8521
Цезий, $P = 10$ МПа							
2200		115,1	774,8	1,301	0,4051		0,6312
2300		96,62	808,7	1,318	0,3459		0,7205
2400		85,47	836,1	1,331	0,2980		0,7800
2500		77,76	859,3	1,343	0,2709		0,8224

Таблица 1.44 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
Цезий, $P = 11$ МПа							
2400	102,0	815,0	1,318	0,3612			0,7190
2500	90,01	843,0	1,331	0,3077			0,7821
$P = 12$ МПа							
2500	106,5	821,0	1,319	0,3779			0,7204
$P = 13$ МПа							
2500	131,3	792,2	1,304	0,3670			0,6332

\*См. сноску к табл. 1.43.

Таблица 1.45

Погрешности ( $\delta$ , %) основных термодинамических функций паров щелочных металлов

$T$ , К	$\delta(x_1)$	$\delta\rho$	$\delta h$	$\delta s$	$\delta C_P$	$\delta(C_P/C_V)$
$P = 0,01$ МПа						
1000	0,1	0,2	0,1	0,06	2	1
2000	0,001	0,001	0,001	0,0002	0,01	0,006
$P = 0,1$ МПа						
1200	0,2	0,3	0,2	0,1	2	1
2000	0,01	0,01	0,01	0,002	0,1	0,04
$P = 1$ МПа						
1500	0,25	0,5	0,3	0,15	3	2
2000	0,05	0,1	0,05	0,015	0,4	0,25
$P = 2$ МПа						
1700	0,25	0,5	0,3	0,15	3	2
2000	0,15	0,3	0,06	0,02	0,8	0,3
$P = 5$ МПа						
1900	3	6,5	4	4	16	12
2000	2	3	1,5	1,4	7	5

в сторону увеличения, так как в области значительной неидеальности пара для всех таблиц, рассчитанных по методу смеси [1, 2], характерно занижение теплоемкости. Экспериментальные данные о скорости звука (см. раздел 1.3.3) хорошо согласуются с вычисленными по УС [134, 135, 139, 141], на основе которого рассчитаны рекомендуемые (табл. 1.44) функции.

Рекомендуемые значения calorических свойств при выбранном термическом УС рассчитывали по стандартному алгоритму, описываемому уравнениями

$$C_V^0 = RT \left( \frac{\partial \ln \xi}{\partial T} + T \frac{\partial^2 \ln \xi}{\partial T^2} \right)_V, \quad C_V = C_V^0 + T \int_{\infty}^V \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V dV, \quad C_P - C_V =$$

$$= \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V,$$

где  $C_V^0$  и  $\xi$  — соответственно изохорная теплоемкость идеального газа и статистическая сумма атома (поступательная и электронная составляющие).

Приведенные в табл. 1.45 значения погрешностей функций были рассчитаны для натрия, калия (и отчасти цезия); причины более высоких погрешностей для лития и рубидия указаны в тексте. Из табл. 1.45 видно, что погрешности функций на изобарах с повышением температуры уменьшаются, а на изотермах с ростом давления увеличиваются.

### 1.3.2. Термодинамические свойства на линии насыщения. Теплота испарения

Для расчета термодинамических свойств паров ЦМ на кривой насыщения использовались уравнения этой кривой, приведенные в разделе 1.1.6. Они получены путем обобщения экспериментальных  $P_s, T_s$ -данных на основе третьего закона термодинамики и, таким образом, отражают связь давления насыщения с calorическими свойствами жидкости и пара. В табл. 1.46, 1.47 приведены рекомендуемые данные о термодинамических свойствах насыщенного пара ЦМ, погрешности которых приведены в табл. 1.48 для давлений, несколько превышающих  $P_s$ , т.е. погрешности даны с некоторым запасом. Расчеты выполнены для натрия, калия (и отчасти лития и цезия) по данным новых работ [133, 141–143]. С учетом экстраполяции  $P_s, T_s$ -зависимости для лития (линейная функция  $\ln P_s = f(1/T)$ , см. раздел 1.1.6) в область 2500–3000 К погрешности термодинамических функций при 3000 К могут быть в 1,5–2 раза больше, чем при 1800 К. Погрешности функций для насыщенного пара рубидия, полученных с использованием данных [1, 2], несколько выше, чем приведенные в табл. 1.45. В частности, значения теплоемкости, рассчитанной для равновесной смеси одно- и двухатомных компонентов, находящихся в идеальном состоянии (диссоциирующий идеальный газ), имеют тенденцию к занижению по мере приближения пара к реальному газу. В целом погрешность функций на линии насыщения выше, чем в области перегретого пара ввиду максимального влияния неидеальности и дополнительной погрешности, обусловленной неточностью уравнения кривой насыщения. В пределах указанных погрешностей рекомендуемые данные согласуются с результатами измерений  $\Delta h_{исп}$  (Аченер) и  $C_P$  (Варгафтик, Воляк, Тарлаков), а также скорости звука (см. разделы 1.3.1 и 1.3.3) вблизи кривой насыщения. Следует отметить расхождение данных обзорной работы [64] об энтальпии и энтропии на кривой насыщения ( $h''$ ,  $\Delta h_{исп}$ ,  $s''$ ,  $\Delta s_{исп}$ ) с данны-

Таблица 1.46

Термодинамические свойства насыщенных паров лития, натрия и калия

$T_s, K$	$P_s, \text{МПа}$	$x_1''$	$x_2''$	$\rho'', \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	$h'', \cdot 10^{-3}$ $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$	$\Delta h_{\text{исп}} \cdot 10^{-3}$ $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$	$s'', \text{кДж} \cdot$ $\text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$C_p'', \text{кДж} \cdot$ $\text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$(C_p/C_v)''$	$Z = \frac{p_0}{pRT}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Литий										
900	0,1378-4	0,996	0,004	0,1284-4*	25,35	21,76	33,85	3,936	1,510	0,9954
1000	1,036-4	0,992	0,008	0,8724-4	25,60	21,59	31,71	4,432	1,473	0,9913
1100	5,374-4	0,986	0,014	0,4134-3	25,81	21,39	29,96	4,952	1,450	0,9865
1200	2,111-3	0,979	0,021	0,1500-2	26,01	21,17	28,52	5,451	1,441	0,9789
1300	6,710-3	0,970	0,030	0,4438-2	26,18	20,93	27,31	5,907	1,442	0,9708
1400	1,807-2	0,960	0,040	0,1121-1	26,34	20,66	26,28	6,325	1,451	0,9606
1500	4,264-2	0,948	0,050	0,2500-1	26,47	20,37	25,39	6,735	1,466	0,9491
1600	9,048-2	0,935	0,062	0,5045-1	26,57	20,05	24,62	7,172	1,488	0,9356
1700	1,759-1	0,921	0,074	0,9395-1	26,64	19,69	23,93	7,664	1,519	0,9193
1800	3,183-1	0,905	0,086	0,1640+0	26,67	19,29	23,31	8,216	1,559	0,8998
1900	5,420-1	0,887	0,098	0,2715+0	26,66	18,84	22,73	8,795	1,610	0,8771
2000	8,770-1	0,867	0,109	0,4306+0	26,59	18,32	22,21	9,329	1,670	0,8500
2100	1,359	0,844	0,120	0,6595+0	26,48	17,76	21,73	9,730	1,734	0,8188
2200	2,027	0,820	0,129	0,9805+0	26,33	17,15	21,28	9,924	1,795	0,7845
2300	2,929	0,793	0,136	0,1421+1	26,16	16,50	20,87	9,881	1,846	0,7481
2400	4,114	0,765	0,142	0,2012+1	25,99	15,85	20,50	9,619	1,880	0,7112
2500	5,639	0,736	0,146	0,2790+1	25,82	15,19	20,18	9,191	1,894	0,6749
2600	7,508	0,708	0,149	0,3754+1	25,71	14,58	19,90	8,674	1,889	0,6421
2700	9,744	0,682	0,150	0,4911+1	25,65	14,00	19,68	8,140	1,871	0,6134
2800	12,41	0,657	0,150	0,6299+1	25,63	13,45	19,49	7,624	1,842	0,5875
2900	15,55	0,633	0,150	0,7935+1	25,64	12,92	19,33	7,149	1,806	0,5641
3000	19,19	0,610	0,149	0,9829+1	25,69	12,42	19,21	6,722	1,766	0,5433

## Натрий

800	9,472-4	0,965	0,035	0,3387-2	5,305	4,255	9,148	2,160	1,392	0,9666
900	5,135-3	0,947	0,053	0,1662-1	5,339	4,163	8,603	2,399	1,402	0,9493
1000	1,977-2	0,927	0,073	0,5867-1	5,372	4,071	8,181	2,475	1,428	0,9318
1100	5,939-2	0,906	0,093	0,163+0	5,405	3,978	7,846	2,458	1,460	0,9137
1200	1,482-1	0,886	0,113	0,3814+0	5,439	3,885	7,577	2,400	1,496	0,8956
1300	3,210-1	0,865	0,132	0,7786+0	5,472	3,789	7,358	2,335	1,537	0,8772
1400	6,217-1	0,844	0,149	0,1433+1	5,503	3,688	7,176	2,279	1,584	0,8571
1500	1,101	0,824	0,164	0,2433+1	5,530	3,578	7,021	2,223	1,639	0,8344
1600	1,814	0,803	0,177	0,3874+1	5,552	3,459	6,888	2,195	1,696	0,8096
1700	2,813	0,782	0,186	0,5857+1	5,569	3,349	6,774	2,149	1,752	0,7812
1800	4,149	0,760	0,192	0,8485+1	5,584	3,190	6,676	2,087	1,801	0,7512
1900	5,865	0,738	0,195	0,1185+2	5,598	3,043	6,593	2,008	1,836	0,7205
2000	7,944	0,717	0,196	0,1604+2	5,615	4,890	6,524	1,915	1,851	0,6891

## Калий

800	6,407-3	0,952	0,048	0,3947-1	2,657	2,024	5,136	1,155	1,452	0,9543
900	2,536-2	0,931	0,069	0,1417+0	2,682	1,973	4,888	1,193	1,480	0,9352
1000	7,583-2	0,909	0,091	0,3893+0	2,707	1,920	4,698	1,181	1,515	0,9162
1100	1,852-1	0,887	0,113	0,8822+0	2,732	1,865	4,550	1,146	1,552	0,8976
1200	3,889-1	0,866	0,133	0,1733+1	2,759	1,810	4,434	1,102	1,590	0,8798
1300	7,270-1	0,845	0,150	0,3057+1	2,785	1,750	4,340	1,060	1,631	0,8605
1400	1,240	0,826	0,165	0,4965+1	2,811	1,685	4,264	1,021	1,674	0,8390
1500	1,965	0,806	0,176	0,7570+1	2,835	1,614	4,203	0,985	1,717	0,8143
1600	2,930	0,785	0,183	0,1098+2	2,858	1,535	4,152	0,951	1,749	0,7845
1700	4,155	0,763	0,187	0,1532+2	2,880	1,449	4,110	0,914	1,764	0,7504
1800	5,647	0,741	0,186	0,2065+2	2,902	1,356	4,077	0,874	1,756	0,7146
1900	7,405	0,718	0,183	0,2701+2	2,927	1,256	4,052	0,834	1,727	0,6788
2000	9,418	0,695	0,177	0,3437+2	2,954	1,150	4,035	0,796	1,683	0,6440

\* З апись вида 0,1284-4 означает  $0,1284 \cdot 10^{-4}$ .

Таблица 1.47  
Термодинамические свойства насыщенных паров рубидия и цезия

$T_s, K$	$P_s, MPa$	$x_1''$	$\rho''$ , кг · м <sup>-3</sup>	$h'' \cdot 10^{-3}$ , кДж · кг <sup>-1</sup>	$\Delta h_{исп} \cdot 10^{-3}$ , кДж · кг <sup>-1</sup>	$s''$ , кДж · кг <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>	$C_p''$ , кДж · кг <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>	$(C_p/C_v)''$	$Z = \frac{P\mu}{\rho RT}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Рубидий									
500	1,685-5	0,993	3,489-4*	1,076	0,890	2,947	0,335	1,50	0,9930
600	3,597-4	0,982	6,251-3	1,093	0,871	2,685	0,410	1,46	0,9865
700	3,131-3	0,966	4,721-2	1,107	0,850	2,502	0,468	1,46	0,9744
800	1,566-2	0,945	2,121-1	1,121	0,827	2,370	0,498	1,49	0,9493
900	5,431-2	0,924	6,715-1	1,134	0,805	2,272	0,504	1,52	0,9242
1000	1,443-1	0,903	1,650	1,148	0,782	2,199	0,494	1,55	0,8991
1100	3,284-1	0,884	3,516	1,163	0,760	2,143	0,476	1,58	0,8736
1200	6,435-1	0,867	6,509	1,178	0,737	2,100	0,456	1,61	0,8474
1300	1,136	0,854	10,96	1,195	0,714	2,067	0,435	1,64	0,8201
1400	1,848	0,842	17,18	1,215	0,693	2,042	0,42	1,66	0,7903
1500	2,814	0,833	25,55	1,236	0,670	2,024	0,40	1,67	0,7554

## Цезий

500	3,312-5	0,994	1,0696-3	0,6643	0,5420	1,902	0,230	1,54	0,9902
600	5,906-4	0,985	1,604-2	0,6755	0,5303	1,744	0,265	1,50	0,9815
700	4,524-3	0,970	1,065-1	0,6852	0,5177	1,634	0,296	1,51	0,9701
800	2,059-2	0,951	4,353-1	0,6933	0,5038	1,553	0,315	1,52	0,9454
900	6,656-2	0,930	1,285	0,7013	0,4898	1,494	0,314	1,55	0,9202
1000	1,698-1	0,910	3,031	0,7093	0,4756	1,449	0,314	1,58	0,8950
1100	3,649-1	0,891	6,101	0,7173	0,4606	1,414	0,315	1,61	0,8693
1200	6,895-1	0,875	10,89	0,7244	0,4438	1,386	0,316	1,64	0,8441
1300	1,179	0,862	17,73	0,7306	0,4247	1,363	0,319	1,66	0,8184
1400	1,863		26,97	0,7357	0,4028	1,344	0,323	1,67	0,7894
1500	2,760		38,88	0,7389	0,3768	1,327	0,337	1,68	0,7560
1600	3,876		54,23	0,7391	0,3454	1,312	0,381	1,69	0,7132
1700	5,213		75,00	0,7336	0,3055	1,297	0,453	1,70	0,6523
1800	6,773		110,8	0,7138	0,2481	1,277	0,658	1,71	0,5435
1900	8,572		173,8	0,6962	0,1893	1,261			0,4156
2000	10,66		-	0,6519	0,0999	1,234			

\*См. сноску к табл. 1.46.

Таблица 1.48

Погрешности ( $\delta$ , %) основных термодинамических функций насыщенного пара щелочных металлов

$T, K$	$\delta(x_1'')$	$\rho''$	$\delta h''$	$\delta s''$	$\delta C_p''$	$\delta(C_p/C_V)''$
1000	0,2	0,4	0,3	0,15	2	1
1400	0,4	0,8	0,4	0,2	3	2
1800	5	9	6,5		24	17

ми фундаментального справочника [5] ( $h'$ ,  $s'$ ). Приведенные в табл. 1.46, 1.47 значения функций существенно уточнены. В частности, установлено, что в недавних справочных изданиях [140, 141] теплоемкость при максимальных параметрах завышена на десятки процентов.

### 1.3.3. Скорость звука

Принципиальная особенность измерения скорости звука в паровой фазе по сравнению с измерением в жидких металлах обусловлена значительным затуханием полезного сигнала на границе твердое тело—газ (границы звукопроводов, введенных в рабочую камеру). В результате этого отношение

Таблица 1.49

Скорость звука ( $a$ ) в парах лития, натрия и калия\*

$T, K$	$a, m \cdot s^{-1}$ при $P, MPa$								
	0,01	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	2,0	
	Л и т и й								
$T_s$	1474 (1339K)	1587 (1614K)	1624 (1721K)	1658 (1842K)	1675 (1920K)	1685 (1980K)	1691 (2029K)	1695 (2196K)	
1200	1300								
1300	1427								
1400	1545								
1500	1649	1455							
1600	1736	1572	1484						
1700	1810	1676	1601	1448					
1800	1875	1770	1705	1612	1531	1458			
1900	1936	1854	1799	1719	1652	1591	1533		
2000	1988	1929	1883	1814	1758	1707	1657	1448	
2100	2039	1995	1958	1900	1852	1808	1767	1579	
2200	2088	2055	2025	1976	1936	1898	1863	1700	
2300	2134	2109	2086	2046	2011	1979	1949	1809	
2400	2178	2159	2141	2108	2079	2052	2027	1906	
2500	2220	2206	2191	2165	2141	2118	2096	1992	
2600	2261	2250	2238	2216	2196	2177	2159	2070	
2700	2300	2291	2282	2264	2247	2231	2216	2140	
2800	2338	2331	2323	2309	2294	2281	2268	2202	
2900	2374	2369	2362	2350	2338	2327	2315	2259	
3000	2409	2405	2399	2389	2379	2369	2359	2311	

\*На каждой изобаре первая температура соответствует линии насыщения, а две следующие — метастабильной области.

Таблица 1.50

Скорость звука ( $a$ ) в паре рубидия

$T, K$	$a, m \cdot s^{-1}$ при $P, MPa$						
	0,01	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
800	331,1						
900	367,0						
1000	397,8	382,3					
1100	420,1	409,3	404,1				
1200	440,0	433,3	429,2	424,1	420,0		
1300	458,6	454,6	451,7	447,8	444,9	442,2	439,6
1400	476,2	473,8	471,9	469,2	467,0	465,1	463,3
1500	493,0	491,7	490,5	488,6	487,1	485,8	484,5
1600	509,2	508,5	507,8	506,6	505,6	504,7	503,8
1700	524,3	524,1	523,8	523,1	522,4	521,9	521,4
1800	538,8	539,1	539,0	538,7	538,4	538,1	537,7
1900	552,5	553,4	553,5	553,5	553,4	553,2	553,1
2000	565,0	566,8	567,0	567,2	567,3	567,4	567,3

продолжение табл. 1.49

	$a, m \cdot s^{-1}$ при $P, MPa$							
	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	Л и т и й							
1687 (2307K)	1673 (2391K)	1660 (2461K)	1646 (2520K)	1635 (2574K)	1626 (2624K)	1617 (2669K)	1608 (2710K)	
1559	1449							
1679	1568	1478						
1790	1684	1592	1516	1453				
1891	1793	1703	1625	1558	1501	1452		
1981	1893	1809	1731	1662	1602	1550	1504	
2063	1984	1907	1833	1765	1703	1648	1599	
2136	2067	1997	1928	1862	1801	1745	1694	
2202	2141	2079	2016	1954	1894	1839	1787	
2261	2208	2153	2096	2038	1982	1928	1877	

Таблица 1.49 (окончание)

T, K	a, м · с <sup>-1</sup> при P, МПа							
	0,01	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	2,0
Натрий								
T <sub>s</sub>	658,2 (947K)	719,5 (1155K)	741,1 (1237K)	765,0 (1332K)	779,4 (1394K)	789,4 (1442K)	797,5 (1482K)	818,3 (1621K)
800	541,1							
900	622,0							
1000	698,4	607,1						
1100	767,3	681,4	646,3					
1200	824,3	749,2	717,2	676,2	647,0			
1300	871,2	811,0	781,5	745,2	718,3	695,1	675,0	
1400	911,1	866,2	840,6	807,0	783,5	763,4	745,5	
1500	947,5	915,5	893,0	864,5	842,1	824,5	808,1	741,5
1600	979,4	957,1	940,1	914,4	895,0	879,6	865,3	805,6
1700	1010,0	995,3	981,6	960,1	944,2	930,2	917,4	864,0
1800	1040,0	1029	1018	1001	987,3	975,1	965,3	918,2
1900	1068,3	1061	1053	1039	1027	1017	1008	967,3
2000	1097,2	1091	1085	1074	1064	1055	1047	1012
Калий								
T <sub>s</sub>	483,4 (930K)	532,0 (1029K)	551,0 (1110K)	571,3 (1204K)	583,2 (1268K)	592,5 (1317K)	598,5 (1358K)	614,1 (1504K)
700	401,5							
800	465,3							
900	524,0	460,1						
1000	573,1	517,2	493,4					
1100	613,4	568,5	546,1	519,0	500,5			
1200	646,4	613,4	593,3	569,4	551,4	536	523,0	
1300	675,2	652,3	636,0	614,2	598,3	584	572,1	
1400	702,3	686,1	673,1	655,1	640,4	628	617,1	567,1
1500	728,1	717,0	707,1	691,2	679,1	668	658,2	612,0
1600	752,0	744,5	736,5	724,1	713,5	704	695,3	653,4
1700	775,0	769,0	763,4	753,1	744,1	736	728,0	691,5
1800	797,4	792,1	788,0	780,4	773,2	766	759,6	726,6
1900	818,5	815,2	811,2	805,3	799,3	793	787,5	759,1
2000	839,3	836,5	833,2	828,4	823,0	818	813,1	788,6

сигнал—шум (помехи в основном вызваны прохождением ультразвука от излучателя к приемнику по стенкам герметичной камеры и возникающими реверберационными колебаниями) может быть менее 1%. Поэтому необходимо использовать сложные камеры с акустическим лабиринтом для разделения полезного импульса и помехи по времени [144]. Трудности применения звукопроводов большого диаметра ( $d_{зв}$ ) из-за искажения температурного поля в газовой среде делают невозможным выполнение методического требования о распространении плоской звуковой волны:  $d_{зв} \gg \lambda_{зв}$ , при этом попытка уменьшения длины волны  $\lambda_{зв}$  приводит к сильному заглушению полезного импульса в среде и в звукопроводе. Вынужденный волноводный режим работы осложняет решение проблем, связанных с дифракцией и дисперсией, причем на последний фактор влияет димеризация пара. Вследствие всех этих трудностей экспериментальных данных о скорости

T, K	a, м · с <sup>-1</sup> при P, МПа							
	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Натрий								
T <sub>s</sub>	827,2 (1716K)	830,1 (1790K)	831,5 (1852K)	830,5 (1907K)	828,2 (1956K)	826,1 (2000K)	823,0 (2041K)	821,5 (2080K)
754,0	710,4							
817,4	775,4	737,3						
876,2	836,1	799,2	766,4	737,4				
930,1	893,0	859,1	826,5	796,6	769,1	745,4	724,1	
979,3	946,6	914,0	883,1	853,1	826,1	801,6	778,4	
Калий								
T <sub>s</sub>	615,0 (1606K)	611,2 (1688K)	605,4 (1759K)	597,1 (1821K)	590,1 (1878K)	582,5 (1931K)	575,3 (1980K)	569,2 (2027K)
569,0	532,1							
613,1	575,3	542,1						
653,2	616,3	582,1	552,3	526,2				
691,4	655,6	621,0	589,4	562,5	639,5	519,0		
727,4	692,5	658,2	626,5	597,4	572,1	550,5	531,1	
759,5	727,1	694,6	662,0	632,1	605,6	581,4	561,6	

звука в паре ЦМ существенно меньше, чем в жидкой фазе (есть измерения в K, Rb, Cs в ограниченном диапазоне параметров состояния, отсутствуют измерения в Li и Na), а имеющиеся данные менее надежны. Они получены Трелиным с сотрудниками [144] с применением импульсного метода в вариантах с одним и двумя фиксированными расстояниями. Данные для Rb относятся только к насыщенному пару. В то же время, как было сказано выше, имеется значительный (по сравнению с информацией о жидкой фазе) объем достаточно надежных P, V, T-данных и соответствующих уравнений состояния для паров ЦМ. Поэтому рекомендуемые значения скорости звука во всей рассмотренной области параметров состояния (табл. 1.49—1.52) получены расчетным путем [133, 141, 142, 2] — по уравнению Лапласа с использованием принятых (см. разделы 1.1.4, 1.3.1, 1.3.2) уравнений состояния ЦМ. Таким образом, рекомендуемые значения ско-



Таблица 1.51  
Скорость звука ( $a$ ) в паре цезия

$T, K$	$a, m \cdot s^{-1}, \text{ при } P, \text{ МПа}$								
	0,01	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	2,0	
$T_s$	283,8 (943 K)	292,6 (1022 K)	302,8 (1116 K)	307,8 (1180 K)	311,6 (1230 K)	314,5 (1272 K)	322,8 (1423 K)		
800	275,1								
900	299,7								
1000	319,5	291,7							
1100	336,8	318,9	307,2						
1200	352,5	342,1	332,7	318,9	308,9				
1300	367,4	361,5	354,6	343,3	334,0	326,1	319,3		
1400	381,4	378,4	373,4	364,5	356,8	350,0	343,7		
1500	394,8	393,5	389,8	383,0	376,8	371,1	365,9	343,0	
1600	407,5	407,3	404,5	399,2	394,3	389,7	385,3	366,4	
1700		420,1	417,9	413,7	409,7	406,0	402,5	387,0	
1800		431,9	430,1	426,7	423,5	420,5	417,6	405,1	
1900		442,9	441,4	438,6	436,0	433,5	431,1	421,0	
2000		453,1	451,9	449,5	447,3	445,2	443,2	435,0	
2100		462,5	461,5	459,4	457,6	455,8	454,1	447,5	
2200		471,2	470,3	468,6	466,9	465,4	464,0	458,6	
2300		479,3	478,5	476,9	475,5	474,2	472,9	468,6	
2400		486,7	485,9	484,6	483,3	482,2	481,1	477,6	
2500		493,5	492,8	491,6	490,5	489,4	488,5	485,6	

Таблица 1.52

Скорость звука ( $a$ ) в насыщенных парах щелочных металлов

$T_s, K$	$a, m \cdot s^{-1}, \text{ в насыщенных парах}$				
	Li	Na	K	Rb	Cs
500				268,4	215,2
600				287,0	230,4
700				305,6	244,3
800		614,4	476,3	322,2	257,2
900	1270	644,0	501,5	337,0	269,7
1000	1317	674,1	525,0	351,3	281,7
1100	1364	703,5	548,1	365,0	292,8
1200	1410	731,2	570,4	378,4	302,5
1300	1456	757,4	589,1	391,4	310,9
1400	1501	781,3	604,3	401,3	318,2
1500	1543	801,0	613,2	408,1	324,2
1600	1582	816,2	615,0		326,7
1700	1617	826,6	610,4		320,7

$a, m \cdot s^{-1}, \text{ при } P, \text{ МПа}$

3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0
372,6	354,8	325,9								
393,9	381,2	362,6	329,3							
412,4	403,4	391,0	370,7	332,7						
428,6	422,3	414,2	401,5	379,2	336,6	290,2				
442,8	438,6	433,6	425,8	412,5	388,4	342,4				
455,2	452,8	450,1	445,8	438,2	424,4	398,8	352,5			
466,3	465,2	464,3	462,5	458,8	451,3	437,4	411,5			
476,1	476,0	476,5	476,7	475,8	472,5	465,4	452,0	427,1		
484,9	485,7	487,2	488,9	490,0	489,7	487,0	480,7	468,5	446,7	446,7

Таблица 1.52 (окончание)

$T_s, K$	$a, m \cdot s^{-1}, \text{ в насыщенных парах}$				
	Li	Na	K	Rb	Cs
1800	1647	830,1	600,2		290,6
1900	1671	830,0	587,1		
2000	1687	826,4	572,3		
2100	1696				
2200	1696				
2300	1687				
2400	1672				
2500	1662				
2600	1631				
2700	1611				
2800	1591				
2900	1571				
3000	1553				

Таблица 1.53

Погрешности ( $\delta$ ) рекомендуемых значений скорости звука

T, К	$\delta a, \%$ при P, МПа					
	0,01	0,1	1	2	5	$P_s$
1000	0,15					0,25
1500	0,01	0,05	0,7			1,2
2000	0,002	0,01	0,15	0,4	2	4

рости звука термодинамически согласованы с рекомендуемыми УС и, как было показано в разделах 1.3.1, 1.3.2, в пределах погрешностей отвечают результатам измерений скорости звука в соответствующей области параметров состояния. Погрешности рекомендуемых значений  $a$  приведены в табл. 1.53. Для Li и Rb погрешность скорости звука, как и остальных термодинамических функций, несколько выше значения, приведенного в этой таблице. В табл. 1.49, как и в таблицах остальных термодинамических свойств Li, Na и K, имеются данные на линии насыщения (по давлениям) и в метастабильной области.

#### 1.4. ПЕРЕНОСНЫЕ СВОЙСТВА ПАРОВОЙ ФАЗЫ

Достоверные данные о переносных свойствах металлов в паровой фазе могут быть получены только при совместном рассмотрении экспериментальных данных теплопроводности ( $\lambda$ ) и вязкости ( $\eta$ ) с позиций молекулярно-кинетической теории. Такой подход эквивалентен теоретическому расчету с экспериментальным определением характерных параметров теории и аналогичен полуэмпирическому методу, принятому при разработке уравнения состояния для паров ЩМ (см. раздел 1.3.1). Экспериментальное изучение переносных свойств химически взаимодействующих систем, каковыми являются пары металлов, весьма сложно. Поэтому даже при малой измерительной составляющей погрешности последующий детальный анализ позволяет выявить неучтенные методические составляющие. В итоге очень часто результаты экспериментальных исследований не только количественно, но и качественно расходятся с данными теоретических расчетов (например, по знаку барической производной и по вкладу переноса энергии реакции с диффузионным потоком атомов пара в общий тепловой поток) [145].

Основной массив экспериментальных данных о теплопроводности ЩМ в паровой фазе получен Тимротом, Махровым, Реутовым с сотрудниками (Li, Na, K, Rb, Cs; метод коаксиальных цилиндров с dilatометрическим измерением разности температур; метод нагретой нити с нулевым участком, позволивший изготовить рабочую ячейку полностью из металла и отдельно измерить ток на нити и на трубке, которые использовались так же, как термометры сопротивления;  $800 \leq T \leq 1270$  К;  $10 \leq P \leq 2,5 \cdot 10^5$  Па;  $\delta\lambda = 5 \pm 10\%$ ), Варгафтика, Яргина с сотрудниками (Li, Na, K, Rb, Cs; ме-

тод коаксиальных цилиндров;  $800 \leq T \leq 1400$  К\*;  $200 \leq P \leq 1,5 \cdot 10^5$  Па;  $\delta\lambda = 2 \div 8\%$ ). Максимальные температуры достигнуты в экспериментах Стефанова с сотрудниками (K, Cs; метод нагретой нити – модифицированный метод Блейса–Манна,  $600 \leq T \leq 1900$  К\*\*,  $100 \leq P \leq 700$  Па,  $\delta\lambda \approx 5\%$ ). В исследованиях Ли и Бониллы (Rb, Cs;  $820 \leq T \leq 1100$  К,  $0,08 \cdot 10^5 \leq P \leq 0,4 \cdot 10^5$  Па;  $\delta\lambda \approx 6\%$ ), Виноградова и Верюгина (Cs;  $1120 \leq T \leq 1170$  К;  $1 \cdot 10^5 \leq P \leq 1,5 \cdot 10^5$  Па;  $\delta\lambda \approx 6\%$ ) применен нестационарный метод периодического нагрева; в работе Бригса (K;  $820 \leq T \leq 920$  К;  $0,01 \cdot 10^5 \leq P \leq 0,08 \cdot 10^5$  Па;  $\delta\lambda \approx 10\%$ ) – метод плоского слоя. Библиографию см. в [145–154], а также в диссертациях Капитонова (МАИ) и Пильненского (МЭИ). Ранние исследования Готтлиба и Зольвега, Китрилакиса и Микера, Мартини (библиографию см. в [1, 2]), выполненные методом термоионного преобразователя, характеризуются значительными методическими погрешностями (до 30%) и не вошли в обработку.

Чтобы максимально приблизить результаты экспериментов к точным значениям, необходимо учесть такие факторы, как излучение, кнудсеновский температурный скачок, краевые эффекты (торцевые теплопотери), термическое контактное сопротивление термодатчиков, конвекция, эксцентриситет коаксиальной системы, поверхностная ионизация. Особенно важно учесть температурный скачок в химически взаимодействующем газе [146, 147]. Сама по себе такая поправка может достигать десятков процентов, а неточность ее введения в ряде работ и соответственно уточнение при обработке этих данных составляет не менее 10%. В частности, можно констатировать, что приведенные выше авторские оценки погрешности, как правило, занижены и реально погрешность эксперимента составляет 5–10%.

Объем экспериментальных данных о вязкости паров ЩМ невелик; это в основном работы указанных выше исследователей, а именно: Тимрота с сотрудниками (Na, K; методы падающего груза и крутильных колебаний диска;  $730 \leq T \leq 1150$  К;  $0,2 \cdot 10^2 \leq P \leq 0,7 \cdot 10^5$  Па;  $\delta\eta \leq 2 \div 5\%$ ), Варгафтика с сотрудниками (Li, Na, K, Rb, Cs; методы капилляра и кольцевого канала;  $900 \leq T \leq 1840$  К\*\*\*;  $0,2 \cdot 10^5 \leq P \leq 2,5 \cdot 10^5$  Па;  $\delta\eta \leq 3 \div 8\%$ ) и Ли и Бониллы (Na, K, Rb, Cs; метод спирального капилляра;  $850 \leq T \leq 1270$  К;  $0,05 \cdot 10^5 \leq P \leq 5 \cdot 10^5$  Па;  $\delta\eta \approx 10 \div 20\%$ ), Хенсона и др. (Cs; метод капилляра;  $600 \leq T \leq 1110$  К;  $\delta\eta \leq 20\%$ ), Типпельскирха (Cs; метод крутильных колебаний стаканчика, заполненного исследуемым паром;  $1600 \leq T \leq 1620$  К;  $P = 39,5 \cdot 10^5$  Па;  $\delta\eta \approx 5\%$ ). Библиографию см. в [145]. Последние экспериментальные и расчетные данные опубликованы в [148–156\*\*\*\*], а также в диссертациях Окулича-Казарина и Федоровича (МЭИ). Более ранние опыты описаны в [1, 2]. Следует отметить, что часто специфические трудности достижения экстремальных параметров возника-

\* В 1985 г. интервал температур был расширен до 1600 К (нестационарный метод монотонного нагрева).

\*\* Для цезия максимальная температура 2400 К, но методические погрешности (основная из которых обусловлена влиянием ионизации) приводят при максимальных температурах к физически недостоверным (значительно завышенным) результатам.

\*\*\* В 1985 г. максимальная достигнутая температура составила ~1980 К.

\*\*\*\* Данные о диффузии пара калия в инертных газах имеются в [288].

\*Кроме ранних работ, в которых погрешность достигала 20%.

ют при высоких температурах (что естественно), но при низких давлениях, где максимальны поправки к теплопроводности (вследствие кнудсеновского температурного скачка) и к вязкости (из-за молекулярного скольжения). Кроме того, перед обработкой данных необходимо было проанализировать: изменение плотности газа (при исследованиях капиллярными методами); поправки на начальных участках; термическое расширение рабочих ячеек; постоянство давления и расхода и зависимости их от мощности испарителя; стабильность зоны конденсации. Особенно важно привязать все результаты по переносным свойствам к одним и тем же надежным  $P_s, T_s$ -данным. Дело в том, что давление в опытах определяют по температуре зеркала жидкости в испарителе и имеющимся  $P_s, T_s$ -данным. Рекомендуемые ниже величины (табл. 1.54–1.57) согласованы с современными данными о давлении насыщения (см. разд. 1.1.6). Очевидно, что, как и для теплопроводности, погрешность результатов отдельных экспериментов по определению  $\eta$  возрастает относительно скорректированных обобщенных данных на 5–10%.

Чтобы получить взаимно согласованные данные о теплопроводности и вязкости паров металлов и выполнить научно обоснованную экстраполяцию, целесообразно теоретически определить эффективный интеграл (усредненное сечение) столкновений атомов и соответственно теплопроводность и вязкость одноатомного пара ( $\lambda_{11}, \eta_{11}$ ), а на основе совместной обработки экспериментальных данных — сечения столкновений с учетом продуктов ассоциации. Эти сечения и являются упомянутыми выше экспериментально определяемыми характерными параметрами расчета. Для химически взаимодействующей газовой смеси

$$\lambda(T, P) = \lambda_{11}(T) \cdot F_{\lambda}(x_{i>1}, \beta_{i,j}), \quad (1.151)$$

$$\eta(T, P) = \eta_{11}(T) \cdot F_{\eta}(x_{i>1}, \beta_{i,j}), \quad (1.152)$$

где

$$\lambda_{11}(T) = \lim_{p \rightarrow 0} \lambda(T, P) = 832,2 \mu^{-1/2} T^{1/2} / \sigma_{11}^2 \Omega_{11}^{(2,2)*}, \quad (1.153)$$

$$\eta_{11}(T) = \lim_{p \rightarrow 0} \eta(T, P) = 26,69 \mu^{1/2} T^{1/2} / \sigma_{11}^2 \Omega_{11}^{(2,2)*}, \quad (1.154)$$

$\sigma_{11}^2 \Omega_{11}^{(2,2)*}, \pi \sigma_{11}^2 \Omega_{11}^{(2,2)*}$  — эффективный интеграл столкновений и усредненное сечение столкновений атомов ( $\Omega_{11}^{(2,2)*} = \Omega_{11}^{(2,2)}(T^*) = Q^{(2,2)}(T) / \pi \sigma_{11}^2$  обычно табулируется в зависимости от  $T^* = kT/\epsilon$ , где  $\epsilon$  — глубина потенциальной ямы);  $\beta_{ij}^2 = \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(2,2)*} / \sigma_{11}^2 \Omega_{11}^{(2,2)*}$  — относительные сечения столкновений с участием молекулярных компонентов ( $\lambda_{11} \cdot 10^{+4}$ ; Вт · м<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>;  $\eta_{11} \cdot 10^{+7}$ ; Па · с;  $\mu, \text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $\sigma_{11}^2 \cdot \Omega_{11}^{(2,2)*}, \text{Å}^2 = 10^{-20} \text{м}^2$ ).

Усредненное сечение столкновения атомов определяют из уравнения Чепмена—Энскога, где угол рассеяния вычисляют через потенциал межатомного взаимодействия сталкивающихся частиц. Два потенциала взаимодействия атомов в парах металлов (синглетный и триплетный)\* в совре-

\*С относительными статистическими весами 1/4 и 3/4.

Таблица 1.54

Теплопроводность ( $\lambda$ ) паров лития и натрия

T, К	0 ( $\lambda_{11}$ )	$\lambda \cdot 10^4, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}, \text{при } P \cdot 10, \text{МПа}$										$P_s (\lambda_s)$					
		0,1	0,5	1	2	4	6	8	10	15	20		30	50			
800	455																546
900	509																636
1000	558																725
1100	607																813
1200	652																900
1300	697																969
1400	742																1017
1500	787																1062
1600	832																1098
1700	873																1117
1800	913																1123
1900	954																1125
2000	994																1123
2200	1069																1133
2400	1154																1120
2600	1235																1272
2800	1320																1346
3000	1405																1419
700	198																285
800	218																336
900	241																378
1000	262																406

Литий

Натрий

Таблица 1.54 (окончание)

T, K	$\lambda \cdot 10^4, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}, \text{при } P \cdot 10, \text{МПа}$										$P_s(\lambda_s)$					
	$0(\lambda_{1,1})$	0,01	0,05	0,1	0,5	1	2	4	6	8		10	15	20	30	50
Натрий																
1100	283	287	303	321	410											423
1200	304	306	313	321	372	412										435
1300	324	324	328	332	360	386	420									441
1400	343	343	344	347	361	376	399	424	437							443
1500	364	364	365	366	374	383	398	418	430	437	442					444
1600	384	384	385	386	392	399	409	419	427	433	437	445				449
1700	401	401	401	402	406	411	416	423	429	434	437	443	448			453
1800	418	418	418	418	421	423	427	433	438	442	445	450	454	460		464
1900	437	437	437	438	439	441	444	449	453	456	458	462	465	470	471	471
2000	457	457	457	458	459	460	462	465	468	470	471	474	476	480	480	484

Таблица 1.55

Теплопроводность ( $\lambda$ ) паров калия, рубидия и цезия

T, K	$\lambda \cdot 10^4, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}, \text{при } P \cdot 10, \text{МПа}$										$P_s(\lambda_s)$			
	$0(\lambda_{1,1})$	0,01	0,05	0,1	0,5	1	2	4	6	8		10	15	
Калий														
700	111													128
800	125	131	151											155
900	139	141	149	158										178
1000	154	155	158	162	188									199
Рубидий														
1100	169	169	171	173	187	202								218
1200	184	184	185	186	195	204	218							237
1300	200	200	201	202	207	213	223	235	244					254
1400	217	217	217	218	220	223	230	240	248	255	261			271
1500	235	235	235	235	236	237	238	247	255	262	268	279		287
Цезий														
700	50	53												58
800	56	57	59	63										67
900	62	62	64	65	74									76
1000	67	67	67	68	73	78								82
1100	73	73	73	74	76	78	82							86
1200	78	78	78	78	79	81	84	87	89					90
1300	83	83	83	83	84	85	87	89	90	91	92			93
1400	88	88	88	88	89	90	91	93	94	95	95	96		96
1500	94	94	94	94	94	95	96	97	98	98	99	99		99

Таблица 1.56  
Динамическая вязкость ( $\eta$ ) паров лития и натрия

$\eta \cdot 10^7$ , Па · с, при  $P \cdot 10$ , МПа

Т, К	0 ( $\eta_{1,1}$ )	0,01	0,05	0,1	0,5	1	2	4	6	8	10	15	20	30	50	$P_s$ ( $\eta_s$ )
800	101															98
900	113															106
1000	124															112
1100	135															117
1200	145	132														120
1300	155	148	128													122
1400	165	162	150	138												124
1500	175	173	166	158												125
1600	185	183	179	174	144											126
1700	193	192	190	186	164	146										127
1800	203	203	201	199	182	167	145									129
1900	212	212	210	209	197	184	165	145								130
2000	221	221	219	218	209	199	183	165	147	133						131
2200	238	238	238	237	232	225	214	201	188	175	162					135
2400	257	257	257	257	253	249	241	231	220	209	198	181	168			140
2600	275	275	274	274	272	269	263	255	247	238	229	213	201	181	157	145
2800	294	294	294	293	292	290	285	279	272	265	258	244	233	213	189	150
3000	313	313	313	313	311	310	307	302	297	291	285	273	263	243	220	154
Натрий																
700	146															139
800	161															149
900	177	169	159													158
1000	193	191	184	177												166

Таблица 1.57  
Динамическая вязкость ( $\eta$ ) паров калия, рубидия и цезия

$\eta \cdot 10^7$ , Па · с, при  $P \cdot 10$ , МПа

Т, К	0 ( $\eta_{1,1}$ )	0,01	0,05	0,1	0,5	1	2	4	6	8	10	15	20	30	50	$P_s$ ( $\eta_s$ )
700	139	133														131
800	157	154	146													144
900	174	173	171	167												144
1000	193	192	190	188	172											155
1100	212	212	211	209	200	189										165
1200	231	231	230	229	223	215	203									175
1300	251	251	250	250	245	239	230	213	199							184
1400	272	272	272	271	267	262	254	239	227	217	208					193
1500	295	295	295	294	291	287	278	265	254	244	236	220				209

1100	209	208	204	200	177											173
1200	224	224	221	219	203	189										180
1300	239	239	237	236	225	215	199									187
1400	253	253	252	251	244	236	223	205	194							193
1500	268	268	267	266	261	255	244	227	216	207	200					198
1600	283	283	282	281	277	272	263	248	237	229	222	209				203
1700	296	296	296	295	292	288	281	268	258	251	244	232	222			207
1800	309	309	309	308	306	303	298	288	279	272	266	255	246	228		210
1900	323	323	323	322	320	318	314	307	300	293	288	278	270	254		213
2000	337	337	337	336	334	332	329	322	317	311	307	298	291	277		216

Таблица 1.57 (окончание)

Т, К	$0(\eta_{11})$	$\eta \cdot 10^7$ , Па · с, при $P \cdot 10$ , МПа													$P_S(\eta_S)$		
		0,01	0,05	0,1	0,5	1	2	4	6	8	10	15					
Рубидий																	
700	189	185															176
800	212	211	204		197												192
900	235	234	231		227												206
1000	258	258	257	243	256		243										220
1100	282	282	281	273	280		264	248									232
1200	305	305	304	297	304		289	276	259	247							245
1300	329	329	328	322	328		314	302	289	278	262						259
1400	354	354	353	347	353		339	328	316	306	298	279					271
1500	378	378	377	372	377		364	353	342	333	320	308					284
Цезий																	
700	213	211															207
800	238	237	233		230												224
900	263	262	261	243	258												239
1000	287	287	286	274	285		264										254
1100	311	311	311	303	310		296	283									269
1200	332	332	332	326	331		320	210	297	287							283
1300	353	353	353	349	352		346	338	326	317	302						298
1400	376	376	376	374	376		372	367	358	350	337	323					314
1500	400	400	400	399	400		398	394	386	379	368	356					329

менных расчетах [154, 156] принимаются по данным Коновалова—Олсона, которые получали электронно-спектральные характеристики обоих состояний вариационными методами квантовой механики. Эти расчеты надежнее методов с использованием модельных потенциалов и не уступают методам с применением опытных спектроскопических данных. Последнее обстоятельство объясняется, в частности, относительно узким температурным диапазоном и ограниченными экстраполяционными возможностями метода Ридберга—Клейна—Риса (РКР). При теоретическом определении  $\lambda_{11}$  и  $\eta_{11}$  паров металлов [154, 156] (там же см. библиографию и анализ предшествующих расчетных работ) погрешность составляет 5–10%, т.е. метод не только конкурентоспособен с экспериментом (расхождение носит хаотический характер и не превышает указанной величины), но и предпочтителен, поскольку дает температурную зависимость эффективного интеграла столкновений и коэффициентов переноса, тогда как температурный интервал экспериментальных исследований сравнительно мал.

Этого нельзя сказать об определении зависимости теплопроводности и вязкости пара от доли молекулярных компонентов, т.е. от давления. Функции  $F_\lambda$  и  $F_\eta$  в формулах (1.151) и (1.152) определены по экспериментальным данным, причем для получения взаимно согласованных значений  $\lambda(T, P)$  и  $\eta(T, P)$  величины относительных сечений  $\beta_{ij}^2$  берутся средними (с учетом статистического веса) из значений, полученных обработкой данных о теплопроводности и вязкости. Следует отметить, что в настоящее время нет строгих теоретических методов расчета  $\beta_{ij}^2$  и экспериментальных методов выделения этих сечений при  $i, j > 2$ .

Вычисляемые путем совместной обработки опытных данных по  $\lambda$  и  $\eta$  (при переменных  $T$  и  $P$ ) значения  $\beta_{ij}^2$  — это сечения  $\beta_{12}^2$  и  $\beta_{22}^2$ , которые являются эффективными величинами; теоретический расчет влияния димеров на переносные свойства пара недостаточно точен.

Расчеты  $\beta_{12}^2$  по экспериментальным данным о теплопроводности и вязкости требуют привлечения информации об энергии реакции и константе равновесия. Для этого необходимо обобщить значения энергии диссоциации  $D_0^0$ , имеющиеся в [147]. Следует отметить противоположное влияние молекулярных компонентов (т.е. давления) на теплопроводность (положительное практически во всей табулируемой области) и вязкость (отрицательное), а также различное влияние температуры при  $P > 0$ : минимумы теплопроводности на изобарах при движении от кривой насыщения к одноатомному пару, но при этом монотонное возрастание вязкости. Обращает на себя внимание значительная величина относительных сечений  $\beta_{12}^2$ ; этим объясняется сравнительно небольшой вклад химической реакции в формирование эффективных коэффициентов теплопроводности и вязкости. Ниже приведены величины этих сечений, полученные путем совместной обработки опытных данных  $\lambda$  и  $\eta$  [145, 156]:

ЩМ	Li	Na	K	Rb	Cs
$\beta_{12}^2$	3,5	2,7	2,5	2,3	2,1

Новейшие экспериментальные данные о теплопроводности [146–148, 151, 152] при заметных расхождениях абсолютных величин  $\lambda$  и отличии  $\lambda_{11}$  от теоретического значения приемлемо согласуются по фактору

Таблица 1.58

Переносные свойства пара магния

$T, K$	$\lambda \cdot 10^4, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$\eta \cdot 10^7, \text{Па} \cdot \text{с}$	$D_{11} \cdot P, \text{н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$T, K$	$\lambda \cdot 10^4, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$\eta \cdot 10^7, \text{Па} \cdot \text{с}$	$D_{11} \cdot P, \text{н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
900	741	578	22,9	1500	1087	848	55,8
1000	801	625	27,6	1600	1140	889	62,2
1100	860	671	32,6	1700	1192	930	68,8
1200	919	717	37,9	1800	1243	970	75,6
1300	977	762	43,6	1900	1293	1009	82,6
1400	1033	806	49,6	2000	1342	1047	89,8

$(\lambda - \lambda_{11})/\lambda_{11}$  на изотермах, необходимому для определения  $\beta_{12}^2$ . При этом сечении данные о теплопроводности удовлетворительно согласуются с результатами определения вязкости [156].

Следует отметить, что рекомендуемая схема определения переносных свойств — с теоретическими (из первых принципов) расчетами  $\lambda_{11}$  и  $\eta_{11}$  и экспериментальным (путем совместной обработки результатов для обоих коэффициентов переноса) определением  $\beta_{12}^2$  ( $\beta_{22}^2$ ) — сегодня применима только для лития и натрия, для которых возможны точные квантово-механические расчеты  $\lambda_{11}$  и  $\eta_{11}$  (Коновалов—Олсон). Для остальных металлов при получении относительных сечений  $\beta_{12}$  ( $\beta_{22}$ ) по общей схеме коэффициенты переноса мономеров  $\lambda_{11}$  и  $\eta_{11}$  [145, 147, 155] находят экстраполяцией опытных данных по изотермам к состоянию  $P = 0$  ( $x_2 = 0$ ). По этой причине диапазон параметров в таблицах рекомендуемых значений (табл. 1.53—1.56) для Li и Na существенно шире. Погрешность рекомендуемых величин для металлов обеих групп не превышает 10%. Благодаря совместной обработке данные о теплопроводности и вязкости оказываются взаимно согласованными, причем степень точности и надежность экстраполяции по температурам и давлениям самые высокие для лития и натрия. Приведенные в табл. 1.53—1.56 значения гораздо точнее имеющихся в литературе, в том числе в [145, 147, 148], данных о переносных свойствах паров ЦМ. Диапазон параметров существенно расширен (для Li до 3000 К и 50 МПа). Большой точности наши таблицы обязаны в основном новой схеме расчета  $\lambda_{11}$  и  $\eta_{11}$  для Li и Na. Следует отметить, что отличие рекомендуемых данных о теплопроводности пара цезия при  $P > 0$  от табулированных в [147] обусловлено нереально низким значением относительного сечения  $\beta_{12}^2$ , особенно в области насыщенного пара. Связано это, видимо, с неучтенной методической составляющей погрешности, вызванной ионизацией пара на поверхности нити. Этим, как отмечено в начале данного раздела, и объясняется завышение значений теплопроводности, особенно существенное для цезия в области высоких давлений.

Переносные свойства ЦЗМ исследованы только для магния. Теплопроводность и вязкость Mg были измерены Тимротом, Махровым, Реутовым с сотрудниками [157, 158], а также Окуличем-Казариным и Федоровичем (МЭИ, диссертации, 1984—1985 гг.):  $\lambda$  — методом нагретой нити с нулевым участком,  $1050 \leq T \leq 1275$  К,  $0,05 \leq P \leq 2,8$  кПа,  $\delta\lambda \approx 5\%$ ;  $\eta$  — реактив-

ным методом,  $1200 \leq T \leq 1400$  К,  $5 \leq P \leq 45$  кПа,  $\delta\eta \approx 5\%$ . Совместная обработка этих данных позволила, как и для ЦМ, получить характеристики межчастичного взаимодействия, которыми в данном случае являются параметры модельного потенциала Ленарда—Джонса. По рассчитанным значениям интеграла столкновений  $\sigma_{11}^2 \Omega^{(2,2)*}$  удалось составить согласованную таблицу переносных свойств (табл. 1.58) в интервале температур от 900 до 2000 К, которые по существу относятся к одноатомному пару. Рекомендуемые значения в отличие от данных для лития и натрия не имеют в своей основе (в качестве критерия надежности температурных зависимостей переносных свойств) результатов фундаментальных расчетов из первых принципов, поскольку в литературе нет соответствующих достоверных исходных данных. Погрешность величин, приведенных в табл. 1.58 (коэффициенты теплопроводности, динамической вязкости, самодиффузии  $D_{11} \cdot P$ ) не превышает 10%.

### 1.5. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФРАНЦИЯ И РАДИЯ

Оба металла относятся к тем подгруппам Периодической системы, которые рассматриваются в данной книге\*\*. Однако мы не располагаем ими в технически значимых количествах, поэтому нет смысла говорить об использовании их в качестве теплоносителей. Оба металла химически очень активны.

Щелочной металл франций — радиоактивный элемент, наиболее устойчив изотоп  ${}_{87}\text{Fr}^{223}$ ,  $\tau(1/2) = 22$  мин. Это один из редчайших и наименее устойчивых радиоактивных элементов среди встречающихся в природе. Оценены [159] изохорный коэффициент давления, температура плавления ( $T_{\text{пл}} \approx 280$  К), скачок энтальпии при плавлении, изобарная и изохорная теплоемкости, плотность ( $\rho_{\text{ТВ}} \approx 2,5 \cdot 10^3$  кг  $\cdot$  м $^{-3}$ ), коэффициенты вязкости и теплопроводности, электропроводность твердого и жидкого Fr при температурах до 1500 К. В обзоре [106] упомянуты 2 работы по расчету электропроводности и приведена таблица гипотетической зависимости  $\kappa = f(T)$ . Имеются [17] оценки критических параметров франция ( $T_{\text{кр}} = 1980 \pm 50$  К,  $P_{\text{кр}} = 11 \pm 2$  МПа,  $\rho_{\text{кр}} = 580 \pm 100$  кг  $\cdot$  м $^{-3}$ ,  $Z_{\text{кр}} = 0,25 \pm 0,05$ ).

Щелочноземельный металл радий — также радиоактивный элемент; наиболее устойчив изотоп  ${}_{88}\text{Ra}^{226}$ ,  $\tau(1/2) = 1600$  лет;  $T_{\text{пл}} \approx 1100$  К,  $\rho_{\text{ТВ}} \approx 6 \cdot 10^3$  кг  $\cdot$  м $^{-3}$ . Имеются сведения об электропроводности и зависимости ее от температуры (библиографию см. в [115]).

Смесь изотопов  $\text{Ra}^{226}$  и бериллия является лабораторным источником нейтронов.

\* В 1985 г. начаты исследования свойств кальция.

\*\* Атомные и ионные радиусы этих металлов равны соответственно для франция 282 и 180 пм, для радия 234 и 143 пм.

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ  
ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ЩЕЛОЧНЫХ  
И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**2.1. ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ  
И ИХ СВЯЗЬ С ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ФУНКЦИЯМИ**

Диаграммы конденсированного состояния (диаграммы плавкости) бинарных систем щелочных металлов были детально изучены Оттом, Гоутсом и др. методом прецизионного термического анализа. Получены диаграммы состояния всех бинарных систем ЦМ, которые сопоставлены с избыточными термодинамическими функциями этих систем и характеристиками их межчастичного взаимодействия [26]. Результаты более ранних исследований (в том числе Ринка — основанных на измерениях электропроводности, Бёма и Клемма — на измерениях магнитной восприимчивости, и др.) проанализированы в известных справочниках Хансена—Андерко, Вола, Эллиота, Шанка. Там же есть данные о бинарных системах ЦЗМ и системах ЦМ—ЦЗМ. Диаграммы состояния систем Na—K—Rb, Na—Rb—Cs, K—Rb—Cs, Na—K—Cs исследованы Теппером, а Na—K—Rb также в [161]. Минимальные температуры кристаллизации этих систем равны соответственно: 248; 236; 235 и 195 К. Диаграмма состояния тройной системы Na—K—Cs построена с привлечением соответствующих данных Теппера и др., а также данных Отита, Гоутса и др. по граничным двойным системам (библиографию см. в [160])\* . Температура кристаллизации этой системы в эвтектической области  $T_{\text{крист}} \approx 195$  К, т.е. равна минимальной температуре жидкого состояния для всех известных на Земле металлических жидкостей. Теплоноситель на базе этой системы остается жидким в любых земных условиях.

Показано [26, 162, 163], что сплавы с небольшим размерным фактором являются регулярными и субрегулярными растворами и большинство из них (Cs—Rb, Rb—K, Cs—K) образуют азеотропные системы с непрерывным рядом твердых растворов. Сплавы со значительным размерным фактором являются существенно неидеальными растворами и образуют эвтектические системы (как правило, с перитектикой и соответствующим химическим соединением, инконгруэнтно плавящимся при перитектической температуре) с минимальной зоной растворимости в твердой фазе (Cs—Na, Rb—Na). Сюда же относится и занимающая промежуточное положение система K—Na. Литиевые сплавы, обладающие еще

\*Полезные сведения для построения интерметаллических ДФР содержатся в [294, 327].

большим размерным фактором, образуют системы с критической температурой растворимости  $T_{\text{кр.р}} > T_{\text{ijпл}}$  [105, 164—167] (более ранние исследования двойных систем на базе лития, в том числе работы Теппера и др., Новикова и др., рассмотрены в [26, 67]). При  $T < T_{\text{кр.р}}$  сплавы в значительной области концентраций являются гетерогенными. Величина  $T_{\text{кр.р}}$  растет при переходе от системы Na—Li ( $T_{\text{кр.р}} \approx 600$  К) к системе Cs—Li. Физический смысл появления критической точки растворимости можно объяснить влиянием температурной зависимости параметра ближнего порядка в жидком сплаве [26, 162, 163]\*. Следует отметить, что в самое последнее время появились сообщения о наличии критической точки растворимости в системе Cs—K — локальный максимум на кривой ликвидуса при температуре, близкой к температуре начала кристаллизации состава 2K—Cs. Результаты измерения плотности, теплоемкости, электропроводности данного состава в области линии ликвидуса интерпретированы [168] с учетом этого явления. Надо сказать, что такой интерпретации противоречит поведение энтальпии образования сплава Cs—K. В новейшем исследовании [169] показано, что выводы [168] о характере диаграммы фазового равновесия системы Cs—K с наличием зоны несмесимости в жидкой фазе некорректны. Вызывает удивление, что, интерпретируя свои данные, авторы [168] вообще не ссылаются на классические исследования Отта и Гоутса диаграмм фазового равновесия двойных систем ЦМ, в том числе системы Cs—K. Диаграммы фазового равновесия использованы [170, 171] для расчета термодинамических функций (энергия Гиббса, активность, энтропия и др.), двойных систем ЦМ, включая системы с непрерывным рядом твердых растворов, которые в широкой области концентраций ранее не исследовались (см. обзор [172]).

Изучалась [166, 173, 174] зависимость ДФР двойных систем ЦМ от давления. С повышением давления (до тысяч МПа) для систем K—Na, Rb—Na повышаются температуры ликвидуса [173, 174], в то время как для системы [Na—Li [166] температуры в обеих эвтектических зонах линий ликвидуса (в области разбавленных растворов) повышаются, а в критической области температура имеет минимум при  $P \approx 2 \cdot 10^3$  МПа.

**2.2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ДВОЙНЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

**2.2.1. Плотность. Сжимаемость**

Данных о плотности жидких сплавов при высоких температурах в литературе мало. Исследована плотность системы K—Na (Лантратов, анализ и библиография даны в [175]) и систем Cs—K, K—Na [176]. В первой работе использован метод поплавка; интервал температур 400—950 К. Указана только случайная погрешность (среднеквадратичный разброс), составляющая около 0,1%. В [176] использован метод пикнометра, при помощи ко-

\*Расчеты из первых принципов термодинамических свойств в их связи с ДФР, в том числе анализ несмесимости в сплаве Na—Li содержатся в [295];, ближний порядок в этом сплаве изучался в [312].



того, кроме плотности  $Cs_+$ -K и K-Na, измерена также плотность трехкомпонентной эвтектики Na-K-Cs в интервале температур 350–1100 K (погрешность ~0,2%). Полученные результаты использованы как базовые при табулировании рекомендуемых значений плотности в области высоких температур. Экспериментальные данные указывают на линейную зависимость плотности от температуры и наличие компрессии (отрицательного избыточного объема) на концентрационной зависимости плотности.

Плотность систем Cs-Na, K-Na и Rb-K была исследована [105] методом dilatометра в интервале температур от линии ликвидуса до 470 K. Чистота образцов 99,99–99,999%, число исследованных составов каждого сплава около 10, максимальная погрешность 0,11%, при этом случайная погрешность (т.е. стандартное отклонение, или среднеквадратичный разброс) 0,05–0,06%. Поскольку все измерения были выполнены на одном и том же dilatометре, часть систематических погрешностей при определении компрессии элиминируется. Поэтому максимальная абсолютная ошибка определения этой небольшой величины  $\Delta V = (V - V_{ид}) / V_{ид}$  не превышает 0,13% со стандартным разбросом не более 0,09%. Согласно полученным данным, которые хорошо согласуются с более ранними данными Лю, а также с результатами, приведенными в [176] и [12] (K-Na), максимум компрессии отвечает содержанию легкого компонента ~60 ат. %.

Этому соответствует положение максимумов энтальпий образования [163, 175, 178, 179], особенно четко – для систем с большим размерным фактором (Cs-Na, Rb-Na и в какой-то мере – K-Na), в которых структура ближнего порядка заметно перестраивается и наблюдается концентрационная зависимость энергий всех трех типов парных межчастичных взаимодействий [26, 162, 163]. Характер изотерм [176] (как и изотерм переносных свойств) указывает на некоторую возможность нарушения плавности вблизи характерных точек диаграммы состояния. Следует отметить, что этот вопрос требует дальнейшего изучения. Дело в том, что авторами [105], которые исследовали плотность в районе линий ликвидуса (т.е. в наиболее интересной с этой точки зрения области, разброс данных не выше 0,06%), обнаружен плавный характер концентрационной зависимости компрессии. Измерена также [177] плотность системы Cs-Rb как в жидком, так и в твердом состояниях (методом объемного dilatометра с промежуточной жидкостью,  $T \leq 370$  K). На основании полученных в этой же работе экспериментальных данных о скорости звука в смесях, а также имеющих [1] значений теплоемкости при постоянном давлении  $C_p$  рассчитаны адиабатический  $\beta_S$  и изотермический  $\beta_T$  коэффициенты сжимаемости и изобарный коэффициент термического расширения  $\alpha_p$ . Рекомендуемые значения термодинамических функций системы Cs-Rb представлены в табл. 2.1.

Интересно отметить, что Кристман [180], используя два разных метода (присоединенной плоской волны и квантовых дефектов), предсказал, что при образовании сплавов щелочных металлов (типа Cs-Na, Rb-Na, K-Na) компрессия может достигать 3% от аддитивной величины мольного объема при концентрации легкого компонента ~60 ат. %. Что касается системы Rb-K, то ввиду близости ионных потенциалов компонентов заметно сжатия теоретически не ожидалось (в [180] предсказано даже небольшое – на 0,1% – расширение). Эксперимент [105] подтвердил правильность теоретических расчетов компрессии систем с большим размерным

Таблица 2.1.  
Термодинамические свойства системы Cs-Rb

T, K	$a, \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	$\rho, \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	$\beta_S \cdot 10^{11}, \text{Па}^{-1}$	$\alpha_p \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$	$\beta_T \cdot 10^{11}, \text{Па}^{-1}$	$C_p, \text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Р у б и д и й						
315	1248,94	1488,3	43,08	29,56	47,96	379,01
325	1245,28	1483,9	43,46	29,65	48,54	378,62
335	1241,62	1479,5	43,84	29,74	49,13	378,23
345	1237,96	1475,1	44,24	29,83	49,75	377,84
355	1234,30	1470,7	44,63	29,92	50,36	377,34
365	1230,64	1466,3	45,03	30,01	50,98	376,75
81,98 мас. % Rb						
315	1199,11	1553,6	44,76	28,32	49,34	354,78
325	1195,38	1549,2	45,17	28,40	49,94	354,39
335	1191,65	1544,8	45,58	28,48	50,55	354,00
345	1187,92	1540,4	46,00	28,56	51,17	353,61
355	1184,19	1536,0	46,43	28,64	51,80	353,10
365	1180,46	1531,6	46,87	28,73	52,45	352,50
45,76 мас. % Rb						
315	1102,72	1680,9	48,92	26,77	53,31	306,08
325	1099,27	1676,4	49,36	26,84	53,95	305,70
335	1095,85	1671,9	49,81	26,92	54,57	305,31
345	1092,37	1667,4	50,26	26,99	55,20	304,91
355	1088,92	1662,9	50,72	27,06	55,86	304,39
365	1085,47	1658,4	51,17	27,13	56,50	303,75
14,76 мас. % Rb						
315	1021,29	1782,7	53,78	30,29	58,41	264,40
325	1018,02	1777,3	54,29	30,38	59,22	264,01
335	1014,75	1771,9	54,81	30,48	59,97	263,63
345	1011,48	1766,5	55,33	30,57	60,77	263,24
355	1008,21	1761,1	55,86	30,66	61,58	262,71
365	1004,94	1755,7	56,40	30,76	62,40	262,03
Ц е з и й						
315	973,16	1837,3	57,47	26,12	62,25	244,56
325	970,26	1832,5	57,96	26,19	62,94	244,17
335	967,36	1827,7	58,46	26,26	63,64	243,78
345	964,46	1822,9	58,97	26,33	64,36	243,39
355	961,56	1818,1	59,48	26,40	65,08	242,85
365	958,66	1813,3	60,00	26,47	65,82	242,16

фактором (при этом сжатие системы K-Na не превышало 1,5% при теоретическом 3%). Для регулярных растворов типа Rb-K [26, 162, 163] также обнаружены небольшая компрессия (~0,3% вместо расширения на 0,1% – по теории). Аналогичные результаты в области линии ликвидуса получены в [181\*] (Rb-Na, Cs-Na;  $T_{ликв} < T \leq 470$  K, данные табулиро-

\* См. также теоретические работы [187, 188].

Таблица 2.2  
Плотность ( $\rho$ ) сплавов Cs–K

T, K	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг·м <sup>-3</sup> , при $x_K$ , ат. %										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
350	1,809	1,751	1,683	1,606	1,512	1,400*	1,310	1,217	1,098	0,967	0,825
400	1,781	1,723	1,656	1,581	1,489	1,379	1,291	1,199	1,083	0,953	0,814
450	1,752	1,696	1,631	1,558	1,467	1,358	1,272	1,182	1,067	0,941	0,802
500	1,723	1,669	1,606	1,533	1,444	1,337	1,252	1,164	1,051	0,927	0,790
550	1,695	1,642	1,580	1,508	1,422	1,316	1,233	1,147	1,038	0,915	0,779
600	1,666	1,614	1,553	1,483	1,398	1,295	1,214	1,129	1,022	0,901	0,767
650	1,638	1,587	1,528	1,460	1,376	1,275	1,195	1,111	1,005	0,887	0,755
700	1,609	1,559	1,501	1,435	1,353	1,253	1,175	1,093	0,990	0,873	0,743
750	1,581	1,532	1,475	1,409	1,330	1,234	1,156	1,075	0,974	0,859	0,731
800	1,552	1,504	1,448	1,384	1,307	1,213	1,136	1,057	0,957	0,845	0,720
850	1,524	1,477	1,421	1,359	1,283	1,191	1,116	1,039	0,942	0,831	0,708
900	1,495	1,449	1,395	1,334	1,260	1,169	1,097	1,020	0,925	0,816	0,696
950	1,466	1,421	1,368	1,309	1,237	1,148	1,077	1,002	0,909	0,802	0,684
1000	1,438	1,393	1,341	1,283	1,213	1,127	1,057	0,983	0,893	0,789	0,672
1050	1,409	1,364	1,314	1,258	1,190	1,105	1,037	0,965	0,877	0,774	0,659
1100	1,377	1,335	1,287	1,233	1,166	1,084	1,017	0,946	0,859	0,759	0,647
1150	1,345	1,306	1,259	1,207	1,143	1,063	0,998	0,928	0,844	0,744	0,635
1200	1,311	1,276	1,233	1,182	1,120	1,042	0,977	0,909	0,827	0,729	0,623
1250	1,278	1,247	1,206	1,157	1,096	1,021	0,957	0,891	0,810	0,715	0,611
1300	1,244	1,217	1,179	1,131	1,072	0,999	0,937	0,872	0,792	0,700	0,598

\* Данные относятся к азеотропному составу 50,5 ат. % K.

Таблица 2.3  
Плотность ( $\rho$ ) сплавов K–Na

T, K	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг·м <sup>-3</sup> , при $x_{Na}$ , ат. %										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
350	0,825	0,836	0,846	0,857*	0,864	0,876	0,887**	—	—	—	—
400	0,814	0,824	0,834	0,844	0,852	0,863	0,874	0,885	0,892	0,908	0,921
450	0,802	0,813	0,823	0,833	0,841	0,853	0,863	0,874	0,886	0,898	0,909
500	0,790	0,801	0,812	0,821	0,829	0,841	0,851	0,862	0,873	0,886	0,897
550	0,779	0,790	0,800	0,809	0,817	0,829	0,839	0,850	0,862	0,873	0,885
600	0,767	0,777	0,788	0,797	0,805	0,817	0,827	0,838	0,849	0,862	0,873
650	0,755	0,766	0,776	0,786	0,793	0,805	0,815	0,826	0,838	0,849	0,861
700	0,743	0,753	0,764	0,774	0,781	0,793	0,803	0,814	0,826	0,837	0,849
750	0,731	0,742	0,753	0,762	0,769	0,781	0,791	0,802	0,813	0,825	0,837
800	0,720	0,731	0,741	0,750	0,757	0,768	0,779	0,790	0,802	0,814	0,826
850	0,708	0,719	0,729	0,738	0,745	0,757	0,767	0,778	0,790	0,802	0,814
900	0,696	0,706	0,717	0,727	0,733	0,745	0,755	0,766	0,778	0,790	0,802
950	0,684	0,694	0,705	0,715	0,721	0,733	0,744	0,755	0,767	0,778	0,790
1000	0,672	0,682	0,693	0,702	0,709	0,721	0,731	0,742	0,754	0,766	0,778
1050	0,659	0,670	0,681	0,691	0,698	0,709	0,719	0,730	0,743	0,755	0,768
1100	0,647	0,657	0,668	0,678	0,685	0,697	0,707	0,718	0,730	0,742	0,754
1150	0,635	0,645	0,656	0,666	0,673	0,685	0,695	0,706	0,718	0,730	0,742
1200	0,623	0,633	0,644	0,654	0,661	0,672	0,683	0,694	0,706	0,718	0,730
1250	0,611	0,621	0,632	0,642	0,649	0,661	0,671	0,682	0,694	0,706	0,718
1300	0,598	0,608	0,619	0,630	0,637	0,648	0,658	0,669	0,682	0,694	0,707

\* Данные относятся к эвтектике 31,9 ат. % Na.

\*\* Данные относятся к перитектике 59,8 ат. % Na.

ваны при 373,15 K; метод гидростатического взвешивания; случайная погрешность  $\leq 0,1\%$ ). В этой работе обсуждается вопрос о несоответствии знаков избыточных объемов и энтальпий, при интерпретации в рамках приближения жестких сфер авторы приходят к выводам, аналогичным [26, 162, 163]. Библиография более старых работ, среди которых исследования Джексона и др. (K–Na;  $780 \leq T \leq 980$  K; гидростатическое взвешивание;  $\delta\rho \approx 1\%$ ), Эвинга и др. (K–Na;  $380 \leq T \leq 530$  K; dilatометрия;  $\delta\rho \approx 1\%$ ), Изотова, Громова, Нисельсона (Cs–Na;  $400 \leq T \leq 580$  K; dilatометрия;  $\delta\rho \approx 0,5\%$ ), Аджемяна, Рейнхарда (Cs–Rb;  $310–390$  K; dilatометрия;  $\delta\rho \approx 0,3\%$ ), а также упомянутая работа Лю (K–Na;  $370 \leq T \leq 570$  K; dilatометрия;  $\delta\rho \approx 0,5\%$ ), содержится в [67, 176].

Рекомендуемые значения плотности систем Cs–K и K–Na приведены в табл. 2.2 и 2.3 соответственно (с экстраполяцией до 1300 K и  $P \approx P_s$ ). Погрешность оценивается в  $\sim 0,2\%$ .

### 2.2.2. Скорость звука

Скорость звука в жидких сплавах ЦМ измерена Абовитцем и Гордоном (K–Na; относительный вариант импульсного метода), Джарзинским и Литовитцем (K–Na; прямой вариант импульсного метода), Летчером, Кимом, Амаралом и др. (K–Rb, K–Na, Rb–Na, Cs–Na; тот же метод), Новиковым, Проскуриным и др. (Cs–Rb; фазовый метод ультразвукового интерферометра), Трелиным и др. (K–Na; метод импульсного интерферометра). Обзор и библиографию этих работ см. в [70, 71]. Температура, как правило, не превышала 500 K, за исключением работы Трелина, который измерил скорость звука при температурах от  $T_{пл}$  до 1100 K. Для исследования Летчера и др. характерен широкий диапазон составов при разнообразном сочетании компонентов Na, K, Rb, Cs; температуры – до 520 K. Предельная погрешность измерений скорости звука оценивается авторами работ в  $\pm 0,5\%$  (измеряли также коэффициент поглощения на ультразвуковых частотах 15–135 МГц). По данным всех исследований, скорость звука в жидких сплавах ЦМ, как и в чистых компонентах, с температурой уменьшается. Однако Летчер обнаружил локальное увеличение скорости звука в сплавах Cs–Na с максимумом при  $T \approx 400$  K и концентрационную особенность производной  $da/dT$  при более высоких температурах (400–520 K) в виде минимума  $da/dT$  при 75 ат. % Na. В принципе это можно объяснить наличием молекулярных ассоциаций  $CsNa_3$  как наследственных признаков существующего в твердой фазе соединения, которое с повышением температуры постепенно распадается. Однако необходимо обратить внимание на расхождение с диаграммой конденсированного состояния, построенной по прецизионным данным Отта и Гоутса (см. раздел 2.1), согласно которой инконгруэнтно плавящимся при перитектической температуре соединением является  $CsNa_2$ . Кроме того, концентрационная зависимость  $da/dT$  в двух указанных интервалах температур различна, что невозможно объяснить образованием ассоциаций. Вообще всякая особенность температурной производной какой-либо величины требует специального анализа. Особое внимание этому вопросу уделено в классических исследованиях Почепски (библиографию см. в [70, 71]), который показал, что в импульсном методе с пря-

Таблица 2.4  
Скорость звука ( $a$ ) в сплаве К–Na при  $P \approx P_S$

$x_{Na}, \text{ат.}\%$	$a, \text{м} \cdot \text{с}^{-1}, \text{при } T, \text{К}$					$x_{Na}, \text{ат.}\%$	$a, \text{м} \cdot \text{с}^{-1}, \text{при } T, \text{К}$				
	400	600	800	1000	1200		400	600	800	1000	1200
0	1851	1745	1639	1532	1426	60**	2136	2034	1931	1825	1720
10	1886	1778	1673	1566	1458	70	2207	2109	2005	1899	1799
20	1925	1818	1713	1606	1498	80	2295	2195	2093	1984	1882
30*	1979	1872	1767	1662	1552	90	2400	2290	2194	2080	1973
40	2020	1913	1809	1704	1593	100	2520	2407	2293	2180	2066
50	2075	1969	1865	1761	1650						

\* Данные относятся к эвтектике 31,9 ат. % Na.

\*\* Данные относятся к перитектике 59,8 ат. % Na.

мым отсчетом времени задержки импульса в изучаемой среде погрешность температурного коэффициента скорости звука может быть на два порядка больше погрешности измеряемой величины скорости. Именно по этой причине Почепский параллельно разработал относительный вариант импульсного метода. Летчер и др. в своем наиболее позднем исследовании сплавов К–Na, которые также имеют диаграмму конденсированного состояния перитектического типа с химическим соединением  $\text{KNa}_2$  в твердой фазе, не обнаружили каких-либо концентрационных аномалий в жидкости. Аналогичный результат получен Новиковым и др. для азеотропных систем с непрерывным рядом твердых растворов (на примере жидкого сплава Cs–Rb).

Рекомендуемые значения скорости звука в системе К–Na, которая исследована в широком диапазоне температур при давлениях, близких к равновесным (три состава в работе Трелина и др.), приведены в табл. 2.4. С учетом интерполяции изотерм  $a = f(x_{Na})$  погрешность рекомендуемых значений равна  $\pm 1\%$ . Полученные Новиковым, Проскуриным, Абовитцем и Гордоном значения скорости звука используются для расчета адиабатического коэффициента сжимаемости. Абовитц и Гордон сравнивают полученные ими значения скорости звука, которая, как известно, характеризует упругие свойства жидкого сплава, со значениями, полученными на основе теории свободных электронов, и делают вывод о зависимости плотности электронных состояний в сплавах К–Na от концентрации.

### 2.2.3. Энтальпия, теплоемкость, активность энергия Гиббса, энтропия (абсолютные и избыточные функции, интегральные и парциальные величины)

Табулирование надежных данных о термодинамических функциях жидкометаллических систем при высоких температурах – чрезвычайно сложная задача, которая до недавнего времени была неразрешимой. При этом, если об энтальпиях образования двойных систем ЦМ при низких температурах имелись некоторые сведения, то об энтропийных функциях и таких данных практически не было. Следует отметить, что взаимные жид-

кие сплавы ЦМ и ЦЗМ, несмотря на принадлежность к одной и той же группе, ощутимо отличаются от регулярных растворов. Поскольку условие Гильдебранда  $\Delta S_i^* = 0$  (откуда следует  $\Delta G_i^* = \Delta H_i$ ) в этом случае неприменимо, то даже по имеющимся экспериментальным данным об энтальпиях образования  $\Delta H_i$  нельзя судить об энергии Гиббса  $\Delta G_i^*$ , а следовательно, и о других энтропийных функциях (энтропии  $\Delta S_i^*$ , активности  $a_i$  и др.). Объем экспериментальных данных о термодинамических свойствах двойных систем ЦМ довольно ограничен.

Энтальпия и теплоемкость. Калориметрические определения абсолютных значений энтальпии и теплоемкости сплавов К–Na выполнены Криром и др. и Дугласом и др. (анализ и библиографию см. в [25, 163, 175]). Крир и др. исследовали теплоемкость композиции К–2Na в интервале температур от 12 до 320 К. В твердой фазе этот состав существует в виде химического соединения  $\text{KNa}_2$  и инкогеруэнтно плавится при перитектической температуре 280,1 К с образованием гетерогенной двухфазной системы, а при дальнейшем нагревании образует раствор соответствующей концентрации, температура начала кристаллизации которого 290 К. Дуглас и др. методом смешения (дроп-методом) в ледяном калориметре определили энтальпии сплавов К–Na с содержанием натрия 32,09; 59,51 и 67,70 ат. % в интервале температур от 320 до 1070 К. Теплоемкость вдоль

линии насыщения была получена из выражения  $C_p = \frac{dH}{dT} - v (dP/dT)$ . После

тщательного анализа авторы оценили погрешность значений энтальпии для различных сплавов, которая составляет 0,3–1%. Дуглас и др. не ставили целью определить теплоту смешения (энтальпию образования) для трех исследованных сплавов К–Na, поскольку не располагали результатами непосредственного измерения теплоты смешения при какой-либо температуре, т.е. неясен был знак  $\Delta H$ , а отвлеченная зависимость избыточной энтальпии от температуры, которую автор мог бы получить из своих данных, не имела особого смысла.

Энтальпия образования. Располагая опорными данными при 384 К [179], мы обратились к результатам, полученным Дугласом и др., и определили теплоту смешения для трех сплавов К–Na в исследованном интервале температур. Согласно нашим наблюдениям, избыточная энтальпия сплавов К–Na с температурой 400–1070 К увеличивается. Аналогичную зависимость измеренных теплот смешения для сплавов К–Na обнаружили Мак-Киссон и Бромли, которые установили также, что  $\Delta H > 0$ . Эти авторы впервые непосредственно измерили теплоты смешения сплавов щелочных металлов состава 2К–Na, К–Na, К–2Na в интервале температур от 298 до 383 К. Фиксируя температуру компонентов до и после смешения, они определяли тепловой эффект реакции. Равновесная температура устанавливалась примерно через 15 с. Средний разброс значений избыточной энтальпии составлял  $\pm (4 \div 5)\%$ . Ориани измерил теплоты смешения четырех жидких сплавов Cs–Na при 385 К. В процессе эксперимента к жидкому натрию, помещенному в аппарат из пирекса, добавляли жидкий цезий. Аппарат был погружен в ванну с хорошо перемешиваемым маслом, имеющим температуру 385 К. По понижению температуры определяли теплоту эндотермической реакции образования сплава, используя тепловое значе-

ние калориметра, полученное при его калибровке. Погрешность экспериментальных значений  $\Delta H$  составляет  $\pm 5\%$ . Весьма детальным является исследование Йококавы и Клеппы [179], которые непосредственно измерили интегральные теплоты смешения при 384 К и концентрациях  $0 \leq x_i \leq 1$  для всех жидких бинарных систем щелочных металлов, за исключением содержащих литий. К сожалению, как и предыдущие прямые измерения  $\Delta H$ , эти исследования относятся к области низких температур вблизи линий ликвидуса. Эксперимент проводили в шприцевой камере из пирекса, помещенной в массивный алюминиевый калориметрический блок. После установления теплового равновесия в калориметре хрупкий наконечник шприцевой камеры разрушали и металл 1 попадал в пробирку с металлом 2. Полный смешения добивались путем неоднократной прокачки металлической смеси через шприцевую камеру. Вводились поправки на выделение тепла при поломке наконечника, теплоту трения движущегося вещества в камере, на теплообмен, который оказался ощутимым вследствие большой продолжительности реакции (около 42 мин); анализировалось возможное влияние теплового эффекта взаимодействия на поверхности раздела металл-масло. Эндотермический тепловой эффект смешения металлов рассчитывали по фактическому понижению температуры калориметрического блока за время реакции относительно изотермической оболочки. Калориметр тарировали при помощи электрического нагревателя сопротивлением около 50 Ом, сбрасывая кусочки золота известной массы с температурой 298 К в минеральное масло с температурой 384 К, заполняющее калориметр. Измеренные в опыте общие тепловые эффекты составили от 4 до 120 Дж, чем объясняется увеличение относительной погрешности определения теплот смешения для систем Cs-Rb, Rb-K, Cs-K. Результаты прямых измерений показывают, что для всех систем, кроме Cs-Rb, энталпии смешения положительны и с температурой увеличиваются. Следуя развитому Юм-Розери подходу, авторы работы [179] обсуждают влияние трех важных эмпирических факторов на термодинамические свойства простых сплавов: размера атомов, электроотрицательности, характеризующей способность атомов отдавать электроны, и валентности. Как правило, большое различие в размерах атомов отдельных компонентов является причиной значительного положительного вклада в избыточные термодинамические функции; различия в электроотрицательности приводят к обратному эффекту, а разница в валентности компонентов раствора — к асимметрии энталпии смешения. Так как рассматриваемые металлы одновалентны и имеют относительно близкие (кроме Cs) электроотрицательности, то предполагают (и это подтверждается экспериментом), что термодинамические свойства в значительной мере зависят от размерного фактора.

**Энергия Гиббса.** В изобарно-изотермическом процессе  $dA_{P,T} = -dG$ , где  $dG$  — элементарное изменение энергии Гиббса термодинамической системы;  $dA_{P,T}$  — элементарная немеханическая работа, совершаемая системой. В достаточно медленном процессе образования сплава немеханической работой, связанной с переходом чистого металла  $i$  в раствор, является работа электродвижущей силы  $E$  концентрационного элемента:  $dA_{P,T} = z_i \cdot F \cdot dE$ , где  $z_i$  — валентность металла;  $F$  — число Фарадея. Таким образом, соответствующее изменение парциальной мольной энергии Гиббса при данном составе сплава  $\Delta \bar{G}_i = -z_i \cdot F \cdot E$ . Отсюда определяются

остальные термодинамические функции компонента  $i$ :

$$\ln a_i = -z_i FE/RT, \quad \Delta \bar{H}_i = z_i F \left[ T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P, x_i} - E \right], \quad \Delta S_i = z_i F \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P, x_i}.$$

Парциальные функции другого компонента определяются по уравнению Гиббса-Дюгема. Метод ЭДС применительно к двойным системам ЩМ (K-Na) был использован Локшиным и Игнатьевым, а также Лантратовым (анализ и библиографию см. в [175])\*. Температуры в экспериментах составляли соответственно 520 и 620–770 К. Измерялось изменение парциальной энергии Гиббса для калия, так как применялись мембраны (твердые электролиты с ионной проводимостью) из калиевых стекол. По результатам измерений были рассчитаны термодинамические функции. Результаты измерений расходятся вплоть до знака избыточной функции, причем данные Лантратова совершенно не согласуются с термодинамическими функциями, определенными другими методами. Эти расхождения, по-видимому, связаны с основными ограничениями метода ЭДС. При измерении ЭДС концентрационного элемента равновесие в системе нарушается, поэтому скорость установления равновесия должна быть гораздо больше скорости процессов, нарушающих это равновесие. Последнее требование приводит к необходимости снижать до минимума утечки тока, обусловленные недостаточной изоляцией электродов, и использовать для измерения ЭДС бестоковые методы (потенциометрический, с использованием цифровых вольтметров с большим входным сопротивлением и т.д.). Кроме того, высокая чувствительность метода ЭДС не всегда реализуется на практике, поскольку в той или иной мере происходят обменные реакции между электродом и сплавом:  $Me_2$  (в сплаве)  $\rightarrow Me_2$  (ионы в электролите),  $Me_1$  (ионы в электролите)  $\rightarrow Me_1$  (в сплаве). В результате возникает градиент концентраций в электролите и в сплаве, и при больших значениях электродных потенциалов компонентов сплава диффузионный потенциал ячейки может оказаться соизмеримым с ЭДС, соответствующей процессу образования сплава. Температурным ограничением снизу является большое сопротивление мембраны, а сверху — взаимодействие ее с жидким металлом, который загрязняется кремнием, алюминием и другими компонентами стекла, причем этот факт невозможно учесть методической поправкой.

**Активность компонентов.** Парциальные давления и соответствующие им активности компонентов расплава K-Na измерены методом атомной абсорбции [182]. Преимущество методов оптической спектроскопии перед методом ЭДС и расчетами по диаграммам фазового равновесия заключается в возможности определять активности обоих компонентов во всем диапазоне составов. При обработке результатов эксперимента

\*Для системы Cs-Na этим методом получены данные в работах [321, 322, 329]. Термодинамические функции табулированы при температурах, немного превышающих линию ликвидуса; в [322] исследованы производные не только по температуре, но и по давлению. В качестве мембраны применялся керамический электролит, содержащий ионы натрия ( $Na^+$ ,  $\beta-Al_2O_3$ ) поэтому результатом измерений были парциальные функции этого компонента. Измерительные цифровые вольтметры имели входной импеданс  $10^{11} - 10^{14}$  Ом.

учтена сверхтонкая ядерная структура используемых атомных резонансных линий, усложняющая связь между пропускаемостью и парциальным давлением. Измерения выполнялись при температуре от 350 до 420 К, а результаты приведены к температуре 384 К (соответствующей эксперименту [179]). Случайная составляющая погрешности, как и для метода ЭДС, оценивается в 4–5%.

Термодинамические функции при высоких температурах. Всех перечисленных выше данных недостаточно (ни по охвату исследуемых систем и параметров состояния, ни по надежности) для расчета и табулирования термодинамических функций при высоких температурах. Поэтому в Институте высоких температур АН СССР была составлена специальная программа, цель которой – разработать и комплексно исследовать эффективные высокотемпературные теплоносители и рабочие тела с регулируемыми свойствами на базе двойных и тройных систем ЦМ и ЦЗМ, перспективные для использования в энергетике и технологии будущего. Одна из главных задач этой программы – замкнутое термодинамическое описание систем в диапазоне температур и концентраций, охватывающем все практически важные значения. Для этого необходимо определить характеристические функции, и прежде всего энергию Гиббса. Непосредственно измерить изменение парциальной энергии Гиббса компонентов при образовании раствора в широком диапазоне параметров (а это можно выполнить методом ЭДС) довольно трудно из-за отсутствия стойких высокотемпературных твердых электролитов требуемого ионного состава, применяемых в качестве мембран концентрационных ячеек. Метод определения активности компонентов в жидкометаллическом растворе по их парциальным давлениям путем экспериментального (атомно-абсорбционного) изучения спектров поглощения имеет температурные ограничения, обусловленные вкладом излучения соответствующих линий. Поэтому вместо непосредственного измерения этих функций при высоких температурах целесообразно [78, 170]:

– экспериментально определить температурную и концентрационную зависимости теплот смешения во всем требуемом диапазоне параметров:  $\Delta H_i = f(T, x_i)$ ;

– экспериментально определить активность компонентов или парциальную энергию Гиббса при какой-либо одной невысокой температуре (т.е. на какой-либо отчетной изотерме  $T_1$ ):  $a_i = f(x_i, T_1 = \text{const})$  или  $\Delta \bar{G}_i = f(x_i, T_1 = \text{const})$ ;

– решить дифференциальное уравнение химической термодинамики

$$\left[ \frac{\partial \ln a_i}{\partial (1/T)} \right]_{P, x_i} = \frac{\Delta \bar{H}_i}{R} \quad \text{либо} \quad \left[ \frac{\partial (\Delta \bar{G}_i/T)}{\partial (1/T)} \right]_{P, x_i} = \Delta \bar{H}_i \quad (2.1)$$

в пределах от  $T_1$  до текущей температуры  $T$  при  $P = \text{const}$ ,  $x_i = \text{const}$ , (где экспериментально найденные значения  $\Delta \bar{H}_i = f(T, x_i)$  и  $a_i = f(x_i, T_1)$  или  $\Delta \bar{G}_i = f(x_i, T_1)$  используются в качестве подынтегральной функции и граничных условий соответственно); решив это уравнение, получим искомые парциальные избыточные характеристические функции. Соответствующие

шие соотношения имеют вид

$$\ln a_i(T, x_i) = -R^{-1} \int_{T_1}^T \Delta \bar{H}_i T^{-2} dT, \quad (2.2)$$

$$\Delta \bar{G}_i = -T \int_{T_1}^T \Delta \bar{H}_i T^{-2} dT, \quad (2.3)$$

$$\Delta \bar{G}_i(T, x_i) = RT \cdot \ln a_i, \quad (2.3)$$

$$\gamma_i(T, x_i) = a_i(T, x_i) x_i^{-1}, \quad (2.4)$$

$$\Delta \bar{G}_i^*(T, x_i) = \Delta \bar{G}_i - \Delta \bar{G}_{i, \text{ид}} = RT \cdot \ln \gamma_i(T, x_i), \quad (2.5)$$

$$\Delta \bar{S}_i(T, x_i) = - \left[ \frac{\partial (\Delta \bar{G}_i)}{\partial T} \right] = \frac{\Delta \bar{H}_i(T, x_i)}{T} - R \cdot \ln a_i(T, x_i), \quad (2.6)$$

$$\Delta \bar{S}_i^*(T, x_i) = \Delta \bar{S}_i - \Delta \bar{S}_{i, \text{ид}} = \frac{\Delta \bar{H}_i(T, x_i)}{T} - R \cdot \ln \gamma_i(T, x_i), \quad (2.7)$$

где  $a_i$  – активность компонентов;  $\gamma_i$  – коэффициент активности;  $\Delta \bar{G}_i$  – изменение парциальной энергии Гиббса при образовании сплава;  $\Delta \bar{G}_i^*$  – избыточная парциальная энергия Гиббса;  $\Delta \bar{S}_i$  – парциальная энтропия образования;  $\Delta \bar{S}_i^*$  – избыточная парциальная энтропия образования;  $\Delta \bar{H}_i$  – парциальная энтальпия образования (избыточная энтальпия, теплота смешения),  $T, P, x_i$  – параметры состояния системы;  $R$  – универсальная газовая постоянная (затем стандартным методом рассчитывают соответствующие интегральные и абсолютные величины).

Указанный выше путь не требует жестких допущений и может быть обеспечен надежными экспериментальными данными. Массив данных должен включать только энтальпии образования жидкометаллических сплавов во всем диапазоне рабочих температур и концентраций и активности компонентов при всех концентрациях и одной (невысокой) температуре. К сожалению, и этих данных, в частности высокотемпературной энтальпии образования, в литературе не было, поэтому в первую очередь необходимо было экспериментально определить именно эту функцию. Что касается низкотемпературных данных, являющихся граничными условиями в рассматриваемой схеме  $\{a_i = f(x_i, T_i)$  или  $\Delta \bar{G}_i = f(x_i, T_i)\}$ , т.е. при интегрировании дифференциальных уравнений (2.1), то ими могут быть упомянутые выше результаты измерений активности и изменения парциальной энергии Гиббса методами атомной абсорбции и ЭДС соответственно. Однако объем и надежность этих данных, полученных только для системы К–Na, в целом недостаточны. Результаты Локшина и Игнатъева (К–Na, метод ЭДС,  $\Delta \bar{G}_K$  при  $T = 520$  К), пересчитанные к температуре  $\sim 400$  К с использованием прямых прецизионных измерений [179] теплот смешения, не согласуются с результатами тщательного эксперимента по методу атомной абсорбции [182] при этой же температуре. Кроме того, определение в опыте функций только одного компонента в упомянутых работах по методу ЭДС приводит к тому, что указанные выше методические и измерительные погрешности переносятся без всякой коррекции на функции для второго компонента

при расчете их по уравнению Гиббса—Дюгема (УГД). Данные [182] (имеющиеся только для системы К—Na) объективно более достоверны, в частности, потому, что они являются результатом прямого и независимого определения активности каждого компонента, а УГД — только аппарат проверки результатов на их внутреннюю согласованность. Следует отметить вполне приемлемое общее соответствие функций обоих компонентов, полученных по данным [182], уравнению Гиббса—Дюгема, но это соответствие все же недостаточно полное для точных термодинамических расчетов, особенно в области разбавленных растворов. Надежность имеющихся в литературе данных о характеристических функциях при невысоких температурах можно повышать, сопоставив их с результатами расчетов по диаграммам фазового равновесия (ДФР). Однако существующие методы не позволяли выполнить исчерпывающие расчеты для систем с непрерывным рядом твердых растворов. Сделан [179] расчет (методом Вагнера) только для азеотропной точки: найдено значение  $\Delta G_{i,j} - \Delta G_{i,tв}$ ; затем, приняв по Гильдебранду  $\Delta G_{i,j} \approx \Delta \bar{H}_{i,j}$  ( $\Delta \bar{H}_{i,j}$  — величина, измеренная в опыте при низких температурах), авторы определили функции для твердого раствора. Как уже отмечалось, допущение о регулярности раствора для взаимных сплавов ЦМ и ЦЗМ в большинстве случаев нельзя считать приемлемым. Из анализа имеющихся экспериментальных и расчетных данных об энергии Гиббса или активности в жидкометаллических сплавах при низкой температуре вытекает вторая задача эксперимента — измерить эти функции. С учетом важности получаемых при этом данных, являющихся граничными условиями уравнений (2.1), такие измерения должны подтверждаться независимыми расчетами термодинамических функций с учетом корреляции их с ДФР, в том числе для систем с непрерывным рядом твердых растворов во всей области концентраций. Таким образом, вторая задача дополняется уточнением (для эвтектических систем) и разработкой (для азеотропных систем) методики расчета термодинамических функций жидкометаллических растворов по диаграммам фазового равновесия.

Для реализации предложенной схемы определения термодинамических свойств двойных и тройных жидкометаллических систем и Институте высоких температур АН СССР была создана соответствующая экспериментальная база. Разработанный для решения первой задачи эксперимента (определение энтальпий образования) комплекс калориметрической аппаратуры включает в себя: 1) высокотемпературную установку, работающую по методу смешения, с калориметром с испаряющейся жидкостью; 2) высокотемпературный реакционный адиабатический калориметр; 3) реакционный калориметр постоянной температуры (373,15 К); 4) высокотемпературную калориметрическую установку для прямого измерения теплоемкости и теплот фазовых переходов импульсно-дифференциальным методом. Поскольку в калориметре с испаряющейся жидкостью, который работает в режиме постоянного кипения со стабилизированной интенсивностью, осуществляется фазовый переход калориметрической жидкости, аппарат является изотермическим; поместив его в оболочку, термостатируемую такой же кипящей жидкостью, легко обеспечить адиабатический характер процесса в калориметре. Эти обстоятельства наряду с созданием изотермических условий в высокотемпературной камере и сохранением их в образце при падении его в калориметр гарантируют уровень чувствительности, поз-

воляющий определять избыточную энтальпию сплава. Установка, экспериментальная процедура, анализ погрешности, алгоритм расчета описаны в [25, 91, 163, 175]. Погрешность абсолютной энтальпии составляет 0,5–0,7%, избыточной — 5–7%, чувствительность установки 3–5 Дж. Высокотемпературный реакционный адиабатический калориметр предназначен для прямого измерения теплоты реакции, в том числе процесса образования сплава, и предусматривает в одном опыте определение энтальпий образования  $m$ -компонентного сплава  $n$  концентраций, где  $m + n = 5$  (например, для двухкомпонентного сплава максимальное число концентраций в одном опыте — три, а для четырехкомпонентного — одна). В данном аппарате, в частности, преодолен недостаток, затрудняющий реакционную калориметрию\* систем ЦМ, — эндотермичность процесса. Калориметр подробно описан в [73, 75, 91, 183]. Погрешность измеряемой величины при максимальных температурах (1300 К) составляет 3–4%, чувствительность установки — доли джоуля [73–75]. Реакционный изотермический калориметр создан на базе калориметра установки, работающей по методу смешения, и предназначен для прямого измерения энтальпий образования жидких сплавов при  $T = 373,15$  К. Эта температура определяется тем, что калориметрической жидкостью, претерпевающей фазовый переход (кипение) в калориметре, является дистиллированная вода. Именно вблизи этой температуры выбирают отсчетную изотерму, для которой определяют концентрационную зависимость активности. Калориметр описан в [73, 184]; погрешность измерений 3–5%, чувствительность — 3–5 Дж.

В высокотемпературной калориметрической установке для прямого измерения теплоемкости и теплот фазовых переходов реализован разработанный специально для данного исследования импульсно-дифференциальный метод, основанный на анализе релаксационных кривых (термограмм) исследуемого и эталонного образцов. Установка и средства ее автоматизации описаны в [27, 28, 77], а анализ погрешности дан в [27, 28]. Погрешность при определении теплоемкости составляет  $\sim 3,5\%$ , а при определении теплот фазовых переходов —  $\leq 2\%$ .

Для решения второй задачи эксперимента (получение концентрационной зависимости активности на отсчетной изотерме) разработан метод определения активностей в многокомпонентных жидкометаллических расплавах, химически реагирующих с кислородом [185]. Метод основан на измерении парциальных давлений компонентов по интенсивности их атомарных пучков из эффузионной ячейки Кнудсеца. Ввиду химической активности расплава эффузионное отверстие нельзя выполнить заранее. Поэтому заполненная исследуемым расплавом (методом вакуумной разливки, т.е. расплав находится в равновесии только со своим паром) герметичная рабочая ячейка вводится в камеру, которую вакуумируют, после чего в ячейке устанавливается нужный температурный режим. Затем калиброванным электронно-лучевым импульсом в ячейке создают эффузионное отверстие, и она приводом с дистанционным управлением переводится внутри камеры под криогенный конденсатор. По истечении времени экспозиции камеру заполняют инертным газом, криогенный конденсатор снимают, в атмосфере инертного газа помешают в герметичную боксу и эвакуируют из камеры. Спектрально-

\*См. также [317].

химическим анализом определяют компонентный состав конденсата, а поскольку он эквивалентен составу пара (атомарного пучка) и известна масса конденсата, то определяют парциальную интенсивность пучка, а также давление и активность каждого компонента. Максимальная продолжительность экспозиции ограничена сверху осязательным изменением состава жидкой фазы и его однородности, а снизу — наименьшим количеством конденсата, достаточным для анализа, а также требованием минимизации вклада переходных температурных режимов. В данной схеме преодолено основное ограничение для применения метода Кнудсена в экспериментах со щелочными и щелочноземельными металлами — невозможность предварительного создания эффузионных отверстий.

Принципиальная трудность применения эффузионного метода для исследования сплавов (как для измерения давления насыщения, так и для определения активности компонентов) связана с непрерывным изменением состава остающейся в ячейке конденсированной фазы (а следовательно, и уходящей паровой фазы) в процессе испарения. При этом важным является не изменение общей концентрации конденсированной фазы, легко поддающееся контролю, а возникновение градиентов концентрации в слое испаряющегося сплава. Отличие состава паровой фазы, образующейся в данный момент и соответствующей концентрации поверхностного слоя конденсированной фазы, от состава, соответствующего интегральной концентрации испаряющегося сплава, зависит от соотношения скоростей конкурирующих процессов — уноса пара с единицы поверхности зеркала испарения через эффузионное отверстие и диффузии компонентов в конденсированной фазе. Асимптотическими являются равновесный состав пара, т.е. максимальное содержание легколетучих компонентов (бесконечная скорость диффузии, малое эффузионное отверстие, большая площадь испарения), и состав пара, идентичный составу конденсированной фазы, т.е. с предельно низким содержанием легколетучего компонента (нулевая скорость диффузии, большое отверстие, малая площадь испарения). Состав пара, парциальное давление и соответственно интегральную концентрацию конденсированной фазы в ячейке можно контролировать методом непрерывной масс-спектропии или атомно-абсорбционной спектроскопии [186] \*, но при этом невозможно привязать получаемые данные к составу испаряющейся конденсированной фазы, точнее поверхностного ее слоя. Непрерывный контроль состава этого слоя Оже-спектроскопией невозможен из-за методических особенностей эффузионного эксперимента. Асимптотическими составами конденсированной фазы в ячейке, отвечающими концентрации образующейся в данный момент паровой фазы, для указанных выше двух крайних условий являются соответственно равновесный интегральный состав (минимально возможное содержание легколетучего компонента) и неизменный начальный состав, отвечающий неравновесной концентрации паровой фазы.

При исследовании твердых сплавов и конечных количеств испаряющегося вещества эта проблема трудно разрешима. Однако для жидких сплавов удается реализовать равновесный вариант, причем не столько благодаря более интенсивной диффузии, сколько путем искусственной гомогенизации

\*Методический анализ содержится также в [325, 326].

состава испаряющегося сплава. Рабочая ячейка снабжена специальным устройством-гомогенизатором, при помощи которого обеспечивается равномерность концентрации по высоте исследуемого жидкого сплава. Это достигается электромагнитным приводом с дистанционным управлением, который сообщает ячейке крутильные колебания вокруг горизонтальной оси, перпендикулярной продольной оси симметрии ячейки, с частотой, равной долям Герца. Поскольку ячейка представляет собой горизонтальную цилиндрическую ампулу ( $l = 50 \div 60$  мм,  $d = 20$  мм) с эффузионным отверстием на верхней образующей цилиндра, эти колебания приводят к волнообразованию и постоянному обновлению поверхности жидкости. Аналогично исследуются теплоемкость в критической области (вращающиеся калориметры с ребрами-мешалками), физико-химические процессы, например ожигание угля (вращающиеся автоклавы).

Были исследованы сплавы (двойные и тройные) того же атомного состава, что и сплавы, для которых определяли высокотемпературную энтальпию образования, теплоемкость и абсолютную энтальпию. Рабочие температуры  $400 \leq T \leq 450$  К соответствовали давлению насыщения  $P_s \leq 10$  Па. Отличие массы конденсата на криогенном конусе-конденсаторе от потери массы образцом вследствие возможного рассеяния атомарного пучка на телесный уголь больше расчетного и теплового воздействия электронно-лучевого импульса было проверено в опытах с чистыми металлами (Pb, Sn, Zn, Na, K). Погрешность определения активности составляет 3–5%.

Как было сказано выше, достоверность характеристических функций жидкой фазы в области низких температур можно проверить, сопоставив их с диаграммой фазового равновесия. Корреляцию между энтропийными функциями вдоль линии ликвидуса и формой этой линии на ДФР можно достаточно точно установить для эвтектических систем с практически чистым вымерзающим компонентом-растворителем. Осложняет корреляцию зона между эвтектикой и перитектикой, где равновесной твердой фазой является химическое соединение, свойства которого, как правило, неизвестны. Принципиально более сложной является соответствующая проблема для азеотропных систем, т.е. систем с непрерывным рядом твердых растворов (НРТР). В литературе нет точного метода расчета для всей области ДФР таких систем. Это объясняется тем, что дифференциальное уравнение

$$d \ln (a_{i,j.p.} / a_{i,t.p.}) / d (1/T) = -\Delta H_{i,пл} / R, \quad (2.8)$$

полученное из общих условий фазового равновесия, всегда содержит отношение активностей компонентов равновесных фаз. Индексы означают "жидкий раствор на линии ликвидуса", "твердый раствор на линии ликвидуса", "плавление"; за стандартные состояния  $i$ -го компонента приняты соответственно чистые переохлажденная жидкость и кристалл. Только в частном случае эвтектических систем с вымерзающим чистым растворителем  $a_{i,t.p.} = 1$ , и по уравнению (2.8) можно определить абсолютную активность компонента в жидком растворе. Разность изменений энергий Гиббса (или отношение активностей) отдельных компонентов при переходе их в жидкий и твердый растворы можно (при некоторых допущениях) рассчитать методом Вагнера только для азеотропной точки. Определить же сами изменения энергий Гиббса или абсолютные активности даже в этой точке

можно только при упрощающих допущениях типа допущения о регулярности раствора во всем диапазоне составов. Предложен [171] метод определения термодинамических функций систем с НРТР для всей области ДФР жидкометаллических сплавов. Для получения абсолютных значений изменения парциальной энергии Гиббса (или абсолютных активностей) компонентов используют специфическое свойство интерметаллических сплавов, заключающееся, как показывает опыт, в том, что имеется достаточно протяженная (несколько атомных % другого компонента) зона, в которой справедлив закон Рауля. Эта особенность (коэффициент активности  $\gamma_i \approx 1$  при  $0 \leq x \leq 0,05$ ) используется как начальное условие при определении абсолютных активностей первого компонента (например, при  $x_j = 0,03$ ,  $a_i^{ж.р} = 0,97$ ). Далее, начиная с этой концентрации, ДФР разбивают на изоконцентрационные и изотермические участки (ступени между линиями ликвидуса и солидуса. На первом изоконцентрационном участке температурную зависимость активности в жидком растворе учитывают путем интегрирования дифференциального уравнения (2.1) в интервале температур от  $T_{ликв}$  до  $T_{сол}$ . Затем в полученной точке линии солидуса учитывают отношение активностей в твердом и жидком растворах (или  $\Delta \bar{G}_{i,т.р} - \Delta \bar{G}_{i,ж.р}$ ) при данных концентрации и температуре и, следовательно, определяют абсолютную активность компонентов в твердом растворе. Способ учета этой поправки указан ниже. Затем, проинтегрировав уравнение (2.8) по ДФР до указанной температуры, определяют отношение активностей в жидком и твердом растворах на концах данного изотермического участка и, следовательно, абсолютную активность компонентов в жидком растворе на линии ликвидуса. Эту процедуру повторяют (3 этапа на каждой ступени) вплоть до азеотропной точки. Поскольку эта точка отвечает условию не только  $T_{ж.р} = T_{т.р}$ , но и  $x_{i,ж.р} = x_{i,т.р}$ , то интегрирование уравнения (2.8) позволяет корректно определить отношение активностей (или коэффициентов активности) в твердом и жидком растворах при азеотропной концентрации на линии солидуса. Подобрал адекватную интерполяционную формулу в виде многочлена  $\Delta \ln \gamma_i = f(x_i)$  (для субрегулярных растворов она должна включать члены с  $x^2$  и  $x^3$ ), получим названную выше поправку. Следует отметить, что данную процедуру в принципе можно продолжить и в область  $x_2 > x_{2аз}$ , но при этом поправка переходит в зону экстраполяции, т.е. точность ее снижается. Но в этом нет необходимости, так как в этой области термодинамические функции легко рассчитать по уравнению Гиббса—Дюгема. Погрешность расчета  $a_i$  по ДФР при условии обязательного учета температурных зависимостей  $\Delta H_{i,пл}$  в области переохлажденной жидкости и  $\Delta H_i$  вплоть до кривой ликвидуса для эвтектических систем составляет  $\approx 3-4\%$  (основные источники — неучет небольшой растворимости в твердой фазе в зоне весьма слабых растворов и интерполяция в зоне между эвтектикой и перитектикой). Для азеотропных систем  $\delta a_i \approx 5-7\%$  (основные источники ошибок — погрешности интерполяционной поправки  $\Delta \ln \gamma_i$  и оценки ширины раулевской зоны). Функции, рассчитанные по ДФР, могут служить не только для подтверждения достоверности экспериментальных данных, но и для их интерполяции. Результаты соответствующего сопоставления оказались удовлетворительными (в пределах совместного

Таблица 2.5

Интегральная энтальпия образования (теплота смещения)  $\Delta H$  двойных систем щелочных металлов

$x_2$ , ат. %	$\Delta H$ , Дж · г = ат <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup> , при T, К					$x_2$ , ат. %	$\Delta H$ , Дж · г = ат <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup> , при T, К					
	400	600	800	1000	1200		400	600	800	1000	1200	
	Cs-K						K-Na					
10	44	95	131	164	208	60***	760	843	903	964	1074	
20	83	176	243	307	389	70	700	771	821	874	969	
30	115	242	334	424	538	80	560	614	650	689	762	
40	138	288	398	508	645	90	330	360	379	401	441	
50*	152	313	433	556	706							
60	152	313	433	555	705			Cs-Na				
70	139	283	393	507	644	10	231	279	314	354	412	
80	111	224	310	402	511	20,9**	470	552	611	681	778	
90	65	131	181	235	299	30***	640	737	807	894	1007	
		K-Na					40	810	915	991	1091	1213
10	210	243	270	295	337	50	936	1041	1117	1223	1343	
20	400	458	504	548	623	60	1013	1112	1186	1288	1399	
30**	586	663	724	783	883	70	1017	1106	1172	1263	1358	
40	680	764	829	893	1003	80	904	976	1029	1099	1170	
50	750	837	902	967	1081	90	601	645	678	718	757	

\* Данные для азеотропной смеси 50,5 ат. % Na.

\*\* Данные для эвтектик K-Na и Cs-Na (31,9 и 20,9 ат. % Na соответственно).

\*\*\* Данные для перитектик K-Na и Cs-Na (59,8 и 29,6 ат. % Na соответственно).

коридора ошибок), так что в основу зависимости  $a_i = f(x_i, T_i)$  при  $T_1 = 400$  К, которая и явилась граничным условием при интегрировании дифференциальных уравнений (2.1), легли согласованные экспериментальные и расчетные данные.

Полученные по рассмотренной схеме рекомендуемые значения термодинамических функций бинарных систем ШМ во всей области концентраций при температурах вплоть до 1200 К представлены в табл. 2.5—2.8. Совокупность этих взаимно согласованных функций представляет собой замкнутое термодинамическое описание данных систем. Рекомендуемые значения интегральной энтальпии образования  $\Delta H$  (табл. 2.5) получены путем обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов [73, 91, 163, 175, 178, 179, 183, 184] в форме функции Виттига (эффективного параметра взаимодействия)  $Q_{эф} = \Delta H/x_1x_2$ ; парциальная энтальпия образования  $\Delta \bar{H}_i$  (табл. 2.6) рассчитана по этим данным как  $\Delta \bar{H}_i = \Delta H + (d\Delta H/dx_i)(1-x_i)$ ; избыточная теплоемкость (табл. 2.7)  $\Delta C_p = d\Delta H/dT$ ; коэффициент активности и активность компонентов (табл. 2.8) получены по изложенной выше схеме с применением уравнений (2.1)–(2.4). Парциальные энтропийные функции  $\Delta \bar{G}_i$ ,  $\Delta G_i^*$ ,  $\Delta S_i$ ,  $\Delta S_i^*$  рассчитывают на основании данных табл. 2.6, 2.8 по формулам (2.6), (2.7). Интегральные функ-



Таблица 2.6

Парциальные энтальпии образования (теплоты смешения)  $\overline{\Delta H}_i$   
двойных систем щелочных металлов

$x_2$ , ат. %	$\overline{\Delta H}_1$ и $\overline{\Delta H}_2$ (в Дж · г · ат <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup> ) соответственно при T, К									
	400		600		800		1000		1200	
Cs-K										
0	0	460	0	1000	0	1380	0	1720	0	2180
10	2	420	6	891	8	1231	9	1554	12	1972
20	11	369	28	768	38	1062	45	1354	57	1720
30	31	311	72	637	99	882	119	1134	150	1442
40	64	249	144	504	198	698	244	904	308	1151
50	118	184	256	369	354	511	441	666	559	848
60	186	129	396	256	547	355	690	465	876	593
70	282	78	588	153	813	212	1037	280	1317	356
80	406	37	832	72	1152	100	1481	132	1883	168
90	561	10	1134	19	1571	26	2035	35	2589	45
100	750	0	1500	0	2080	0	2710	0	3450	0
K-Na										
0	0	2170	0	2535	0	2847	0	3135	0	3601
10	8	2027	12	2317	16	2552	20	2777	24	3152
20	47	1814	62	2038	77	2211	90	2381	109	2676
30*	160	1498	198	1656	234	1769	265	1887	313	2099
40	294	1259	354	1381	407	1462	455	1551	530	1714
50	543	958	634	1040	712	1091	784	1150	900	1263
60*	892	672	1020	724	1124	753	1224	790	1389	862
70	1389	404	1561	433	1693	447	1823	467	2048	507
80	2026	193	2246	205	2405	211	2509	219	2861	237
90	2833	52	3106	55	3290	56	3489	58	3856	62
100	3830	0	4160	0	4365	0	4600	0	5050	0
Cs-Na										
0	0	2315	0	2850	0	3270	0	3730	0	4455
10	1	2296	10	2699	17	2988	23	3328	36	3799
20*	37	2109	71	2372	96	2561	118	2814	161	3111
30*	103	1916	163	2101	206	2236	245	2438	318	2647
40	228	1683	320	1808	384	1902	449	2054	559	2194
50	415	1456	535	1547	620	1615	719	1727	865	1821
60	735	1198	883	1265	989	1317	1132	1392	1320	1452
70	1332	882	1515	931	1649	967	1850	1011	2086	1045
80	2452	517	2695	546	2876	567	3149	587	3443	602
90	4478	170	4832	180	5096	187	5454	192	5813	195
100	7955	0	8510	0	8918	0	9370	0	9797	0

\*См. сноски к табл. 2.5.

ции  $\Delta G$ ,  $\Delta G^*$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta S^*$  рассчитывают как  $\Delta F = \sum_i x_i \Delta \overline{F}_i$ , где  $\Delta F$  и  $\Delta \overline{F}_i$  — соответствующая интегральная и парциальная функции. Абсолютные значения интегральных и парциальных функций вычисляют по формулам

$$F = \sum_i x_i F_i + \Delta F; \quad \overline{F}_i = F_i + \Delta \overline{F}_i, \quad (2.9)$$

Таблица 2.7

Избыточная теплоемкость  $\Delta C_p$  двойных систем щелочных металлов

$x_2$ , ат. %	$\Delta C_p \cdot 10^2$ (в Дж · г · ат <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup> ) при T, К					$x_2$ , ат. %	$\Delta C_p \cdot 10^2$ (в Дж · г · ат <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup> ) при T, К				
	400	600	800	1000	1200		400	600	800	1000	1200
Cs-K											
10	46	21	17	21	38	60*	54	33	25	42	63
20	63	42	38	38	54	70	46	29	21	33	54
30	80	46	42	54	67	80	33	21	17	25	42
40	88	59	50	55	71	90	21	13	8	17	33
50*	88	63	54	59	75						
60	84	63	54	54	75						
70	80	63	54	54	75	10	33	17	17	21	46
80	67	54	46	50	63	20*	50	29	29	38	59
90	54	29	25	33	46	30*	59	38	33	50	71
Cs-Na											
10	21	13	8	17	25	50	63	42	38	54	71
20	33	25	21	25	38	60	59	42	38	50	67
30*	46	33	29	33	54	70	54	42	38	46	63
40	50	38	29	42	59	80	46	33	33	42	50
50	54	38	29	42	63	90	25	17	17	17	29
K-Na											

\*См. сноски к табл. 2.5.

где  $F$  и  $\overline{F}_i$  — искомые абсолютные значения функций,  $F_i$  — соответствующая термодинамическая функция чистого компонента:  $(H_T - H_0)_i$ ,  $C_{pi}$ ,  $G_i$ ,  $S_i$  (берется по таблицам и уравнениям раздела 1.1.5);  $\Delta F$  и  $\Delta F_i$  определяют по данным для  $\Delta H$ ,  $\Delta C_p$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta \overline{H}_i$ ,  $\Delta G_i$ ,  $\Delta S_i$ . Абсолютную энтальпию сплава  $(H_T - H_0)$  отсчитывают от значения для аддитивной смеси чистых компонентов при  $T = 0$  К.

Погрешность рекомендуемых данных определяется погрешностями методик их получения, а также погрешностями, возникающими в процессе реализации этих методик. Погрешности методик связаны с неадекватностью алгоритма получения данных (в эксперименте или в расчете) реальным физическим процессам в исследуемом веществе. Эти погрешности, являющиеся систематическими, как правило, невозможно полностью учесть введением методических поправок. Вторая группа — это погрешности измерений (в эксперименте) и расчетного аппарата (в теории). И измерительные, и расчетные погрешности могут быть как систематическими, так и случайными. Рандомизация систематических погрешностей позволяет рассмотреть их совместно со случайными и построить итоговое распределение суммарной погрешности. Такая же процедура осуществлялась и при обработке нескольких массивов данных для оценки погрешности рекомендуемых значений. Суммарные погрешности термодинамических функций соответствуют принятой в термодинамике 95%-ной доверительной вероятности и, следовательно, равны 2  $\sigma$ -интервалу (где  $\sigma$  — корень квадратный

Таблица 2.8

Коэффициент активности ( $\gamma_i$ ) компонентов в двойных системах щелочных металлов

$x_2$ , ат. %	$\gamma_1, a_1$ и $\gamma_2, a_2$ соответственно при $T, K$					
	400		800		1200	
	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
	Cs-K					
0	1	1,014	1	0,883	1	0,807
10	0,996	1,057	0,995	0,934	0,995	0,862
20	0,994	1,075	0,990	0,965	0,988	0,900
30	0,998	1,061	0,988	0,970	0,982	0,915
40	1,009	1,040	0,989	0,968	0,977	0,924
50*	1,054	0,987	1,018	0,937	0,982	0,905
60	1,079	0,969	1,021	0,934	0,985	0,912
70	1,057	0,979	0,973	0,958	0,923	0,945
80	1,020	0,991	0,907	0,981	0,840	0,974
90	0,976	0,997	0,832	0,994	0,749	0,992
100	0,940	1	0,760	1	0,668	1
	K-Na					
0	1	3,121	1	2,132	1	1,822
10	1,020	2,136	1,018	1,508	1,017	1,313
20	1,057	1,754	1,047	1,292	1,042	1,147
30*	1,111	1,520	1,078	1,185	1,064	1,078
40	1,162	1,404	1,102	1,141	1,077	1,055
50	1,250	1,284	1,137	1,099	1,092	1,037
60*	1,367	1,192	1,174	1,070	1,103	1,029
70	1,632	1,083	1,290	1,015	1,178	0,992
80	1,887	1,032	1,346	1,000	1,188	0,989
90	2,181	1,007	1,367	0,998	1,148	0,996
100	2,499	1	1,337	1	1,062	1
	Cs-Na					
0	1	2,565	1	1,672	1	1,389
10	1,009	2,018	1,007	1,344	1,006	1,138
20*	1,025	1,850	1,014	1,294	1,010	1,124
30*	1,043	1,759	1,018	1,283	1,006	1,135
40	1,075	1,667	1,024	1,270	1,003	1,146
50	1,138	1,560	1,050	1,236	1,014	1,133
60	1,290	1,412	1,130	1,169	1,068	1,090
70	1,530	1,289	1,218	1,121	1,111	1,065
80	2,102	1,160	1,402	1,068	1,197	1,037
90	3,540	1,058	1,713	1,029	1,302	1,019
100	11,112	1	3,093	1	1,933	1

из дисперсии, или генеральный стандарт) указанного распределения, полученного с учетом ограниченности выборок, формирующих это распределение, т.е. с применением статистики Стьюдента. Результаты соответствующих оценок погрешности термодинамических функций для систем ЦМ приведены ниже:

Функция... $\delta, \%$	$\overline{\Delta H}$ 3-6	$\overline{\Delta H}_i$ 3-10	$\Delta C_p$ 15-20	$\gamma_i$ 4-10	$\overline{\Delta S}_i^*$ 15-20	$H_T - H_0$ 0,5-0,7
Функция... $\delta, \%$	$C_p$ 3-4	$S$ 1-2	$G$ 1-2	$(H_T - H_0)$ 0,5-1,5	$\overline{S}_i$ 1-2	$\overline{G}_i$ 1-2

Погрешность функций  $a_i, \Delta \overline{G}_i^*, \Delta \overline{G}_i, \Delta G^*, \Delta G$  такая же, как погрешность  $\gamma_i$ , а функций  $\overline{\Delta S}_i, \Delta S^*, \Delta S$  такая же, как  $\overline{\Delta S}_i^*$ . Погрешность  $\Delta H$  определена в результате анализа экспериментальных данных. Погрешность парциальной энтальпии образования  $\Delta \overline{H}_i$  примерно равна погрешности  $\Delta H$ , поскольку согласно методу ее вычисления, во-первых, в области эквимолярных концентраций  $d(\Delta H)/dx_i \rightarrow 0$  и, во-вторых, в области бесконечно разбавленных растворов  $\Delta \overline{H}_i^0 = \lim_{x_i \rightarrow 0} \Delta H/x_i (1 - x_i) = \lim_{x_i \rightarrow 0} Q_{\text{эф}}$ . При промежуточных

концентрациях погрешность возрастает. Большая погрешность  $\Delta C_p$  обусловлена низким значением этой избыточной функции [163, 175, 178]. Погрешности активности и энергии Гиббса, согласно методике их определения, зависят от ошибки эксперимента ( $\sim 4\%$ ) при определении граничных условий ( $T = 400 K$ ), погрешности подынтегральной функции  $\Delta \overline{H}_i$  ( $\leq 10\%$ ) и соотношения между вкладом начальных условий и интегрального члена в уравнениях (2.2). Увеличение погрешности энтропии связано с тем, что оба члена уравнений (2.6), (2.7) содержат  $\Delta \overline{H}_i$ , причем, как нетрудно видеть, погрешность  $\Delta \overline{H}_i$  не элиминируется и относится к небольшой разности величин. Прямое дифференцирование парциальной энергии Гиббса, разумеется, не может обеспечить большую точность. Погрешности абсолютных значений интегральных и парциальных функций определяются соотношениями между вкладами аддитивных и избыточных членов и их погрешностями.

Рекомендуемые данные (табл. 2.8) несколько расходятся с результатами расчетов Локшина и Игнатъева. Причины такого расхождения были рассмотрены при анализе отсчетных значений функций. В расчете высокотемпературных значений функций допущение  $RT \ln \gamma_i = \text{const}$ , сделанное этими авторами, означает равенство нулю избыточной энтропии и соответственно неизменность величины  $\Delta \overline{H}_i$  с изменением температуры, что, как видно из приведенных данных, не соответствует действительности. Кроме того, предположение о чисто параболической концентрационной зависимости  $\ln \gamma_i$  вдоль изотерм означает постоянство эффективного параметра взаимодействия  $Q_{\text{эф}} = \Delta H/x_i (1 - x_i)$ , что является еще более жестким допущением для жидкометаллических растворов [26, 162, 163]. Объективным критерием надежности рекомендуемых в табл. 2.8 данных может служить совпадение величины  $P_s = \sum P_{si} a_i$  с результатами экспериментального определения суммарного давления насыщения двойных систем (раздел 2.2.4, табл. 2.9). Как видно из таблицы, расхождение существенно меньше суммарного коридора погрешности расчета и эксперимента (см. раздел 2.2.4), при этом знак отклонения от закона Рауля полностью отвечает эксперименту. Таким образом, выявленный характер изменения термодинамических свойств жидкой фазы неидеальных жидкометаллических растворов ЦМ физически вполне достоверен и может служить обоснованием наблюдающегося в эксперименте знакопеременного отклонения от закона Рауля. Следует отметить, что степень неидеальности паровой

Таблица 2.9  
Сопоставление  $P_s = \sum_i P_s \cdot a_i$  с экспериментальными значениями  $P_s$   
двойных систем щелочных металлов

$x_2$ , ат. %	$P_s \cdot 10^4$ , МПа			
	T, К	расчет	эксперимент	по закону Рауля
		<i>Cs - K</i>		
30	800	161,1	161,5	163,3
	1200	5809	5900	5993
50,5 а*	800	134,1	134,2	134,3
	1200	5128	5207	5377
80	800	87,8	90,6	92,4
	1200	4292	4343	4490
		<i>K - Na</i>		
31,9 э	800	51,1	47,2	46,6
	1200	3357	3179	3121
50	800	42,5	38,7	36,8
	1200	2937	2799	2685
59,8 п	800	37,1	33,6	31,6
	1200	2671	2548	2450
80	800	24,3	22,8	20,3
	1200	2081	1992	1963
		<i>Cs - Na</i>		
20,9 э	800	168,3	168,9	164,9
	1200	5889	5960	5764
29,6 п	800	152,4	150,9	147,8
	1200	5436	5457	5293
50	800	116,1	116,9	107,7
	1200	4416	4514	4188
80	800	68,2	71,4	48,8
	1200	2952	3119	2565

\* а — азеотропная смесь, э — эвтектика; п — перитектика.

фазы при рассматриваемых параметрах, в том числе димеризация, невелика (см. раздел 1.3.2) и ею нельзя объяснить указанного отклонения, особенно его знакопеременности. Несколько худшее количественное соответствие  $P_{s, \text{расч}}$  и  $P_{s, \text{эксп}}$  для системы К—Na, чем для Cs—K и Cs—Na, объясняется небольшой растворимостью компонентов в твердой фазе, что приводит к некоторому загроблению результатов расчета по ДФР (по схеме для системы типа простой эвтектики), которые наряду с рассмотренными экспериментальными данными легли в основу определения функций на отсчетной изотерме.

Как видно из рекомендуемых данных, энтальпия образования положительна и растет с температурой. Соответственно положительна и избыточная теплоемкость. На кривой  $C_p = f(T)$  для взаимных сплавов ЦМ имеется

минимум, характерный и для чистых компонентов [23]. Следует подчеркнуть, что избыточная теплоемкость — не самая чувствительная термодинамическая характеристика неидеальности раствора. Отражая только температурное изменение теплоты смешения, она мало отличается от аддитивной величины, хотя сами теплоты могут быть существенными и даже обладать асимметрией. По-видимому, именно по этой причине Дуглас и др. (система К—Na) предположили, что возможен аддитивный расчет теплоемкости, однако (см. табл. 2.5—2.7) избыточные теплоемкости систем ЦМ необходимо учитывать. Избыточные энтальпии существенно несимметричны, т.е. неидеальность гораздо заметнее, чем для регулярных растворов (это подтверждается и более детальным анализом результатов Дугласа и др. совместно с [179], показывающим, что теплота смешения положительна и увеличивается с температурой). Особенно отчетлива асимметрия парциальных теплот, выявляющая влияние увеличения размерного фактора от системы Cs—K к системе Cs—Na; очевидна зависимость крайних парциальных теплот от размера атома растворенного компонента. Вполне понятно, что максимум концентрационных зависимостей избыточной теплоемкости не соответствует максимумам интегральных энтальпий образования (точки пересечения парциальных энтальпий компонентов). Это легко проследить по температурной зависимости эффективного параметра взаимодействия. Знакопеременность отклонения от закона Рауля вызвана инверсией знака  $\ln \gamma_i$ , когда эта функция проходит через ноль. Это, естественно, соответствует инверсии функции  $\Delta \bar{G}_i^*$ , но, кроме того, приводит и к инверсии избыточной энтропии  $\Delta \bar{S}_i^*$ . Следовательно, жидкометаллическая система при изменении параметров состояния претерпевает изменения от атермального раствора, когда определяющим является конфигурационный член [см. выражения (2.6), (2.7)], к регулярному, когда выполняется условие Гильдебранда  $\Delta \bar{S}_i^* = 0$ ,  $\Delta \bar{H}_i = \Delta \bar{G}_i^*$ , и затем к раствору, для которого оба члена в выражении для избыточной энтропии существенны. Следует подчеркнуть, что зона инверсии  $\Delta \bar{G}_i^*$  ( $\Delta \bar{G}_i^* = 0$ ), в которой раствор является псевдоидеальным, и зона инверсии  $\Delta \bar{S}_i^*$  ( $\Delta \bar{S}_i^* = 0$ ), где раствор является псевдорегулярным, как видно из выражения для  $\Delta \bar{S}_i^*$ , не совпадают. Условие  $\ln \gamma_i = 0$  означает, что для заведомо реального раствора существует область, в которой парциальное давление компонента подчиняется законам для идеальных растворов. Это аналогично инверсии фактора сжимаемости однокомпонентной системы, для которой существует область параметров состояния (при температурах ниже температуры Бойля и отрицательном втором вириальном коэффициенте), где все вириальные коэффициенты отличны от нуля, а вещество тем не менее подчиняется уравнению состояния идеального газа. Непосредственная причина наблюдаемых особенностей термодинамических свойств систем, в том числе инверсии, а также асимметрии функций — характер температурной и концентрационной зависимостей энтальпии образования. Достаточно убедительную интерпретацию этих зависимостей (не противоречащую поведению удельного объема [105, 176, 180, 181, 187, 188]), в частности их связь с микроскопическими характеристиками жидкометаллического сплава (параметрами ближнего порядка, эффективными энергиями межчастичного взаимодействия), можно получить на основе квазихимической теории, развитой применительно к этим сплавам с учетом концентрацион-

ных зависимостей парных взаимодействий всех трех типов [26, 162, 163]. При этом учитывается внешнее окружение атомов, т.е. данная модель выходит за рамки, установленные в классическом варианте, разработанном Гуттенгеймом\*.

#### 2.2.4. Давление насыщения

Давление насыщенных паров систем Cs–K, K–Na, Cs–Na при высоких температурах было исследовано [189] статическим манометрическим методом. Диапазон температур 750–1300 К, погрешность изменяется от 1–1,5% при высоких температурах до 2,5–3% – при минимальной. Отмечено знакопеременное отклонение различных систем от закона Рауля. Аналогичный эффект получен Изотовым, Нисельсоном при изучении систем, содержащих K, Rb, Cs, Шуманом (один состав системы Rb–Na, 39,22 ат.% Na), Бониллой, Сони, Маккензи (K–Na); библиографию см. в [30]\*\*. Рекомендуемые данные представлены в табл. 2.10.

#### 2.2.5. Капиллярные свойства

Систематические экспериментальные исследования поверхностного натяжения (ПН)  $\sigma$  двойных систем ЩМ начаты совсем недавно и охватывают интервал температур от 300 до 450 К [190] (Cs–Rb, Rb–K, Cs–K, K–Na, Rb–Na; метод лежащей капли; 15–20 составов каждого сплава; чистота компонентов выше 99,99%; остаточное давление  $P < 10^{-4}$  Па;  $\delta \sigma \approx 2\%$ ). Более ранние исследования Эвинга и Эткинсона (метод капиллярного поднятия), Бредхарста и Бьюхенена (метод лежащей капли), Пугачевича и Лебедева (метод максимального давления в газовом пузыре) выполнены только для сплава K–Na, причем полученные результаты противоречивы (библиографию см. в [88]). Данные, как правило, занижены, на изотермах имеются ложные экстремумы. Методический анализ показывает, что причиной этих аномалий являются примеси, в том числе кислород, растворимость которого в ЩМ может превышать 1% [118–123, 191]. Этот фактор специально исследован Эддисоном и др. (измерения ПН натрия с дозируемой примесью кислорода в атмосфере аргона, библиографию см. в [88]). Новейшие данные [190] о ПН чистых компонентов упомянутых сплавов в силу указанных причин несколько превышают рекомендуемые в обзоре [88] (при сохранении среднего значения  $d\sigma/dT$ ) и в пределах гарантированного допуска (3–5%) соответствуют данным, рекомендуемым в разделе 1.1.7 для области низких температур ( $T \leq 450$  К). В рамках электронно-статистической модели Томаса–Ферми получены [88, 192] капиллярные характеристики всех двойных сплавов ЩМ с компонентами Na, K, Rb, Cs; расчет выполнен для полного спектра составов в интервале температур

\* Расчеты концентрационных зависимостей избыточных термодинамических функций сплавов ЩМ с привлечением модельных представлений и результатов термодинамического эксперимента, с использованием структурных данных и модельных потенциалов в аналитических и численных методах, а также квантовомеханические расчеты из первых принципов содержатся в работах [296, 297, 299–307, 328].

\*\* В недавней работе [323] содержатся сведения только для одной концентрации системы Cs–K, причем отсутствует анализ достоверности по отношению к имеющимся литературным данным.

Таблица 2.10

Давление насыщения ( $P_S$ ) двойных систем щелочных металлов

$x_2$ , ат.%	$P_S \cdot 10^4$ , МПа, при T, K					$x_2$ , ат.%	$P_S \cdot 10^4$ , МПа, при T, K				
	800	900	1000	1100	1200		800	900	1000	1100	1200
Cs–K						K–Na					
10	198,2	652,2	1661	3580	6687	60*	33,6	139,2	437,4	1117	2448
20	183,7	602,5	1546	3361	6323	70	28,5	118,8	379,9	988,9	2206
30	161,5	552,3	1434	3112	5900	80	22,8	98,4	321,2	862,3	1972
40	151,2	504,4	1323	2902	5550	90	16,5	75,4	262,6	740,5	1763
50*	135,2	456,2	1215	2696	5207	Cs–Na					
60	120,8	413,0	1109	2521	4920	10	193,0	631,5	1620	3454	6482
70	105,5	371,4	1018	2345	4659	20*	168,9	551,6	1432	3100	5960
80	90,6	329,5	933,2	2192	4443	30*	150,9	497,5	1292	2819	5457
90	76,5	292,0	854,7	2058	4239	40	133,0	442,0	1171	2564	4948
K–Na						50	116,9	389,0	1029	2298	4514
10	57,5	235,0	726,2	1799	3778	60	102,7	343,5	908,8	2043	4085
20	52,4	215,6	667,7	1653	3495	70	89,8	296,6	790,3	1809	3634
30*	47,2	194,1	595,6	1490	3179	80	71,4	243,9	662,9	1530	3119
40*	43,5	179,1	550,4	1381	2950	90	49,0	170,7	483,0	1169	2465
50	38,7	159,0	492,8	1255	2699						

\* См. сноски к табл. 2.5.

400–1000 К\* (литиевые системы не рассматривались из-за малой электронной плотности атомов лития). Характер концентрационных зависимостей  $\sigma$  подтверждается результатами измерений [190] ( $T \leq 450$  К); количественные различия не превышают 10–15%. Эту величину можно считать средней погрешностью рекомендуемых в табл. 2.11 данных. Эти данные показывают, что сплав с большим размерным фактором является сегрегированным, т.е. в его поверхностных слоях адсорбируется поверхностно-активный компонент, которым является металл с более крупными атомами. Полученные в [88, 192] расчетные изотермы составов атомных слоев в переходной зоне, результаты исследования ближней упорядоченности на поверхности жидкометаллических сплавов методом Оже-спектроскопии [97], а также измерение фотоэмиссии [193] подтверждают этот вывод. Влияние поверхностно-активного компонента с температурой уменьшается, чем объясняется кажущаяся аномалия поведения производной  $d\sigma/dT$ , обычно отрицательной, а в области малых концентраций тяжелого компонента – положительной; это связано с возможным пересечением соответствующих изотерм. Для сплавов с небольшим размерным фактором концентрационная зависимость ПН приближается к аддитивной. Такой

\* См. также [314] и статьи 1985–1986 гг. в том же журнале с анализом возможности расчета  $\sigma$  бинарных систем методом функционала плотности.

Таблица 2.11  
Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) двойных систем  
щелочных металлов при  $P = P_s$

T, K	$\sigma, \text{мН} \cdot \text{м}^{-1}, \text{ при } x_2, \text{ ат.}\%$										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Cs-K											
400	66	67	67	67	67	67*	68	68	69	70	108
600	56	56	57	57	57	57	57	58	59	60	94
800	47	47	47	47	47	47	47	47	47	48	79
1000	38	37	37	37	37	36	36	35	35	36	64
K-Na											
400	108	112	116	122**	125	130	134***	139	144	160	197
600	94	98	102	107	110	115	119	123	128	146	176
800	79	83	87	92	96	100	104	108	112	117	157
1000	64	68	72	77	80	84	88	92	96	101	138
Cs-Na											
400	66	71	74**	78***	81	84	87	90	93	97	197
600	56	60	64	67	71	74	77	80	83	87	176
800	47	51	54	58	61	64	67	70	73	76	157
1000	38	41	45	48	51	54	57	59	62	64	138

\* Данные для азеотропной системы (50,5 ат.% K).

\*\* Данные для эвтектик K-Na и Cs-Na (31,9 и 20,9 ат.% Na соответственно).

\*\*\* Данные для перитектик K-Na и Cs-Na (59,8 и 29,6 ат.% Na соответственно).

Таблица 2.12  
Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) двойных систем  
щелочноземельных металлов при  $P = P_s$

T, K	$\sigma, \text{мН} \cdot \text{м}^{-1}, \text{ при } x_2, \text{ ат.}\%$					
	0	20	40	60	80	100
Sr-Ca						
1200	280	286	291	296	302	355
1400	269	273	277	281	287	333
1600	257	260	264	267	273	311
Ba-Ca						
1200	253	251	250	249	248	355
1400	240	238	237	236	235	333
1600	226	224	224	224	223	311
Ba-Sr						
1200	253	250	246	243	242	280
1400	240	238	235	234	232	269
1600	226	225	224	223	222	257

характер концентрационно-температурных зависимостей ПН достаточно типичен для жидкометаллических растворов [86, 181]. Следует отметить, что результаты последних весьма точных измерений ПН двойных систем ЩМ [190] высокой чистоты свидетельствуют об отсутствии аномалий на изотермах  $\sigma(x)$  в зоне характерных точек диаграммы фазового равновесия, что согласуется с данными о фотоэмиссии [193], чрезвычайно чувствительной к образованию соединений.

Если для двойных систем ЩМ нет экспериментальных данных о ПН при высоких температурах, то для систем ЩЗМ их вообще нет. Рекомендуемые в табл. 2.12 значения для всех промежуточных концентраций систем, состоящих из Ca, Sr, Ba (для этих компонентов есть надежные данные, табулированные в разделе 1.1.7), получены расчетным путем на основе упомянутой выше электронно-статистической теории [194] в интервале температур от 1200 до 1600 К; как и для систем ЩМ, рассчитаны изотермы составов атомных слоев межфазной зоны. Характер поведения зависимости  $\sigma = f(x_i, T)$  и средние по температурам и концентрациям погрешности качественно такие же, как и для систем ЩМ. Как и для чистых компонентов, для жидкометаллических сплавов отсутствуют исчерпывающие данные о краевых углах смачивания различных конструкционных материалов. В [88] имеются данные о краевых углах смачивания жидкими щелочными металлами металлических и оксидных материалов. Дальнейшим развитием разработок Гроссе являются его оценки ПН жидкометаллических растворов при высоких температурах на основе метода подобия. Ниженко и др. сформулировали условия появления минимума на изотермах ПН, Еременко и Василиу предложили классификацию жидкометаллических систем по типам изотерм ПН (библиографию см. в [86, 88]).

## 2.3. ПЕРЕНОСНЫЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ\*

### 2.3.1. Электропроводность

Результатов параллельных экспериментальных и теоретических исследований электропроводности ( $\kappa$ ) жидких сплавов щелочных металлов оказалось достаточно для табулирования данных и их физической интерпретации. Переносные свойства простых жидких металлов рассчитывают обычно на основе теории Займана, которую обобщают и на сплавы (теория Фабера-Займана) [99]. В ряде работ, в частности в [107], строго показано, что ограничение для жидких щелочных металлов, связанное с неравномерностью использования приближения времени электронной релаксации, т.е. приближения упругого борновского рассеяния в кинетическом уравнении Больцмана (в легких одновалентных металлах, например в литии, кулоновское взаимодействие плохо экранируется внутренними электро-

\* Как и для однокомпонентных жидкометаллических систем, наименее изученным переносным теплофизическим свойством является диффузия. Определенный прогресс достигнут в 80-е годы [287], в то время как в обзорах [24, 106, 115] появились только первые упоминания на эту тему для ЩМ и ЩЗМ.

В работе [313] получены данные о термодиффузии и термо-ЭДС бинарных сплавов ЩМ.

нами и поэтому может быть сильным), не является жестким. В связи с этим формулы Займана для чистых металлов и сплавов получены не из кинетического уравнения, а исходя из общей теории линейной релаксации Кубо. Для расчетов по формуле Займана необходимо знать статистический структурный фактор и псевдопотенциал (допущение о малости псевдопотенциала является лимитирующим в теории Фабера—Займана). Имеются более сложные теоретические подходы, но по-видимому, дифракционная модель Займана и ее уточненные модификации [100] единственно приемлемы для практических расчетов, причем не только электропроводности жидких ЦМ и их сплавов, но и (с дополнительными допущениями) термо-ЭДС, эффекта Холла, магнитной восприимчивости, теплопроводности. Дополнительные данные о бинарных сплавах получены в работе [108]. Применение теории Займана для расчетов электропроводности конкретных систем требует преодоления трудности, связанной с определением структурного фактора, что особенно существенно при исследовании сплавов. Вводимые в этом случае парциальные и перекрестные структурные факторы, учитывающие корреляцию в положении ионов различного сорта, являются функциями, используемыми в расчете, а не наблюдаемыми физическими величинами. В эксперименте по дифракции рентгеновских лучей или нейтронов непосредственно определяют единую интерференционную функцию сплава и, следовательно, единый структурный фактор. Парциальные структурные факторы могут быть выделены при анализе трех независимых дифракционных экспериментов. Чтобы обойти трудности, связанные с определением парциальных структурных факторов, используют [99] модель "раствора замещения" с единым структурным фактором. Анализ достоверности этой модели дан в [49], а пути ее уточнения с аналитическим определением парциальных структурных факторов — в [32, 36]. Аналитические выражения (с подгоночным параметром — плотностью упаковки) для структурного фактора чистого компонента и парциальных структурных факторов в сплавах получены [32, 36] путем решения уравнения Перкуса—Йевики (подробнее см. раздел 1.1.2) для модели твердых сфер. Показана [47, 104, 109] приемлемость этого подхода для жидких ЦМ (при некоторых ограничениях), рассмотрены альтернативные варианты теории, в том числе с большим числом подгоночных параметров. Примерами определения структурных факторов жидких ЦМ и их сплавов в дифракционных экспериментах могут служить данные [103, 105], полученные при относительно низких температурах, и данные [195], полученные для области высоких температур и давлений\*. Хорошие результаты удается получить, используя методы молекулярной динамики, в частности [53], получены данные для жидких ЦМ в широком интервале давлений. Один из последних чисто аналитических результатов получен в работе [196]. Следует отметить, что методика Ашкрофта [32, 36] дает удовлетворительные результаты определения структурного фактора жидкого металла только при температурах, близких

\* Изучение структуры и межионного взаимодействия в сплавах ЦМ в дифракционном эксперименте рассеяния нейтронов для сплава К—Na предпринято в [301], данные о парциальных структурных факторах с расчетами термодинамических свойств, электропроводности, магнитной восприимчивости сплавов имеются в [298, 300, 302, 308—310].

к  $T_{пл}$ . С повышением температуры наблюдаемая форма структурного фактора  $S(q)$  не воспроизводится ни при каком подгоночном параметре — плотности упаковки. Это связано с отличием реального парного потенциала от потенциала кристаллического металла (см. [47, 49, 104]). Благодаря искусственному увеличению числа подгоночных параметров в модели Ашкрофта до двух температурная зависимость, разумеется, уточняется, но расчеты становятся неоправданно сложными.

В литературе рассмотрен вопрос о применимости метода псевдопотенциала к простым жидким металлам (см. раздел 1.1.2). В специальных исследованиях [105] рассмотрены различные выражения для формфакторов псевдопотенциала при расчете электропроводности ЦМ, которые сравниваются с экспериментальными значениями  $k$ . Показано, что наилучшим является модельный псевдопотенциал Абаренкова—Анималу—Хейне [40] с учетом нелокальности (особенно существенной для лития). Параметры псевдопотенциала могут быть определены подгонкой по спектроскопическим данным.

Температурная зависимость электросопротивления, согласно формуле Займана, определяется температурными зависимостями структурного фактора и формфактора псевдопотенциала. С повышением температуры отмечается рост структурного фактора (в расчетной области — существенно левее первого максимума — из-за оседания и уширения пиков) и соответственно увеличение электросопротивления. Формфактор псевдопотенциала весьма чувствителен к атомному объему, и увеличение последнего с температурой также приводит к повышению электросопротивления. В модели "замещения" с общим структурным фактором концентрационная зависимость электросопротивления обусловлена в основном изменением формфактора с концентрацией.

Указанные физические основы расчетно-теоретического определения электропроводности позволяют выявить основные источники погрешности: ограничение теории Фабера—Займана для жидких ЦМ, связанное с использованием приближения упругого борновского рассеяния, применение модели "раствора замещения" вместо определения парциальных структурных факторов при использовании формулы Фабера—Займана для сплавов; ограничения методики Ашкрофта (определение структурного фактора) решением уравнения Перкуса—Йевики для твердосферной жидкости, особенно при повышении температуры; адекватность выбора формфактора и параметров псевдопотенциала; увеличение влияния коллективных эффектов с повышением температуры. Оценка проводимости жидких сплавов осложнена двумя факторами: рассеяние на тепловых колебаниях ионов (фононах) чистого металла (по сравнению с незатухающей электронной волной в идеальном неподвижном кристалле при  $T = 0$ ) заменяется в жидком сплаве в основном рассеянием на самих хаотически распределенных ионах (хаотизация фаз рассеиваемых электронов, т.е. расфазированная электронная волна) и хаотически распределенных ионах примесей, причем первый фактор можно также отождествить с влиянием примесей при предельно высокой их концентрации. В результате при правильном качественном отражении концентрационной и температурной зависимостей количественные расхождения с экспериментальными данными уже при 400—500 К достигают 30%. Поэтому единственным надежным источником данных для

Таблица 2.13

Электропроводность ( $\kappa$ ) систем щелочных металлов

T, K	$\kappa \cdot 10^{-6}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}, \text{ при } x_2, \text{ ат. \%}$				
	0	10	20	30	40
1	2	3	4	5	6
Cs-Rb					
300	—	2,49	2,35	2,29	2,29
350	2,410	2,21	2,12	2,07	2,07
400	2,107	1,99	1,92	1,89	1,90
500	1,671	1,61	1,58	1,55	1,56
600	1,372	1,33	1,32	1,31	1,33
800	0,977	0,954	0,953	0,951	0,961
1000	0,719	0,710	0,714	0,716	0,723
1200	0,529	0,528	0,532	0,536	0,543
Rb-K					
325	4,255	4,35	4,37	4,52*	4,61
350	3,906	3,94	3,98	4,10	4,20
400	3,335	3,38	3,41	3,53	3,61
500	2,545	2,60	2,65	2,75	2,82
600	2,018	2,07	2,12	2,22	2,27
800	1,356	1,39	1,43	1,50	1,54
1000	0,958	0,985	1,015	1,06	1,09
1200	0,691	0,696	0,718	0,750	0,770
Cs-K					
250	—	—	—	—	1,98
300	—	2,20	1,97	1,86	1,85
350	2,404	2,01	1,82	1,73	1,74
400	2,107	1,83	1,69	1,63	1,64
500	1,671	1,52	1,44	1,41	1,43
600	1,372	1,30	1,26	1,25	1,28
800	0,977	0,952	0,942	0,949	0,977
1000	0,719	0,713	0,715	0,727	0,752
1200	0,529	0,532	0,538	0,551	0,571
K-Na					
300	—	—	3,41	2,75**	2,66
350	6,896	4,10	3,11	2,61	2,50
400	5,799	3,66	2,82	2,42	2,33
500	4,346	2,99	2,44	2,12	2,05
600	3,382	2,55	2,14	1,90	1,84
800	2,188	1,83	1,63	1,50	1,48
1000	1,485	1,33	1,23	1,17	1,17
1200	1,027	0,97	0,93	0,91	0,91
Rb-Na					
300	—	2,53	1,99**	1,61	—
350	3,846	2,26	1,82	1,51	1,46

$\kappa \cdot 10^{-6}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}, \text{ при } x_2, \text{ ат. \%}$					
50	60	70	80	90	100
7	8	9	10	11	12
Cs-Rb					
2,34*	2,51	2,76	3,13	3,66	—
2,12	2,27	2,47	2,77	3,24	3,906
1,93	2,06	2,23	2,48	2,86	3,335
1,59	1,67	1,80	1,97	2,21	2,545
1,35	1,43	1,51	1,63	1,79	2,018
0,990	1,04	1,09	1,15	1,24	1,356
0,743	0,772	0,806	0,846	0,896	0,958
0,557	0,577	0,598	0,624	0,657	0,691
Rb-K					
4,81	5,08	5,46	5,99	—	—
4,39	4,61	4,93	5,32	5,99	6,849
3,77	3,97	4,22	4,57	5,08	5,799
2,96	3,11	3,30	3,51	3,82	4,346
2,38	2,51	2,67	2,87	3,10	3,382
1,61	1,69	1,78	1,90	2,03	2,188
1,13	1,18	1,24	1,31	1,39	1,485
0,800	0,833	0,873	0,920	0,969	1,027
Cs-K					
2,07*	2,27	—	—	—	—
1,94	2,12	2,45	3,09	4,39	—
1,83	2,00	2,31	2,86	3,88	6,944
1,73	1,89	2,15	2,65	3,53	5,799
1,52	1,66	1,88	2,23	2,79	4,346
1,36	1,48	1,67	1,94	2,22	3,382
1,04	1,13	1,25	1,42	1,60	2,188
0,799	0,859	0,941	1,05	1,17	1,485
0,606	0,648	0,703	0,776	0,850	1,027
K-Na					
2,67	2,80***	3,14	—	—	—
2,49	2,60	3,02	3,83	5,75	—
2,33	2,43	2,79	3,48	5,00	9,659
2,05	2,15	2,44	2,98	4,11	7,250
1,84	1,92	2,18	2,62	3,55	5,659
1,49	1,56	1,75	2,05	2,63	3,701
1,19	1,25	1,38	1,59	1,96	2,561
0,94	0,99	1,09	1,23	1,48	1,831
Rb-Na					
—	—	—	—	—	—
1,47	1,62	1,87	2,47	3,89	—

Таблица 2.13 (окончание)

1	2	3	4	5	6
Rb-Na					
400	3,335	2,13	1,71	1,43	1,38
500	2,545	1,75	1,48	1,27	1,23
600	2,018	1,50	1,28	1,12	1,10
800	1,356	1,12	1,00	0,919	0,916
1000	0,958	0,845	0,785	0,746	0,755
1200	0,691	0,629	0,603	0,591	0,607
Cs-Na					
300	—	1,167	0,797**	0,679***	0,626
350	2,404	1,119	0,781	0,665	0,617
400	2,107	1,066	0,759	0,654	0,607
500	1,671	0,971	0,712	0,617	0,581
600	1,372	0,877	0,661	0,584	0,552
700	1,150	0,823	0,606	0,549	0,522
800	0,977	0,699	0,546	0,500	0,482
1000	0,719	0,564	0,466	0,436	0,427
1200	0,529	0,447	0,389	0,371	0,370
Na-Li					
500	7,250	6,02	—	—	—
600	5,659	4,85	4,37	—	—
700	4,534	4,05	3,74	3,52	3,38
800	3,701	3,41	3,24	3,11	3,04
1000	2,561	2,46	2,40	2,37	2,37
1200	1,831	1,81	1,81	1,83	1,86

\* Данные для азеотропных систем Cs-Rb (47,5 ат. % Rb), Rb-K (33,3 ат. % K), Cs-K (50,5 ат. % K).

\*\* Данные для эвтектик K-Na (31,9 ат. % Na), Rb-Na (17,9 ат. % Na), Cs-Na (20,9 ат. % Na).

\*\*\* Данные для перитектик K-Na (59,8 ат. % Na), Cs-Na (29,6 ат. % Na).

табулирования зависимости  $\kappa = f(T, x)$  является эксперимент, результаты которого — и основа для проверки теории, и реперные точки в теоретических зависимостях электропроводности от температуры и концентрации.

Представленные в табл. 2.13 рекомендуемые значения электропроводности базируются на экспериментальных данных [102, 105] с учетом значений, приведенных в разделе 1.2.1 для чистых компонентов (погрешность  $\leq 5\%$ ). Следует отметить, что в отличие от других данных результаты, приведенные в [102], получены в широком диапазоне давлений. Поскольку для чистых компонентов имеются результаты и при высоких температурах, возможна экстраполяция в эту область и данных для сплавов [102, 105].

В металлах с резко очерченной поверхностью Ферми в рамках приближения упругого борновского рассеяния строго выполняется закон Видемана-Франца  $\lambda/\kappa T = L = L_0 = \text{const}$ . Смысл постоянства числа Лоренца  $L_0$  заключается в том, что при чисто упругих соударениях носителей тока с

7	8	9	10	11	12
Rb-Na					
1,39	1,51	1,76	2,29	3,57	9,659
1,23	1,32	1,55	1,97	3,03	7,250
1,09	1,19	1,38	1,76	2,60	5,659
0,922	1,01	1,16	1,45	2,03	3,701
0,771	0,848	0,965	1,18	1,59	2,561
0,628	0,692	0,784	0,944	1,23	1,831
Cs-Na					
—	—	—	—	—	—
0,631	0,711	0,908	1,266	—	—
0,623	0,696	0,877	1,208	2,155	9,659
0,594	0,664	0,820	1,105	1,880	7,250
0,560	0,626	0,773	1,029	1,695	5,659
0,537	0,599	0,733	0,957	1,562	4,534
0,496	0,549	0,667	0,866	1,389	3,701
0,443	0,490	0,590	0,755	1,155	2,561
0,387	0,429	0,512	0,646	0,947	1,831
Na-Li					
—	—	—	—	—	3,810
—	—	—	—	—	3,431
—	—	—	3,10	3,11	3,139
2,97	2,91	2,87	2,86	2,86	2,903
2,36	2,36	2,38	2,41	2,45	2,529
1,89	1,93	1,98	2,04	2,12	2,232

рассеивателями и друг с другом время релаксации импульса и энергии одно и то же, т.е. частота соударений и их эффективность совпадают. Следовательно, отклонение выражения для  $L$  от  $L_0$  связано с наличием неупругих процессов, различным образом изменяющих поток заряда и энергии [40]. Другой причиной отклонения числа Лоренца  $L$  от классического  $L_0$  может быть уменьшение степени вырождения электронного газа [109] при повышении температуры. Основной причиной изменения числа Лоренца при плавлении является структурное разупорядочение, приводящее к конечной величине размытия ступеньки Ферми. В жидких ЦМ при  $T_{пл} \leq T \leq 1200$  К имеем  $0,95 \leq L/L_0 \leq 0,85$  [109], что подтверждается данными разделов 1.2.1 и 1.2.2. Для бинарных сплавов ЦМ зависимость отношения  $L/L_0$  от концентрации определяется главным образом изменением формфактора (в рамках модели замещения), а температурная зависимость — изменением формфактора и величины  $S(q)$ . В табл. 2.13 и данные раздела 2.3.2 позволяют получить зависимость  $L/L_0 = f(T, x_i)$ .



### 2.3.2. Теплопроводность

Измерена [197] теплопроводность двойных систем ЦМ (компоненты — Na, K, Cs) в широком диапазоне температур и концентраций. Применялся метод стационарного осевого теплового потока с эталонным образцом в качестве тепломера;  $350 \leq T \leq 1100$  К;  $P \approx P_s$ ; погрешность 8–12% (табл. 2.14). В более ранних работах исследовалась только система K–Na, причем для выборочных составов — преимущественно эвтектического и стехиометрического K–2Na (Эвинг и др., Новиков и др., Никольский и др., Ягги и Унтермайер, Теппер и др. — эвтектика; Эвинг, Хорнбек, Рассел и Дим — стехиометрия K–2Na). Библиографию см. в [1, 9].

### 2.3.3. Вязкость

Вязкость бинарных систем с компонентами Na, K, Cs при высоких температурах исследовалась [176] методом затухающих крутильных колебаний стаканчика, заполненного расплавом. Экспериментальные значения кинематической вязкости получены в интервале температур от 350 до

Таблица 2.14

Теплопроводность ( $\lambda$ ) двойных систем щелочных металлов

T, К	$\lambda$ , Вт · м <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup> , при $x_2$ , ат. %										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
	Cs–K										
350	19,5	15,9	14,4	13,7	13,6	14,1*	15,6	17,4	19,5	23,3	51,5
400	19,5	16,0	14,6	14,2	14,3	15,2	17,0	19,2	22,3	29,1	50,2
500	19,3	16,2	14,8	14,6	15,2	16,8	18,8	21,1	24,5	32,2	47,6
600	19,1	16,2	14,9	14,8	15,6	17,3	19,3	21,5	24,7	31,3	45,0
700	18,6	15,8	14,7	14,8	15,6	17,0	18,8	21,1	24,0	29,7	42,4
800	18,0	15,4	14,0	14,0	15,5	17,2	19,1	21,1	23,0	26,7	39,9
900	17,3	14,8	13,5	13,5	14,9	16,6	18,5	20,4	22,1	25,0	37,3
1000	16,5	14,8	13,2	13,5	14,4	15,6	17,5	19,5	21,7	24,4	34,7
1100	15,5	13,6	13,5	13,2	14,0	15,2	17,0	18,9	21,7	23,8	32,1
	K–Na										
350	51,5	35,1	26,9	23,0**	22,0	22,3	23,7***	26,9	32,3	—	—
400	50,2	36,2	28,0	23,7	22,8	23,0	24,6	28,1	33,4	43,4	83,9
500	47,6	37,7	29,9	25,0	23,9	24,3	26,2	29,7	34,8	48,7	80,0
600	45,0	36,7	30,3	25,9	24,6	25,1	27,0	30,2	34,9	48,3	76,0
700	42,4	35,4	30,0	26,1	25,0	25,5	27,2	30,4	34,7	45,4	72,1
800	39,9	33,7	29,2	25,8	25,0	25,5	27,1	30,4	34,4	43,0	68,2
900	37,3	31,4	27,3	25,2	24,7	25,2	27,0	30,4	34,2	41,3	64,3
1000	34,7	29,1	25,4	24,4	24,0	24,8	26,8	30,3	34,2	40,0	60,4
1100	32,1	26,7	24,5	23,3	23,1	24,1	26,6	30,1	34,1	39,7	56,5

\* Данные для азеотропной смеси Cs–K (50,5 ат. % K).

\*\* Данные для эвтектики K–Na (31,9 ат. % Na).

\*\*\* Данные для перитектики K–Na (59,8 ат. % Na).

1300 К во всем диапазоне составов. По значениям о плотности были рассчитаны значения динамической вязкости при  $P \approx P_s$ . Погрешность рекомендуемых значений кинематической и динамической вязкости систем Cs–K и K–Na (табл. 2.15) составляет около 3%.

### 2.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ПЕРЕНОСНЫЕ СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Экспериментальные исследования свойств трехкомпонентной системы Na–K–Cs были в основном сосредоточены на эвтектической композиции (13,9 ат. % Na – 43,5 ат. % K – 42,6 ат. % Cs) с эффективной атомной массой  $A_{эф} = 76,83$ . Как было указано во Введении, эта эвтектика обладает уникальным комплексом свойств как жидкометаллический теплоноситель энергетических установок и прежде всего предельно низкой для металлических жидкостей температурой кристаллизации (195 К), что обеспечивает максимально широкий рабочий диапазон устройств с этим теплоносителем.

Плотность, сжимаемость. Плотность трехкомпонентной эвтектики Na–K–Cs была измерена Теппером и др. (библиографию см. в [160]) и в недавней работе [176]. Теппер и др. применили метод дилатометра с определением положения мениска в зависимости от температуры путем просвечивания рентгеновскими лучами. Дилатометр изготовлен из нержавеющей стали 316; интервал температур 210–1100 К. Зависимость  $\rho = f(T)$  линейна во всем интервале температур. Разброс составляет около  $3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ . При определении плотности пикнометрическим методом [176] пикнометр также изготавливают из нержавеющей стали; результаты экспериментов при  $300 \leq T \leq 1300$  К аппроксимируются уравнением

$$\rho = 1452,2 - 410,1 \cdot 10^{-3} (T - 273) - 19,1 \cdot 10^{-6} (T - 273)^2. \quad (2.10)$$

Относительная погрешность рекомендуемых данных, приведенных ниже:

T, К	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг · м <sup>-3</sup>	1,442	1,400	1,358	1,315	1,273	1,231	1,188	1,144	1,101	1,057	1,012

составляет 0,2–0,5%; приведенные значения плотности отвечают давлению насыщения. Расхождение с данными Теппера и др. составляет 1,7% при комнатной температуре и 3% — при 1100 К, причем данные Теппера и др. завышены. К сожалению, Теппером не указана чистота компонентов и точность определения массы образца. Параллельно с плотностью Теппер и др. определили сжимаемость тройной эвтектики в интервале температур от 273 до 925 К при максимальном давлении 11 МПа. Опыты проводились в толстостенном дилатометре из той же нержавеющей стали, давление передавалось аргоном, а объем измеряли при помощи рентгеновского просвечивания. Данные носят оценочный характер и были представлены графически в виде трех мелкомасштабных изотерм.

Калорические свойства. Почти полное отсутствие экспериментальных данных о калорических свойствах многокомпонентных систем щелочных металлов объясняется не только технологической сложностью работы с ними, особенно при температурах порядка 1300 К, но и трудностями измерения весьма малых избыточных функций. Это связано с возможным влиянием (которое в данном случае будет существенным)

Таблица 2.15

Кинематическая ( $\nu$ ) и динамическая ( $\eta$ ) вязкость сплавов Cs—K и K—Na

T, K	$\nu \cdot 10^7, \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , и $\eta \cdot 10^4, \text{ Па} \cdot \text{с}$ соответственно при $x_2$ , ат. %									
	0		10		20		30		40	
	Cs—K									
350	2,91	5,27	3,02	5,29	3,13	5,26	3,23	5,18	3,49	5,27
400	2,41	4,30	2,48	4,28	2,55	4,22	2,62	4,14	2,81	4,18
450	2,08	3,65	2,12	3,59	2,16	3,53	2,22	3,46	2,38	3,49
500	1,85	3,18	1,88	3,13	1,91	3,06	1,95	2,99	2,08	3,01
550	1,67	2,83	1,69	2,77	1,72	2,71	1,76	2,65	1,87	2,66
600	1,54	2,56	1,55	2,50	1,57	2,44	1,60	2,38	1,70	2,38
700	1,34	2,16	1,35	2,10	1,37	2,05	1,39	2,00	1,48	2,00
800	1,22	1,89	1,22	1,84	1,24	1,79	1,26	1,75	1,34	1,75
900	1,13	1,69	1,13	1,64	1,14	1,59	1,17	1,56	1,24	1,56
1000	1,07	1,54	1,07	1,49	1,08	1,45	1,11	1,42	1,18	1,43
1100	1,02	1,41	1,03	1,37	1,04	1,34	1,06	1,31	1,13	1,32
1200	1,01	1,32	1,00	1,28	1,01	1,25	1,03	1,22	1,10	1,23
1300	0,99	1,23	0,98	1,19	0,99	1,17	1,02	1,15	1,08	1,16
	K—Na									
350	6,18	5,10	6,16	5,15	6,12	5,18	5,86**	5,02**	6,31	5,45
400	5,07	4,13	5,00	4,12	4,94	4,12	4,79	4,04	5,13	4,37
450	4,33	3,47	4,26	3,46	4,18	3,44	4,08	3,40	4,34	3,65
500	3,80	3,00	3,72	2,98	3,66	2,97	3,61	2,96	3,80	3,15
550	3,40	2,65	3,32	2,62	3,25	2,60	3,24	2,62	3,38	2,76
600	3,10	2,38	3,01	2,34	2,94	2,32	2,95	2,35	3,06	2,46
700	2,66	1,98	2,59	1,95	2,53	1,93	2,56	1,98	2,64	2,06
800	2,38	1,71	2,31	1,69	2,27	1,68	2,29	1,72	2,35	1,78
900	2,17	1,51	2,12	1,50	2,08	1,49	2,09	1,52	2,16	1,58
1000	2,01	1,35	1,98	1,35	1,95	1,35	1,97	1,38	2,02	1,43
1100	1,90	1,23	1,87	1,23	1,86	1,24	1,87	1,27	1,91	1,31
1200	1,81	1,13	1,80	1,14	1,80	1,16	1,80	1,18	1,83	1,21
1300	1,76	1,05	1,74	1,06	1,74	1,08	1,75	1,10	1,77	1,13

\* Данные для азеотропной системы Cs—Na (50,5 ат. % K).

\*\* Данные для эвтектики K—Na (31,9 ат. % Na).

\*\*\* Данные для перитектики K—Na (59,8 ат. % Na).

таких факторов, как тепловой эффект взаимодействия металла с остатками кислорода, эффект, связанный с переменным содержанием паровой фазы в образце, влияние давления и т.д. Поскольку в литературе нет результатов прямого калориметрического измерения свойств многокомпонентных систем щелочных металлов (последовательное получение калориметрических данных во всей области концентрационного треугольника и в широком диапазоне температур — по трудоемкости задача невыполнимая), как и расчетов из первых принципов с учетом тройного взаимодействия, то значительный интерес представляют термодинамические методы расчета избыточных функций этих систем при ограниченном объеме экспе-

	$\nu \cdot 10^7, \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , и $\eta \cdot 10^4, \text{ Па} \cdot \text{с}$ соответственно при $x_2$ , ат. %											
	50		60		70		80		90		100	
	Cs—K											
	3,92*	5,49*	4,05	5,31	4,21	5,12	4,77	5,24	5,41	5,23	6,18	5,10
	3,14	4,33	3,24	4,18	3,35	4,02	3,80	4,11	4,34	4,14	5,07	4,13
	2,64	3,59	2,73	3,47	2,83	3,34	3,19	3,40	3,66	3,44	4,33	3,47
	2,32	3,10	2,38	2,98	2,46	2,86	2,77	2,91	3,18	2,95	3,80	3,00
	2,07	2,73	2,13	2,63	2,20	2,52	2,46	2,55	2,84	2,60	3,40	2,65
	1,88	2,44	1,94	2,35	1,99	2,25	2,23	2,28	2,57	2,32	3,10	2,38
	1,64	2,05	1,68	1,97	1,72	1,88	1,92	1,90	2,21	1,93	2,66	1,98
	1,47	1,78	1,51	1,71	1,54	1,63	1,71	1,64	1,98	1,67	2,38	1,71
	1,36	1,59	1,39	1,52	1,42	1,45	1,58	1,46	1,83	1,49	2,17	1,51
	1,30	1,46	1,32	1,39	1,34	1,32	1,49	1,33	1,70	1,34	2,01	1,35
	1,25	1,35	1,26	1,28	1,28	1,21	1,42	1,22	1,61	1,22	1,90	1,23
	1,21	1,26	1,22	1,19	1,24	1,13	1,37	1,13	1,56	1,14	1,81	1,13
	1,18	1,18	1,20	1,12	1,23	1,07	1,35	1,07	1,51	1,06	1,76	1,05
	K—Na											
	6,47	5,67	6,90***	6,12***	—	—	—	—	—	—	—	—
	5,20	4,49	5,49	4,80	5,79	5,12	6,10	5,44	6,34	5,76	6,60	6,08
	4,37	3,73	4,60	3,97	4,83	4,22	5,05	4,47	5,27	4,73	5,49	4,99
	3,83	3,22	4,00	3,40	4,19	3,61	4,38	3,82	4,55	4,03	4,73	4,24
	3,41	2,83	3,55	2,98	3,72	3,16	3,86	3,33	4,02	3,51	4,17	3,69
	3,08	2,52	3,22	2,66	3,37	2,82	3,50	2,97	3,62	3,12	3,76	3,28
	2,64	2,09	2,75	2,21	2,86	2,33	2,95	2,44	3,07	2,57	3,17	2,69
	2,36	1,81	2,45	1,91	2,54	2,01	2,62	2,10	2,71	2,21	2,78	2,30
	2,15	1,60	2,25	1,70	2,35	1,80	2,40	1,87	2,47	1,95	2,52	2,02
	2,01	1,45	2,12	1,55	2,18	1,62	2,23	1,68	2,28	1,75	2,33	1,81
	1,89	1,32	2,01	1,42	2,09	1,50	2,11	1,54	2,14	1,59	2,18	1,64
	1,82	1,22	1,93	1,32	1,99	1,38	2,03	1,43	2,05	1,47	2,07	1,51
	1,76	1,14	1,87	1,23	1,94	1,30	1,96	1,34	1,99	1,38	1,99	1,41

риментальных данных. К таким методам относятся различные способы прямого интегрирования уравнения Гиббса—Дюгема, когда, зная найденную в эксперименте избыточную парциальную функцию одного компонента, можно определить как соответствующую интегральную избыточную функцию, так и парциальные избыточные функции двух других компонентов [160]. Однако, как правило, и таким минимальным объемом экспериментальных данных (о парциальной функции одного из трех компонентов во всей области диаграммы состояния) мы не располагаем. Получить экспериментально необходимые входные данные о парциальных избыточных функциях какого-либо компонента непосредственно в тройной

системе также весьма сложно. Поэтому применительно к системам ЦМ метод прямого интегрирования УГД нельзя считать экспериментально обеспеченным. В то же время в процессе экспериментальных исследований двойных систем получена обширная информация [163, 175, 178, 179] о сплавах Cs–K, K–Na, Cs–Na, являющихся граничными для тройной системы Na–K–Cs (см. раздел 2.2.3). Располагая этими данными, можно рассчитать термодинамические функции для тройных систем [160, 163, 198, 199]. Этот способ в принципе является приближенным, но при соблюдении исходных допущений можно получить достаточно надежные результаты. Кроме того, зная термодинамические функции граничных двойных систем, можно (при наличии необходимого объема экспериментальных данных) решить задачу для всей диаграммы состояния. В таком случае рациональным представляется следующий путь изучения тройных систем ЦМ при минимальном объеме исходной информации [160, 163, 199]: 1) экспериментальное исследование термодинамических свойств какой-либо контрольной композиции, в частности трехкомпонентной эвтектики Na–K–Cs; 2) анализ возможных методов вычисления термодинамических функций тройных систем (и прежде всего по данным о двойных системах); 3) физическое обоснование наиболее надежного метода расчета и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными о тройной эвтектике в широком диапазоне температур; 4) расчет свойств тройных систем ЦМ во всей области диаграммы состояния. В соответствии с этой схемой получения термодинамических функций тройных систем ЦМ в программу работ ИВТАН (см. раздел 2.2.3) наряду с определением функций двойных (граничных) систем было включено соответствующее экспериментальное исследование трехкомпонентной эвтектики Na–K–Cs, которое было выполнено на том же комплексе аппаратуры, в том же интервале температур (400–1300 К), при тех же чувствительности и погрешности, что и исследование двойных систем. Чистота компонентов сплава, как и в двойных системах, была не ниже 99,99%. Результаты исследований сведены в табл. 2.16. Аналитические выражения для энтальпии и теплоемкости при  $400 \leq T \leq 1300$  К имеют вид:

$$H_T - H_0 = -1679 + 42,84T - 17,68 \cdot 10^{-3} T^2 + 7,81 \cdot 10^{-6} T^3, \text{ Дж} \cdot \text{г} \cdot \text{ат}^{-1} \quad (2.11)$$

$$C_P = 42,8 - 35,3 \cdot 10^{-3} T + 23,4 \cdot 10^{-6} T^2, \text{ Дж} \cdot \text{г} \cdot \text{ат}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (2.12)$$

Как для абсолютной, так и для избыточной энтальпии имеется область, где  $d^2 H/dt^2 = 0$  (минимум соответствующей теплоемкости), что свойственно и чистым компонентам [23]. Энтальпия образования, как для двойных систем, положительно и растет с температурой.

Для реализации рассматриваемой схемы необходимо выбрать надежный метод расчета для всей области диаграммы состояния. В ряде макроскопических методов (Бонье, Морачевского), применяемых для расчетов свойств тройных систем по данным о соответствующих свойствах двойных сплавов, делаются предварительные допущения о характере взаимодействия в каждом из граничных сплавов (библиографию см. в [160, 198]). Поэтому результат зависит от выбора базовой пары компонентов, взаимодействие которых предполагается слабым. Для конкретной системы, на-

Таблица 2.16  
Термодинамические функции тройной системы Na–K–Cs  
эвтектического состава

T, К	$\Delta H$	$H_T - H_0$	$\Delta C_P$	$C_P$	T, К	$\Delta H$	$H_T - H_0$	$\Delta C_P$	$C_P$
	Дж · г · ат <sup>-1</sup>		Дж · г · ат <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>			Дж · г · ат <sup>-1</sup>		Дж · г · ат <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>	
400	419	13180	59	32,2	900	662	28303	46	30,0
500	473	16349	55	31,2	1000	708	31347	50	30,9
600	523	19401	50	30,4	1100	762	34503	59	32,0
700	569	22378	46	29,9	1200	825	37824	67	33,1
800	616	25330	46	29,7	1300		41353		

пример Na–K–Cs, это допущение, справедливое при низких температурах (базовая пара Cs–K), с повышением температуры, в силу разного характера температурных зависимостей для трех двойных граничных систем, перестает выполняться [73, 75, 163, 175, 178, 179, 183, 184]. В этих "симметричных" условиях из общих соображений более приемлемым представляется метод Колера [198, 199], не предъявляющий специальных требований к какой-либо из граничных систем. Однако оба подхода имеют в своей основе только качественное обоснование выбора адекватного метода расчета. Поэтому наиболее достоверным можно считать метод, основанный на прямом построении конфигурационной энергии трехкомпонентного расплава [200, 201] с предварительным анализом особенностей межчастичного взаимодействия в граничных двойных системах. Этот анализ [25, 162, 163], как и построение конфигурационной энергии тройного расплава Na–K–Cs [201], основан на одном из вариантов квазихимической модели, разработанной применительно к жидкометаллическим растворам для учета специфики этих систем (см. раздел 2.2.3). В расчете изменения конфигурационной энергии при образовании тройного сплава Na–K–Cs (данное изменение практически равно энтальпии образования сплава) использовались характеристики упомянутой модели: параметр ближнего порядка  $\eta_{ij}$  и избыточные энергии межчастичного взаимодействия  $\Delta \epsilon_{ij}$  с учетом их концентрационных зависимостей, т.е. с учетом переменного окружения данной пары атомов. Эти характеристики получены [26, 162, 163] по данным для двойных граничных систем, что соответствует концепции микронеоднородности расплава, когда в каждом из бинарных кластеров действуют зависимости, отвечающие данному типу двойной системы [200, 201]. Сравнение результатов расчета для эвтектической композиции с данными калориметрического эксперимента [73, 75, 160, 199, 201] и результатами расчетов макроскопическими методами показало, что из макроскопических наиболее надежные результаты дает метод Колера. Это не вызывает удивления, так как при использовании понятия "парциальный эффективный параметр взаимодействия" (см. раздел 2.2.3) полученная зависимость для  $\Delta H$  принимает вид формулы

Колера и по существу может являться ее обоснованием [201]:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Na-K-Cs}} = \Delta H_0 + \Delta H_\eta + \Delta H_x = \sum \frac{x_i x_j}{x_i + x_j} (\overline{\Delta H}_j^0 x_i + \overline{\Delta H}_i^0 x_j) + \\ + \frac{x_i x_j}{x_i + x_j} (\overline{\Delta H}_j^0 x_i + \overline{\Delta H}_i^0 x_j) \eta_{ij} - 0,5 z RT x_i x_j \left[ \sum \left( \frac{x_i}{x_j} - \eta_{ij} \right) \ln \left( 1 - \frac{x_j}{x_i} \cdot \eta_{ij} \right) + \right. \\ \left. + 2(1 + \eta_{ij}) \ln(1 + \eta_{ij}) \right], \end{aligned} \quad (2.13)$$

где в субрегулярной части ( $\Delta H_0$ ) комбинации  $i-j$  означают поочередно все три граничные системы, а в членах  $\Delta H_\eta$  и  $\Delta H_x$ , связанных соответственно с фактором  $\eta_{ij} = f(x_i)$  и с зависимостью  $\epsilon_{ii(ij)} = f(x_i)$ , — только Cs-Na; значения крайних теплот  $\overline{\Delta H}_{i(j)}^0 = f(T)$  для граничных систем взяты по экспериментальным данным [73, 75, 163, 175, 178, 179, 183, 184, 202], а эффективное координационное число  $z$  — из монографии Вилсона.

В табл. 2.17 приведены интегральные теплоты смешения  $\Delta H$  (энтальпии образования) трехкомпонентной системы Na-K-Cs во всей области диаграммы состояния в интервале температур от 400 до 1200 К, рассчитанные по рассмотренной схеме. Погрешность табулированных значений избыточных функций не превышает 10–15%; увеличение погрешности по сравнению со значением для двойных систем связано с неизбежным дополнительным источником — методической составляющей погрешности, которая обусловлена учетом только парных взаимодействий в тройном растворе. В пределах указанной погрешности расчетные данные для эвтектического состава согласуются с результатами упомянутого выше эксперимента. Аналогично вычисляются функции  $\Delta V$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  для тройных систем ШДМ.

**Д а в л е н и е н а с ы щ е н и я.** Давление насыщения тройной эвтектики Na-K-Cs измерялось Теппером и др. и авторами работы [189] (библиографию см. в [30]). Теппер использовал метод точек кипения; высокотемпературные узлы установки выполнены из материала L-605 на основе сплава Co-W. В [189] использован статический манометрический метод; горячие элементы установки выполнены из нержавеющей стали, холодное прозрачное колено манометра — из кварцевого стекла [1].

Анализ показывает, что если эти методы конкурентоспособны при исследовании индивидуальных металлов, то для сплавов  $P_s$ ,  $T_s$  — данные статических методов объективно более достоверны. Это было учтено при установлении статистического веса групп измерений в формировании рекомендуемых данных:

$T_s$ , К...	700	750	800	850	900	950	1000
$P_s \cdot 10^4$ , МПа...	24,9	57,3	119,1	227,3	404,3	677,7	1080
$T_s$ , К...	1050	1100	1150	1200	1250	1300	
$P_s \cdot 10^4$ , МПа...	1648	2423	3448	4767	6427	8474	

Аппроксимационное уравнение при  $700 \leq T \leq 1300$  К имеет вид

$$\ln P = 6,208 - 8,433 \tau^{-1} + 0,434 \ln \tau, \quad (2.14)$$

где  $\tau = 10^{-3} T$ .

Таблица 2.17

Энтальпия образования ( $\Delta H$ ) тройной системы Na-K-Cs во всей области фазовой диаграммы

Состав, ат.%			$\Delta H$ , Дж · г-ат <sup>-1</sup> , при T, К			Состав, ат.%			$\Delta H$ , Дж · г-ат <sup>-1</sup> , при T, К		
xNa	xK	xCs	400	800	1200	xNa	xK	xCs	400	800	1200
5	5	90	170	310	375	30	40	30	770	1030	1310
5	90	5	120	210	310	30	50	20	735	1000	1270
10	10	80	280	450	625	30	60	10	675	915	1145
10	20	70	320	555	765	40	10	50	890	1115	1365
10	30	60	340	605	860	40	20	40	915	1150	1410
10	40	50	350	630	890	40	30	30	915	1170	1430
10	50	40	350	630	890	40	40	20	890	1135	1405
10	60	30	335	605	870	40	50	10	825	1060	1330
10	70	20	320	560	815	50	10	40	1005	1235	1445
10	80	10	275	435	635	50	20	30	1020	1250	1490
20	10	70	500	710	925	50	30	20	990	1220	1475
20	20	60	540	800	1045	50	40	10	925	1125	1385
20	30	50	555	840	1125	60	10	30	1045	1265	1465
20	40	40	565	860	1140	60	20	20	1040	1245	1495
20	50	30	560	840	1120	60	30	10	965	1145	1390
20	60	20	545	805	1080	70	10	20	1000	1195	1410
20	70	10	495	700	915	70	20	10	945	1115	1345
30	10	60	710	935	1195	80	10	10	805	945	1110
30	20	50	750	1000	1285	90	5	5	435	555	655
30	30	40	765	1025	1310	13,9	43,5	42,6	420	705	965

(эвт.)

Погрешность данных изменяется от 3% при 700 К до 1,5% при 1300 К. Температура нормального кипения при  $P = 0,1013$  МПа согласно уравнению (2.14) равна 994 К.

Приведенные данные отвечают на диаграмме испарения кривой начала кипения, когда пар соответствующего состава находится в равновесии с жидкостью заданного состава.

**Э л е к т р о п р о в о д н о с т ь.** Показано [107], что если пренебречь эффектами многократного рассеяния, то для тройного сплава можно учитывать только парные корреляционные функции. Если, далее, как и для двойных сплавов, прибегнуть к модели "раствора замещения", т.е. вместо парциальных использовать один общий структурный фактор, то можно представить электропроводность тройного сплава как аддитивную комбинацию электропроводностей чистых компонентов и бинарных систем. Соответствующие оценочные значения для сплава Na-K-Cs при  $T = 373$  К с учетом данных разд. 1.2.1 и 2.3.1 приведены ниже:

$x_{\text{Na}}$ , ат. %...	80	64	48	24	16	8
$x_{\text{K}}$ , ат. %...	20	16	12	16	4	2
$x_{\text{Cs}}$ , ат. %...	0	20	40	60	80	90
$\kappa \cdot 10^{-6}$ , Ом <sup>-1</sup> · м <sup>-1</sup> ...	4,000	0,781	0,513	0,538	0,671	1,250

Таблица 2.18

Теплопроводность ( $\lambda$ ), кинематическая ( $\nu$ ) и динамическая ( $\eta$ ) вязкость тройной системы Na–K–Cs эвтектического состава

$T, K$	$\lambda, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$\nu \cdot 10^7, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$\eta \cdot 10^4, \text{Па} \cdot \text{с}$	$T, K$	$\lambda, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$\nu \cdot 10^7, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$\eta \cdot 10^4, \text{Па} \cdot \text{с}$
300	9,2	4,86	7,01	700	13,7	1,54	1,96
350	10,1	3,66	5,20	800	13,7	1,39	1,71
400	11,1	2,95	4,13	900	13,2	1,29	1,53
450	11,9	2,49	3,44	1000	12,6	1,21	1,39
500	12,5	2,18	2,96	1100	11,9	1,16	1,28
550	13,0	1,95	2,61	1200		1,13	1,20
600	13,4	1,78	2,34	1300		1,11	1,13

Теплопроводность. При исследовании [197] теплопроводности тройной системы Na–K–Cs эвтектического состава применялся метод стационарного осевого теплового потока с эталонным образцом в качестве тепломера. Одномерность теплового потока достигалась соответствующей регулировкой многосекционных охранных нагревателей [1]. Результаты (стандартное отклонение около 6%) при  $P \approx P_s$  и  $300 \leq T \leq 1100 \text{K}$  аппроксимируются уравнением

$$\lambda = 8,2 + 27,3 \cdot 10^{-3} (T - 273) - 41,0 \cdot 10^{-6} (T - 273)^2 + 16,1 \cdot 10^{-9} (T - 273)^3, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (2.15)$$

Погрешность рекомендуемых значений (табл. 2.18) с учетом погрешности определения теплопроводности материала трубки-контейнера и тепломера составляет 8–12%.

Вязкость. При исследовании вязкости тройной системы Na–K–Cs [176] использовался метод затухающих крутильных колебаний стаканчика, заполненного расплавом (наиболее точный вариант – полное заполнение расплавом стаканчика из нержавеющей стали, т.е. случай двух торцевых поверхностей трения, что позволяет устранить неопределенности, связанные с состоянием свободной поверхности). Процедура измерений и установка подробно описаны в [1]. Погрешность полученных экспериментально значений кинематической вязкости  $\delta \nu \approx 3\%$ . Рассчитанные величины динамической вязкости  $\eta = \nu \rho$  (в Па·с) при  $300 \leq T \leq 1300 \text{K}$  и  $P \approx P_s$  с точностью до 1,5% аппроксимируются уравнением

$$\ln \eta = -6,954 - 0,353 \ln T + 511,3/T. \quad (2.16)$$

Сглаженные рекомендуемые значения представлены в табл. 2.18. Теппер измерял вязкость тройной системы Na–K–Cs этим же методом (цилиндр из материала L-605), но не учел некоторых источников систематических погрешностей, поэтому его данные завышены примерно на 30% и не вошли в обработку.

### Глава третья

## ВЫБОР ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕПЛОВЫХ ТРУБ

### 3.1. ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕПЛОВЫХ ТРУБ

В качестве теплоносителей ВТТ используются жидкие металлы с высокой температурой кипения, обладающие благоприятным сочетанием теплофизических свойств, которые обеспечивают высокие осевые тепловые потоки. В интервале рабочих температур 550–1800 К наилучшими теплопередающими свойствами обладают щелочные металлы: цезий, рубидий, калий, натрий и литий. При средних температурах – от 500 до 750 К, кроме щелочных металлов, в качестве теплоносителя можно использовать ртуть, которая, хорошо смачивая КС\*, способна переносить большие тепловые потоки. При температурах выше 1800 К в качестве теплоносителей могут быть использованы кальций, свинец, висмут, серебро, индий, барий и другие высококипящие металлы.

В последнее время специалистов, занимающихся разработкой ВТТ, привлекают тепловые трубы, в которых в качестве теплоносителей используются бинарные и тройные системы щелочных металлов эвтектического состава. Эти системы, обладая всеми преимуществами чистых компонентов, имеют низкую температуру плавления, что позволяет существенно упростить запуск ТТ из состояния с замороженным теплоносителем. При оптимальном количественном составе смеси ТТ с многокомпонентными теплоносителями могут передавать большие тепловые потоки, чем с однокомпонентными.

Лучше всего изучены и освоены калиевые, натриевые и литиевые ТТ. Существенные успехи достигнуты в области технологии изготовления этих труб, практически решены и проблемы длительной совместимости (в течение десятков тысяч часов) щелочнометаллических теплоносителей с конструкционными материалами труб [203, 204]. Созданы исследовательские ТТ с натриевым и литиевым наполнением, в которых использованы КС разных типов и достигнуты осевые плотности тепловых потоков более 15 кВт/см<sup>2</sup> [205, 206]. Начато внедрение этих труб в стационарную и космическую энергетику. В частности, в ряде проектов ядерно-энергетических установок космического назначения для отвода тепла от атомного реактора и нагрева эмиттеров термоэмиссионного или горячих спаев термоэлектрических преобразователей энергии предусмотрено использование натриевых и литиевых ТТ при рабочих температурах 1400–1800 К [207–214]. Для охлаждения коллекторов (холодных спаев) преобразователей и сброса тепла термодинамического цикла энергоустанов-

\* Капиллярная структура.

ки излучением в космос при температуре 800–1000 К предложено использовать крупногабаритные калиевые и натриевые ТТ [209–213, 215].

Предварительно изучена совместимость ВТТ из газофазного вольфрама с высококипящими (вплоть до 2900 К) металлическими теплоносителями высокой чистоты: серебром, золотом, медью, галлием, германием, оловом и индием [216]. Испытано семь ТТ диаметром 12 и длиной 130 мм с КС в виде продольных канавок, заполненных указанными теплоносителями. Наиболее устойчивой к коррозии оказалась вольфрамовая ТТ с серебром в качестве теплоносителя. Результаты ресурсных испытаний ТТ из вольфрам-ренийевого сплава с литием и серебром в качестве теплоносителей приведены в [217]. Испытания показали, что при 1900–2000 К ТТ с корпусом из сплава  $W - 26\% Re$  и литиевым теплоносителем успешно проработали в течение 10 000 ч; длительность испытаний ТТ из того же сплава, но с серебром в качестве теплоносителя (рабочая температура 2300 К) составила 1000 ч.

Высокие плотности тепловых потоков, передаваемых в ТТ с жидкометаллическими теплоносителями, определяют конструктивное исполнение КС. В таких теплонапряженных трубах, как правило, используются КС, в которых функции создания капиллярного давления и обеспечения циркуляции жидкой фазы теплоносителя с наименьшими гидравлическими потерями разделены. К таким КС относятся "составные", артериальные и комбинированные системы [218]. В СКС высокий капиллярный напор обеспечивается мелкопористой структурой поверхности раздела жидкость–пар, а относительно небольшое гидравлическое сопротивление при циркуляции жидкости из зоны конденсации в зону испарения достигается благодаря большому гидравлическому диаметру каналов.

Простейшим типом СКС для жидкометаллических ТТ является структура, образованная тонкостенным мелкопористым экраном и каналом кольцевого сечения (концентрическим или эксцентрическим) между корпусом трубы и экраном. Экран может быть выполнен из мелкоячеистой сетки (один или несколько слоев), тонкостенной проницаемой трубки с отверстиями малого диаметра или пористой трубки. Кроме основного достоинства – способности передавать большие количества тепла, СКС имеют и недостатки. Развиваемый капиллярный напор в этих структурах определяется наибольшим размером пор экрана в зоне испарения, поэтому любые дефекты пористой поверхности вызывают снижение теплопереноса. Соединение полости зазора под экраном с паровым пространством, возможное при осушении КС вследствие вскипания жидкости в зазоре или замыкания парогазовых пузырей при заполнении зазора жидкостью, приводит к существенному (в десятки раз) уменьшению передаваемой ТТ мощности, так как в этом случае капиллярный напор будет определяться размерами зазора.

В последнее время в ВТТ с жидкометаллическими теплоносителями находят применение комбинированные КС [219], в которых капиллярный напор обеспечивается мелкими порами фитиля, выполненного из металлического войлока (спеченного порошка). Металловолоконистую КС плотно спекают с корпусом ТТ; внутри структуры для обеспечения циркуляции основного потока жидкости предусмотрены специальные изоли-

рованные друг от друга каналы различной геометрической формы. Такие структуры, обладая основными достоинствами СКС, менее чувствительны к образованию парогазовых пузырей и способны работать в режиме частичного осушения зоны испарения. Однако технология изготовления этих структур достаточно сложна. Определенные трудности связаны с удалением остаточных газов из пор и гидравлических каналов такой КС при подготовке трубы к заправке теплоносителем. Разновидностью этого типа КС является структура в виде продольных канавок в корпусе ТТ, покрытых плотно прилегающим мелкопористым экраном. Высокие рабочие температуры и большой ресурс накладывают ограничения на выбор конструкционных материалов ТТ с жидкометаллическими теплоносителями. Для цезиевых, калиевых и натриевых ТТ при рабочих температурах 800–900 К и ресурсе до десятков тысяч часов подходящим конструкционным материалом корпуса и КС является никель [203], а при более высоких температурах (вплоть до 1300 К) и при надлежущей очистке теплоносителей от кислорода – хромоникелевые нержавеющие стали (1X18H9, 1X18H10T, 1X16H15M3B).

В качестве конструкционных материалов корпуса и КС ВТТ с натриевым, литиевым и высококипящими теплоносителями, как правило, используют тугоплавкие металлы (ниобий, молибден, тантал, вольфрам) и сплавы на их основе (Nb–Zr, Mo–Zr, Ti–C, W–Re и др.). Эти материалы обладают высокой степенью сродства к кислороду, поэтому ТТ, выполненные на их основе, должны работать в глубоком вакууме или в атмосфере инертного газа высокой чистоты.

Длительные испытания ТТ на совместимость теплоносителя и конструкционного материала показали, что наиболее подходящими в этом отношении являются натриевые ТТ из сплава Nb – 1% Zr (десятки тысяч часов) [203, 220–222], литиевые из сплава Mo – 0,8% Zr – 0,5% Ti – 0,03C (до 18 000 ч) [208, 209, 222, 223] и литиевые из сплава W – 26% Re (более 1000 ч) [216, 217]. При ресурсе до 1000 ч в последнем случае можно использовать в качестве теплоносителя серебро.

Создание ВТТ с большим ресурсом требует применения специальной технологии изготовления труб, подготовки их к заполнению теплоносителем и герметизации после заполнения, а также обеспечивающей хорошее смачивание стенок и КС теплоносителем. С повышением рабочей температуры резко активизируются процессы коррозии и растворения основы конструкционного материала в жидком металле. Чтобы избежать этого, необходимо разработать специальную технологию подготовки жидкометаллических теплоносителей и глубокой очистки их от газовых примесей. Присутствие кислорода в натрии, калии и литии, азота – в литии, а также кислорода в конструкционном материале существенно ускоряет коррозию, т.е. ограничивает ресурс ТТ. Необходимо также тщательно очищать поверхности конструктивных элементов ТТ от загрязнений, удалять из полости трубы и из теплоносителя неконденсирующиеся газы. Специфика использования ТТ с жидкометаллическими теплоносителями связана с необходимостью запускать их из состояния с замороженным теплоносителем в КС. В процессе запуска температурное поле в трубе претерпевает значительные изменения. Возможны следующие этапы (режимы) работы ТТ:

1. Прогрев и плавление теплоносителя в зоне испарения. При этом перенос тепла паровым потоком в зону конденсации отсутствует, так как средняя длина свободного пробега молекул пара больше диаметра парового канала; в зону конденсации попадают лишь отдельные молекулы пара.

2. Течение пара в зоне испарения в виде сплошной среды, в зоне конденсации — свободномолекулярное. Этот режим формируется с увеличением мощности, подводимой к зоне испарения. При некоторой мощности скорость пара на выходе из зоны испарения может достигать местной скорости звука, причем по длине ТТ наблюдается существенная неизотермичность с минимальной температурой в конце зоны конденсации. В этом режиме капиллярная структура ТТ должна преодолевать полное давление пара в начале зоны испарения.

3. Звуковой режим работы ТТ. С увеличением подводимой к зоне испарения мощности формируется сплошной поток пара и в зоне конденсации. Когда скорость пара на входе в зону конденсации достигает местной скорости звука, дальнейшее увеличение передаваемой ТТ мощности осуществляется по звуковой границе. В зоне конденсации происходит перестройка дозвукового течения парового потока на сверхзвуковое, что сопровождается изменением температурного поля вдоль трубы. В этом режиме ТТ аналогична составному разгонному соплу с тепловым и расходным воздействиями, которые в зоне конденсации меняют свой знак. Так как в конце зоны конденсации скорость пара равна нулю, то в некотором сечении этой зоны возникает скачок уплотнения, за которым паровой поток становится дозвуковым. Этот этап заканчивается полной перестройкой течения парового потока в ТТ на дозвуковое.

4. Выход ТТ на рабочий (изотермический) режим. Дальнейшее увеличение передаваемой ТТ мощности происходит при дозвуковом течении пара в зоне конденсации, обеспечивающем неизотермичность трубы даже при высоких скоростях парового потока.

Таким образом, низкотемпературные пусковые режимы работы ТТ с жидкометаллическими теплоносителями характеризуются высокими скоростями парового потока, достигающими местной скорости звука, и довольно существенной неизотермичностью по длине трубы. Заметим, что для ВТТ, характеризующихся большим теплопереносом, достаточно высокие скорости пара (особенно для труб малого диаметра) возможны и при изотермических режимах, при этом течение пара в паровом канале трубы становится турбулентным. Для выбора рационального режима запуска ВТТ необходимо детально исследовать процессы тепло- и массопереноса в паровой и конденсированной фазах теплоносителя. Достоверность получаемых результатов в значительной степени зависит от точности данных о теплофизических свойствах щелочных и высококипящих металлов в твердой, конденсированной и паровой фазах.

В заключение необходимо отметить особую роль, которую играют сложные процессы тепло- и массопереноса в паровой фазе ВТТ. Эти процессы влияют на передаваемую ТТ мощность, поэтому их следует учитывать при выборе параметров КС. К основным ограничениям теплопереноса в ВТТ, которые обусловлены особенностями течения парового потока,

относятся: гидродинамическая и звуковая границы; граница по взаимодействию потоков пара и жидкости; вязкостный предел и предел по скорости испарения теплоносителя. Указанные ограничения необходимо принимать во внимание при выборе оптимального теплоносителя ВТТ.

### 3.2. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫБОРА ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

Теплоноситель ТТ должен обеспечивать высокие тепловые характеристики и надежную работу трубы в течение заданного срока службы. Общие критерии выбора теплоносителя ТТ рассмотрены в [203, 224], а затем, с учетом основ материаловедения, — в монографии [204]. Остановимся кратко на основных требованиях к жидкометаллическим теплоносителям ВТТ.

Прежде всего теплоноситель должен обеспечивать передачу максимального количества тепла в осевом направлении. Это требование при заданных рабочих условиях выполнимо при определенных теплофизических свойствах теплоносителей. С этой точки зрения желательно, чтобы теплоноситель имел большую теплоту парообразования, что обеспечивает минимальный расход теплоносителя в замкнутом контуре циркуляции и, следовательно, небольшое падение давления по пару и жидкости.

Чтобы добиться наименьшего гидравлического сопротивления в контуре циркуляции, желательно иметь теплоноситель с малой вязкостью и высокой плотностью паровой и жидкой фаз, а для создания высокого капиллярного давления целесообразно использовать теплоноситель с высоким поверхностным натяжением, хорошо смачивающий капиллярную структуру и стенку трубы. На рис. 1 приведены зависимости капиллярного напора ( $\Delta P_{\text{кап}}$ ) для различных жидкометаллических теплоносителей (в соответствующих диапазонах температур) от эффективного радиуса ( $R_{\text{эф}}$ ) пор КС, полученные при условии полного ее смачивания.

Для сопоставления различных теплоносителей по максимальному теплопереносу [203, 224] используют так называемые критерии качества жидкой [203, 224] и паровой [204] фаз\*:

$$N_{\text{ж}} = \sigma r / \nu_{\text{ж}}; N_{\text{п}} = \sigma r / \nu_{\text{п}},$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $r$  — удельная теплота парообразования;  $\nu$  — кинематическая вязкость.

Выбирая теплоноситель для ТТ, необходимо стремиться к тому, чтобы в интервале рабочих температур критерии качества для жидкости и пара имели наибольшие значения. Максимумы значений  $N_{\text{ж}}$  и  $N_{\text{п}}$ , наблюдающиеся при разных температурах, определяются главным образом изменением коэффициента поверхностного натяжения и вязкости теплоносителя с температурой. В критической точке  $N_{\text{ж}} = N_{\text{п}} = 0$ . Температурные зависимости критериев качества для жидкой и паровой фаз различных жидкометаллических теплоносителей приведены на рис. 2. Максимум теплопереноса в тепловой трубе обеспечивается в некотором интервале температур между максимальными значениями  $N_{\text{ж}}$  и  $N_{\text{п}}$ . Положение его определяется

\* В литературе критерии  $N_{\text{ж}}$  и  $N_{\text{п}}$  часто называют коэффициентами переноса.

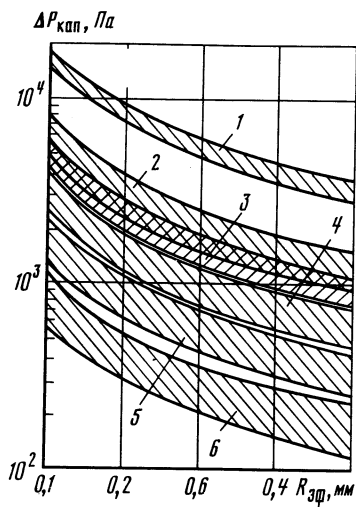
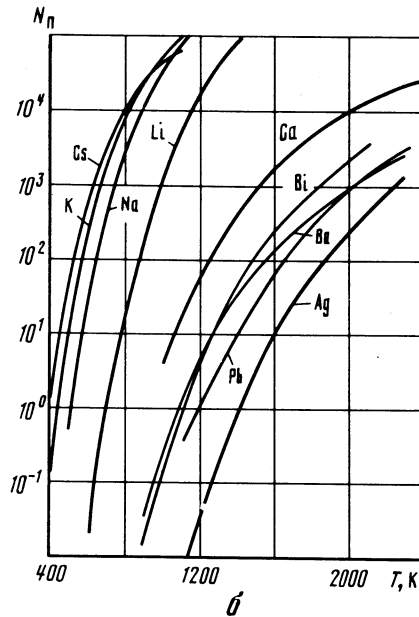
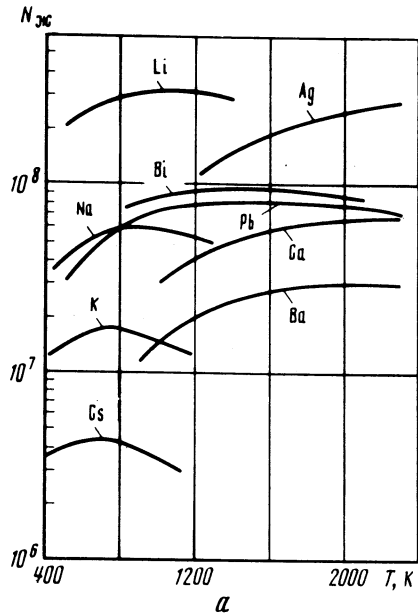


Рис. 1. Зависимость капиллярного напора на границе раздела жидкость-пар, создаваемого различными жидкометаллическими теплоносителями, от  $R_{эф}$ :  
 1 — Ag,  $1300 < T < 2400$ ; 2 — Li,  $600 < T < 1500$ ; 3 — Ba,  $1000 < T < 2000$ ; 4 — Na,  $400 < T < 1200$ ; 5 — K,  $400 < T < 1000$ ; 6 — Cs,  $500 < T < 1000$  K

Рис. 2. Зависимость критерия качества для жидкой (а) и паровой (б) фаз различных жидкометаллических теплоносителей от температуры



главным образом потерями давления в паре и в жидкости и перераспределением площади поперечного сечения внутренней полости ТТ для прохода жидкости и пара. Оптимальное перераспределение определяется соотношением вязкости жидкой и паровой фаз теплоносителя ( $\nu_{ж}/\nu_{п}$ ).

Другой подход к сравнению эффективности различных жидкометаллических теплоносителей основан на более полном учете их теплофизических свойств и условий переноса максимального количества тепла, определяемых гидродинамической границей ТТ. Рассмотрим стационарный режим работы ТТ. Капиллярное давление в любом сечении трубы  $P_{кап}$

обусловлено механическим равновесием между паром и жидкостью на искривленной поверхности раздела фаз:

$$P_{кап} = P_{п} - P_{ж}. \quad (3.1)$$

Режим работы горизонтальной ТТ будет устойчивым, если разность между капиллярными давлениями в зонах испарения и конденсации равна сумме потерь давления в паре и в жидкости ( $\Delta P_{кап} = \Delta P_{п} + \Delta P_{ж}$ ). В общем случае потери давления в паровой и жидкой фазах теплоносителя в зонах испарения и конденсации, обусловленные трением и инерционными силами, определяются из решения уравнения движения потока с переменным по длине ТТ массовым расходом. Для простоты анализа сделаем следующие допущения: течение жидкости и пара — ламинарное; инерционные потери давления вследствие разгона и торможения потока не учитываются; скорость пара и жидкости по длине зон испарения и конденсации изменяется линейно; жидкость полностью смачивает КС. При этих допущениях потери давления в паре и жидкости равны

$$\Delta P_{п} = \frac{16\nu_{п}QL}{rd_{п}^2 f_{п}}; \quad \Delta P_{ж} = \frac{K\nu_{ж}QL}{4rd_{ж}^2 f_{ж}}, \quad (3.2)$$

где  $Q$  — тепловой поток;  $L$  — длина трубы;  $r$  — теплота парообразования;  $d_{п}$ ,  $d_{ж}$  — диаметр парового канала и канала для прохода жидкости соответственно;  $f_{п}$ ,  $f_{ж}$  — площадь поперечного сечения этих каналов;  $K$  — коэффициент формы поперечного сечения канала для прохода жидкости (для кольцевого канала  $K = 96$ ).

Используя уравнение баланса сил (давлений) в замкнутом парожидкостном контуре циркуляции теплоносителя, получим выражение для расчета максимальной переносимой ТТ мощности:

$$Q_{макс} = \frac{2\sigma r}{[16\nu_{п}/(d_{п}^2 f_{п}) + K\nu_{ж}/(4d_{ж}^2 f_{ж})] R_{эф} L}. \quad (3.3)$$

Уравнение (3.3) при заданных геометрических размерах ТТ и параметрах КС позволяет сравнить различные теплоносители по тепловой эффективности. Учитывая, что ВТТ с жидкометаллическими теплоносителями используются в основном в теплообменных устройствах, где отвод тепла с наружной поверхности трубы в зоне конденсации осуществляется излучением, имеем следующую зависимость между передаваемой ТТ мощностью  $Q_{макс}$  и длиной зоны конденсации  $L_{к}$ :

$$Q_{макс} = \epsilon \tilde{\sigma} T^4 \pi d L_{к}, \quad (3.4)$$

где  $\epsilon$  — излучательная способность (степень черноты) поверхности трубы в зоне конденсации;  $\tilde{\sigma}$  — постоянная Стефана-Больцмана.

Путем совместного решения уравнений (3.3) и (3.4) получим следующую зависимость для  $Q_{макс}$ :

$$Q_{макс} = \left\{ \frac{2\sigma r \tilde{\sigma} T^4 \pi d}{\nu_{п} R_{эф} (1 + L_{и}/L_{к}) [64/(\pi d_{п}^4) + K\nu_{ж}/(4f_{ж} d_{ж}^2 \nu_{п})]} \right\}^{1/2}, \quad (3.5)$$

где  $L_{и}$  — длина зоны испарения.



Тогда максимальная плотность осевого теплового потока (на единицу сечения парового канала) для ТТ с СКС (кольцевой канал для прохода жидкости и тонкостенный экран), наиболее приемлемой для металлических теплоносителей, может быть определена из выражения

$$q_{\max} = \psi \left[ \frac{\epsilon \tilde{\sigma} T^4 d}{R_{\text{эф}} (1 + L_{\text{н}}/L_{\text{к}})} \right]^{1/2}, \quad (3.6)$$

где  $\psi$  — параметр, характеризующий тепловую эффективность выбранного теплоносителя,

$$\psi = \left\{ \frac{\sigma r / \nu_{\text{п}}}{2/p^4 + 3\nu_{\text{ж}}/[2p(1-p)\nu_{\text{п}}]} \right\}^{1/2}; \quad (3.7)$$

$p = d_{\text{п}}/d_1$ ;  $d_1$  — внутренний диаметр корпуса ТТ.

Оптимальная доля "свободного" диаметра ТТ ( $p$ ), занятая паровым каналом, зависит от  $\nu_{\text{п}}/\nu_{\text{ж}}$  и определяется из уравнения

$$(12\nu_{\text{п}}/\nu_{\text{ж}} - 2)p^4 + (1 - 48\nu_{\text{п}}/\nu_{\text{ж}})p^3 + 72p^2\nu_{\text{п}}/\nu_{\text{ж}} - 48p\nu_{\text{п}}/\nu_{\text{ж}} + \nu_{\text{п}}/\nu_{\text{ж}} = 0.$$

Из (3.6) следует, что при выбранных геометрических размерах ТТ и параметрах КС плотность осевого теплового потока тем выше, чем больше  $\psi$ . На рис. 3 сравниваются тепловые эффективности различных жидкометаллических теплоносителей теплоизлучающих ВТТ как функции температуры. Очевидно, что в интервале температур 500–800 К наиболее эффективными теплоносителями являются цезий и рубидий, при 800–1000 К — калий, при 1000–1600 К — натрий, а при  $T > 1600$  К — литий. В области более высоких температур (выше 2200 К) в качестве теплоносителей ТТ целесообразно использовать кальций, висмут, серебро и другие высококипящие металлы.

Следует отметить, что при выводе уравнения (3.5) не учитывались инерционные потери давления в паровом потоке. Если их учитывать, не удастся получить простые аналитические зависимости для сопоставления тепловой эффективности различных теплоносителей. Но такой анализ возможен и с учетом суммарных потерь давления в паре. На рис. 4, заимствованном из [225], приведены результаты расчета суммарных потерь давления в ламинарном паровом потоке по длине зоны испарения ТТ в зависимости от радиального числа Рейнольдса  $Re_r$ . Перепад давлений в паре по длине зоны конденсации ТТ (при параболическом профиле скорости парового потока на входе в зону) можно определить по данным, приведенным на рис. 5. Эти данные обобщаются зависимостью

$$2\Delta P_{\text{п}}/(\rho_{\text{п}} \bar{u}_0^2) = A(2,94 - 3,82/Re_r), \quad (3.8)$$

где  $\rho_{\text{п}}$  — плотность пара;  $\bar{u}_0$  — средняя скорость потока на входе в зону испарения;  $A$  — коэффициент, зависящий от  $Re_r$ ; при  $Re_r \leq 0,95$  имеем  $A = 0,86$ ; при  $2 \leq Re_r \leq 6$   $A = 1,12$ ; при других значениях  $Re_r$   $A = 1$ .

Используя данные, приведенные на рис. 4 и 5, можно в каждом конкретном случае выбрать теплоноситель наиболее обоснованно. Зависимости, аналогичные (3.7), можно легко получить и для других типов КС.

Способность передавать максимальный тепловой поток на единицу площади поперечного сечения парового канала обычно основной критерий

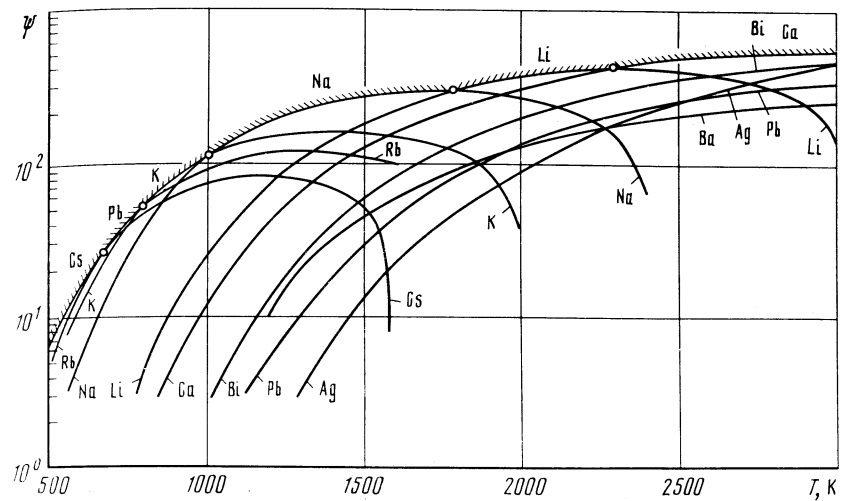


Рис. 3. Зависимость тепловой эффективности различных жидкометаллических теплоносителей от температуры

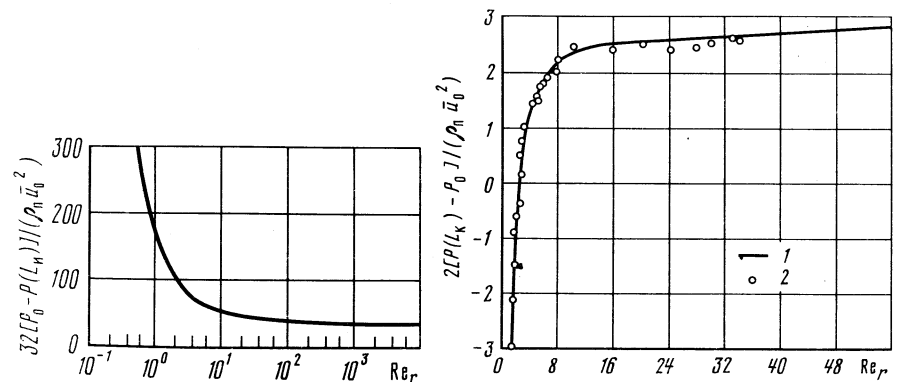


Рис. 4. Зависимость безразмерного перепада давлений в ламинарном паровом потоке по длине зоны испарения тепловой трубы от  $Re_r$

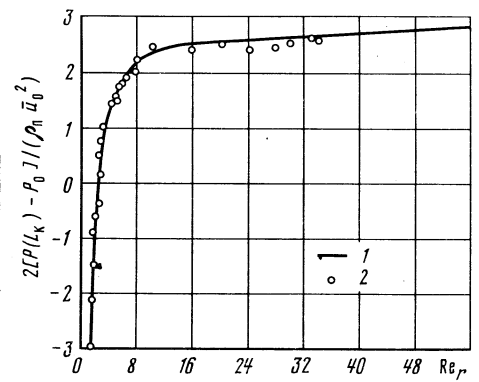


Рис. 5. Зависимость безразмерного перепада давлений в ламинарном паровом потоке по длине зоны конденсации тепловой трубы от  $Re_r$ : 1 — расчет; 2 — экспериментальные данные [226]

тепловой эффективности труб различного назначения. На наш взгляд, эта характеристика не в полной мере учитывает основные особенности процессов тепло- и массопереноса в ТТ и пригодна лишь для сравнения экспериментальных образцов труб. Действительно, потребителю необходимо знать, на какую длину ТТ способна передать заданный тепловой поток в интервале рабочих температур, какова при этом ее неизотермичность, сколько времени труба способна работать при максимальном теплопереносе, какова толщина стенки и другие практически важные характе-

ристики. В этом смысле полнее характеризует коэффициент эффективной теплопроводности  $\lambda_{эф}$ . Полагая, что градиент температуры по длине тепловой трубы изменяется линейно, можно записать:

$$\lambda_{эф} = \frac{QL}{f(T_{макс} - T_{мин})} \quad (3.9)$$

Вводя в правую часть (3.9) максимальную температуру трубы  $T_{макс}$ , получим

$$\lambda_{эф} = QL/(fnT_{макс}), \quad (3.10)$$

где  $n = (T_{макс} - T_{мин})/T_{макс}$  — коэффициент, характеризующий степень несовершенства (неизотермичность передачи ТТ заданной тепловой мощности  $Q$  на расстояние  $L$ ;  $T_{макс}$ ,  $T_{мин}$  — соответственно максимальная (в начале зоны испарения) и минимальная (в конце зоны конденсации) температуры наружной стенки корпуса трубы.

Из (3.10) следует, что тепловую эффективность ТТ в значительной степени характеризует коэффициент неизотермичности  $n$ . Он зависит от геометрических параметров трубы (толщина стенки, тип и размеры КС, диаметр парового канала) и особенностей процессов тепло- и массопереноса при циркуляции теплоносителя по замкнутому парожидкостному контуру. К сожалению, в литературе при описании результатов экспериментальных исследований ТТ данные о неизотермичности, как правило, не приводятся. Это затрудняет сопоставление результатов с использованием формулы (3.10).

Желательно, чтобы теплопроводность жидкой фазы теплоносителя была высокой. Это позволяет уменьшить радиальные перегревы (неизотермичность трубы) и вероятность вскипания жидкости в КС зоны испарения. Вскипание жидкости особенно опасно для ТТ с составной КС, так как приводит к существенному снижению теплопереноса и к нежелательным кризисным явлениям, сопровождающимся повышением температуры стенки трубы. Задержку вскипания теплоносителя обычно характеризуют комплексом  $N_{кип} = \sigma \lambda_{ж} T_{п} / r \rho_{п}$  [204].

На рис. 6 представлены температурные зависимости этого комплекса для различных жидкометаллических теплоносителей, а на рис. 7 — зависимости относительного перегрева некоторых теплоносителей от температуры насыщения при одном и том же значении критического радиуса пузырька пара. Относительный перегрев до вскипания натрия в КС принят за единицу. Видно, что при прочих равных условиях степень перегрева лития до вскипания его при температуре 1200 К примерно в 100 раз превышает критический перегрев натрия, а  $\Delta T_{кр}$  для калия при этой же температуре в 3,5 раза меньше, чем для натрия.

Следует отметить, что в процессе работ ТТ жидкость в КС зоны испарения всегда перегрета (о причинах перегрева см. раздел 4.2.3). Кроме механизма теплопроводности (через КС), большой вклад в вероятность вскипания теплоносителя вносит перегрев, обусловленный "растяжением" жидкости вследствие искривления поверхности раздела жидкости—пар в порах КС под действием перепада давлений. Эта составляющая перегрева уменьшается с уменьшением потерь давления в паре и жидкости. Поэтому

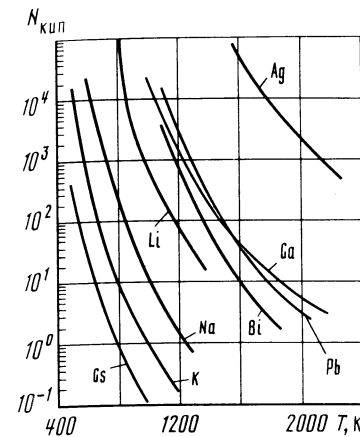


Рис. 6. Зависимость комплекса, характеризующего задержку вскипания жидкометаллических теплоносителей, от температуры

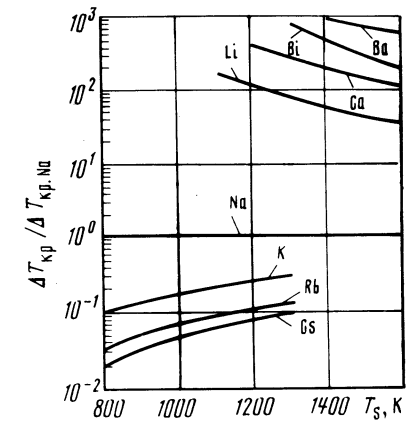


Рис. 7. Зависимость критических перегревов до вскипания жидкометаллических теплоносителей тепловых труб от  $T_s$

и с этой точки зрения целесообразно использовать теплоносители, имеющие большую теплоту парообразования и малую вязкость паровой и жидкой фаз.

Следует отметить, что, используя теплоносители с высокой теплопроводностью жидкой фазы, можно повысить эффективность теплообменных аппаратов, выполненных на основе ТТ, благодаря уменьшению радиальной неизотермичности трубы, особенно аппаратов, в которых отвод тепла с поверхности зоны конденсации ТТ осуществляется излучением. В таких теплопередающих устройствах даже сравнительно небольшое понижение температуры зоны конденсации приводит к заметному уменьшению плотности отводимого теплового потока.

Теплоноситель должен иметь достаточно высокое давление насыщенного пара при рабочей температуре, чтобы обеспечить наибольший теплоперенос при небольшом перепаде температур по длине ТТ. Однако при слишком высоком давлении насыщенного пара возникают дополнительные требования к конструкционному материалу и толщине стенки трубы.

В низкотемпературных и пусковых режимах давление насыщенного пара теплоносителя не должно быть слишком низким, чтобы исключить работу ТТ на звуковой границе. По этой же причине желательно, чтобы в области низких температур плотность паровой фазы теплоносителя была достаточно высокой. При работе на звуковой границе отмечается значительная неизотермичность по длине ТТ, достигающая десятков градусов. Необходимо отметить, что в этом режиме КС, кроме падения давления в жидкости, должна преодолевать практически полное давление пара в начале зоны испарения. Это накладывает дополнительные ограничения на параметры КС. Кроме того, в звуковом режиме работы ТТ жидкая фаза теплоносителя в КС зоны испарения вследствие значительного

падения давления пара по длине трубы находится в "растянутом" (перегретом) состоянии, которое может распространяться и на область отрицательных перепадов давлений. Такое метастабильное состояние жидкости даже при незначительных флуктуациях параметров может приводить к ее вскипанию, что нежелательно, особенно для ТТ с составной КС. Указанные особенности пусковых режимов необходимо учитывать при выборе теплоносителя ВТТ, особенно в тех случаях, когда по условиям эксплуатации перед пуском ТТ из состояния с замороженным теплоносителем в КС невозможно предварительно прогреть зону конденсации до температуры, исключающей достижение звуковой границы.

Желательно, чтобы температура плавления металлического теплоносителя была как можно ниже. Это облегчает запуск ТТ и улучшает ее эксплуатационные характеристики. В высокотемпературных ТТ теплоноситель в КС зоны конденсации перед пуском трубы находится, как правило, в замороженном состоянии. Чтобы уменьшить скорость переноса теплоносителя из зоны испарения в зону конденсации, желательно иметь теплоноситель с низким давлением насыщенного пара при температуре плавления.

Запуск ВТТ с жидкометаллическими теплоносителями имеет некоторые особенности, которые требуют от разработчиков ответа на ряд вопросов, а именно: возможен ли пуск трубы из состояния с замороженным теплоносителем в зонах испарения и конденсации и каков должен быть запас теплоносителя в КС зоны испарения, чтобы его хватило для расплавления теплоносителя в зоне конденсации за счет теплоты фазового перехода; способна ли КС преодолеть дополнительное нагружение менисков, обусловленное работой трубы на звуковой границе и неравномерной конденсацией пара; какова допустимая скорость подвода тепла к зоне испарения и др. Запас теплоносителя в порах КС зоны испарения, необходимый для разогрева зоны конденсации до температуры плавления, зависит, кроме условий подвода и отвода тепла, от теплофизических свойств теплоносителя. Рассмотрим упрощенную схему разогрева затвердевшего теплоносителя в зоне конденсации за счет теплоты фазового перехода. Начальный этап запуска ТТ характеризуется свободно-молекулярным течением пара. Полагаем, что зона конденсации разогревается одновременно по всей длине (это в значительной степени справедливо для вакуумных ТТ). Тогда уравнение теплового баланса, описывающее процесс медленного (изотермического) прогрева зоны конденсации до температуры плавления теплоносителя при отводе тепла с ее поверхности излучением, будет иметь вид

$$\sum_i m_i c_{pi} \frac{dT}{d\tau} = Q_{\text{н}} - \epsilon \tilde{\sigma} (T^4 - T_p^4) \Pi L_{\text{к}}, \quad (3.11)$$

где  $Q_{\text{н}}$  — подводимый к зоне испарения тепловой поток;  $T_p$  — равновесная температура окружающего пространства;  $\Pi$  — теплоизлучающий периметр трубы;  $\sum_i m_i c_{pi}$  — эквивалентная теплоемкость материала стенки корпуса трубы и теплоносителя в зоне испарения.

Интегрирование уравнения (3.11) при  $Q_{\text{н}} = \text{const}$  дает следующее выражение для времени разогрева зоны конденсации до температуры плавления

теплоносителя:

$$\tau_p = \frac{1}{4k_1 t^3} \left\{ \ln \left[ \frac{(T_{\text{н}} - t)(T_{\text{к}} + t)}{(T_{\text{н}} + t)(T_{\text{к}} - t)} \right] + 2(\arctg T_{\text{к}}/t - \arctg T_{\text{н}}/t) \right\}, \quad (3.12)$$

где  $k_1 = \epsilon \tilde{\sigma} \Pi L_{\text{к}} / (\sum_i m_i c_{pi})$ ,  $t = [T_p^4 + q_{\text{н}} / (\epsilon \tilde{\sigma} \Pi L_{\text{к}})]^{0,25}$ ;  $q_{\text{н}}$  — плотность теплового потока при испарении;  $T_{\text{н}}$ ,  $T_{\text{к}}$  — соответственно начальная и конечная температуры зоны конденсации.

Время расплавления теплоносителя в зоне конденсации может быть найдено из уравнения

$$r_{\text{пл}} \frac{dm_{\text{т.к}}}{d\tau} = Q_{\text{н}} - \epsilon \tilde{\sigma} (T_{\text{пл}}^4 - T_p^4) \Pi L_{\text{к}}, \quad (3.13)$$

$r_{\text{пл}}$  — теплота плавления теплоносителя;  $m_{\text{т.к.}}$  — масса теплоносителя в КС зоны конденсации.

Решение уравнения (3.13) имеет вид

$$\tau_{\text{ф}} = r_{\text{пл}} m_{\text{т.к.}} / [Q_{\text{н}} - \epsilon \tilde{\sigma} (T_{\text{пл}}^4 - T_p^4) \Pi L_{\text{к}}], \quad (3.14)$$

где  $\tau_{\text{ф}}$  — время плавления теплоносителя.

Тогда суммарные затраты энергии на разогрев и плавление теплоносителя в капиллярной структуре зоны конденсации составят

$$E = Q_{\text{н}} (\tau_p + \tau_{\text{ф}}). \quad (3.15)$$

Запас теплоносителя в порах КС зоны испарения, необходимый для разогрева зоны конденсации до температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  за счет теплоты испарения, определяется как

$$m_{\text{т.и.}} = E/r. \quad (3.16)$$

где  $r$  — теплота парообразования.

При быстром запуске ТТ в паровом канале зоны испарения может сформироваться режим сплошного течения пара. В этом случае максимальное количество тепла, подводимое к зоне конденсации и обеспечивающее экономичный режим ее разогрева, определяется звуковой границей теплопереноса  $Q_{\text{з. макс}}$ :

$$Q_{\text{н}} = Q_{\text{з. макс}} = Gr, \quad (3.17)$$

где  $G$  — массовый расход пара при работе трубы на звуковой границе.

Если запас теплоносителя в порах КС зоны испарения меньше определенного по формуле (3.16), запуск ТТ возможен только после предварительного прогрева зоны конденсации до температуры, несколько превышающей температуру плавления теплоносителя. В некоторых случаях целесообразно предусмотреть дополнительный запас теплоносителя, который может находиться в мелкопористой КС, вынесенной из зоны нагрева. Разогрев теплоносителя в таком специальном питателе обеспечивается обычно теплопроводностью КС и стенки. Если этого недостаточно, используют специальный технологический нагреватель. На практике для запуска ВТТ широко применяется способ заполнения парового канала трубы инертным газом под начальным давлением, превышающим давление насыщен-

ного пара теплоносителя при температуре плавления. В таких газонаполненных ТТ разогрев зоны конденсации и запуск трубы осуществляются фронтально. По мере увеличения температуры зоны испарения (а следовательно, повышения давления пара теплоносителя) инертный газ оттесняется в зону конденсации, освобождая участки с замороженным теплоносителем. Другая особенность газонаполненных ТТ — возможность саморегулирования рабочей температуры при изменении переносимого трубой количества тепла [226].

Чтобы упростить запуск ВТТ и улучшить их эксплуатационные характеристики, иногда целесообразно в качестве теплоносителей использовать многокомпонентные системы металлов (бинарные и тройные), имеющие при концентрациях компонентов, близких к эвтектическим, низкую температуру плавления. Особого внимания в этом смысле заслуживают азеотропные растворы, которые не распадаются на компоненты в зонах испарения и конденсации и имеют пониженную температуру плавления.

При выборе теплоносителя ТТ необходимо учитывать способность его заполнять КС в гравитационном поле. Жидкость в КС с эффективным радиусом пор  $R_{эф}$  поднимается на высоту

$$h = 2\sigma \cos\theta / (R_{эф} \rho_{ж}), \quad (3.18)$$

где  $\theta$  — краевой угол смачивания теплоносителем материала КС.

На рис. 8 приведены зависимости высоты подъема жидкометаллических теплоносителей в КС тепловой трубы от эффективного радиуса пор в соответствующих интервалах температур. В кольцевом канале СКС жидкость поднимается на полную высоту зазора в том случае, если капиллярное давление больше гидростатического давления. Отношение

$$\kappa = (2\sigma \cos\theta / \delta_3) / (gh_3)$$

(где  $\delta_3$ ,  $h_3$  — соответственно ширина и высота зазора;  $g$  — ускорение свободного падения) должно быть больше единицы. Различные теплоносители можно сравнивать по параметру заполняемости  $\sigma / \rho_{ж}$  (рис. 9).

Выбирая теплоноситель, необходимо помнить, что при больших скоростях пара передаваемая ТТ мощность может ограничиваться взаимодействием встречных потоков пара и жидкости (срыв и унос капель жидкости в зону конденсации). Параметром, характеризующим интенсивность срыва жидкости, является число Вебера, а произведение  $\rho_{п} r^2 \sigma = N_{ун}$  отражает склонность жидкой фазы теплоносителя к уносу. На рис. 10, заимствованном из [203], представлена температурная зависимость  $N_{ун}$  для различных жидкометаллических теплоносителей ТТ.

Теплоноситель должен иметь высокую чистоту, т.е. минимальное количество металлических и газовых примесей. Примеси в теплоносителе, а также в конструкционном материале ТТ изменяют условия смачивания и коэффициент поверхностного натяжения и повышают интенсивность процессов коррозии. Наибольшую опасность представляют газовые примеси, особенно кислород, водород и азот. Накапливаясь в зоне испарения в количествах, превышающих предел растворимости в теплоносителе, эти примеси могут растворять конструкционный материал трубы, что ведет к закупорке пор КС продуктами коррозии. Основной примесью, инициирующей коррозионные процессы в ТТ со щелочнометаллическими

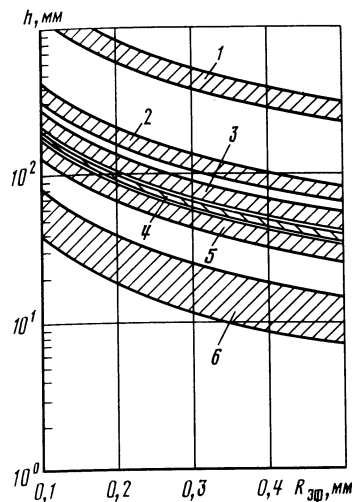


Рис. 8. Зависимость подъема различных жидкометаллических теплоносителей в КС от эффективного радиуса пор:

1 — Li,  $500 < T < 1500$ ; 2 — Na,  $400 < T < 1200$ ; 3 — K,  $400 < T < 1000$ ; 4 — Ag,  $1300 < T < 2400$ ; 5 — Ba,  $1000 < T < 2000$ ; 6 — Cs,  $500 < T < 1000$  К

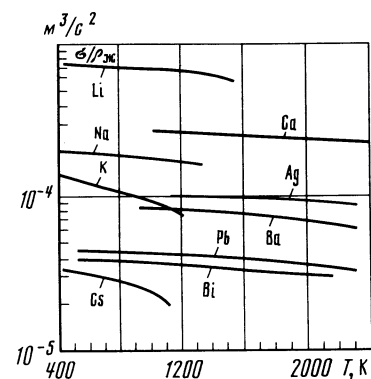


Рис. 9. Зависимость параметра заполняемости КС жидкометаллическими теплоносителями от температуры

теплоносителями, является кислород (как в теплоносителе, так и в конструкционном материале трубы). Скорость растворения материала КС и стенки трубы зависит от содержания кислорода в теплоносителе. При больших (пороговых) значениях концентрации кислорода в щелочном металле скорость растворения материала (например, в системе ниобий-натрий) значительно увеличивается вследствие образования пересыщенного раствора и нестехиометрических промежуточных соединений, которые затем легко растворяются в теплоносителе. Отмечено [220], что после испытаний ниобий-натриевой ТТ диаметром 18 и длиной 715 мм в течение 3100 ч при температуре 1100–1200 К диаметр капиллярных отверстий экрана СКС в результате растворения ниобия в натрий увеличился с 630 (исходной) до 660 мкм. Причиной выхода из строя ТТ со свинцовым и литиевым теплоносителями также была примесь кислорода [222, 223].

Кислород существенно влияет на поверхностное натяжение жидкометаллических теплоносителей. Результаты экспериментальных исследований показывают, что в зависимости от соотношения концентраций кислорода в теплоносителе и конструкционном материале поверхностное натяжение щелочных металлов может как увеличиваться, так и уменьшаться. Так, при низких температурах (особенно вблизи точки плавления), когда растворимость кислорода в щелочном металле ограничена, поверхностное натяжение может понизиться на 15% [227].

Примеси в теплоносителе и загрязнения поверхностей конструктивных элементов ТТ ухудшают также смачиваемость теплоносителем КС

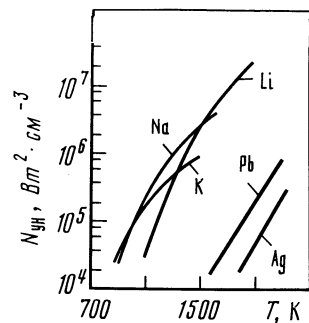


Рис. 10. Температурная зависимость параметра устойчивости жидкой фазы теплоносителя к уносу паровым потоком

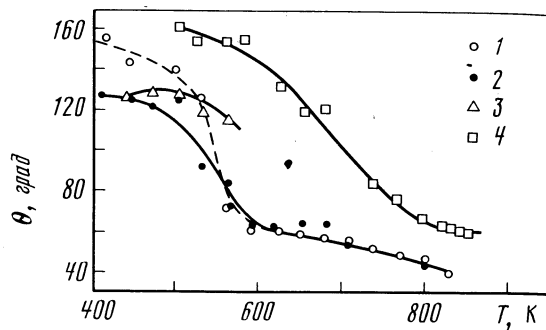


Рис. 11. Температурная зависимость краевого угла смачивания натрием различных конструкционных материалов [227]:  
1 — ниобий; 2 — тантал; 3 — молибден; 4 — нержавеющая сталь

и стенки трубы. Результаты экспериментов показывают, что при наличии газовых пленок, адсорбированных поверхностью конструкционных материалов ТТ, краевой угол смачивания этих материалов щелочнометаллическими теплоносителями существенно увеличивается. На рис. 11 приведены результаты экспериментального определения краевого угла смачивания нержавеющей стали, тантала, ниобия и молибдена натрием при разных температурах [227]. Исследуемые образцы перед экспериментом в течение 30 мин дегазировались при разрежении  $6,6 \cdot 10^{-4}$  Па и температуре  $\sim 800$  К. В опытах использовали натрий вакуумной дистилляции; массовое содержание кислорода в исходном образце составляло не более  $10^{-3}\%$ . Анализ опытных данных показывает, что все исследуемые материалы неустойчиво смачиваются натрием вплоть до 800 К. После удаления с поверхности образцов адсорбированных кислорода, водорода и, возможно, азота и растворения окисных пленок [227] смачивание стабилизируется, однако при этом краевой угол составляет около  $40^\circ$ . С последующим охлаждением образцов краевой угол смачивания не изменяется.

Рекомендуя тот или иной теплоноситель, немаловажно учитывать его доступность, стоимость, токсичность и взрывоопасность. Теплоноситель должен быть совместим с материалом КС и корпуса ТТ в интервале рабочих температур в течение заданного срока службы (ресурса). При выборе теплоносителя для ВТТ это требование, как правило, является решающим. Иногда целесообразнее использовать теплоноситель с худшими тепловыми характеристиками, если он хорошо сочетается с освоеными конструкционными материалами. Следует отметить, что ВТТ с жидкометаллическими теплоносителями выполняют, как правило, из тугоплавких металлов и сплавов на их основе.

Таким образом, при выборе теплоносителя ВТТ приходится решать комплексную задачу, учитывая все аспекты работы ТТ в конкретном теплопередающем устройстве.

## Глава четвертая

### ФИЗИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ ПЕРЕДАВАЕМОЙ ТЕПЛОВЫМИ ТРУБАМИ МОЩНОСТИ

#### 4.1. ОБЛАСТЬ ВОЗМОЖНОЙ РАБОТЫ ТЕПЛОВОЙ ТРУБЫ

При выборе теплоносителя ТТ, кроме факторов, рассмотренных в главе 3, следует учитывать термодинамические особенности процессов тепло- и массопереноса, от которых также зависит передаваемая трубой мощность. Зная основные ограничения передаваемой мощности, можно установить область возможной работы ТТ с выбранным теплоносителем. Обычно эта область ограничивается соответствующими пределами переносимой мощности, однако при правильном выборе параметров КС тепловая труба может работать и на пограничных кривых.

К основным ограничениям, определяющим максимальную передаваемую ТТ мощность, относятся\*.

1. Гидродинамическая граница (в литературе встречается также термин "капиллярное ограничение"), определяемая из условия равенства максимального капиллярного напора сумме всех потерь давления в парожидкостном контуре циркуляции теплоносителя при максимальной и минимальной кривизне менисков. Если условия стационарной циркуляции теплоносителя нарушаются, а это происходит, когда передаваемый тепловой поток превышает предельное значение, определяемое гидродинамической границей, происходит осушение КС в сечении с наибольшей кривизной мениска. При определенных условиях подвода тепла к зоне испарения возможен перегрев или пережог стенки ТТ. При выбранных (например, по технологическим соображениям) параметрах КС максимальный капиллярный напор определяется поверхностным натяжением.

2. Звуковая граница (правомерны также термины "звуковой предел" и "звуковое ограничение"), определяемая (при неизменной температуре пара в начале зоны испарения) моментом достижения потоком пара местной скорости звука в начале зоны конденсации. Этой границе отвечают низкие давления пара в ТТ при значительных удельных его объемах. Если ТТ работает на звуковой границе, то увеличить передаваемую мощность путем улучшения условий подвода тепла к испарительной зоне невозможно (вследствие звукового запираания парового потока). Улучшение теплоотвода также не приводит к увеличению теплопереноса, хотя при этом температура зоны конденсации понижается. На звуковой границе работоспособность ТТ не нарушается (при правильном выборе параметров КС) и неже-

\*Здесь и далее термины, определения и буквенные обозначения основных ограничений теплопереноса приняты в соответствии с ГОСТ 23073-78.

лательных кризисных явлений, сопровождающихся осушением КС и возможным пережогом стенки трубы, не наблюдается. Однако экспериментально установлено [218], что при работе ТТ на звуковой границе срабатывает практически полное давление пара в начале испарительной зоны и может наступить гидродинамическая граница. Это обстоятельство необходимо учитывать при выборе параметров КС.

В звуковом режиме работы ТТ паровой поток в зоне конденсации может разогнаться до сверхзвуковых скоростей. Так как в конце этой зоны скорость пара должна быть равна нулю (предполагается, что конденсация пара происходит на всей длине поверхности теплоотвода), то при переходе потока от сверхзвукового к дозвуковому возникает скачок уплотнения. Местоположение скачка в зоне конденсации зависит в основном от условий теплоотвода (интенсивности конденсации пара). Используя температурные зависимости теплофизических свойств жидкометаллических теплоносителей (см. главы 1 и 2), можно в каждом конкретном случае (если известны геометрические размеры ТТ, условия подвода и отвода тепла и др.) определить звуковую границу ТТ и рассчитать изменение параметров пара по длине зон испарения и конденсации. Это позволит выбрать рациональные параметры КС и определить условия запуска трубы. Заметим, что в некоторых случаях желание увеличить теплоперенос в ТТ при заданной температуре и, следовательно, сдвинуть звуковую границу является решающим при выборе теплоносителя [228].

3. Граница по кипению, определяемая вскипанием теплоносителя в КС зоны испарения, когда температура перегрева превышает критическую, найденную из условия равновесия парового зародыша. Различают составляющие перегрева теплоносителя в ТТ, обусловленные: теплопроводностью (через КС); искривлением поверхности раздела жидкость-пар в капиллярах под действием перепада давлений, возникающим при циркуляции теплоносителя по парожидкостному контуру; неравновесностью испарения жидкости из пор КС и растяжением жидкости гидростатическими силами (гидростатический перегрев).

Вскипание теплоносителя ограничивает допустимую плотность теплового потока в испарительной зоне, что может привести к кризисным явлениям. Наибольшую опасность вскипание представляет для ТТ с составной КС, образованной каналами относительно большого гидравлического диаметра для прохода жидкой фазы и экраном с мелкопористой структурой для создания высокого капиллярного напора. ТТ с СКС может работать только в испарительном режиме.

Простые КС, в которых каналы для прохода жидкости, изготовленные, например, из нескольких слоев сеток, металлического волокна или спеченного металлического порошка, одновременно предназначены для создания капиллярного напора и могут работать как в испарительном режиме, так и в режиме кипения. Последний, по-видимому, нецелесообразен, так как и в испарительном режиме работы эти ТТ характеризуются достаточно интенсивным теплосъемом при малых градиентах температур.

4. Граница по взаимодействию противоположно направленных потоков пара и жидкости на поверхности раздела фаз (или ограничение из-за уноса жидкости), обусловленная срывом капель жидкости с гребней волн, возникающих в порах КС, и уносом их паром в конец зоны конденсации. Это

ограничение — разновидность гидродинамической границы ТТ. Срыв капель с поверхности жидкости и унос их потоком пара приводят к увеличению потерь давления как в паре, так и в жидкости. Кроме того, происходит многократная циркуляция жидкой фазы теплоносителя, не участвующей в переносе тепла. Это также может приводить к увеличению потерь давления в парожидкостном контуре.

Унос жидкости бывает настолько интенсивным, что КС не доставляет необходимого количества теплоносителя в зону подвода тепла и создаются условия, отвечающие гидродинамической границе ТТ с возможным осушением испарительной зоны. Влияние уноса жидкости особенно велико в ТТ с открытыми КС и в гладкостенных бесфитильных термосифонах.

5. Кинетический предел испарения, определяемый (при фиксированной температуре поверхности жидкости) конечной скоростью испарения в вакуум. Он возникает при низких давлениях пара и не вызывает осушения КС. Дальнейшее увеличение плотности подводимого теплового потока приводит к повышению температуры поверхности жидкости и к возникновению на границе раздела фаз заметного перепада давлений, обусловленного реактивным воздействием испаряющихся молекул на искривленную поверхность жидкости. В ряде случаев под действием этого перепада возможно достижение гидродинамической границы ТТ [218, 229, 230]. Величина указанного давления зависит от режима течения пара, плотности теплового потока при испарении и поверхностной пористости КС. Максимальное давление при фазовом переходе равно примерно половине давления насыщенного пара при температуре жидкости на поверхности испарения [229].

6. Вязкостный предел, определяемый вязкостным эффектом в паре в предположении, что давление пара вследствие трения уменьшается к концу ТТ до нуля [231]. Этот предел достигается лишь в относительно длинных (в гидродинамическом смысле) ТТ при очень низких давлениях пара. С повышением температуры и передаваемой мощности достигается сначала вязкостный предел, а затем — звуковая граница ТТ. При работе ТТ на вязкостном пределе перепад давлений в паре равен полному давлению пара, что необходимо учитывать при выборе параметров КС.

Таким образом, в зависимости от конструкции трубы, типа и параметров КС, используемого теплоносителя, рабочей температуры, условий подвода и отвода теплового потока определяющими могут быть одно или несколько из рассмотренных выше ограничений максимальной мощности, передаваемой ТТ. Следует еще раз отметить, что превышение гидродинамической границы, а также границ по кипению\* и взаимодействию потоков пара и жидкости приводит к возникновению нежелательных кризисных явлений, сопровождающихся осушением КС в зоне испарения и возможным пережогом стенки трубы. По достижении вязкостного и кинетического пределов и звуковой границы\*\* ТТ не теряет работоспособности, причем увеличение плотности подводимого теплового потока приводит лишь к незначительному повышению температуры в зоне испарения.

\* Для ТТ с составной КС.

\*\* Предполагается, что при заданном капиллярном напоре ТТ работает на звуковой границе.

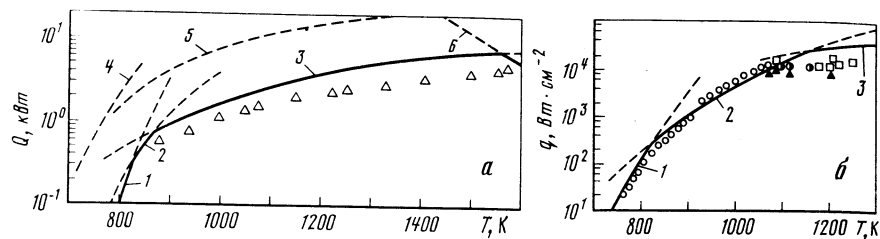


Рис. 12. Основные ограничения мощности, передаваемой экспериментальными натриевыми тепловыми трубами из ниобия (а) и нержавеющей стали (б) (сплошные и пунктирные линии – расчет; точки – эксперимент) [205, 220]: 1 – вязкостный предел; 2 – звуковая граница; 3 – гидродинамическая граница; 4 – кинетический предел испарения; 5 – граница по взаимодействию жидкости и пара; 6 – граница по кипению

На рис. 12 приведены примеры температурных зависимостей основных ограничений передаваемой мощности для натриевых ТТ, изготовленных из ниобиевого сплава (Nb – 1% Zr – 0,1 С) и нержавеющей стали. Там же показаны области возможной работы ТТ и достигнутый в экспериментах максимальный теплоперенос. Тепловая труба из ниобиевого сплава (рис. 12, а) имела следующие геометрические размеры [200]: длина 714 мм, длина испарительной зоны 85 мм, диаметр парового канала 10,4 мм, толщина стенки в зонах испарения и конденсации соответственно 0,5 и 0,3 мм; СКС образована кольцевым каналом диаметром 0,49 мм для прохода жидкости и экраном, выполненным из перфорированной фольги толщиной 0,1 мм с отверстиями диаметром 0,37 мм, расположенными в шахматном порядке (поверхностная пористость 24%). Труба была заполнена аргоном с начальным давлением примерно 133 Па. Испытания ее проводились в вакуумированной камере. Испарительную зону нагревали индукционным нагревателем; отвод тепла от зоны конденсации – радиационный на охлаждаемую водой стенку камеры. Во всем диапазоне рабочих температур (см. рис. 12, а) ТТ работает без ограничений переносимой мощности. При 1550 К достигнутая в эксперименте осевая плотность теплового потока составляет  $5,4 \text{ кВт} \cdot \text{см}^{-2}$ . В области низких температур (до 800 К) теплоперенос ограничен вязкостным пределом, а в интервале 800–830 К – звуковой границей. Следует отметить, что вязкостный предел и звуковая граница (см. рис. 12, а) отнесены к температуре пара в начале зоны испарения. При  $T \geq 1600 \text{ К}$  теплоперенос ограничен перегревом натрия в кольцевом зазоре (в расчетах критический радиус парового зародыша принят равным  $5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ ).

Разработанная Винцем и Буссе натриевая ТТ из нержавеющей стали диаметром 12 и длиной 500 мм (рис. 12, б) позволяет получить наибольший удельный теплоперенос [205]. Труба имела 27 продольных прямоугольных канавок шириной 0,5 и глубиной 0,6 мм, покрытых сеточным экраном с максимальным диаметром пор  $11 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ . Трубу нагревали индукторами длиной 35 и 110 мм. Транспортная зона имела длину 245 и 160 мм. В конденсационной зоне на участке 200 мм тепловой поток отводился в калориметр водой через газорегулируемый зазор, позволяющий изменять теплоотвод в широких пределах.

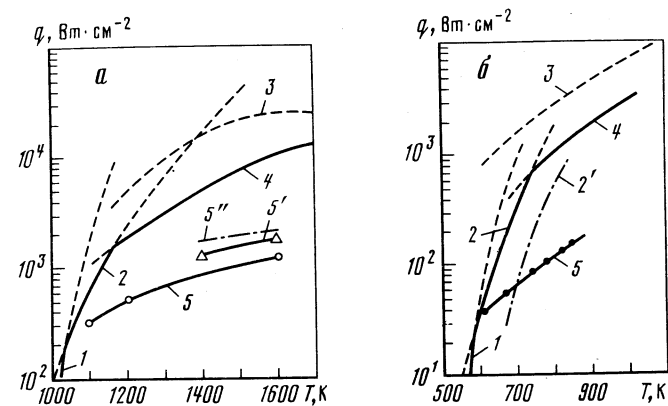


Рис. 13. Основные ограничения мощности, передаваемой экспериментальными литевой (а) и калиевой (б) тепловыми трубами (линии – расчет, точки – эксперимент) [228]:

1 – вязкостный предел; 2 – звуковая граница (2' – звуковая граница для натриевой ТТ); 3 – граница по взаимодействию жидкости и пара; 4 – гидродинамическая граница; 5 – плотность осевого теплового потока при радиационном охлаждении зоны конденсации (5' – то же при охлаждении зоны конденсации теплопроводностью; 5'' – то же при электронном и радиационном охлаждении эмиттерной поверхности)

Анализ результатов измерений максимального теплопереноса (рис. 12, б) показывает, что эта ТТ работала на вязкостном пределе и звуковой границе вплоть до 1000 К. При 1220 К достигнут рекордный для натриевого теплоносителя теплоперенос: измеренная в опытах плотность теплового потока (на единицу поперечного сечения парового канала) составила  $15,5 \text{ кВт} \cdot \text{см}^{-2}$ . Однако расчетных значений на гидродинамической границе достичь не удалось. В интервале температур 1000–1220 К осушение КС (более чем в 40 раз) наблюдалось при теплопереносе в 2–5 раз ниже расчетного, определяемого гидродинамической границей. Расхождение теории с экспериментом авторы [205] объясняют влиянием поверхностных химических эффектов, вызванных примесью кислорода в натрии и уменьшающих капиллярное давление. На наш взгляд, правильнее причины "преждевременных" кризисных явлений объяснены в работе [230], где показано, что осушение зоны испарения обусловлено вскипанием теплоносителя в СКС с продольной проницаемостью из-за присутствия в каналах под экраном несконденсировавшихся парогазовых пузырей.

Области возможной работы экспериментальных литевой (а) и калиевой (б) ТТ показаны на рис. 13. Эти трубы являются прототипами ТТ, которые предполагается использовать в термоэмиссионных преобразователях, вынесенных из активной зоны атомного реактора [228]. Первая, эмиттерная ТТ (рис. 13, а) диаметром 19 и длиной 222 мм изготовлена из вольфрама; длина зоны испарения 85,8 мм, зоны конденсации – 57,7 мм. КС эмиттерной трубы выполнена составной: экран из вольфрамовой сетки с размерами ячеек 50 и 200 меш\* установлен коаксиально с корпусом трубы (зазор

\*Меш – число проволок, образующих сетку, на длине 254 мм. Размер ячейки равен  $\sim 25,4 \text{ мм}$ , деленных на удвоенное число меш.

0,5 мм). Как видно из рис. 13, а, до 1180 К теплоперенос ТТ ограничен вязкостным пределом (до 1030 К) и звуковой границей, а в области рабочих температур эмиттера — границей по взаимодействию жидкости и пара (характерный размер длины капиллярной волны принят в расчетах равным расстоянию между проволоками ячейки размером 50 меш). Следует отметить, что гидродинамическая граница (кривая 3) для КС с размером ячейки 50 меш появляется только при 1700 К. Достигнутые при испытаниях плотности осевого теплового потока (кривые 5 и 5') и тепловая мощность, которую необходимо передать при работе ТТ в составе термоэмиссионного преобразователя (кривая 5'', построенная с учетом электронного охлаждения эмиттера при плотности тока  $10 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ ), в области рабочих температур (1500–1700 К) лежат намного ниже основных ограничений теплопереноса.

Коллекторная ТТ (рис. 13, б) наружным диаметром 70 и длиной 515 мм изготовлена из ниобиевого сплава (Nb — 1%Zr). Длина зоны испарения, тепловой поток к которой подводится от эмиттерного узла через поверхность цилиндра диаметром 45 мм, составляет 79 мм, длина зоны конденсации — 436 мм. КС выполнена из 8 артерий, изготовленных из сетки с размером ячеек 200 меш [228]. Очевидно, что теплоперенос в этой трубе также ограничен вязкостным пределом, звуковой границей и границей по взаимодействию жидкости и пара. Кривая 3, соответствующая гидродинамической границе, расположена выше остальных. Кривая 5, характеризующая экспериментально достигнутые плотности осевого теплового потока в области рабочих температур, расположена ниже кривых, характеризующих основные ограничения теплопереноса. Заметим, что при использовании в качестве теплоносителя натрия звуковая граница (кривая 2) достигается раньше, так что при температурах ниже 700 К труба не работает.

Таким образом, краткий анализ областей возможной работы экспериментальных ТТ показывает, что для правильного выбора теплоносителя необходимо знать термодинамические особенности процессов тепло- и массопереноса и основные ограничения передаваемой мощности. Ниже кратко рассмотрены методы расчета и количественные оценки основных ограничений теплопереноса в ВТТ с жидкометаллическими теплоносителями.

## 4.2. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ФИЗИЧЕСКИХ ОГРАНИЧЕНИЙ

### 4.2.1. Гидродинамическая граница

Тепловая труба работает устойчиво при выполнении следующего условия [232]:

$$\begin{aligned} \max\{(P_{п1} - P_{п2}) - (P_{ж1} - P_{ж2}) \pm \Delta P_{ф} \pm \Delta P_{г}\} \leq \Delta P_{\text{кап. макс}} \quad (4.1) \\ 0 \leq x_1 \leq L_{и}; \quad 0 \leq x_2 \leq L, \end{aligned}$$

где  $\Delta P_{\text{кап. макс}}$  — максимальный капиллярный напор;  $\Delta P_{п} = P_{п1} - P_{п2}$  — перепад давлений в паровой фазе;  $\Delta P_{ж} = P_{ж1} - P_{ж2}$  — перепад давлений в жидкости;  $\Delta P_{ф}$  — перепад давлений при фазовом переходе (реактивное давление) в зонах испарения и конденсации;  $\Delta P_{г}$  — гидростатический перепад давлений, обусловленный работой ТТ в гравитационном поле.

Точки максимума левой части неравенства, представляющей собой функ-

цию двух переменных — координат  $x_1$  и  $x_2$ , являются точками наибольшей и наименьшей кривизны менисков по длине замкнутого парожидкостного контура циркуляции теплоносителя. Обычно точку с наибольшей кривизной мениска называют "сухой", точку с минимальной кривизной мениска — "мокрой" [218]. При использовании однородной КС сухая точка расположена обычно в начале зоны испарения. Положение мокрой точки зависит от условий работы ТТ (влияния массовых сил), профиля изменения давления пара по длине зоны конденсации и соотношения потерь давления в паре и жидкости. В ТТ, работающей горизонтально в гравитационном поле или в невесомости, мокрая точка может располагаться в любом сечении зоны конденсации.

Максимальное значение мощности, передаваемой ТТ, достигается при выполнении равенства в условии (4.1), т.е. при равенстве капиллярного напора сумме потерь давления в замкнутом контуре циркуляции теплоносителя между сухой и мокрой точками. Предельное значение капиллярного давления в менисках жидкости данной КС (для выбранного теплоносителя) можно определить по формуле Лапласа:

$$P_{\text{кап. макс}} = 2\sigma \cos\theta / R_{\text{эф}},$$

где  $R_{\text{эф}}$  — предельный эффективный радиус пор КС;  $\theta$  — краевой угол смачивания.

Максимальный капиллярный напор определяется разностью капиллярных давлений в сухой и мокрой точках:

$$\Delta P_{\text{кап. макс}} = (2\sigma \cos\theta / R_{\text{эф}})_{\text{сух}} - (2\sigma \cos\theta / R_{\text{эф}})_{\text{мокр}}. \quad (4.2)$$

Обычно вторым членом в правой части уравнения (4.2) пренебрегают, так как  $R_{\text{эф. мокр}} \gg R_{\text{эф. сух}}$ . Тогда зависимость для расчета максимального капиллярного напора примет вид

$$\Delta P_{\text{кап. макс}} = (2\sigma \cos\theta / R_{\text{эф}})_{\text{сух}}.$$

Формулы для определения предельного эффективного радиуса пор  $R_{\text{эф}}$  в наиболее часто используемых КС приведены в [203, 218]. Другие составляющие баланса давлений в условии (4.1), необходимые для определения гидродинамической границы ТТ, рассмотрены ниже.

**Расчет параметров парового потока.** Течение парового потока в ТТ имеет ряд особенностей, которые обусловлены изменением массы (скорости) пара по длине трубы вследствие вдува и оттока (конденсации) пара и влиянием гидравлического сопротивления стенок канала [233]. Профиль скорости в паровом канале зависит от осевого и радиального чисел Рейнольдса ( $Re = \bar{u}d_{п}/\nu_{п}$ ;  $Re_r = v d_{п}/\nu_{п}$ , где  $v$  — радиальная составляющая скорости), а также от геометрии канала, шероховатости КС и др. Изменение давления пара по длине зон испарения и конденсации обусловлено в значительной степени инерционными эффектами, т.е. ускорением или торможением парового потока: в зоне испарения давление падает из-за трения и ускорения потока, направление движения пара совпадает с направлением действия силы давления; в зоне конденсации статическое давление может как падать, так и возрастать, поскольку трение и конденсация оказывают на давление противоположное влияние. С увеличением интенсивности оттока ( $Re_r$ ) инерционные эффекты становятся преобладающими, и по ходу дви-



жения пара наблюдается восстановление давления. Такое повышение давления в направлении течения пара ( $dP_{\text{п}}/dx > 0$ ) может привести к отрыву пограничного слоя и образованию вихрей, которые проникнут в ядро парового потока, исказят профиль скорости и вызовут увеличение гидравлических потерь [226].

Таким образом, даже качественное рассмотрение течения пара в ТТ показывает, насколько сложны процессы тепло- и массопереноса в паровом канале. Поэтому для расчета параметров пара следует использовать уравнения движения потока переменной массы. Как показывает практика расчетов ВТТ с жидкометаллическими теплоносителями [234–236], для определения параметров паровой фазы можно с успехом использовать осредненные по поперечному сечению парового канала уравнения движения потока переменной массы с учетом сжимаемости, трения и реального профиля скорости пара:

$$\frac{d}{dx} [\rho_{\text{п}} \bar{u}_{\text{п}}] = \pm m/f_{\text{п}},$$

$$\frac{d}{dx} [P_{\text{п}} + \beta \rho_{\text{п}} \bar{u}_{\text{п}}^2] = -\xi \frac{\bar{u}_{\text{п}}^2}{2d_{\text{п}}} \rho_{\text{п}}, \quad (4.3)$$

$$\frac{d}{dx} [\rho_{\text{п}} \bar{u}_{\text{п}} (i_{\text{п}} + \alpha \bar{u}_{\text{п}}^2/2)] = \pm \frac{m}{f_{\text{п}}} (i'_{\text{п}} + v^2/2),$$

где  $\bar{u}_{\text{п}} = \frac{2}{R_{\text{п}}^2} \int_0^{R_{\text{п}}} u(r_{\text{п}}, x) r_{\text{п}} dr_{\text{п}}$  — средняя по сечению канала скорость пара;

$u$  — текущее значение скорости вдоль оси  $x$ ;  $v = m/(\pi d_{\text{п}} \epsilon_f \rho_{\text{п}})$  — радиальная скорость вдуваемого (конденсирующегося) пара на стенке (поверхности КС);

$\xi$  — коэффициент сопротивления трения;  $\beta = \frac{2}{\bar{u}_{\text{п}}^2 R_{\text{п}}^2} \int_0^{R_{\text{п}}} u^2$

$(r_{\text{п}}, x) r_{\text{п}} dr_{\text{п}}$  — коэффициент потока импульса;  $\alpha = \frac{2}{\bar{u}_{\text{п}}^3 R_{\text{п}}^2} \int_0^{R_{\text{п}}} u^3(r_{\text{п}}, x) \times$

$\times r_{\text{п}} dr_{\text{п}}$  — коэффициент потока энергии;  $i_{\text{п}}, i'_{\text{п}}$  — соответственно энтальпия пара в паровом канале и вдуваемого пара;  $\epsilon_f$  — поверхностная пористость капиллярной структуры.

Массовый расход вдуваемого (конденсирующегося) пара на единицу длины парового канала  $m$  определяется из условий неравновесного тепло- и массопереноса при испарении и конденсации, сопровождающихся скачком температуры на поверхности раздела фаз. Для зоны испарения эти условия (в предположении, что коэффициент аккомодации равен 1) могут быть записаны в виде

$$m_{\text{и}} = \frac{2\bar{f}}{2 - \bar{f}} [\mu/(2\pi R)]^{1/2} \left[ \frac{P_{\text{s}}}{\sqrt{T_{\text{и}}}} - \frac{P_{\text{п}}}{\sqrt{T_{\text{п}}}} \right] \pi d_{\text{п}} \epsilon_f, \quad (4.4)$$

$$\bar{T}_{\text{п}} = T_{\text{и}} \left[ 1 - (2\pi R/\mu)^{1/2} \frac{\sqrt{T_{\text{п}}} m_{\text{и}}}{8\epsilon_f \pi d_{\text{п}} P_{\text{s}}} \right], \quad (4.5)$$

где  $T_{\text{и}}$  — температура поверхности жидкости;  $P_{\text{s}}$  — давление насыщенного пара при температуре  $T_{\text{и}}$ ;  $P_{\text{п}}$  — давление пара у поверхности жидкости;  $T_{\text{п}}$  — температура насыщения пара у границы раздела фаз;  $\mu, R$  — соответственно относительная молекулярная масса и универсальная газовая постоянная;  $\bar{f}$  — коэффициент испарения (конденсации), для чистой поверхности жидкометаллических теплоносителей близкий к единице [229].

Для зоны конденсации массовый расход  $m$  (в предположении, что  $\bar{T}_{\text{п}} = T_{\text{п}}$ ) приближенно можно определить по формуле [229]

$$m_{\text{к}} = \frac{8\pi d_{\text{п}} \epsilon_f P_{\text{п}}}{(2\pi R T_{\text{п}}/\mu)^{1/2}} \left[ \frac{1}{\bar{f}} - \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{\bar{f}^2} - \frac{1}{\bar{f}} + \frac{1}{4} P_{\text{s}}/P_{\text{п}} (T_{\text{п}}/T_{\text{и}})^{1/2}} \right]. \quad (4.6)$$

Система уравнений (4.3) позволяет при достоверных значениях коэффициентов  $\beta, \xi$  и  $\alpha$  найти распределение параметров пара по длине зон испарения и конденсации как для ламинарного, так и для турбулентного потоков (знак плюс в правой части первого и третьего уравнений относится их к зоне испарения, знак минус — к зоне конденсации). Расчеты показывают [234, 235], что для описания состояния пара в паровом канале можно успешно использовать модель равновесного двухфазного потока, согласно которой пар представляет собой равновесную смесь идеального газа и жидкости. Давление и температура пара для равновесной двухфазной смеси связаны уравнением Клапейрона–Клаузиуса.

Используя для определения параметров пара основные соотношения, справедливые в двухфазной области, и полагая, что удельный объем сухого насыщенного пара  $v'' = RT_{\text{п}}/P_{\text{п}}$ , удельный объем жидкости ( $v'$ ) на линии насыщения не зависит от температуры ( $v' = \text{const}$ ), теплота парообразования является линейной функцией температуры пара ( $r = a - bT_{\text{п}}$ , где  $a, b$  — для каждого теплоносителя постоянные коэффициенты), можно при помощи системы (4.3) получить основные зависимости для производных от давления, скорости, температуры и сухости пара по  $x$ . Для зоны испарения эти расчетные уравнения имеют вид [234, 236]

$$\begin{aligned} \frac{dP_{\text{п}}}{dx} = & \frac{m(x)}{\tilde{v}} \left\{ \frac{\beta}{\alpha} \left( \bar{u}_{\text{п}}^2 - v^2 - \bar{u}_{\text{п}}^2/m(x) \frac{d\alpha}{dx} \right) + \frac{r}{\alpha} \frac{\tilde{v}}{(v'' - v') m(x)} \times \right. \\ & \times \left( 2 \frac{d\beta}{dx} - \frac{\xi}{d_{\text{п}}} \right) + \frac{2\beta r}{\alpha} \left[ \tilde{x} - 1 + \frac{2\tilde{v}}{(v'' - v')} \right] + \\ & + 2\beta \bar{u}_{\text{п}}^2 \left. \right\} / \left\{ \frac{2\beta \tilde{x} v''}{\tilde{v} P_{\text{п}}} \left( 1 - \frac{RT_{\text{п}}}{r} \right) \left[ \frac{r}{\alpha(v'' - v')} + \bar{u}_{\text{п}}^2/\tilde{v} \right] - \right. \\ & \left. - \frac{2r\tilde{v}}{\alpha \bar{u}_{\text{п}}^2 (v'' - v')} - \frac{2\beta}{\alpha \tilde{v}} \frac{(c_p - \tilde{x}b) RT_{\text{п}}}{r P_{\text{п}}} \right\}, \quad (4.7) \end{aligned}$$

$$\frac{d\bar{u}_n}{dx} = \bar{u}_n m(x) + \frac{\bar{u}_n}{\tilde{v}} (v'' - v') \frac{d\tilde{x}}{dx} + \frac{\tilde{x}\bar{u}_n v''}{P_n v'} \left( \frac{RT_n}{r} - 1 \right) \frac{dP_n}{dx}, \quad (4.8)$$

$$\frac{dT_n}{dx} = \frac{RT_n^2}{rP_n} \frac{dP_n}{dx}, \quad (4.9)$$

$$\frac{d\tilde{x}}{dx} = \frac{\tilde{v}}{(v'' - v')} \left\{ \left[ \frac{\tilde{v}}{\beta \bar{u}_n^2} + \frac{\tilde{x} v''}{P_n \tilde{v}_n} \left( \frac{RT_n}{r} - 1 \right) \right] \frac{dP_n}{dx} + \frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dx} + 2m(x) + \xi / (2\beta d_n) \right\}, \quad (4.10)$$

где  $\tilde{v} = (1 - \tilde{x})v' + \tilde{x}v''$  — удельный объем пара;  $m(x) = m_n / (\int_0^x m_n dx)$ ;  $\tilde{x}$  — сухость пара.

Граничные условия для системы уравнений (4.7)–(4.10) можно записать в виде

$$\text{при } x = 0, \bar{u}_n(0) = 0; P_n(0) = P_{n.0}; T_n(0) = T_{n.0}; \tilde{x} = 1.$$

Основные уравнения для расчета параметров пара в зоне конденсации можно записать в виде [235, 237]

$$\begin{aligned} \frac{dP_n}{dx} = \frac{m(x)}{\tilde{v}} \left\{ \frac{\beta}{2\alpha} \left[ \bar{u}_n^2 (2\alpha - 1) + \bar{u}_n^2 + \frac{\bar{u}_n^2}{m(x)} \times \frac{d\alpha}{dx} \right] - \right. \\ \left. - \frac{\bar{u}_n^2}{m(x)} \left[ 1 + \frac{r}{\alpha \bar{u}_n^2} \cdot \frac{\tilde{v}}{(v'' - v')} \right] \left( \frac{\xi}{2d_n} + \frac{d\beta}{dx} \right) + \frac{\tilde{v}}{(v'' - v')} \times \right. \\ \left. \times \frac{2\beta r}{\alpha} \right\} / \left\{ 1 - \frac{\beta}{\alpha \tilde{v}} \left[ \frac{\tilde{v}}{(v'' - v')} \cdot \frac{r}{\beta \bar{u}_n^2} \left[ \frac{\tilde{x} v''}{P_n v'} \left( 1 - \frac{RT_n}{r} \right) \times \right. \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \times \beta \bar{u}_n^2 - \tilde{v} \right] + (c'_p - \tilde{x}b) \frac{T_n v''}{r} \right] \right\}, \quad (4.11) \end{aligned}$$

$$\frac{d\bar{u}_n}{dx} = \bar{u}_n m(x) - \frac{\xi \bar{u}_n}{2\beta d_n} - \frac{\bar{u}_n}{\beta} \frac{d\beta}{dx} - \frac{\tilde{v}}{\beta \bar{u}_n} \frac{dP_n}{dx}, \quad (4.12)$$

$$\frac{dT_n}{dx} = \frac{RT_n^2}{P_n r} \frac{dP_n}{dx}, \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{x}}{dx} = \frac{\tilde{v}}{(v'' - v')} \left\{ \left[ \frac{\tilde{x} v''}{P_n v'} \left( 1 - \frac{RT_n}{r} \right) - \frac{\tilde{v}}{\beta \bar{u}_n^2} \right] \frac{dP_n}{dx} + \right. \\ \left. + 2m(x) - \frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dx} - \frac{\xi}{2\beta d_n} \right\}, \quad (4.14) \end{aligned}$$

где  $m(x) = m_n / (G_0 - \int_0^x m_n dx)$ ;  $G_0$  — массовый расход пара на входе в зону конденсации.

Граничные условия для системы уравнений (4.11)–(4.14) следующие:

$$x = 0, P_{n.0} = P_n(L_n); \bar{u}_n(0) = \bar{u}_n(L_n); T_n(0) = T_n(L_n);$$

$$\tilde{x}(0) = \tilde{x}(L_n),$$

где параметры пара на выходе из зоны испарения определяются из системы уравнений (4.7)–(4.10). Если ТТ имеет транспортную зону, то за граничные условия можно принять параметры пара на выходе из этой зоны. Последние можно определить также путем решения системы (4.3) при  $m = 0$  и  $v = 0$ .

Таким образом, система уравнений (4.7)–(4.14) может быть использована для расчета распределения параметров парового потока по длине ТТ с учетом сжимаемости пара (низкотемпературный, околосвуковой, звуковой и сверхзвуковой режимы работы), реального профиля скорости и неравномерности вдува и оттока пара по длине зон испарения и конденсации. Расчеты показывают [218, 236], что сжимаемость пара необходимо учитывать при передаваемой ТТ мощности  $Q > (0,6-0,7) Q_{з.макс}$ , где  $Q_{з.макс}$  — мощность, соответствующая звуковой границе.

Систему дифференциальных уравнений (4.7)–(4.14) можно решить численно на ЭЦВМ, например методом Рунге–Кутты [234]. Газодинамические характеристики (коэффициенты потоков импульса  $\beta$  и энергии  $\alpha$  и коэффициент сопротивления трения  $\xi$ ), необходимые для решения системы (4.7)–(4.14), находят по соответствующим зависимостям, обобщающим результаты теоретических и экспериментальных исследований газовой динамики потока в каналах с проницаемыми стенками со вдувом и оттоком теплоносителя по длине канала [238]. Результаты расчета параметров пара этим методом достаточно точно описывают реальный паровой поток в зонах испарения и конденсации ТТ. Метод был реализован авторами совместно с А.Н.Поповым при исследовании процессов тепло- и массопереноса в натриевых ТТ, работающих в дозвуковых, звуковых и сверхзвуковых режимах [234, 237]. Результаты расчета распределения температуры пара по длине зон испарения, транспортной и конденсации в натриевой ТТ с диаметром парового канала 14 мм сравнивались (рис. 14) с температурами пара, измеренными экспериментально непосредственно в паровом канале при помощи подвижной термпары [218]. Приведены данные для двух режимов работы ТТ. Совпадение расчетных и экспериментальных данных удовлетворительное.

**Газодинамические характеристики парового потока.** Течение пара в ТТ в значительной степени идентично течению потока в канале с проницаемыми стенками при переменном по длине массовом расходе теплоносителя [234]. Зоны испарения и конденсации можно рассматривать как последовательно работающие сборные и раздающие каналы, в которых осуществляется вдув (при испарении) и отток (при конденсации) пара. При работе ТТ в изотермическом режиме вдув и отток пара по длине зон испарения и конденсации можно считать равномерными, а в низкотемпературных (неизотермических) режимах — неравномерными. Накопленные к настоящему времени теоретические и экспериментальные данные по гидродинамике потока в каналах с проницаемыми стенками можно обобщить и дать некоторые рекомендации для расчета газодинамических характеристик парового пото-

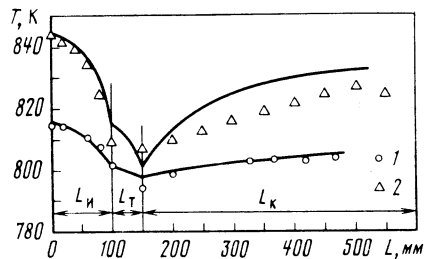


Рис. 14. Распределение температуры пара по длине экспериментальной натриевой тепловой трубы с диаметром парового канала 14 мм (кривые – расчет по уравнениям (4.7) – (4.14); точки – эксперимент [218])  
1 –  $Q = 520$  Вт; 2 –  $Q = 1300$  Вт

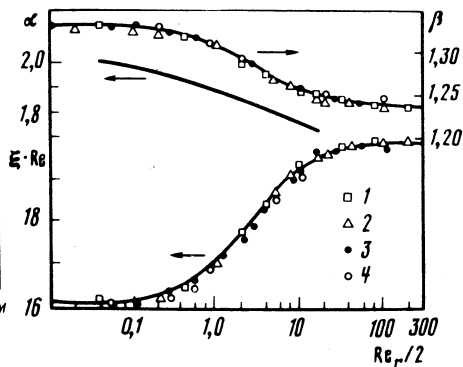


Рис. 15. Зависимость коэффициентов потоков импульса  $\beta$ , сопротивления трения  $\xi$  и энергии  $\alpha$  для развитого ламинарного течения пара в зоне испарения ТТ при равномерном вдуве теплоносителя от радиального числа Рейнольдса [239]:  
1 –  $Lwd_{\text{п}} = 2,5$ ; 2 – 5; 3 – 10–20; 4 – 100

ка в ТТ. Наиболее существенные результаты исследования гидродинамики потока в каналах со вдувом и оттоком теплоносителя рассмотрены ниже.

**Зона испарения.** Результаты [239], полученные на основе численного решения двумерных уравнений Навье–Стокса для несжимаемого ламинарного потока в трубе с равномерным вдувом, показали, что течение полностью стабилизируется уже на относительно коротких входных участках. В интервале изменения радиальных чисел Рейнольдса от 0,02 до 2000 стабилизация потока наступает при  $L_{\text{н}}/d_{\text{п}} > 2,5$ . Установлено также [239], что для полностью развитого течения коэффициенты потока импульса  $\beta$  и энергии  $\alpha$  зависят только от радиального числа Рейнольдса, а коэффициент сопротивления трения является также функцией осевого числа Рейнольдса (рис. 15). С изменением относительной длины трубы от 2,5 до 100 коэффициенты  $\beta$ ,  $\xi$  и  $\alpha$  практически не изменяются. Расчеты [239] показали, что в интервале изменения  $Re_r$  от 0,02 до 2000 радиальное изменение давления незначительно, поэтому поле давления можно считать равномерным. Падение давления пара в зоне испарения при развитом ламинарном течении и равномерном вдуве пара можно определить по уравнению

$$\frac{2[P_{\text{п}}(0) - P_{\text{п}}(x)]}{\rho_{\text{п}} \bar{u}_0^2} = [2\beta + \xi Re(x)/(2Re_r)] x^2 / L_{\text{н}}^2 \quad (4.15)$$

Коэффициенты  $\beta$  и  $\xi$ , входящие в уравнение (4.15), получают из рис. 15.

Газодинамические характеристики парового потока можно также определить, воспользовавшись приближенным решением Буссе [240], полученным для ламинарного течения несжимаемой среды в "длинной" цилиндрической трубе ( $L_{\text{н}} \gg d_{\text{п}}$ ) с проницаемыми стенками при равномерном вдуве

пара перпендикулярно основному потоку. Профиль осевой скорости потока аппроксимируется полиномом четвертой степени в виде

$$u(r_{\text{п}}, x) = 2\bar{u} (1 - r_{\text{п}}^2/R_{\text{п}}^2) [1 + \tilde{a}(r_{\text{п}}^2/R_{\text{п}}^2 - 1/3)], \quad (4.16)$$

где  $\tilde{a}$  – параметр, учитывающий поправку к скорости для профиля Пуазейля и определяемый из уравнения

$$\tilde{a} = 0,68 \{ (5 + 36/Re_r) - [(5 - 36/Re_r)^2 - 8,8]^{1/2} \}$$

Тогда изменение статического давления потока по длине канала с равномерным вдувом опишется зависимостью

$$P_{\text{п}}(x) = P_{\text{п}}(0) - (4\rho_{\text{п}} \bar{u}_0^2 \Phi / Re_r) x^2 / L_{\text{н}}^2, \quad (4.17)$$

где  $\Phi = 1 + 0,305 Re_r + [0,305 Re_r / (3,6 + Re_r/2)]$ .

Используя зависимость (4.16), второе уравнение системы (4.3) и уравнение (4.17), можно получить следующие расчетные соотношения для определения коэффициентов  $\beta$  и  $\xi$ :

$$\beta = 4 \{ (1 - \tilde{a}/3)^2 + (1 - \tilde{a}/3)(4\tilde{a}/3 - 1) + 1/3(4\tilde{a}/3 - 1)^2 - 2\tilde{a}/3(1 - \tilde{a}/3) - \tilde{a}/2(4\tilde{a}/3 - 1) + \tilde{a}^2/5 \}, \quad (4.18)$$

$$\xi = 16(\Phi/Re_r - \beta) Re_r / Re(x). \quad (4.19)$$

Из уравнений (4.18) и (4.19) следует, что при установившемся ламинарном течении парового потока в зоне испарения коэффициент  $\beta$  зависит только от  $Re_r$ , а коэффициент  $\xi$  определяется интенсивностью вдува (т.е. отношением  $Re_r/Re$ ) и  $Re_r$ .

Каданер и Рассадкин [225] параметрическим методом получили приближенное решение уравнения Навье–Стокса для несжимаемого ламинарного потока в предположении о постоянном по длине вдуве перпендикулярно основному потоку и о постоянстве давления по радиусу трубы. Профиль осевой скорости пара получен в виде

$$u(r_{\text{п}}, x) = \bar{u}_0 \frac{2+s}{s} [1 - (r_{\text{п}}/R_{\text{п}})^s] x / L_{\text{н}}, \quad (4.20)$$

где  $s$  – параметр, зависящий от  $Re_r$  и для установившегося течения определяемый из уравнения

$$-Re_r = -[4(s^2 - 4)(1 + s)^2] / [s(s^2 - 2s - 5)]. \quad (4.21)$$

Для расчета изменения давления пара в паровом канале зоны испарения получена [225] следующая зависимость:

$$P_{\text{п}}(x) = P_{\text{п}}(0) - \rho_{\text{п}} \bar{u}_0^2 [(2+s) - (2+s)/Re_r] x^2 / L_{\text{н}}^2. \quad (4.22)$$

Коэффициенты  $\beta$ ,  $\xi$  и  $\alpha$  можно вычислить, если воспользоваться зависимостью (4.21) для профиля осевой скорости пара:

$$\beta = (2+s)/(1+s), \quad (4.23)$$

$$\xi = 16(2+s)/Re(x), \quad (4.24)$$

$$\alpha = 3(2+s)^2 / (1+s)(3s+2). \quad (4.25)$$

Сравнение результатов расчета коэффициента  $\beta$  по приближенным зависимостям (4.18) и (4.23) с точными данными [239], приведенными на рис. 15, показывает, что максимальная погрешность расчета не превышает 2%, а ошибка расчета коэффициента  $\xi$  по уравнению (4.19) в интервале изменения  $Re_r$  от 0,01 до 10 составляет 7%. С увеличением  $Re_r$  погрешность определения  $\xi$  возрастает и при  $Re_r = 100$  достигает 25%. Поэтому при  $Re_r > 10$  коэффициент сопротивления трения  $\xi$  следует определять либо по уравнению (4.24) (максимальная ошибка при  $Re_r \leq 100$  не превышает  $\pm 5\%$ ), либо по данным, приведенным на рис. 15.

Результаты расчета изменения статического давления пара по длине зоны испарения (канала с равномерным вдувом) по уравнениям (4.15), (4.17) и (4.22) сравнивались с экспериментальными данными [241] (см. рис. 16). Совпадение теоретических и опытных данных удовлетворительное, поэтому для практических расчетов давления ламинарного потока пара в зоне испарения в режимах, близких к изотермическому, можно использовать зависимости (4.15), (4.17) и (4.22). Достаточно высокая точность расчетов по этим уравнениям, несмотря на расхождение в определении коэффициента сопротивления трения  $\xi$  (особенно при больших  $Re_r$ ), объясняется относительно малым вкладом трения в суммарное изменение давления по сравнению с вкладом инерционных эффектов (т.е. ускорения потока), которые при больших  $Re_r$  становятся преобладающими.

Газодинамические характеристики турбулентного потока пара в зоне испарения определяют, как правило, на базе экспериментальных данных. В настоящее время разрабатываются и аналитические методы расчета [242]. Для расчета газодинамических характеристик пара в ТТ достаточно эффективна также теория пограничного слоя с исчезающей вязкостью, разработанная Кутателадзе и Леонтьевым [233].

На основании опытных данных [243], полученных при исследовании турбулентного течения пара в пористой трубе круглого сечения с равномерным вдувом, будем иметь следующую зависимость для расчета перепада давлений паровой фазы в зоне испарения:

$$2[P_n(0) - P_n(x)]/(\rho_n \bar{u}_0^2) = 2,19 x^2/L_n^2. \quad (4.26)$$

Имеются [243] результаты экспериментального исследования структуры турбулентного потока, которые позволяют определить коэффициенты  $\beta$  и  $\xi$ . Показано [243], что для режимов течения, аналогичных течению пара в зоне испарения ТТ, профиль скорости формируется в основном на участке, равном шести диаметрам трубы. Изменение коэффициента потока импульса по длине трубы и зависимость его от локальной интенсивности вдува ( $v/u$ ) показаны на рис. 17.

Используя опытные данные [243] об изменении градиента давления по длине проницаемой трубы с равномерным вдувом и уравнение движения потока переменной массы (в предположении, что  $d\beta/dx = 0$ ), можно получить следующую зависимость для коэффициента сопротивления трения в зоне испарения:

$$\xi = (17,5 - 16\beta)v/\bar{u}. \quad (4.27)$$

Если применить асимптотическую теорию турбулентного пограничного слоя к случаю равномерной интенсивности вдува (при значении парамет-

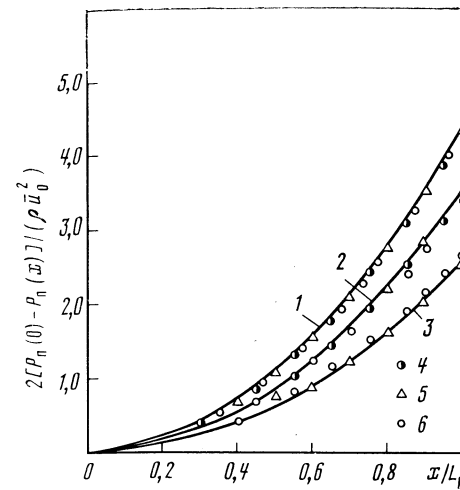


Рис. 16. Распределение безразмерного статического давления ламинарного потока пара по длине зоны испарения с равномерным вдувом: 1 —  $Re_r = 5$ ; 2 — 10; 3 — 100, 200 [расчет по уравнению (4.17)]; 4 — расчет по (4.22); 5 — расчет по (4.15); 6 — экспериментальные данные [241]

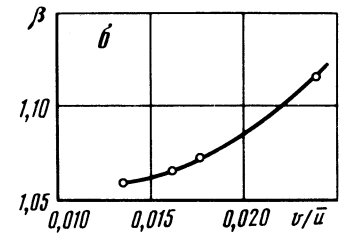
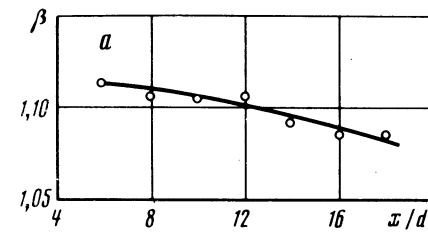


Рис. 17. Изменение коэффициента импульса турбулентного потока пара по длине зоны испарения с равномерным вдувом (а) и его зависимость от локальной интенсивности вдува (б) (точки — экспериментальные данные [243])

ра вдува, превышающем критический), получим следующее уравнение для расчета изменения давления пара по длине зоны испарения [244]:

$$2[P_n(0) - P_n(x)]/(\rho_n \bar{u}_0^2) = 2,137 x^2/L_n^2.$$

**Зона конденсации.** При ламинарном течении пара в зоне конденсации отмечается сложное влияние противоположно действующих факторов на формирование профиля скорости, поэтому режим этот изучен недостаточно. Анализ теоретических и экспериментальных данных показывает, что приближенные решения уравнений Навье—Стокса в предположении, что профиль осевой скорости по длине зоны конденсации неизменен (подобные решения), справедливы при относительно небольших радиальных числах Рейнольдса ( $0 \leq Re_r \leq 4,6$ ) и при  $Re_r > 18,2$  [226]. При  $4,6 \leq Re_r \leq 18,2$  вклады основных факторов в формирование профиля скорости соизмеримы, поэтому участок гидродинамической стабилизации потока может занимать значительную часть зоны конденсации. В этом диапазоне  $Re_r$  использование подобных решений для расчета газодинамических характеристик парового потока приводит к большим ошибкам.

Численное решение полных уравнений Навье—Стокса позволяет учесть все особенности ламинарного течения и с большой точностью определить газодинамические характеристики пара в зоне конденсации [239]. Однако эти расчеты трудоемки, требуют применения быстродействующих

ЭЦВМ и не являются универсальными. В связи с этим большие значения приобретают приближенные методы, в основе которых лежит предположение о существовании входного участка, где профиль скорости может претерпевать значительные изменения [225, 226, 240, 245]. Один из таких методов [225] учитывает влияние профиля скорости на входе в зону конденсации и может быть использован (при некоторой корректировке расчетных зависимостей [233]) для практических расчетов падения давления в паровой фазе. Однако получаемая при этом зависимость (4.20) для осевой составляющей скорости потока не описывает профиль скорости с меняющейся по знаку кривизной, поэтому ее нельзя использовать для расчета отрывных течений, возникающих при работе ТТ в режимах с восстановлением давления пара в зоне конденсации ( $Re_r > 6$ ).

Разработан [226] эффективный метод расчета газодинамических характеристик ламинарного течения пара в зоне конденсации, позволяющий определять изменение профиля скорости и давления пара при больших  $Re_r$ , когда возможно возникновение обратных течений. Однако для реализации этого метода необходимы быстродействующие ЭЦВМ. Показано [245], что для расчета профиля скорости по длине зоны конденсации при равномерном оттоке пара можно успешно пользоваться зависимостью

$$u(r_{\Pi}, x) = \bar{u}_0 \left[ (3-a)/2 + 2a(r_{\Pi}/R_{\Pi})^2 - 3/2(1+a)(r_{\Pi}/R_{\Pi})^4 \right] (1-x/L_{\kappa}), \quad (4.28)$$

где  $a$  — параметр, переменный по длине зоны конденсации, зависящий от  $Re_r$  и определяемый из дифференциального уравнения

$$\frac{da}{d(x/L_{\kappa})} = a(1-x/L_{\kappa}) - 12(1+a)/[(1-x/L_{\kappa})(3-a)Re_r] \quad (4.29)$$

при граничных условиях:  $x=0$ ;  $a=a_0$ .

Параметр  $a_0$  определяется профилем скорости потока на входе в зону конденсации: при параболическом профиле  $a_0 = -1$ ; при косинусоидальном  $a_0 = -0,15$ . Следует отметить, что уравнение (4.29) легко решить аналитически [245].

Используя зависимость (4.28) и второе уравнение системы (4.3), можно получить следующие соотношения для расчета изменения давления пара по длине зоны конденсации и коэффициентов  $\beta$ ,  $\alpha$  и  $\xi$  при ламинарном течении:

$$\frac{dP_{\Pi}}{d(x/L_{\kappa})} = 2\rho_{\Pi} \bar{u}_0^2 (1-x/L_{\kappa}) \left[ \beta - (3+a)/Re_r \right] - 2(1-x/L_{\kappa})^2 \frac{d\beta}{d(x/L_{\kappa})}, \quad (4.30)$$

$$\beta = 1,2 - 0,1a + 0,0333a^2, \quad (4.31)$$

$$\alpha = (3-a)^3/8 + 2a^3 - 1/7 [3/2(1+a)]^3, \quad (4.32)$$

$$\xi = 32(3+a)/[Re_0(1-x/L_{\kappa})]. \quad (4.33)$$

Граничные условия для уравнений (4.30) и (4.31) следующие:  $x=0$ ,  $P_{\Pi}(0) = P_{\Pi,0}$ ;  $\beta(0) = \beta_0$ , где  $P_{\Pi,0}$  и  $\beta_0$  определяются параметрами пара

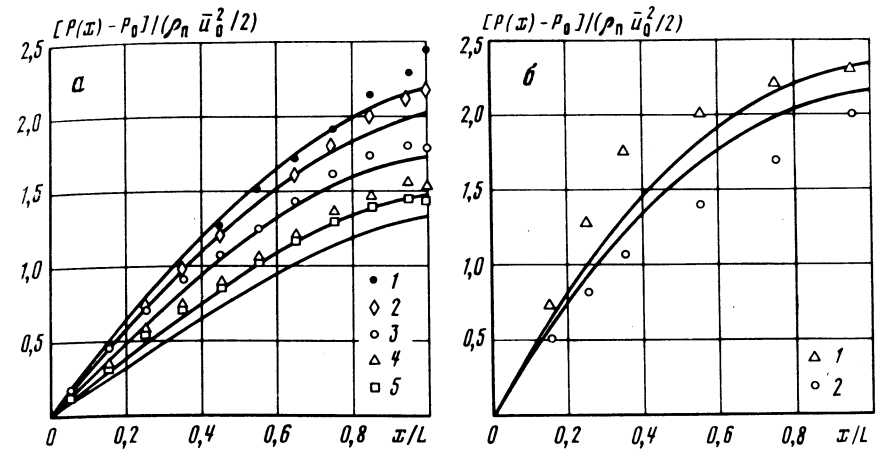


Рис. 18. Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений безразмерного статического давления ламинарного потока по длине трубы с равномерным оттоком для параболического (а) и близкого к косинусоидальному (б) профилей скорости на входе:

а — кривые — расчет по (4.29)–(4.31),  $a_0 = -1$ ; точки — экспериментальные данные [246]: 1 —  $Re_r = 5,02$ ; 2 — 4,0; 3 — 3,0; 4 — 2,48; 5 — 2,21; б — кривые — расчет по (4.29)–(4.31), точки — экспериментальные данные [245]; 1 —  $a_0 = -0,333$ ,  $Re_r = 47,2$ ; 2 —  $a_0 = -0,1686$ ;  $Re_r = 32$

на выходе из испарительной (транспортной) зоны. Параметр  $a_0$  находят из условия  $\beta_0 = \beta_{in}$ . Коэффициент потока импульса на выходе из испарительной (транспортной) зоны ( $\beta_{in}$ ) можно определить по формуле (4.18), или (4.23), либо по данным, приведенным на рис. 15, радиальное число Рейнольдса, входящее в уравнения (4.29), (4.30) и (4.33),  $Re_r = vR_{\Pi}/\nu_{\Pi}$ .

Результаты расчета изменения давления ламинарного потока по длине трубы с равномерным оттоком по уравнениям (4.29)–(4.31) сравнивались с экспериментальными данными [245, 246] при разных профилях скорости на входе в трубу (рис. 18). Для параболического профиля (рис. 18, а) наибольшее расхождение между экспериментальными и расчетными данными наблюдается у глухого торца трубы ( $x/L = 1$ ), но максимальная ошибка не превышает 10%. Заметим, что градиент осевого давления измеряли [246] не непосредственно у глухого торца трубы, а в точке, где  $x/L = 0,95$ , и экстраполировали полученные данные к точке, где  $x/L = 1,0$ . Для профилей скорости на входе, близких к косинусоидальному (рис. 18, б), наибольшее расхождение между расчетными и опытными данными наблюдается в средней части трубы. Максимальная ошибка не превышает точности эксперимента [245] и равна 15%. Погрешность опытных данных [246] неизвестна.

Результаты расчета по уравнениям (4.29)–(4.31) сравнивались также (рис. 19) с более точными данными, полученными путем численного решения уравнений Навье–Стокса [226, 239]. В интервале чисел  $Re_r$  от 1 до 60 максимальное расхождение изменений давления потока по длине трубы с равномерным оттоком не превышает 8%.

Профили скорости, рассчитанные по уравнению (4.29), сравнивались

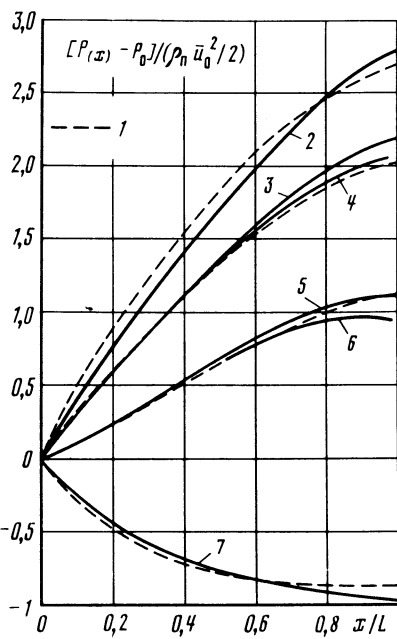


Рис. 19

Рис. 19. Сравнение изменения безразмерного статического давления ламинарного потока по длине трубы с равномерным оттоком, рассчитанного по различным методикам:

1 — по (4.29)–(4.31); 2, 3, 5, 7 — по методике [226]; 2 —  $Re_r = 60$ ; 3 — 8; 5 — 4; 7 — 2; 4, 6 — расчетные данные для оси трубы [239]

Рис. 20. Изменение коэффициента импульса ламинарного потока по длине трубы с равномерным оттоком:

1 — экспериментальные данные [245]; 2 — расчет по уравнению (4.32)

Рис. 21. Изменение коэффициента импульса турбулентного потока по длине трубы с равномерным (пунктирная кривая) и неравномерным (сплошная кривая) оттоком:

1 —  $Re_0 = 6,72 \cdot 10^4$ ; 2, 3 —  $7,9 \cdot 10^4$ ; 4 —  $5,29 \cdot 10^4$

с полученными экспериментально (параболический и косинусоидальный профили скорости на входе в пористую трубу с равномерным оттоком); оказалось, что они достаточно хорошо совпадают [245]. Эксперименты подтвердили также, что зависимость (4.29) удовлетворительно описывает реальный профиль скорости и для режимов, характеризующихся зонами обратного течения [245]. На рис. 20 результаты расчета коэффициента потока импульса  $\beta$  по уравнению (4.32) сравниваются с опытными данными [245]. Профиль скорости на входе в пористую трубу с равномерным оттоком ( $Re_r = 31,3$ ) отличается от профиля Пуазейля ( $a_0 = -0,687$ ), а вообще совпадение опытных и расчетных данных удовлетворительное.

Таким образом, приведенные выше зависимости (4.28)–(4.33) с достаточной для практики точностью можно использовать для расчета газодина-

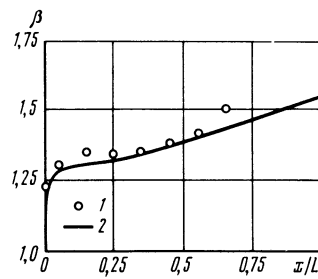


Рис. 20

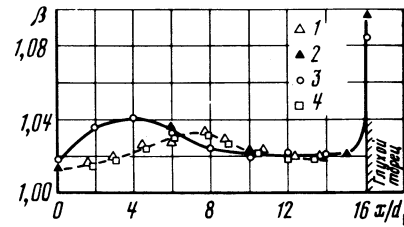


Рис. 21

мических характеристик парового потока при ламинарном течении его в зоне конденсации. Для  $Re_r < 60$  эти зависимости подтверждены экспериментально.

Для расчета газодинамических характеристик турбулентного парового потока в зоне конденсации можно использовать экспериментальные данные, приведенные в работах [238, 247–252]. Следует отметить, однако, что конденсация пара в ТТ происходит на всей поверхности трубы, поэтому для расчета коэффициентов  $\beta$ ,  $\xi$  и  $\alpha$  можно использовать опытные данные, полученные при оттоке теплоносителя в каналах с большой поверхностной пористостью. Эксперименты показали, что при турбулентном течении пара в пористой трубе с оттоком стабилизация потока наступает при  $x/d_n \geq (8 \div 10)$ . Профиль скорости для установившегося течения при  $0 \leq r_n/R_n \leq 0,95$  аппроксимируется независимо от закона оттока уравнением [250]

$$u(r_n, x)/\bar{u} = 1,25 - 0,5(r_n/R_n)^2, \quad (4.34)$$

где  $u(r_n, x)$  — проекция скорости на ось  $x$ ;  $r_n$  — текущий радиус парового канала;  $R_n$  — радиус парового канала.

Зависимости коэффициента потока импульса от  $x/d_n$  при равномерном и неравномерном оттоке приведены на рис. 21. Видно, что коэффициент  $\beta$  отражает изменение профиля скорости на входном участке и, начиная с  $x/d_n \geq 10$ , стремится к автомодельному значению, равному 1,02. У глухого торца трубы вследствие интенсивной раздачи потока (при неравномерном оттоке) коэффициент  $\beta$  возрастает, стремясь к значению, характерному для ламинарного течения. Поэтому при расчетах параметров турбулентного течения пара в зоне конденсации коэффициент  $\beta$  можно считать равным 1. Отличие  $\beta$  от единицы обычно учитывается опытными коэффициентами, входящими в выражение для коэффициента сопротивления трения [249].

Экспериментальные значения коэффициента сопротивления трения  $\xi$  в зоне конденсации при турбулентном течении пара с равномерным оттоком удовлетворительно аппроксимируются зависимостью [249, 251]

$$\xi = \xi_0 + 15,6(v/\bar{u})^{1,27} + n[1 - \bar{u} \cdot d_n / (4L_k v)] (\bar{u}/v), \quad (4.35)$$

где  $n$  — коэффициент, зависящий от поверхностной пористости стенки  $\epsilon_f$  и относительной длины трубы  $L_k/d_n$ ;  $\xi_0$  — коэффициент сопротивления трения для гидравлически гладких труб со сплошными стенками, определяемый по формуле Блазиуса.

Для определения коэффициента  $n$  получена [249] зависимость

$$n = 0,0256B [d_n / (4L_k)]^{0,435}, \quad (4.36)$$

где  $B$  — коэффициент, зависящий от поверхностной пористости стенки и определяемый из трансцендентного уравнения

$$\sin(2\epsilon_f + 3B) = 4,5\epsilon_f - 3B. \quad (4.37)$$

Используя зависимость (4.35), можно получить следующую формулу для определения изменения давления пара при турбулентном течении

его в зоне конденсации и равномерном оттоке по поверхности КС:

$$2 \left[ \frac{P_{\Pi}(0) - P_{\Pi}(x)}{\rho_{\Pi} \bar{u}_0^2} \right] = 2 \left[ 1 - \left( 1 - x/L_{\kappa} \right)^2 \right] - 1,545 \left( L_{\kappa}/d_{\Pi} \right)^{-0,27} \left[ 1 - \left( 1 - x/L_{\kappa} \right)^{1,73} \right] - \xi_0/3 \left( L_{\kappa}/d_{\Pi} \right) \left[ 1 - \left( 1 - x/L_{\kappa} \right)^3 \right] - n \left( L_{\kappa}/d_{\Pi} \right)^2 \left[ 0,2 - \left( 1 - x/L_{\kappa} \right)^4 \left( 0,2 + 0,8 x/L_{\kappa} \right) \right]. \quad (4.38)$$

Результаты расчета перепада давлений по формуле (4.38) сравнивались с опытными данными, полученными при равномерной раздаче потока в пористой трубе с поверхностной пористостью стенки 0,5 (рис. 22). Наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных. Последние обобщаются зависимостями (4.35) и (4.38) при  $0,115 \leq \epsilon_f \leq 0,6$  и  $20 \leq L_{\kappa}/d_{\Pi} \leq 72$ .

Подводя итог сказанному, отметим, что:

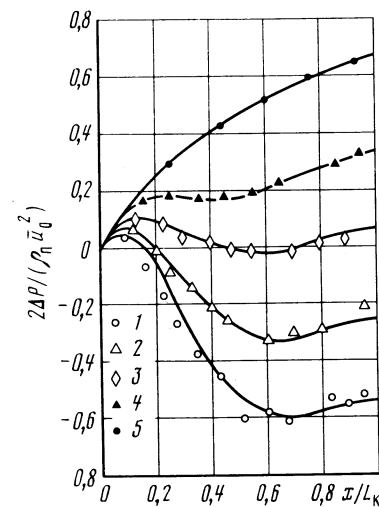
1. Приведенные выше зависимости, обобщающие газодинамические характеристики потока в каналах с проницаемыми стенками, получены для условий равномерного вдува и оттока теплоносителя. Поэтому они могут быть использованы для расчета параметров пара только при изотермических или близких к ним режимах работы ТТ. В этих режимах для расчета падения давления в паровой фазе можно непосредственно использовать зависимости (4.15), (4.17), (4.22), (4.26), (4.30) и (4.38).

2. В низкотемпературных, околозвуковых, звуковых и сверхзвуковых режимах работы ТТ, характеризующихся значительной неизотермичностью, необходимо учитывать сжимаемость парового потока и неравномерность вдува и оттока пара по длине зон испарения и конденсации. В указанных режимах параметры пара следует рассчитывать по системе уравнений (4.7)–(4.14). Входящие в эту систему коэффициенты  $\beta$ ,  $\xi$  и  $\alpha$  определяют по приведенным выше зависимостям. Эксперименты показывают, что при больших значениях поверхностной пористости стенки канала ( $\epsilon_f$ ) коэффициент сопротивления трения  $\xi$  зависит не только от  $\epsilon_f$  и отношения  $v/\bar{u}$ , но и от закона вдува или оттока по длине зон испарения и конденсации [233]. При неравномерном оттоке местный коэффициент сопротивления трения  $\xi$  выше, чем при равномерном при одной и той же интенсивности оттока  $v/u$ . Имеющиеся в настоящее время данные не позволяют обобщить газодинамические характеристики потока при различных законах вдува и оттока. Результаты некоторых исследований газодинамики потока в каналах с проницаемыми стенками при неравномерных вдуве и оттоке приведены в [248, 253].

3. Зависимости (4.35)–(4.38), обобщающие большой объем экспериментальных данных, получены для условий, когда на входе в трубу с проницаемыми стенками поток полностью турбулентен и характеризуется универсальным профилем скорости для гладкой трубы. Поэтому при расчетах по этим зависимостям на входном участке до  $x/d_{\Pi} \leq (8 \div 10)$  возможна погрешность, которая для относительно "длинных" зон конденсации ( $L_{\kappa}/d_{\Pi} > 30$ ) практически не сказывается на суммарном перепаде давления в паровой фазе.

4. Границы перехода от ламинарного режима течения к турбулентному в зонах испарения и конденсации ТТ окончательно не установлены. Некоторые количественные результаты исследования этой границы при

Рис. 22. Распределение безразмерного статического давления турбулентного потока по длине трубы с равномерным оттоком ( $Re_{\tau} = 170$ ): кривые — расчет по (4.38); 1–5 — экспериментальные данные [251] соответственно для  $L_{\kappa}/d_{\Pi} = 57,7; 50,6; 43,3; 36,1$  и  $25,3$



вдуве газа через проницаемую пластину приведены в [254]. Значения критического числа Рейнольдса в ламинарном пограничном слое с оттоком и положительным градиентом давления при различных законах оттока приведены в [255]. Предпринимаются попытки теоретически определить критические числа Рейнольдса, характеризующие переход от ламинарного течения к турбулентному [256]. Имеются также косвенные данные, полученные при анализе теплопереноса в жидкометаллических ТТ [257], согласно которым границе перехода от ламинарного режима к турбулентному в зоне испарения соответствует число Рейнольдса для парового потока на выходе из этой зоны ( $Re_0 = 3600$ ), а полностью турбулентному режиму —  $Re_0 = 5600$ .

**Гидродинамика жидкости.** Гидродинамические характеристики потоков в КС определяют при следующих условиях: давление жидкости соответствует средним характеристикам течения; вдув и отток конденсированной фазы не оказывают заметного влияния на гидродинамику и распределены по всей поверхности парового канала; взаимодействие потоков пара и жидкости отсутствует (рассматриваются закрытые каналы для прохода жидкости); течение ламинарное; конвективными членами в уравнениях движения можно пренебречь. При таком подходе движение жидкости в КС описывается системой уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial (r_{\text{ж}} u_{\text{ж}})}{\partial x} + \frac{\partial (r_{\text{ж}} v_{\text{ж}})}{\partial r_{\text{ж}}} &= 0, \\ \frac{\partial^2 u_{\text{ж}}}{\partial x^2} + \frac{1}{r_{\text{ж}}} \frac{\partial}{\partial r_{\text{ж}}} \left( r_{\text{ж}} \frac{\partial u_{\text{ж}}}{\partial r_{\text{ж}}} \right) &= \frac{1}{\eta} \frac{\partial P_{\text{ж}}}{\partial x}, \\ \frac{\partial P_{\text{ж}}}{\partial r_{\text{ж}}} &= 0 \end{aligned} \quad (4.39)$$

со следующими граничными условиями для компонентов скорости:

$$\text{при } r_{\text{ж}} = R_{\Pi}, u_{\text{ж}}(R_{\Pi}, x) = 0; v_{\text{ж}}(R_{\Pi}, x) = v = \pm m/(\rho_{\text{ж}} \pi d_{\Pi});$$

$$\text{при } r_{\text{ж}} = R_{\text{вн}}, u_{\text{ж}}(R_{\text{вн}}, x) = v_{\text{ж}}(R_{\text{вн}}, x) = 0.$$

Здесь  $R_{\text{п}}, R_{\text{вн}}$  — соответственно радиус парового канала и внутренний радиус корпуса трубы;  $m$  — массовый расход пара, определяемый по уравнениям (4.4) или (4.6);  $v_{\text{ж}}$  — радиальная составляющая скорости жидкости.

Решение второго уравнения системы (4.39) имеет вид

$$P_{\text{ж}}(x) - P_{\text{ж}}(0) = \frac{k_1 v_{\text{ж}}}{k \pi d_{\text{п}}} \int_0^x dx \int_0^x m dx, \quad (4.40)$$

где  $k, k_1$  — коэффициенты, учитывающие соответственно геометрию и конструктивные особенности КС.

При равномерных по длине зон испарения и конденсации вдуве и оттоке уравнение (4.40) можно привести к виду

$$P_{\text{ж}}(x) = P_{\text{ж}}(0) - \frac{k_1 v_{\text{ж}} Q}{2 k_2 r \pi d_{\text{п}} L} x^2. \quad (4.41)$$

Для составной КС с коаксиальным зазором между мелкопористым экраном и корпусом трубы коэффициенты  $k$  и  $k_1$  равны

$$k = \frac{R_{\text{вн}}^2}{8} \{1 + (R_{\text{п}}/R_{\text{вн}})^2 + [1 - (R_{\text{п}}/R_{\text{вн}})^2] / [\ln(R_{\text{п}}/R_{\text{вн}})]\},$$

$$k_1 = 2R_{\text{п}} / (R_{\text{вн}}^2 - R_{\text{п}}^2).$$

С учетом этих выражений зависимость для расчета изменения давления жидкости примет вид

$$P_{\text{ж}}(x) = P_{\text{ж}}(0) - \frac{6 v_{\text{ж}} Q}{r \delta_{\text{ж}}^2 f_{\text{ж}} L} x^2. \quad (4.42)$$

Заметим, что при упомянутых выше допущениях зависимость (4.42) можно получить также из уравнения импульсов, выраженного через осредненные по поперечному сечению КС параметры:

$$\frac{dP_{\text{ж}}}{dx} = -\xi \frac{\rho_{\text{ж}} \bar{u}_{\text{ж}}^2}{2d_{\text{г}}}, \quad (4.43)$$

где  $\xi = 96/\text{Re}_{\text{ж}}$  — коэффициент сопротивления трения жидкости;  $\text{Re}_{\text{ж}} = \bar{u}_{\text{ж}} d_{\text{г}} / \nu_{\text{ж}}$  — осевое число Рейнольдса для жидкости;  $d_{\text{г}} = d_{\text{вн}} - d_{\text{п}}$  — гидравлический диаметр кольцевого канала.

Для снижения гидравлических потерь и улучшения заполнения кольцевого зазора теплоносителем в теплонапряженных ТТ широко применяют СКС с эксцентрическим зазором для протока жидкости. Влияние эксцентриситета на гидродинамические характеристики кольцевых каналов рассмотрено в [258]; показано, что отношение коэффициентов сопротивления трения для эксцентрического ( $\xi_e$ ) и коаксиального ( $\xi$ ) каналов равно

$$\xi_e / \xi = [1 + 0,25 e^2 (1 - \varphi) / \varphi] / \{1 + f(\varphi) e^2 / [(1 + \varphi) \varphi]\}, \quad (4.44)$$

где  $\varphi = R_{\text{п}} / R_{\text{вн}}$ ;  $e = \omega / (R_{\text{вн}} - R_{\text{п}})$ ;  $\omega$  — значение эксцентриситета.

Функция  $f(\varphi)$ , по данным [258], имеет вид

$$f(\varphi) = \begin{cases} 3 - 4,5(1 - \varphi) + 2(1 - \varphi)^2 & \text{при } \varphi > 0,5, \\ 1 + 0,35(1 - \varphi)^4 & \text{при } \varphi < 0,5. \end{cases}$$

Зависимость (4.44) хорошо согласуется с опытными данными.

Для нерегулярной КС, выполненной, например, из нескольких слоев сетки, спеченного порошка, металлического войлока и т.д., изменение давления жидкости можно также определить по уравнению (4.40) или (4.41). В этом случае коэффициент  $k$  совпадает с проницаемостью КС; а  $k_1 = \pi d_{\text{п}} / f_{\text{ж}}$ . Проницаемость различных КС определяют обычно опытным путем. Для металловолоконистых КС экспериментально получены [259] зависимость проницаемости от параметров структуры. Экспериментальные данные о проницаемости структуры из нескольких слоев сетки саржевого плетения при течении жидкости вдоль основы приведены в [218], а о проницаемости КС из спеченных порошков и стружек — в [260].

Для определения падения давления жидкости в сложных нерегулярных КС обычно используют экспериментальные данные. Например, для КС из нескольких слоев сетки с квадратной ячейкой получена [261] следующая зависимость:

$$\frac{dP_{\text{ж}}}{dx} = \rho_{\text{ж}} (\bar{u}_{\text{ж}0} / D_{\text{р}}) [(1 - \epsilon_v) / \epsilon_v^3] (275/\text{Re} + 3,1), \quad (4.45)$$

где  $\bar{u}_{\text{ж}0}$  — скорость жидкости, отнесенная к общему сечению КС;  $D_{\text{р}} = 1,5 d$ ;  $d$  — диаметр проволоки;  $\epsilon_v$  — объемная пористость сетки;  $\text{Re} = (D_{\text{р}} \bar{u}_{\text{ж}0} / \nu_{\text{ж}}) (1 - \epsilon_v)^{-1}$ . Зависимость (4.45) обобщает опытные данные по гидравлической проливке квадратных сеток из нескольких слоев с размером ячейки от 90 до 600 мкм.

Перепад давлений жидкой фазы теплоносителя в комбинированной КС, представляющей собой сочетание коаксиального кольцевого канала с нерегулярной пористой структурой, можно определить по следующей зависимости:

$$\Delta P_{\text{ж}} = \nu_{\text{ж}} L Q / (2 k f_{\text{п.с}} r) [1 + \delta_{\text{ж}}^2 f_3 / (12 k f_{\text{п.с}})]^{-1}, \quad (4.46)$$

где  $f_3, f_{\text{п.с}}$  и соответственно площадь поперечного сечения кольцевого зазора и пористой структуры.

Для КС, выполненной в виде системы продольных прямоугольных канавок, прикрытых мелкопористым экраном, падение давления жидкости можно определить также по уравнению (4.40), где  $k$  и коэффициенты  $k_1$  равны [232]:

$$k_1 = (a + b) / (ah); \quad (4.47)$$

$$k_2 = - \frac{16a^3}{\pi h} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^5} \frac{\text{ch} \frac{(2i+1)\pi h}{a}}{\text{sh} \frac{(2i+1)\pi h}{a}} + \frac{8a}{\pi^4} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^4}.$$



Здесь  $a, h$  — соответственно ширина и глубина канавки;  $b$  — расстояние между канавками;  $i$  — энтальпия.

Расчет градиента давления жидкости в открытых капиллярных каналах, где имеется взаимодействие потоков пара и жидкости, достаточно сложен. Эксперименты показывают [262], что из-за касательного напряжения на свободной поверхности жидкости коэффициент сопротивления трения в 3–4 раза выше, чем без взаимодействия потоков. При определенных допущениях получено [263] решение уравнений Навье–Стокса для ламинарного течения жидкости в открытых продольных канавках. Это решение с точностью до 1% можно аппроксимировать выражением

$$(\xi \text{ Re})_{\text{ж}} = (\xi \text{ Re})_{\text{ж0}} \left[ 1 + \frac{\varphi}{3\gamma^2} (1 - 1,971 \exp(-\pi\gamma/2)) \right], \quad (4.48)$$

где  $(\xi \text{ Re})_{\text{ж}}$ ,  $(\xi \text{ Re})_{\text{ж0}}$  — произведения коэффициента сопротивления трения и числа Рейнольдса для жидкости соответственно с учетом и без учета взаимодействия ее с паровым потоком;  $\gamma = 2h/a$ ;

$$\frac{\varphi}{3\gamma^2} = \frac{N}{6\pi} (ad_{\text{п}})^2 (\xi \text{ Re}/4)_{\text{п}} (\nu_{\text{п}}/\nu_{\text{ж}}) [f_{\text{ж}}/(hd_{\text{п}})];$$

$$(\xi \text{ Re})_{\text{ж0}} = 8\gamma^2 / \left[ (1 + \gamma)^2 \left( 1/3 - \frac{64}{\pi\gamma} \text{th}(\pi\gamma/2) \right) \right];$$

$N$  — число канавок;  $\xi_{\text{п}}$  — коэффициент сопротивления трения парового потока, определяемый в зависимости от режима течения по известным формулам гидравлики для канала с непроницаемыми стенками;  $\text{Re}_{\text{п}} = \bar{u}_{\text{п}} d_{\text{п}}/\nu_{\text{п}}$  — число Рейнольдса для парового потока;  $\text{Re}_{\text{ж}} = \bar{u}_{\text{ж}} 4ah/[\nu_{\text{ж}}(2h+a)]$  — число Рейнольдса для жидкости.

С учетом (4.48) изменение давления жидкости в открытых канавочных структурах можно описать уравнением

$$\frac{dP_{\text{ж}}}{dx} = (\xi \text{ Re})_{\text{ж}} (a + 2h)^2 Q \nu_{\text{ж}} / [32(ah)^3 r]. \quad (4.49)$$

Зависимости (4.40)–(4.49) используются для определения гидродинамической границы ТТ с КС, широко применяемыми в настоящее время [см. условие (4.1)]. Сведения о гидродинамических характеристиках жидкости при течении в КС других типов приведены в работах [203, 218, 264].

**Перепад давлений при фазовом переходе.** Вдув пара при испарении из КС и торможение его при конденсации динамически воздействуют на искривленную поверхность жидкости, в результате чего на границе раздела фаз возникает импульс силы — перепад давлений  $\Delta P_{\text{ф}}$ , обусловленный фазовым переходом (реактивное давление). Этот перепад согласно (4.1) необходимо учитывать при определении гидродинамической границы ТТ и расчете предельных плотностей тепловых потоков в зоне испарения. В зоне конденсации  $\Delta P_{\text{ф}}$  мал, и его можно не учитывать в расчетах.

Давление, которое молекулы пара оказывают на поверхность испаряющейся жидкости, рассчитать достаточно сложно; это давление зависит от режима течения пара в порах КС [266]. На элементарную площадку, выбранную на искривленной поверхности жидкости, действует давление моле-

кул, испаряющихся с этой площадки, давление молекул, испаряющихся со всей остальной поверхности мениска жидкости в поре КС и конденсирующихся на выбранной площадке, а также давление молекул, "падающих" из объема пара над КС и также конденсирующихся на этой площадке. Каждая из этих составляющих давления — функция положения площадки на поверхности жидкости в поре КС. Некоторые зависимости для расчета составляющих реактивного давления при испарении теплоносителя из КС, выполненных в виде прямоугольных канавок, или из СКС, экран которых изготовлен из фольги с круглыми порами, приведены в [230, 265, 266].

В пусковых и низкотемпературных режимах испарения жидких металлов из КС (область свободно-молекулярного течения пара в порах структуры, число Кнудсена  $\text{Kn} \gg 1$ ) давление, оказываемое молекулами пара на поверхность испаряющейся жидкости, может быть основным в балансе давления, определяемом условием (4.1). Показано [230, 266], что в этих режимах гидродинамическая граница горизонтальной ТТ определяется системой уравнений:

$$\begin{aligned} q_{\text{г.макс}} &= \alpha_2 r (T_{\text{и}}) P_{\text{и}} / (\alpha_1 \sqrt{2\pi RT_{\text{и}}/\mu}), \\ P_{\text{и}} &= \alpha_1 [\Delta P_{\text{кап.макс}} + P - \Delta P_{\text{ж}}(q_{\text{г.макс}}, P) - \Delta P_{\text{п}}(q_{\text{г.макс}}, P)], \\ T_{\text{и}} &= T_{\text{s}} \text{ при } P_{\text{и}}, \end{aligned} \quad (4.50)$$

где  $r(T_{\text{и}})$  — теплота парообразования как функция  $T_{\text{и}}$ ;  $q_{\text{г.макс}}$  — плотность теплового потока на гидродинамической границе, отнесенная к поверхности испаряющейся жидкости;  $T_{\text{и}}$ ,  $P_{\text{и}}$  — средняя температура поверхности жидкости и давление насыщения при этой температуре;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $P$  — давление пара в сечении парового канала с наибольшей кривизной мениска (обычно в начале зоны испарения);  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  — коэффициенты, зависящие от типа КС: для структуры в виде прямоугольных канавок  $\alpha_1 = 1,4$ ;  $\alpha_2 = 0,5$ , для СКС с экраном из фольги с круглыми порами  $\alpha_1 = 1,5$ ;  $\alpha_2 = 0,6$ . Соотношения (4.50) справедливы при  $\text{Kn} \geq 0,1$  [230].

Если плотность подводимого к зоне испарения теплового потока превышает значение, определяемое (4.50), то наступает кризис испарения, сопровождающийся недопустимым перегревом или пережогом стенки корпуса ТТ. В этом случае плотность теплового потока, соответствующего гидродинамической границе ТТ, называют *критической* ( $q_{\text{кр}}$ ) [266]. Заметим, что при свободномолекулярном режиме испарения перепады давлений по пару  $\Delta P_{\text{п}}$  и жидкости  $\Delta P_{\text{ж}}$  обычно малы по сравнению с максимальным капиллярным напором. Тогда критическая плотность теплового потока и температура поверхности жидкости в предкризисных режимах испарения теплоносителя из КС определяются по следующим соотношениям, полученным из условия равенства максимального капиллярного напора перепаду давления при фазовом переходе [230]:

$$\begin{aligned} q_{\text{кр}} &= \alpha_2 r (T_{\text{и}}) P_{\text{и}} / (\alpha_1 \sqrt{2\pi RT_{\text{и}}/\mu}), \\ P_{\text{и}} &= \alpha_1 (\Delta P_{\text{кап.макс}} + P), \\ T_{\text{и}} &= T_{\text{s}} \text{ при } P_{\text{и}}. \end{aligned} \quad (4.51)$$

Экспериментальные значения критических плотностей тепловых потоков и соответствующие им перепады температур при фазовом переходе, полученные [230] при испарении натрия из КС в виде прямоугольных канавок трех типов, сравнивались с результатами расчетов по уравнениям (4.51) (рис. 23). Совпадение опытных и расчетных данных можно признать удовлетворительным. Следует отметить, что в опытах измеряли суммарный перепад температур (рис. 23, б), включающий и перепад  $\Delta T_\lambda$  между температурой ( $T_{ст}$ ) никелевого доньщика КС в месте заделки спая термопары и температурой ( $T_n$ ) поверхности жидкости. Рассчитать  $\Delta T_\lambda$  с достаточной точностью не удалось, однако оценки показали, что при давлении пара 100 Па отношение  $\Delta T_\lambda / \Delta T = 0,18$  [230]. С внесением поправки на градиент температуры  $\Delta T_\lambda$  совпадение опытных и расчетных перепадов температур улучшается.

При испарении теплоносителя из КС с вогнутой поверхности жидкости в порах в отличие от фазового перехода на плоской границе раздела фаз действует касательная составляющая потока импульса  $P_{кас}$ , которая может не только изменить форму мениска, но и вытеснить жидкость из пор (канавок) структуры. Касательная составляющая потока импульса при малых перепадах давлений в жидкой и паровой фазах теплоносителя может быть сравнима с максимальным капиллярным напором ( $\Delta P_{кап. макс}$ ) [266]. Отметим, что при выводе уравнений (4.50) и (4.51) учитывалась лишь нормальная составляющая потока импульса. Зависимости для расчета  $P_{кас}$  при испарении жидких металлов из прямоугольных канавок и пор экранов СКС приведены в [230, 266].

На рис. 24 представлены результаты расчета критических плотностей теплового потока  $q_{кр}$  по уравнениям (4.51) при испарении цезия, калия, натрия и лития из КС, выполненных в виде прямоугольных канавок, с различным эффективным радиусом [230]. Очевидно, что с понижением давления пара критические плотности теплового потока уменьшаются и, начиная с  $P_n = 10$  Па, происходит испарение в вакуум.

В области температур, при которых отмечено сплошное истечение пара из пор (канавок) КС ( $Kn \ll 1$ ), перепад давлений при фазовом переходе определяется зависимостью [218, 230], полученной из закона сохранения потока импульса в механике сплошных сред:

$$\Delta P_\phi = q^2 / [r^2 \kappa^2 \epsilon_f^2 (R_n) \rho_n], \quad (4.52)$$

где  $q$  — плотность теплового потока, отнесенная ко всей поверхности КС;  $\epsilon_f(R_n)$  — поверхностная пористость КС как функция радиуса кривизны поверхности жидкости в порах  $R_n$ ;  $\kappa$  — коэффициент истечения пара, учитывающий форму поверхности жидкости в капиллярах и характер истечения; по данным [230], коэффициент  $\kappa$  можно аппроксимировать выражением

$$\kappa^2 = C - D \lg P,$$

где  $C$  и  $D$  — постоянные коэффициенты; для КС в виде прямоугольных канавок  $C = 0,67$ ;  $D = 0,14$  [230].

Зависимость  $\epsilon_f = f(R_n)$  для сложных КС определяется экспериментально. Для СКС, образованной экраном с круглыми отверстиями, предложена

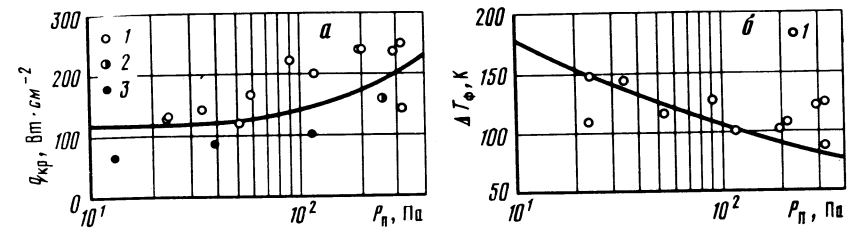


Рис. 23. Зависимости критической плотности теплового потока (а) и перепада температур (б) от давления фазового перехода при испарении натрия из прямоугольных канавок  $a \times h = 0,68 \times 0,5$  мм [230]: кривые — расчет по (4.51); точки — эксперимент [230] (1 — шаг между канавками 1,5 мм; 2 — 1 мм; 3 — 1,5 мм)

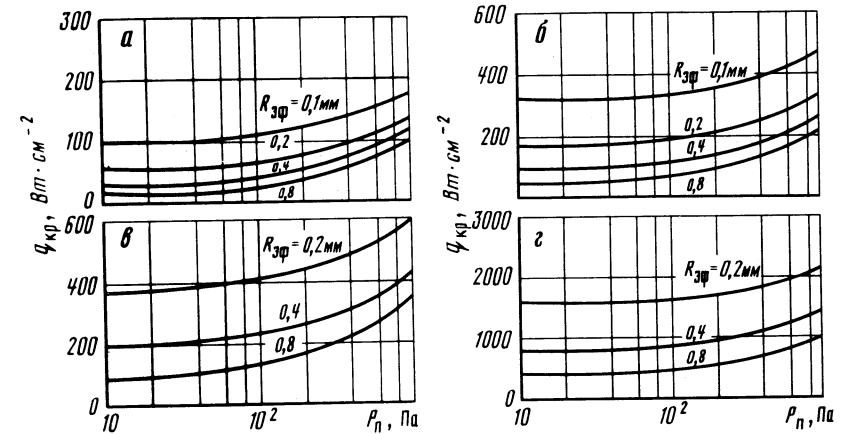


Рис. 24. Зависимости критической плотности теплового потока от давления при испарении цезия (а), калия (б), натрия (в) и лития (г) из прямоугольных канавок, рассчитанные по (4.51) [230]

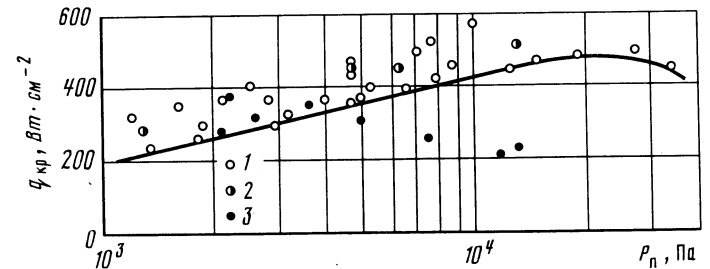


Рис. 25. Зависимость критической плотности теплового потока от давления при испарении натрия из прямоугольных канавок ( $a \times h = 0,68 \times 0,5$  мм) в режиме сплошного течения пара [230] (кривая — расчет по (4.55); точки — эксперимент [230]): 1 — шаг между канавками 0,5 мм; 2 — 1 мм; 3 — 1,5 мм

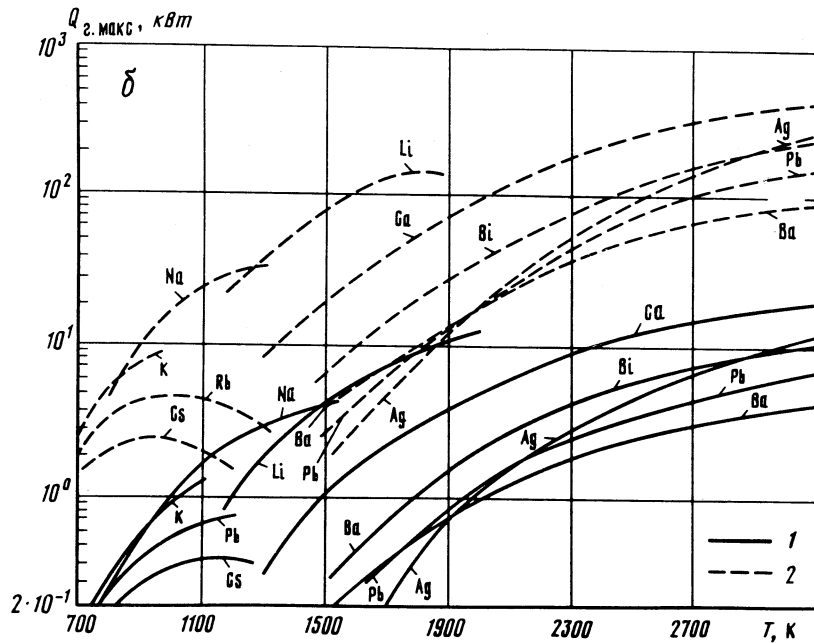
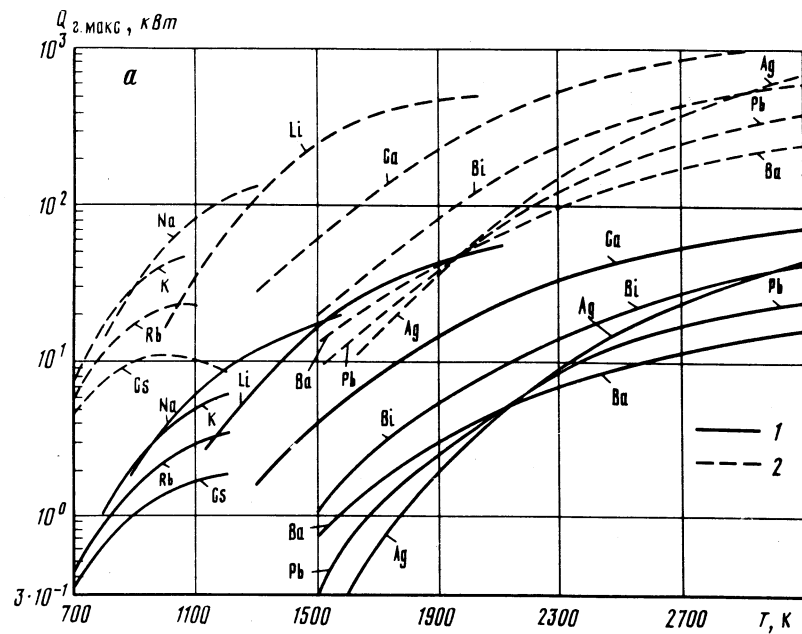


Рис. 26. Гидродинамическая граница высокотемпературных тепловых труб длиной 1000 (а) и 6000 мм (б) с различными жидкотеплометаллическими теплоносителями: 1 -  $d_{\text{п}} = 10$  мм; 2 - 30 мм

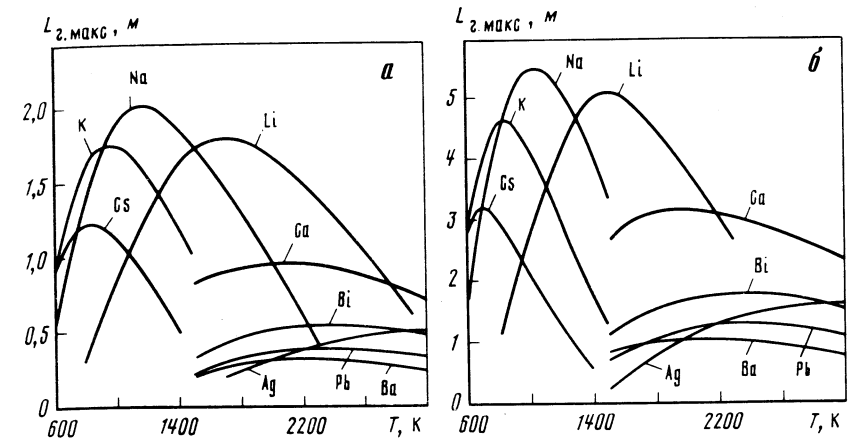


Рис. 27. Температурная зависимость предельной длины теплоизлучающих ТТ с жидкотеплометаллическими теплоносителями на гидродинамической границе: а -  $d_{\text{п}} = 10$  мм; б - 30 мм

[267] следующая формула:

$$\epsilon_f(R_{\text{н}}) = \epsilon_f R_{\text{н}} / R_3 [R_{\text{н}} / R_3 - \sqrt{R_{\text{н}}^2 / R_3^2 - 1}], \quad (4.53)$$

где  $R_3$  - радиус отверстий экрана;  $\epsilon_f$  - пористость структуры при радиусе кривизны поверхности жидкости в порах, равном  $R_3/2$ .

Для канавочной КС [267]

$$\epsilon_f(R_{\text{н}}) = \frac{2}{\pi} \epsilon_f R_{\text{н}} / R_3 \arcsin R_3 / R_{\text{н}}, \quad (4.54)$$

где  $R_3/2$  - половина ширины канавки;  $\epsilon_f$  - пористость структуры при радиусе кривизны поверхности жидкости в порах, равном  $R_3/2$ .

Используя зависимость (4.52), можно получить уравнение для определения гидродинамической границы ТТ при сплошном течении пара в порах капиллярной структуры:

$$q_{\text{г. макс}} = r \kappa \epsilon_f(R_{\text{н}}) (\Delta P_{\text{кап. макс}} - \Delta P_{\text{п}} - \Delta P_{\text{ж}})^{1/2} / \rho_{\text{п}}^{1/2}. \quad (4.55)$$

В том случае, когда  $\Delta P_{\text{п}} \ll \Delta P_{\text{кап. макс}}$ ,  $\Delta P_{\text{ж}} \ll \Delta P_{\text{кап. макс}}$ , расчет по уравнению (4.55) дает критическую плотность теплового потока, при которой наступает кризис испарения теплоносителя из КС. На рис. 25 критические плотности тепловых потоков, полученные при испарении натрия из прямоугольных канавок [230], сравниваются с рассчитанными по уравнению (4.55) для условий эксперимента ( $\Delta P_{\text{п}} = \Delta P_{\text{ж}} = 0$ ). Совпадение опытных и расчетных значений  $q_{\text{кр}}$  можно признать удовлетворительным. Таким образом, приведенные выше зависимости для расчета падения давления по пару и жидкости и перепада давлений при фазовом переходе можно использовать для определения гидродинамической границы ТТ по условию (4.1).

На рис. 26 приведены результаты расчета максимальной передаваемой ВТТ мощности, соответствующей гидродинамической границе, при следую-

ших параметрах: длина ТТ — 1000 и 6000 мм; отношение длин зоны испарения и зоны конденсации — 0,1; диаметр ТТ — 10 и 30 мм. Расчеты выполнены для СКС, имеющей кольцевой канал диаметром 0,5 мм для прохода конденсированной фазы теплоносителя; эффективный радиус пор прощаемого тонкостенного экрана 25 мкм. Из рис. 26, а видно, что в литиевой ТТ диаметром 30 мм длиной 1000 мм можно при температуре 1900 К передать мощность до 500 кВт. При этих же условиях (см. рис. 26, б) литиевая ТТ длиной 6000 мм способна передать только 140 кВт.

На рис. 27 (а, б) приведены результаты расчета предельных длин теплоизлучающих ТТ с жидкометаллическими теплоносителями, отвечающих гидродинамической границе. Расчеты выполнены в предположении, что отвод тепла от зоны конденсации ТТ осуществляется излучением в окружающую среду, температура которой условно принята равной абсолютно нулю; степень черноты поверхности зоны конденсации принята равной 0,9. Отношение длин зоны испарения и зоны конденсации  $\approx 0,1$ . На рис. 27 видно, что при заданных параметрах СКС (эффективный радиус пор экрана 25 мкм; ширина кольцевого зазора для прохода жидкости 0,5 мм) можно создать теплоизлучающие натриевые и литиевые ТТ длиной более 5000 мм. Приведенные на рис. 26 и 27 данные можно использовать для практических расчетов предельных характеристик ВТТ с жидкометаллическими теплоносителями.

#### 4.2.2. Звуковая граница

Мощность, передаваемая ТТ на звуковой границе, определяется параметрами пара в критическом сечении трубы:

$$Q_{z.макс} = (r \rho_{п} \bar{u}_{п})_{кр} \cdot f_{п}.$$

Эти параметры вследствие непрерывного ускорения парового потока отличаются от параметров пара в начальном сечении зоны испарения и могут быть определены из решения системы уравнений (4.3).

Особенностью работы ТТ с жидкометаллическими теплоносителями на звуковой границе является осевая неизотермичность, которая может достигать десятков градусов. В этом режиме ТТ аналогична составному разгонному соплу с тепловым и расходным воздействиями. В зоне конденсации эти воздействия меняют знак, и в соответствии с общим законом обращения воздействий, сформулированным Вулисом [268], паровой поток может разогнаться до сверхзвуковых скоростей.

Для анализа звуковых режимов и определения звуковой границы ТТ воспользуемся системой уравнений (4.3) движения потока с переменным массовым расходом. Рассмотрим простейшую модель для описания состояния пара — модель идеального одноатомного газа, позволяющую наглядно получить общие закономерности звуковых и сверхзвуковых режимов течения парового потока в ТТ. Уравнение состояния идеального газа  $P_{п} = \rho_{п} R T_{п}$  можно представить в виде

$$\frac{dP_{п}}{P_{п}} = \frac{d\rho_{п}}{\rho_{п}} + \frac{dT_{п}}{T_{п}}. \quad (4.56)$$

Тогда уравнение для определения числа Маха ( $M_{п} = \bar{u}_{п} / a_{п}$ ) можно записать так:

$$\frac{dM_{п}^2}{M_{п}^2} = \frac{d\bar{u}_{п}^2}{\bar{u}_{п}^2} - \frac{dT_{п}}{T_{п}}, \quad (4.57)$$

где  $a_{п} = (kR T_{п})^{1/2}$  — скорость звука в паре;  $k = c_p / c_v$  — отношение удельных теплоемкостей.

Решение системы уравнений (4.3) с учетом (4.56) и (4.57) в предположении об отсутствии трения и стержневом профиле скорости пара позволяет получить основные зависимости для расчета параметров пара в зоне испарения [237]:

$$\begin{aligned} (M_{п}^2 - 1) \frac{dP_{п}}{P_{п}} &= k M_{п}^2 [2 + (k - 1) M_{п}^2 / 2 + v^2 / (2 c_p T_{п}) - \\ &- (i_{п} - \tilde{i}_{п}) / (c_p T_{п})] \frac{dG_{п}}{G_{п}}, \\ (M_{п}^2 - 1) \frac{dM_{п}^2}{M_{п}^2} &= - \left\{ (1 + k M_{п}^2) [2 + (k - 1) M_{п}^2 / 2] + v^2 / (2 c_p T_{п}) - \right. \\ &- (i_{п} - \tilde{i}_{п}) / (c_p T_{п}) \left. \right\} \frac{dG_{п}}{G_{п}}, \\ (M_{п}^2 - 1) \frac{dT_{п}}{T_{п}} &= \left\{ M_{п}^2 (k - 1) (3 + k M_{п}^2) / 2 + (k M_{п}^2 - 1) [v^2 / (2 c_p T_{п}) - \right. \\ &- (i_{п} - \tilde{i}_{п}) / (c_p T_{п}) \left. \right\} \frac{dG_{п}}{G_{п}}, \end{aligned} \quad (4.58)$$

где  $G_{п} = G_{п}(x)$  — массовый расход пара.

Система уравнений (4.58) с использованием зависимостей (4.4) и (4.5) была решена численно при граничных условиях:  $x = 0, P_{п}(0) = P_{п0}; T_{п}(0) = T_{п0}; M_{п}(0) = 0$ . Расчеты показали, что в звуковом режиме отмечается значительное падение давления пара по длине зоны испарения, приводящее к неизотермичности ТТ. В том случае, когда энтальпии вдуваемого пара и основного парового потока одинаковы ( $i_{п} = \tilde{i}_{п}$ ) и  $(\bar{u}_{п}^2 - v^2) / (2 c_p T_{п}) \rightarrow 0$  (изозэнтальпийное течение), систему (4.58) можно привести к известному виду [268]:

$$\begin{aligned} (M_{п}^2 - 1) \frac{dP_{п}}{P_{п}} &= \pm k M_{п}^2 [2 + (k - 1) M_{п}^2] \frac{dG_{п}}{G_{п}}, \\ (M_{п}^2 - 1) \frac{dM_{п}^2}{M_{п}^2} &= \mp (1 + k M_{п}^2) [2 + (k - 1) M_{п}^2] \frac{dG_{п}}{G_{п}}, \\ (M_{п}^2 - 1) \frac{dT_{п}}{T_{п}} &= \pm (k - 1) (1 + k M_{п}^2) M_{п}^2 \frac{dG_{п}}{G_{п}}. \end{aligned} \quad (4.59)$$

Решив систему уравнений (4.59) при указанных допущениях, получим распределение параметров пара по длине зон испарения и конденсации

(верхние знаки в правой части уравнений относят их к зоне испарения, нижние – к зоне конденсации). Анализ системы (4.59) показывает, что при изоэнтропийном течении скорость пара в ТТ может достигать местной скорости звука ( $M_{п.0} = 1$ ) на выходе из зоны испарения (транспортной зоны), т.е. в критическом сечении, где расходное воздействие меняет знак. Воздействие трения в реальном потоке пара в соответствии с общим законом обращения воздействий [268] приводит к тому, что критическое сечение смещается к началу зоны конденсации, в которой происходит дальнейшее ускорение потока. При равномерном вдуве или оттоке пара можно, решив систему уравнений (4.59), получить следующие параметрические зависимости для расчета изменения давления и температуры пара по длине зоны испарения (конденсации):

$$P_{п.0}/P_{п.0} = (1 + k M_{п.0}^2)/(1 + k M_{п.0}^2), \quad (4.60)$$

$$T_{п.0}/T_{п.0} = [2 + (k - 1) M_{п.0}^2]/[2 + (k - 1) M_{п.0}^2],$$

где  $M_{п.0}$  – число Маха на входе в рассматриваемую зону.

Для звукового режима интегрирование второго уравнения системы (4.59) дает следующую зависимость для расчета профиля числа Маха по длине зон испарения и конденсации:

$$\{M_{п.0}/[k(k-1)M_{п.0}^4 + (3k-1)M_{п.0}^2 + 2]\}^{1/4} (G_0/G_{п.0}) = \{[(1 + k M_{п.0}^2)/[2 + (k - 1) M_{п.0}^2]]^{3/4} [1/(1 + k)^{1/2}]\}, \quad (4.61)$$

где  $G_0$  – массовый расход пара на выходе из зоны испарения.

Для зоны испарения  $G_{п.0}/G_0 = x/L_{и.0}$ , а для зоны конденсации (сверхзвуковое течение пара)  $G_{п.0}/G_0 = 1 - x/L_{к.0}$ .

Из уравнения (4.61) при  $M_{п.0}(L_{и.0})$  следует формула для определения мощности, передаваемой ТТ при работе ее на звуковой границе, предложенная Леви [269]:

$$Q_{з.макс} = \rho_{п.0} r \sqrt{kRT_{п.0}/[2 \times (1 + k)]} \cdot f_{п.0} \quad (4.62)$$

Видно, что при использовании для описания движения пара модели идеального газа звуковая граница ТТ определяется только параметрами пара в начале зоны испарения. Кроме того, из системы уравнений (4.60) следует, что, согласно модели идеального газа, в звуковом режиме при любых значениях параметров пара в начале зоны испарения  $P_{п.0}$  и  $T_{п.0}$  имеем:

$$P_{к.р.}/P_{п.0} = 1/(1 + k), \quad T_{к.р.}/T_{п.0} = 2/(1 + k),$$

где  $P_{к.р.}$ ,  $T_{к.р.}$  – соответственно давление и температура пара на выходе из зоны испарения при работе ТТ в звуковом режиме.

На рис. 28 приведены результаты расчета по уравнению (4.62) мощности передаваемой ВТТ на звуковой границе ВТТ. Здесь же для сравнения нанесены экспериментальные данные для цезиевых, калиевых, натриевых и литиевых ТТ [270–273]. Для относительно коротких ТТ ( $L_{и.0}/d_{п.0} \leq 12$ , теплоносители – цезий, калий и натрий [272]) совпадение расчетных и экспериментальных данных удовлетворительное. Для ТТ с более длинными зонами испарения (теплоносители калий, натрий и литий) расхождение между экспериментальными и расчетными данными достаточно велико.

Когда скорость пара на выходе из зоны испарения (адиабатической зо-

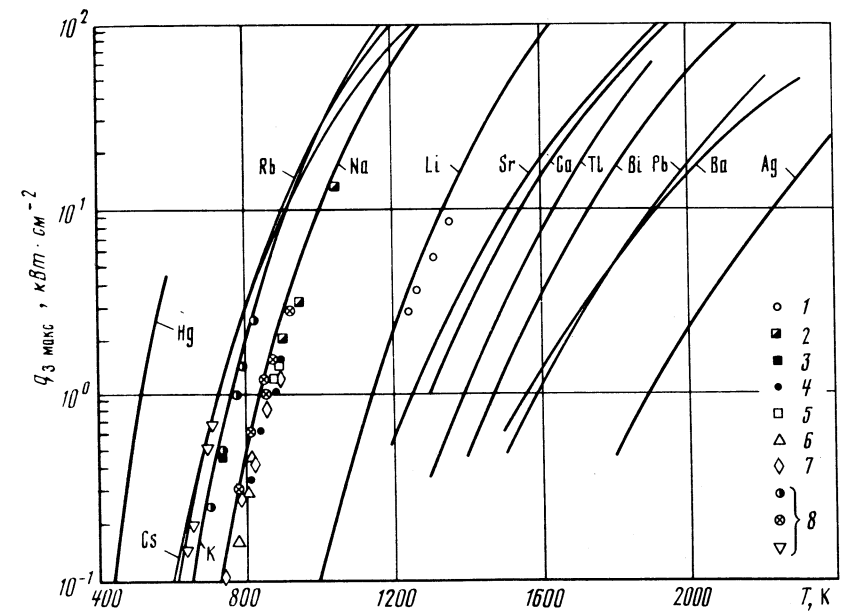


Рис. 28. Температурные зависимости максимальной плотности теплового потока, передаваемого ВТТ на звуковой границе: кривые – расчет по (4.62); точки – эксперимент: 1 – [270]; 2 – [270]; 3 – [205]; 4 – [271]; 5 – [270]; 6 – [271]; 7 – [218, 273]; 8 – [272]

ны) достигает местной скорости звука, поток в зоне конденсации в соответствии с законом обращения воздействий разгоняется до сверхзвуковых скоростей. Если конденсация пара происходит на полной длине зоне теплоотвода (скорость пара в конце зоны конденсации равна нулю), то при переходе от сверхзвукового течения к дозвуковому в некотором сечении ТТ отмечается скачок уплотнения. Местоположение  $(x/L)_{ск}$  скачка определяют из условия равенства нулю скорости пара в конце зоны конденсации в предположении, что возникающий скачок – прямой и адиабатический. Параметры пара до и после скачка уплотнения (индексы соответственно 1 и 2) определяются соотношениями [237]:

$$\begin{aligned} M_{п.2}^2 &= [1 + (k - 1) M_{п.1}^2/2]/[k M_{п.1}^2 - (k - 1)/2], \\ P_{п.2}/P_{п.1} &= 2k M_{п.1}^2/(1 + k) - (k - 1)/(1 + k), \\ T_{п.2}/T_{п.1} &= 2[2k M_{п.1}^2/(1 + k) - (k - 1)/(1 + k)] \times \\ &\times [1 + (k - 1) M_{п.1}^2/2]/[(1 + k) M_{п.1}^2]. \end{aligned} \quad (4.63)$$

Совместное решение уравнений (4.60), (4.61) и системы (4.63) при  $k = 5/3$  дает следующие значения параметров пара до и после скачка [237]: относительная координата скачка, отсчитываемая от конца зоны конденсации,  $(x/L)_{ск} = 0,874$ ; отношение давления пара перед скачком к давлению пара в начале зоны испарения  $P_{п.1}/P_{п.0} = 0,07$ ; число Маха до скачка  $M_{п.1} = 2,83$ , после скачка  $M_{п.2} = 0,535$ .

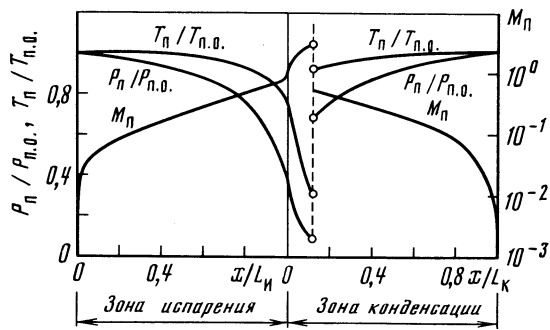


Рис. 29. Распределение параметров пара по длине зон испарения и конденсации ТТ со щелочнометаллическим теплоносителем ( $k = 5/3$ ), работающей в звуковом режиме [237]

На рис. 29 показано распределение параметров пара по длине зон испарения и конденсации ТТ со щелочнометаллическим теплоносителем ( $k = 5/3$ ), работающей в звуковом и сверхзвуковом режимах, для случая равномерного вдува и оттока пара. В этих режимах отмечается значительная осевая неизотермичность ТТ, а давление пара падает и перед скачком уплотнения составляет  $0,07 P_{п.0}$ .

На графике наблюдается полное восстановление давления и температуры после скачка, поскольку в расчетах на основе модели идеального газа не учитывалось влияние трения потока. Следует отметить, что в модели изэнтропийного течения идеального газа местоположение скачка уплотнения не зависит от параметров пара в начале зоны испарения, длины зоны конденсации и интенсивности теплоотвода. Относительная координата скачка, отсчитываемая от начала зоны конденсации,  $(x/L)_{ск} = 0,126$ .

Анализ профиля давления по длине зон испарения и конденсации (рис. 29) позволяет сделать важный для практики вывод: при работе ТТ на звуковой границе КС должна преодолевать перепад давлений, практически равный полному давлению пара в начале зоны испарения ( $P_{п.0}$ ). Это (с учетом перепада давлений в жидкости) может привести к наступлению гидродинамической границы даже при относительно небольшой передаваемой ТТ мощности. Эксперименты, проведенные с натриевыми ТТ, показали, что при работе последних на звуковой границе происходит осушение КС вследствие наступления гидродинамической границы [273]. Установлено [273], что область работы этих ТТ на гидродинамической границе при температуре пара в начале зоны испарения свыше  $600^\circ\text{C}$  перекрывает часть области, отвечающей звуковой границе.

Использование модели идеального газа для описания состояния пара при расчете мощности, передаваемой ТТ на звуковой границе, получило дальнейшее развитие в работах [231, 271, 274, 275]. На основе численного решения двумерных уравнений сжимаемого потока пара и выделения элементарных трубок тока получены [275] предельные мощности ТТ с различными теплоносителями при работе их на звуковой границе. Использовалось уравнение состояния идеального газа с эффективной газовой

постоянной, учитывающей наличие в паре димеров. Результаты численных расчетов были аппроксимированы зависимостью

$$Q_{з, \max} = [\exp(A + 10^3 B/T_{п.0} + 10^{-3} C T_{п.0}) \sqrt{10^{-3} T_{п.0}}] f_{п.},$$

где  $A, B, C$  — коэффициенты, значения которых для различных теплоносителей приведены в [275].

Теоретически исследованы [271, 274] звуковые режимы течения пара в натриевых ТТ. В этих исследованиях для описания состояния парового потока использовались следующие модели: одноатомного идеального газа; химически равновесной двухкомпонентной газовой смеси Na и Na<sub>2</sub>; гомогенной смеси паров одноатомного и двухатомного натрия и жидкого натрия (капли). Исследовалось влияние диссоциации (рекомбинации) пара, а также процесса зародышеобразования и роста капель жидкости на звуковую границу натриевых ТТ. Учитывалось также трение парового потока. При этом предполагали, что коэффициент сопротивления трения зависит лишь от осевого числа Рейнольдса, т.е. влияния вдува не учитывали.

Результаты исследований показали [271], что выбор модели для описания состояния пара не имеет существенного значения. Расхождения мощностей, передаваемых трубами на звуковой границе, определенных по рассмотренным моделям, не превышали 4%. Наибольшее влияние на  $Q_{з, \max}$  оказывает трение потока о стенку парового канала. Для натриевой ТТ фирмы "Вестингауз" ( $L_{и} = 178$  мм,  $L_{т} = 51$  мм,  $d_{п} = 18,46$  мм) это трение не учитывали, что привело к 100%-ной ошибке в определении  $Q_{з, \max}$  при температуре 720 К и к ошибке  $\leq 10\%$  — при 900 К [271]. Зависимость теплопереноса этой трубы на звуковой границе от температуры пара в начале зоны испарения изучена экспериментально [276].

Анализ структуры потока пара в критическом сечении парового канала (при использовании для описания состояния пара модели идеального газа) показал [231], что звуковая граница ТТ соответствует средней скорости пара, несколько меньшей скорости звука ( $\bar{u}_{п} = 0,986 a_{п}$ ). Это объясняется тем, что реальный профиль скорости парового потока не является стержневым. Скорость пара в ядре потока в критическом сечении превышает скорость звука примерно на 20%, в то время как на периферии потока скорость пара меньше скорости звука. С учетом этих соображений Буссе получил следующую зависимость для определения мощности, передаваемой ТТ на звуковой границе [231]:

$$Q_{з, \max} = 0,474 r (\rho_{п.0} P_{п.0})^{1/2}. \quad (4.64)$$

При этом отношение давлений пара в критическом сечении и в начале зоны испарения  $P_{кр}/P_{п.0} = 1/2,08$ .

Таким образом, используя модель идеального газа для описания состояния пара, можно получить простые расчетные зависимости для определения параметров пара и максимальной мощности передаваемой ТТ на звуковой границе, которые не требуют применения ЭЦВМ. Однако формулу (4.62) можно использовать для расчета теплопереноса в звуковых режимах только для относительно коротких ТТ ( $L_{и}/d_{п} < 10$ ). В области повышенных температур пара (для натрия — выше 850 К), где влияние трения мало по сравнению с инерционными эффектами, зависимость (4.62) можно использовать и для более длинных ТТ [234] ( $L_{и}/d_{п} \leq 50$ ,  $d_{п} = 10 \div 50$  мм);

погрешность составит 10–25%. Для относительно длинных труб распределение параметров пара, рассчитанное по формулам (4.60), имеет большую погрешность, так как отношения  $P_{кр}/P_{п.о}$  и  $T_{кр}/T_{п.о}$  не зависят от свойств теплоносителей и геометрических размеров парового канала. Однако расчеты показали, что изменение температуры пара по длине зоны испарения натриевых ТТ можно оценить с достаточной точностью и на основе модели идеального газа, если воспользоваться экспериментальной зависимостью упругости пара от температуры [234].

Следует отметить, что формулу (4.62) можно использовать также для оценочных расчетов температуры пара в начале зоны испарения, начиная с которой режим работы ТТ становится изотермическим. Эту температуру принято называть пусковой  $T_{пуск}$ . Она определяется из условия равенства теплопереноса на звуковой границе количеству тепла, отводимому от зоны теплоотвода. Если тепло с поверхности зоны конденсации отводится излучением, то  $T_{пуск}$  является функцией геометрии парового канала (отношения  $L_{к}/d_{п}$ ), теплофизических свойств теплоносителя ( $\rho_{п}$ ,  $r$ ,  $k$ ) и излучательных свойств трубы.

Рассмотрим результаты исследований работы ТТ с жидкометаллическими теплоносителями в звуковых режимах, полученные при использовании для описания состояния пара модели равновесной двухфазной смеси с учетом профиля скорости, сжимаемости и трения пара. На основе численного решения системы уравнений (4.7)–(4.14) и использования газодинамических характеристик парового потока, приведенных в разделе 4.2.1, были исследованы процессы тепло- и массопереноса в ТТ с жидкометаллическими теплоносителями в звуковых и сверхзвуковых режимах работы [234–237, 277]. Систему уравнений (4.7)–(4.14) решали методом итераций. В каждой расчетной точке вычисляли среднюю скорость пара ( $\bar{u}$ ) и локальную скорость звука ( $a_{дф}$ ) в равновесной двухфазной смеси по формуле [278]

$$a_{дф} = \bar{u} \left( dP_{п}/dT_{п} \right) \sqrt{T_{п}/c_{Vдф}},$$

где  $c_{Vдф} = c'_{Vдф}(1-x) + c''_{Vдф}x$  — удельная теплоемкость двухфазной смеси.

Скорость пара сравнивали с  $a_{дф}$ , а итерационный процесс прекращали, если двухфазное число Маха  $M_{дф}$  на выходе из зоны испарения отличалось от единицы не более чем на 0,01% (звуковая граница).

Передаваемая мощность и параметры пара на звуковой границе исследовались для ТТ со следующими теплоносителями: цезием, рубидием, натрием, литием, кальцием, свинцом и серебром. Расчеты были выполнены при определяющих параметрах  $d_{п} = 10 \div 50$  мм;  $L_{н}/d_{п} = 10 \div 100$ ;  $T_{п.о} = 500 \div 3000$  К [234, 277].

На рис. 30 в качестве примера приведено распределение параметров пара по длине зоны испарения натриевой ТТ в дозвуковых и звуковых режимах при  $T_{п.о} = 800$  К,  $L_{н}/d_{п} = 20$ ,  $d_{п} = 10 \div 50$  мм. Расчеты выполнены по уравнениям (4.7)–(4.10). В звуковом режиме отмечена существенная неизотермичность по длине зоны испарения. Со снижением передаваемой ТТ мощности до значения 0,9  $Q_{з.макс}$  изотермичность трубы заметно повышается.

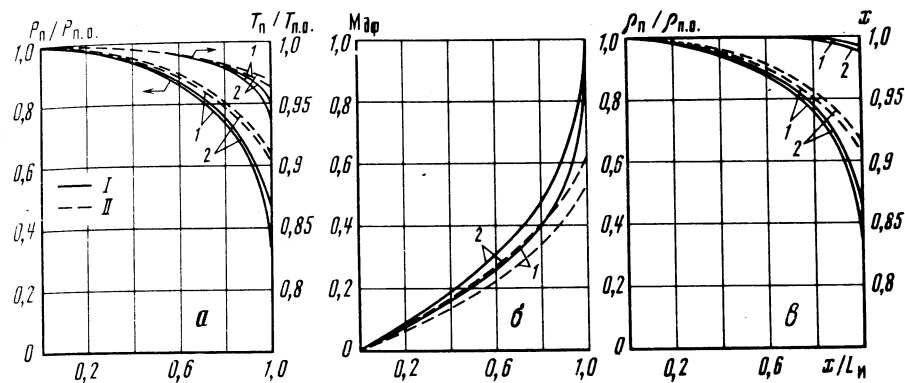


Рис. 30. Распределение параметров пара  $P_{п}/P_{п.о}$ ,  $T_{п}/T_{п.о}$  (а),  $M_{дф}$  (б) и  $\rho_{п}/\rho_{п.о}$ ,  $x$  (в) по длине зон испарения натриевой тепловой трубы, работающей в изотермическом режиме [234]:

I — звуковой режим; II — дозвуковой режим,  $Q/Q_{з.макс} = 0,9$ ; 1 —  $d_{п} = 10$  мм; 2 — 50 мм

На рис. 31 приведены результаты расчета удельного теплопереноса (на единицу площади поперечного сечения парового канала) ВТТ с жидкометаллическими теплоносителями, работающих на звуковой границе. Видно, что на звуковой границе передаваемая ТТ мощность из-за воздействия трения потока зависит от отношения  $L_{н}/d_{п}$  и диаметра парового канала, причем первая зависимость более явная (особенно в области низких температур).

Результаты исследований показали [234, 277], что отношение давлений  $P_{кр}/P_{п.о}$  не является постоянным, как это следовало из модели идеального газа, а существенно зависит от диаметра парового канала  $d_{п}$  и отношения  $L_{н}/d_{п}$ , причем зависимость от  $d_{п}$  и  $L_{н}/d_{п}$  при низких температурах пара существенна (рис. 32). В области высоких температур, где влияние трения вследствие малых объемов пара меньше, отношение  $P_{кр}/P_{п.о}$  практически не зависит от  $d_{п}$  и  $L_{н}/d_{п}$ . Дальнейший ход зависимости  $P_{кр}/P_{п.о}$  от  $T_{п.о}$  определяется конкуренцией между изменением плотности и вязкости пара от температуры.

Заметим, что в звуковом режиме влажность пара всех рассмотренных жидкометаллических теплоносителей на выходе из зоны испарения невелика (для натриевых труб она не превышала 4%) и влияние ее на  $Q_{з.макс}$  незначительно. Однако характер распределения параметров пара по длине трубы существенно зависит от влажности.

Для обоснования применимости рассмотренного метода [на основе системы уравнений (4.7)–(4.14)] для исследования звуковых режимов ВТТ были рассчитаны экспериментальные трубы, а полученные результаты сравнивались с опытными данными [234, 235]. В настоящее время опубликованы результаты множества экспериментальных исследований звуковой границы ТТ с жидкометаллическими теплоносителями [218, 270–272, 276]. Однако только авторами [218] при помощи подвижной термпары выполнены прецизионные измерения полей температур паровой фазы по длине зон испарения и конденсации натриевых ТТ. В других исследова-

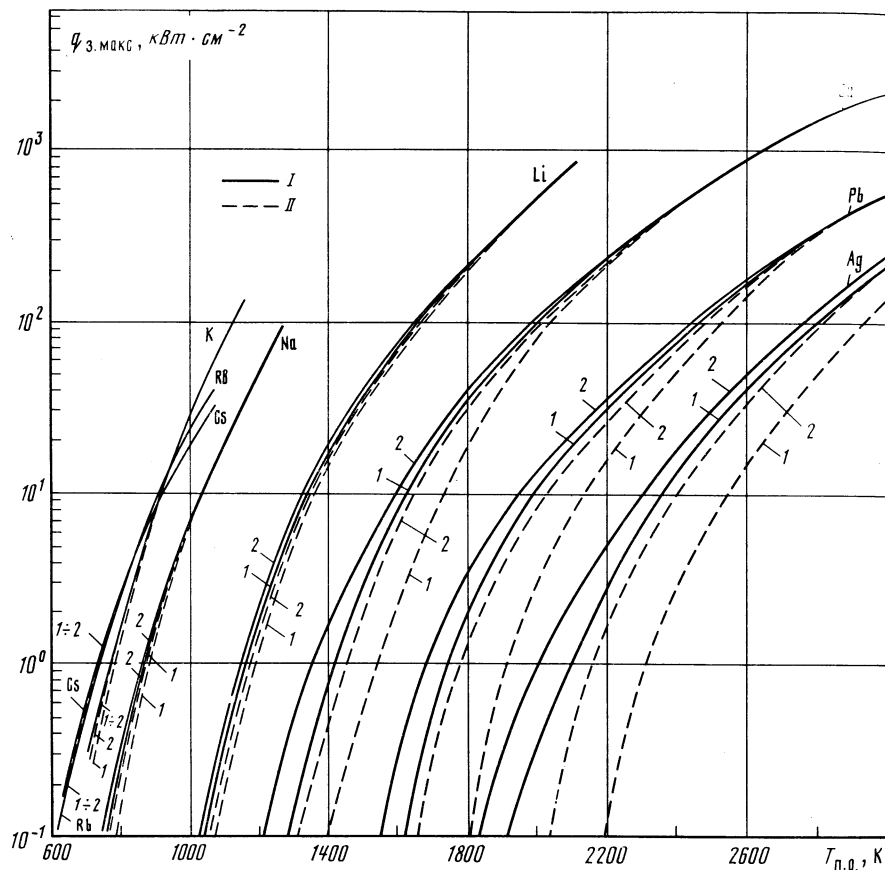


Рис. 31. Зависимость осевой плотности теплового потока на звуковой границе высокотемпературных тепловых труб с жидкометаллическими теплоносителями от температуры пара в начале зоны испарения [277]:  
 I —  $L_H/d_{II} = 10$ ; II — 100; 1 —  $d_{II} = 10$  мм; 2 — 50 мм

ниях, как правило, измерялась только температура стенки корпуса трубы по длине зон испарения и конденсации.

Результаты расчета  $Q_{3,max}$  по уравнениям (4.7)–(4.14) для натриевой ТТ Лос-Аламосской лаборатории [271] сравнивались с экспериментальными данными (рис. 33). Результаты, полученные на основе модели идеального газа без учета трения (кривая 1), существенно завышены по сравнению с результатами, полученными на основе моделей химически взаимодействующего потока с учетом трения (кривая 2) и равновесной двухфазной смеси (кривая 3). Последние две модели хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Сравнивались также результаты расчета степени неизотермичности по длине зон испарения натриевых ТТ с экспериментальными данными, полученными на трубах различной конструкции [234] (рис. 34). В пределах

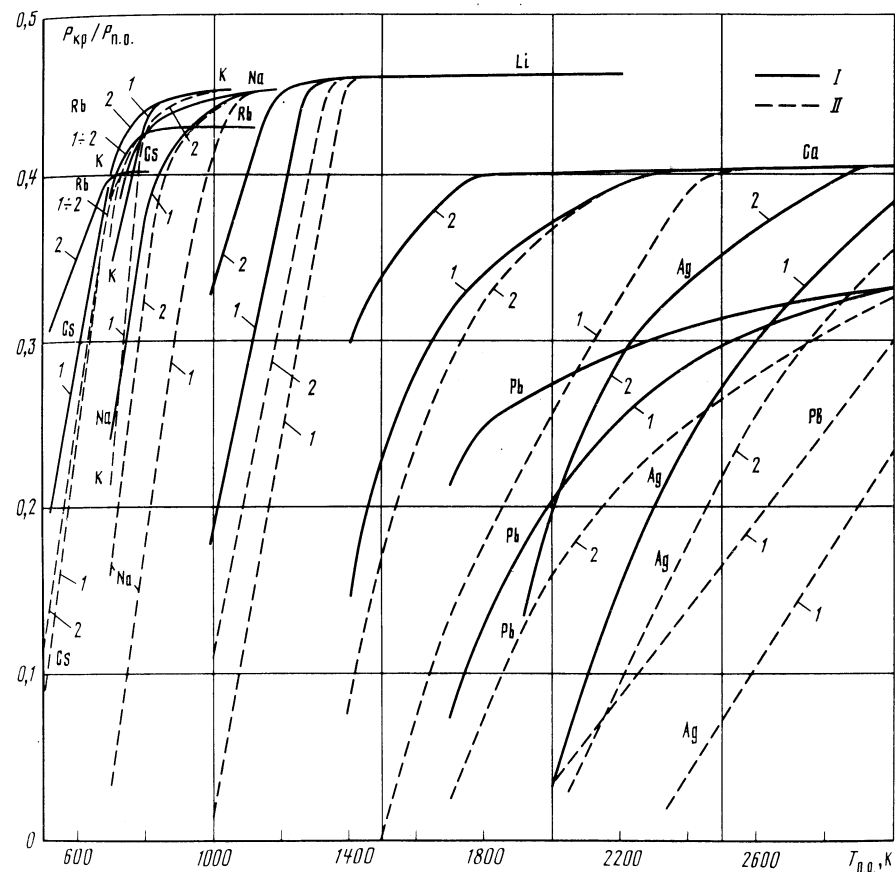


Рис. 32. Температурная зависимость отношения давлений  $P_{кр}/P_{п.о.}$  в ВТТ с жидкометаллическими теплоносителями, работающих в звуковом режиме [277]:  
 I —  $L_H/d_{II} = 10$ ; II — 100; 1 —  $d_{II} = 10$  мм; 2 — 50 мм

точности эксперимента совпадение расчетных данных с опытными можно считать удовлетворительным. Во всех опытах, кроме описанных в [218], измеряли не температуру пара внутри парового канала, а температуру наружной стенки трубы.

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные о звуковом пределе передаваемой мощности, полученные на цезиевых, калиевых и натриевых ТТ различной геометрии и с разными КС, сравнивались (рис. 35) с результатами расчета звукового предела по уравнениям (4.7)–(4.10). Видно, что рассчитанные значения удовлетворительно согласуются с опытными данными (наибольшее отклонение не превышает 10%). Точность экспериментального определения мощности, передаваемой ТТ на звуковой границе, составляла  $\pm (6 \div 8)\%$  [218].

Систему уравнений (4.7)–(4.14) использовали также для исследования сверхзвуковых режимов течения пара в зоне конденсации натриевых ТТ,



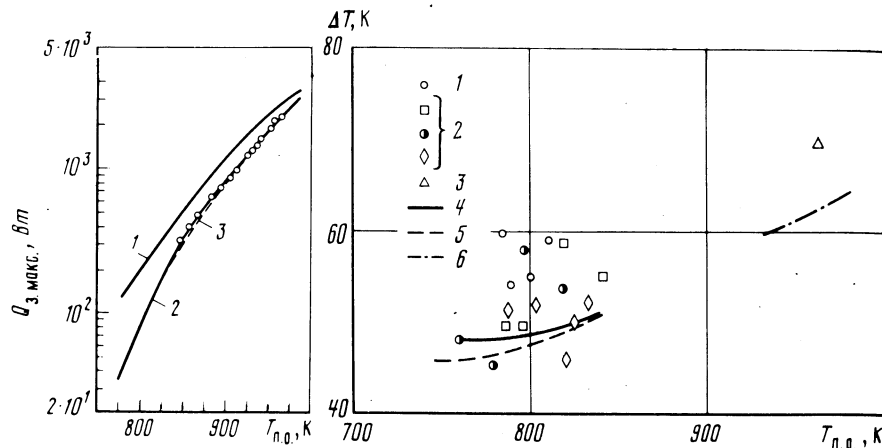


Рис. 33. Сравнение рассчитанных по различным методикам и экспериментальных значений мощности, передаваемого натриевой ТТ на звуковой границе:

1 — модель идеального газа; 2 — модель химически взаимодействующего газа; 3 — модель равновесной двухфазной смеси (кривые — расчетные данные; точки — эксперимент [271])

Рис. 34. Сравнение рассчитанных по (4.7)–(4.10) (кривые) и экспериментальных (точки) значений степени неизотермичности натриевых ТТ, работающих в звуковых режимах:

1, 4 — [218]; 2, 5 — [276]; 3, 6 — [272]

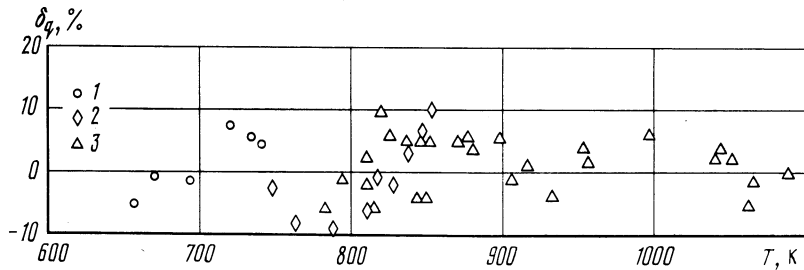


Рис. 35. Отклонение экспериментальных данных мощности цезиевых, калиевых и натриевых тепловых труб на звуковой границе от результатов расчета по уравнениям (4.7)–(4.10):

1 — цезий [272]; 2 — калий [272]; 3 — натрий [205, 218, 270–273, 276]

в которых возникали скачки уплотнения. Расчеты были выполнены для четырех звуковых режимов работы натриевых ТТ с диаметрами парового канала 11 и 14 мм [218]. Температурные поля по длине экспериментальных ТТ измеряли подвижной термопарой, помещенной в капилляр, установленный в паровом канале у поверхности КС [218]. Предполагалось, что отток массы пара по длине зоны конденсации определяется интенсивностью отвода тепла с поверхности зоны конденсации на охлаждаемую водой стенку калориметра излучением и теплопроводностью — через газовый зазор [218].

При расчете скачков уплотнения в зоне конденсации использовались общепринятые допущения [235]: возникающий скачок является прямым и адиабатическим, не имеет конечной ширины и происходит с соблюдением условия фазового равновесия. С учетом этих допущений параметры пара за скачком уплотнения, заканчивающегося во влажном паре, можно рассчитать по уравнениям [235]:

$$M_{дф1} [r_1 \tilde{x}_1 - (i'_2 - i'_1) / (r_2 \tilde{x}_2)] + RT_{п1} / (2r_2) (P_{п2} / P_{п1} - 1) \times [2M_{дф2} - \tilde{x}_1 / (k M_{дф1}) (P_{п2} / P_{п1} - 1)] = T_{п1} P_{п2} / (T_{п2} P_{п1}) \times [M_{дф1} - (P_{п2} / P_{п1} - 1) \tilde{x}_1 / (k M_{дф1})], \quad (4.65)$$

$$M_{дф2} = M_{дф1} - (P_{п2} / P_{п1} - 1) \tilde{x}_1 / (k M_{дф1}),$$

$$\tilde{x}_2 = [r_1 \tilde{x}_1 - (i'_2 - i'_1) / r_2 + RT_{п1} \tilde{x}_1 / (2r_2 M_{п1}) (P_{п2} / P_{п1} - 1) \times [2M_{дф1} - (P_{п2} / P_{п1} - 1) \tilde{x}_1 / (k M_{дф1})],$$

где индексами 1 и 2 обозначены параметры пара до и после скачка уплотнения;  $x$  — сухость пара;

$$M_{дф1} = \bar{u}_{п1} / \sqrt{kRT_{п1}}; \quad M_{дф2} = \bar{u}_{п2} / \sqrt{kRT_{п2}}.$$

Местоположения скачка уплотнения определяли из условия равенства нулю скорости пара в конце зоны конденсации (у глухого торца трубы). Это условие можно записать в виде

$$G_0 = \int_0^{L_K} m_K dx.$$

Результаты расчета изменения параметров пара по длине натриевых ТТ в звуковых режимах представлены на рис. 36. Средняя по сечению парового канала скорость пара достигает скорости звука в равновесном двухфазном потоке в конце адиабатической зоны. В зоне конденсации вследствие преобладающего влияния оттока массы паровой поток разгоняется; двухфазные числа Маха перед скачками уплотнения равны соответственно 1,82 и 1,66, а относительные координаты скачков уплотнения —  $(x/L)_{ск} = 0,856$  и  $0,679$  ( $x$  отсчитывается от начала зоны конденсации). Видно, что в зонах испарения, транспортной и конденсации совпадение расчетных температур пара с замеренными удовлетворительное [218]. Равновесные температуры в зоне конденсации, измеренные подвижной термопарой, были пересчитаны на термодинамические температуры пара с использованием локального профиля скорости пара и с учетом местоположения подвижной термопары. Рассчитанные координаты скачков уплотнения также удовлетворительно согласуются с опытными данными. Наблюдаемый в экспериментах сглаженный профиль температуры пара вблизи скачка уплотнения можно объяснить осевой растечкой тепла теплопроводностью по жидкой фазе натрия у стенки трубы. Несколько большее расхождение между рассчитанными и измеренными значениями температур пара для ТТ диаметром  $d_{п} = 11$  мм (рис. 36, б) можно объяснить тем, что не учитывался дополнительный отвод тепла теплопроводностью через стальное ребро, соединяющее корпус трубы (в конце транспортной зоны) с рубашкой охлаждения [235]. Для этой трубы трение

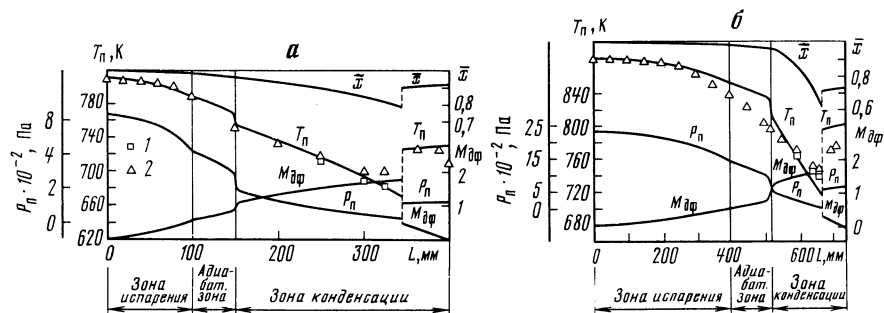


Рис. 36. Распределение параметров пара по длине натриевых тепловых труб с диаметром парового канала 14 (а) и 11 мм (б), работающих в звуковом режиме [235]: кривые — расчет по (4.7)–(4.14); 1 — термодинамическая температура пара, вычисленная по опытным данным; 2 — экспериментальные данные [218]

оказывает большее влияние на распределение параметров пара и вызывает торможение потока перед скачком уплотнения.

Влияние интенсивности теплоотвода в зоне конденсации на распределение температуры пара и местоположение скачка уплотнения в натриевой ТТ диаметром 14 мм показано на рис. 37. Очевидно, что с увеличением интенсивности отвода тепла скачок уплотнения сдвигается к концу зоны конденсации. При больших значениях теплопроводности ( $\lambda$ ) газового зазора калориметра весь пар конденсируется, не достигнув конца зоны конденсации. При этом часть зоны конденсации оказывается выключенной из работы.

Если влияние трения велико, то, как показывают расчеты, в некотором сечении зоны конденсации сверхзвуковой поток пара начнет тормозиться. В этом случае непрерывные волны, возникающие в паровом потоке [279], сливаются с образованием скачка уплотнения в том сечении зоны конденсации, где  $\partial(\rho_{\text{п}} \bar{u}_{\text{п}}) / \partial r_{\text{п}} = 0$ . При этом весь пар конденсируется, не достигнув конца зоны конденсации.

Результаты расчета звуковых и сверхзвуковых течений пара в ТТ с жидкометаллическими теплоносителями рассмотрены выше методом удовлетворительно описывают реальный паровой поток в зонах испарения и конденсации. Допущение о термодинамическом равновесии двухфазного сверхзвукового потока пара и газодинамической природе скачкообразного изменения параметров в зоне конденсации подтверждается экспериментальными данными и согласуется с гипотезой [229] о том, что скачки конденсации в зоне теплоотвода ТТ невозможны, поскольку вероятность пересыщения пара мала из-за наличия конденсированной фазы на поверхности КС и, следовательно, в ядре парового потока.

Таким образом, исследования показали, что при расчете мощности, передаваемой ТТ с жидкометаллическим теплоносителем на звуковой границе, необходимо учитывать влияние трения потока, особенно при большой длине зон испарения и транспортной ( $L_{\text{и}}/d_{\text{п}} > 10$ ). Если трение потока не учитывать, то ошибка определения звуковой границы для ТТ с отношением  $L_{\text{и}}/d_{\text{п}} \geq 50$  может достигать 100% и более. Результаты

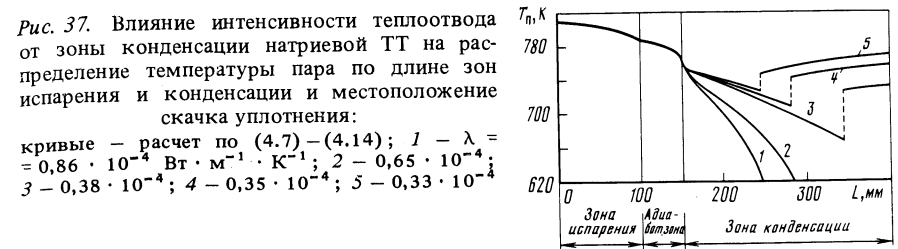


Рис. 37. Влияние интенсивности теплоотвода от зоны конденсации натриевой ТТ на распределение температуры пара по длине зон испарения и конденсации и местоположение скачка уплотнения: кривые — расчет по (4.7)–(4.14); 1 —  $\lambda = 0,86 \cdot 10^{-4}$  Вт  $\cdot$  м $^{-1}$   $\cdot$  К $^{-1}$ ; 2 —  $0,65 \cdot 10^{-4}$ ; 3 —  $0,38 \cdot 10^{-4}$ ; 4 —  $0,35 \cdot 10^{-4}$ ; 5 —  $0,33 \cdot 10^{-4}$

расчетно-теоретических исследований (см. рис. 31 и 32) могут быть использованы при разработке ВТТ с жидкометаллическими теплоносителями. Они позволяют определять звуковую границу, степень неизотермичности и пусковые характеристики труб, а также выбирать такие параметры КС, при которых ТТ удовлетворительно работает на звуковой границе.

#### 4.2.3. Граница по кипению теплоносителя

В области высоких температур мощность, передаваемая ТТ с жидкометаллическим теплоносителем, ограничена в основном перегревом и вскипанием жидкой фазы теплоносителя в КС. Образование и рост пузырьков пара могут привести к осушению КС и недопустимому перегреву стенки корпуса трубы в зоне испарения. Жидкая фаза теплоносителя в КС зоны испарения всегда перегрета. Перегрев жидкости можно представить в виде

$$\Delta T_{\Sigma} = \Delta T_{\lambda} + \Delta T_{\Delta P} + \Delta T_{\phi} + \Delta T_{\Gamma}, \quad (4.66)$$

где  $\Delta T_{\lambda}$  — перегрев, обусловленный теплопроводностью КС при прохождении теплового потока заданной плотности;  $\Delta T_{\Delta P}$  — перегрев, возникающий вследствие искривления поверхности раздела жидкость–пар в порах КС под действием перепада давлений теплоносителя при циркуляции его по парожидкостному контуру (циркуляционный перегрев);  $\Delta T_{\phi}$  — перегрев, вызванный неравновесностью испарения жидкости из КС (перегрев при фазовом переходе);  $\Delta T_{\Gamma}$  — перегрев, связанный с растяжением жидкости гидростатическими силами (гидростатический перегрев).

Когда суммарный перегрев жидкости  $\Delta T_{\Sigma}$  становится равным критическому в КС зоны испарения, теплоноситель вскипает. Наиболее вероятными центрами зарождения пузырьков пара на обогреваемой внутренней поверхности корпуса ТТ являются элементы шероховатости. Для определения критической плотности теплового потока при вскипании теплоносителя в КС воспользуемся подходом, изложенным в работе [280] и в дальнейшем развитым в [267, 281]. Из условия равновесия образующегося парового зародыша, радиус кривизны которого равен  $R_{\text{п.з}}/2$ , имеем

$$P_{\text{s}}(T_{\text{ст}}) - P_{\text{ж}} = 2\sigma \cos \theta / R_{\text{п.з}}. \quad (4.67)$$

С другой стороны, для любого сечения зоны испарения условие механического равновесия поверхности менисков в порах КС можно записать

в виде:

$$P_{\text{п}} + \Delta P_{\text{ф}} - P_{\text{ж}} = 2\sigma \cos \theta / R_{\text{и}}, \quad (4.68)$$

где  $R_{\text{и}}$  — радиус кривизны поверхности жидкости в порах КС перед вскипанием теплоносителя.

Решая совместно уравнения (4.67) и (4.68) и используя связь между перепадом давлений и соответствующим суммарным перегревом жидкости:  $\Delta P = (\partial P / \partial T)_{\text{с}} \Delta T_{\Sigma}$ , где частная производная от давления по температуре на линии насыщения определяется уравнением Клапейрона—Клаузиуса, получим

$$\Delta T_{\lambda} + \Delta T_{\text{ф}} + \frac{2\sigma \cos \theta}{R_{\text{и}}} \frac{T_{\text{с}}}{r \rho_{\text{п}}} = \frac{2\sigma \cos \theta}{R_{\text{п.з}}} \frac{T_{\text{с}}}{r \rho_{\text{п}}}, \quad (4.69)$$

где  $T_{\text{с}}$  — температура насыщения при давлении, равном давлению в жидкости  $P_{\text{ж}}$ .

Левая часть уравнения (4.69) представляет собой суммарный перегрев жидкой фазы теплоносителя, обусловленный теплопроводностью КС, фазовым переходом и растяжением жидкости вследствие образования в порах КС менисков, имеющих радиус кривизны  $R_{\text{и}}$ .

Приравняв  $R_{\text{п.з}}$  к  $R_{\text{кр}}$  — радиусу парового зародыша в момент вскипания жидкости в КС, получим зависимость для расчета критической плотности теплового потока, определяющей границу по кипению теплоносителя в ТТ:

$$q_{\text{к макс}} = \frac{2\sigma \cos \theta}{R_{\text{кр}} R_{\text{и}}} \frac{T_{\text{с}}}{r \rho_{\text{п}}} \frac{(R_{\text{и}} - R_{\text{кр}})}{[\delta / \lambda_{\text{эф}} + 1 / (\epsilon (R_{\text{и}}) \alpha_{\text{ф}})]}, \quad (4.70)$$

где  $\lambda_{\text{эф}}$ ,  $\delta$  — соответственно эффективная теплопроводность и толщина КС;  $\alpha_{\text{ф}} = m_{\text{и}} r / (\pi d_{\text{п}} \Delta T_{\text{ф}})$  — коэффициент теплоотдачи при фазовом переходе.

Массовый расход пара на единицу длины ( $m$ ) определяют путем решения уравнений (4.4) и (4.5) или приближенно по формуле (4.6). Радиус кривизны поверхности жидкости в порах КС зависит от передаваемой ТТ мощности и может быть определен из уравнения (4.68). Рекомендации по расчету перепадов давлений  $\Delta P_{\text{п}}$ ,  $\Delta P_{\text{ж}}$ ,  $\Delta P_{\text{ф}}$  и  $\Delta P_{\text{г}}$ , входящих в уравнение (4.68), даны в разделе 4.2.3. Поверхностная пористость капиллярной системы ( $\epsilon_f$ ), характеризующая отличие плотности теплового потока на поверхности испаряющейся жидкости от плотности его на внутренней поверхности корпуса ТТ, является также функцией критического теплового потока (или  $R_{\text{и}}$ ) и в первом приближении может быть вычислена по формулам (4.53) или (4.54) [267]. Эффективная теплопроводность  $\lambda_{\text{эф}}$  зависит от типа КС и может быть вычислена по известным [264] соотношениям.

Для расчета критической плотности теплового потока по уравнению (4.70) необходимо знать радиус паровых зародышей  $R_{\text{кр}}$ , который для сферического зародыша связан с величиной перегрева при вскипании жидкости в КС зоны испарения ( $\Delta T_{\text{кр}}$ ) следующим образом:

$$R_{\text{кр}} = 2\sigma T_{\text{п}} / (r \rho_{\text{п}} \Delta T_{\text{кр}}). \quad (4.71)$$

Анализ формулы (4.70) показывает, что если в КС имеются центры парообразования с радиусом  $R_{\text{кр}} > R_{\text{и}}$  (где  $R_{\text{и}}$  — эффективный радиус кривизны менисков), то при кривизне поверхности испарения, равной  $1/R_{\text{кр}}$ , жидкость в КС вскипает, теплоперенос в трубе резко уменьшается и определяется радиусом канала для прохода жидкой фазы теплоносителя. При образовании пузырьков пара радиусом  $R_{\text{кр}} < R_{\text{и}}$  мощность, передаваемая ТТ в начальный момент, практически не изменится. Однако с увеличением плотности подводимого теплового потока (перегрев жидкости в КС) образовавшийся пузырек будет увеличиваться и при  $R_{\text{кр}} = R_{\text{и}}$  соединится с паровым пространством ТТ. Это приведет к резкому уменьшению теплопереноса и (при неизменной плотности подводимого теплового потока) к перегреву и даже пережогу стенки ТТ.

Значительное снижение теплопереноса при наступлении границы по кипению теплоносителя и, следовательно, необходимость знать точную величину  $R_{\text{кр}}$  проиллюстрированы в работах [230, 267]. Пренебрегая перегревом теплоносителя, обусловленным теплопроводностью КС и фазовым переходом, из уравнения (4.69) получаем  $R_{\text{и}} = R_{\text{кр}}$ . Кроме того, можно не учитывать перепад давлений в паровой фазе и возможный гидростатический перепад давлений. Тогда, используя уравнение (4.68), для максимального теплопереноса получим

$$Q_{\text{макс}} = \frac{2\sigma \cos \theta}{AR_{\text{кр}}}, \quad \text{где } A = \Delta P_{\text{ж}} / Q_{\text{макс}}.$$

Однако при определении гидродинамической границы ТТ используют зависимость

$$Q_{\text{г. макс}} = \frac{2\sigma \cos \theta}{AR_{\text{э}}}.$$

Так как обычно  $R_{\text{э}} \ll R_{\text{кр}}$  (особенно для ТТ с СКС, где  $R_{\text{кр}}$  при наступлении границы по кипению равен приблизительно половине ширины зазора под экраном), то из-за вскипания теплоносителя гидродинамическая граница не будет достигнута и передаваемая мощность уменьшится во много раз.

Предсказать размеры центров парообразования при вскипании жидко-металлических теплоносителей в КС не представляется возможным, поскольку для этого необходимо учесть множество недостаточно изученных факторов. Наиболее существенные из них — перегрев жидкой фазы  $\Delta T_{\Sigma}$ ; давление (температура) теплоносителя; газовые примеси, в частности содержание кислорода в теплоносителе; условия на теплоотдающей поверхности; физико-химическое взаимодействие паровой и жидкой фаз с твердой стенкой; теплофизические свойства теплоносителя; степень разрежения в КС; возможность замыкания паровых или газовых пузырей в КС в процессе заполнения ее теплоносителем и др. Возможность возникновения пузырьков пара в местах шероховатости теплоотдающей поверхности существенно зависит от местных условий смачивания теплоносителем материала стенки. Локальное ухудшение смачивания (увеличение краевого угла  $\theta$ ) может быть связано с неодно-

родностью материала поверхности, с присутствием в нем и в жидкой фазе примесей (особенно кислорода), различными загрязнениями и др. С увеличением перегрева жидкости и повышением давления в системе  $R_{кр}$  уменьшается, а следовательно, увеличивается общее число паровых зародышей. Паровые зародыши могут возникать и в результате различных флуктуаций в жидкой фазе, причем вероятность образования новой фазы в старой тем меньше, чем большая работа необходима для образования новой фазы. На рис. 38 приведены результаты расчета по формуле (4.71) значений перегрева до вскипания натрия в КС в зависимости от температуры насыщения  $T_s$  и критического радиуса парового зародыша  $R_{п.з}$ .

Некоторое представление о размерах центров парообразования и значениях перегрева при вскипании натрия в КС дают результаты экспериментов, описанных в [230, 282] (рис. 39). В этих опытах для определения  $\Delta T_{кр}$  использовали КС трех типов, которые размещали на обогреваемых доньшках из нержавеющей стали с медной заливкой. КС первого типа была выполнена из шести слоев сетки, изготовленной из проволоки диаметром 0,2 мм, с квадратной ячейкой размером  $0,8 \times 0,8$  мм. Эти слои при помощи кольца и одного слоя сетки саржевого плетения (диаметр проволоки основы 0,09, утка — 0,055 мм, эффективный радиус пор 23 мкм) прижимались к обогреваемому доньшку. КС второго типа была составной, с экраном из стальной фольги толщиной 0,2 мм с отверстиями диаметром 0,15 мм, расположенными в шахматном порядке с шагом 0,5 мм. Зазор для протока жидкой фазы (натрия) устанавливался проволокой диаметром 0,26 мм. В качестве экрана в КС третьего типа использовали сетку из проволоки диаметром 0,2 мм с квадратной ячейкой  $0,2 \times 0,2$  мм. Общая толщина первой КС — 44 мм, второй — 0,72 мм, третьей — 0,92 мм.

Как видно из рис. 39, в первой КС при температурах паровой камеры  $T_{п.к}$  988 и 993 К перегрев натрия до вскипания составил соответственно 50 и 55 К. Осушение структуры зарегистрировано при плотностях теплового потока соответственно 60 и 50 Вт/см<sup>2</sup>. При полученных значениях перегрева радиус паровых зародышей, рассчитанный по формуле (4.71), составляет ~ 20 мкм. Во второй КС при температуре паровой камеры 940 К и стационарном режиме испарения плотность теплового потока на теплопередающей стенке составила 495 Вт·см<sup>-2</sup> (перегрев натрия  $150 \pm 10$  К). Опыты с третьей КС проведены в интервале  $T_{п.к}$  от 777 до 855 К. Осушение КС не наблюдалось. Наибольшая плотность теплового потока составила 910 Вт·см<sup>-2</sup> и ограничивалась температурой медной заливки обогреваемого доньщика, которая достигала 1285 К. Перегрев натрия в стационарном режиме испарения при  $T_{п.к} = 850$  К равен  $225 \pm 20$  К. Сравнение полученных в опытах значений перегрева натрия с критическими, рассчитанными по формуле (4.71), показало (см. рис. 39), что диаметр паровых зародышей во второй и третьей КС не превышает 10 мкм.

Таким образом, анализ экспериментальных данных показывает, что для КС, имеющих продольную проницаемость (сетка саржевого плетения), диаметр паровых зародышей больше, чем  $R_{кр}$  для СКС, экраны которых не имеют продольной проницаемости (фольга с круглыми от-

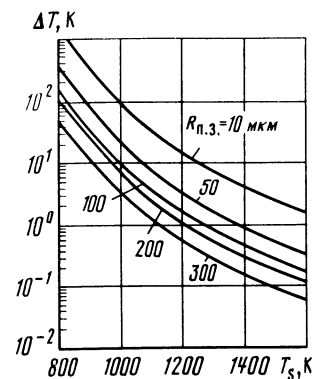


Рис. 38. Зависимость перегрева до вскипания натрия в капиллярной структуре тепловых труб от температуры насыщения [расчет по (4.71)]

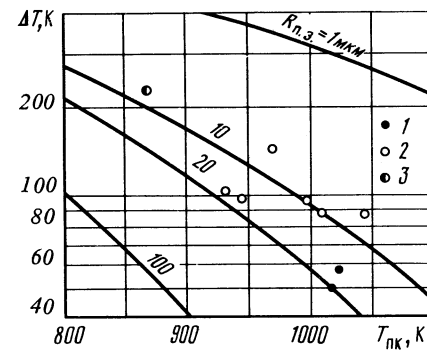


Рис. 39. Зависимости перегрева до вскипания натрия от температуры в капиллярных структурах разного типа [230]: кривые — расчет по (4.71); точки — эксперимент [230]; 1 — КС первого типа; 2 — СКС второго типа; 3 — СКС третьего типа

верстиями, сетка квадратного плетения). Это объясняется, по-видимому, тем, что из СКС, экраны которых обладают продольной проницаемостью, затруднено удаление парогазовых пузырей, образовавшихся при заполнении структуры теплоносителем, которые облегчают вскипание.

Имеются [280] экспериментальные данные о вскипании натрия в ТТ из сплава Nb—1%Zr и калия в ТТ из нержавеющей стали. Установлено, что при тщательной очистке натрия и длительной работе теплопередающей поверхности в интервале  $T_s = 1200 \div 1350$  К радиус центров парообразования равен 0,81 мкм. На микрофотографиях стенки трубы из ниобия видно, что радиусы впадин составляют 0,13—2,54 мкм. Таковы же эффективные радиусы впадин в стенке ТТ из нержавеющей стали, на которой проводились опыты до вскипания калия. Следует отметить [280], что результаты опытов согласуются между собой, если размер центров парообразования при вскипании калия в СКС, имеющей эффективный радиус экрана 37 мкм, равен 23,6 мкм. Приведенные данные позволяют при помощи уравнения (4.70) оценить границу передаваемой ТТ мощности по кипению теплоносителей. На рис. 40 приведены результаты расчета критической плотности тепловых потоков (см. (4.70)) при вскипании цезия, калия, натрия и лития в СКС. Ширина зазора для протока жидкой фазы теплоносителя  $\delta = 0,5$  мм, параметр  $R_{кр} = R_{и}R_{кр}/(R_{и} - R_{кр})$  изменяется от 2 до 10 мкм, поверхностная пористость КС не зависит от  $R_{и}$  и равна 10%. Приведенные на рис. 40 значения плотности тепловых потоков отнесены к внутренней поверхности стенки ТТ.

Граница по кипению жидкометаллических теплоносителей для ТТ с составными КС определяется также вскипанием жидкой фазы теплоносителя, вызванным присутствием под экраном парогазовых или паровых пузырей. При заполнении теплоносителем СКС, экран которой имеет продольную проницаемость, возможно (а во многих случаях и неизбежно)

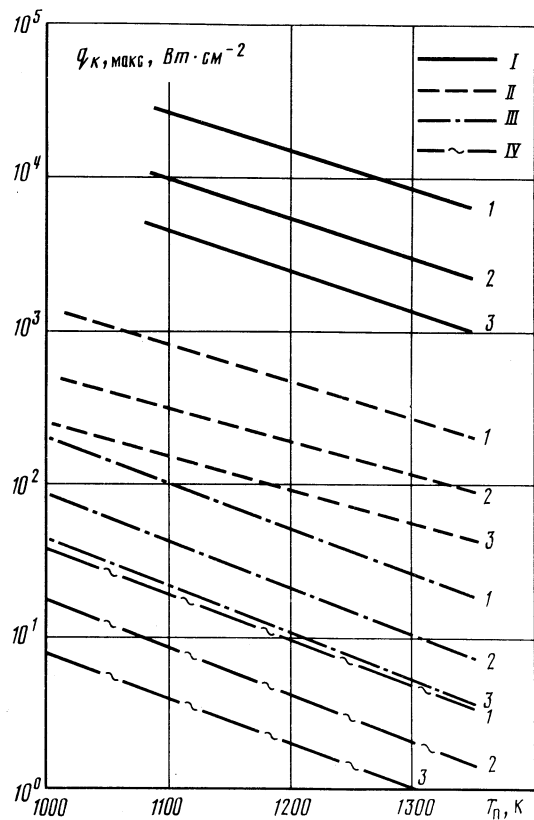


Рис. 40. Границы по кипению теплоносителя для ТТ с СКС, рассчитанные по уравнению (4.70)  
 I – литий; II – натрий; III – калий; IV – цезий; 1 –  $R_n R_{кр} / (R_n - R_{кр}) = 2$ ; 2 – 5; 3 – 10 мкм

замыкание паровой или парогазовой полости под экраном вследствие опережающего заполнения пористого экрана жидкостью. В том случае, когда экран СКС практически не имеет продольной проницаемости (перфорированная фольга), в процессе заполнения структуры жидкостью (особенно в начале заполнения, когда экран еще не смочен жидкостью) паровые и газовые пузыри вытесняются жидкостью из зазора под экраном в паровой канал ТТ. Размер парогазовых пузырей зависит от условий заполнения, наличия неконденсирующихся газов, оставшихся после вакуумирования полости ТТ, содержания газовых примесей в жидкости и характеристик экрана. Наименьший радиус пузыря соответствует условиям быстрого заполнения КС, когда фронт жидкости в зазоре опережает фронт жидкости внутри экрана. В этом случае пузырь имеет форму сферы с радиусом  $R_{пуз} < \delta/2$ , где  $\delta$  – ширина зазора для протока жидкости [218].

При медленном заполнении КС под экраном могут образовываться большие пузыри, радиус которых близок к  $\delta$ . Эти пузыри конденсируются (паровые), растворяются (газовые) или вследствие перегрева

жидкости увеличиваются в размерах и могут быть причиной существенного снижения теплопереноса или нарушения работоспособности ТТ. Пузырьки, радиус которых меньше половины ширины зазора под экраном, способны перемещаться вместе с циркулирующей жидкостью в зону нагрева, где они становятся центрами парообразования, снижая критические плотности теплового потока (границу по кипению теплоносителя) в десятки и более раз. При определенных условиях паровые пузырьки в зазоре под экраном, обладающим продольной проницаемостью, может существовать стационарно вследствие подпитки жидкостью по экрану [229]. В этом случае на обогреваемой стенке появится "горячее" пятно. С увеличением теплоподвода такой паровой пузырек соединится с паровым каналом ТТ, при этом в зоне испарения произойдет вытеснение жидкости паром, что приведет к кризисным явлениям. Условие динамического равновесия парогазового пузырька может быть записано в виде

$$P_{п} + P_{г} - P_{ж} = 2\sigma \cos\theta / R_{пуз}, \quad (4.72)$$

где  $P_{п}$ ,  $P_{г}$  – парциальные давления пара и газа в пузырьке. Из формулы (4.72) следует, что при отсутствии в пузырьке неконденсирующихся газов ( $P_{г} = 0$ ) сохранение баланса сил возможно только в случае перегрева жидкости. Выражение для критического перегрева при наличии газов в пузырьке, необходимого для баланса сил в соответствии с уравнением (4.72), имеет вид

$$\Delta T_{кр} = \frac{1}{(dP/dT)_s} \left( \frac{2\sigma \cos\theta}{R_{пуз}} - P_{г} \right). \quad (4.73)$$

Видно, что неконденсирующиеся газы уменьшают критический перегрев, обеспечивающий существование пузыря радиусом  $R_{пуз}$ . При  $\Delta T > \Delta T_{кр}$  парогазовый пузырь увеличивается, при  $\Delta T < \Delta T_{кр}$  уменьшается вследствие конденсации. Парциальное давление газа  $P_{г}$  зависит от количества неконденсирующегося газа в зазоре под экраном, определить которое трудно. Для СКС, экраны которых имеют продольную проницаемость, количество газа в зазоре под экраном в первом приближении можно оценить по остаточному давлению газа после вакуумирования парового канала ТТ.

Следуя подходу, изложенному в работе [283], рассмотрим составляющие перегрева жидкой фазы теплоносителя в зазоре под экраном СКС [см. уравнение (4.66)]. Используя связь между перепадом давлений  $\Delta P_i$  и соответствующим ему перегревом жидкости  $\Delta T_i$  [ $\Delta P_i = (dP/dT)_s \Delta T_i$ ], выпишем составляющие суммарного перегрева.

Циркуляционный перегрев жидкости равен

$$\Delta T_{\Delta P} = (\Delta P_{п} + \Delta P_{ж}) / (dP/dT)_s,$$

где  $\Delta P_{п}$ ,  $\Delta P_{ж}$  – соответственно падение давления в паровой и жидкой фазах теплоносителя при циркуляции его по парожидкостному контуру между точками с наибольшей и наименьшей кривизной менисков.

Перегрев при фазовом переходе

$$\Delta T_{\phi} = \Delta P_{\phi} / (dP/dT)_s.$$

Используя зависимость (4.52), можно записать:

$$\Delta T_{\Phi} = q^2 / [r^2 \kappa^2 \epsilon_f^2 (R_{и}) \rho_{п} (dP/dT)_s].$$

Перегрев, обусловленный передачей тепла теплопроводностью через КС, равен

$$\Delta T_{\lambda} = \frac{q}{\lambda_{ж}} (\delta + \delta_3 \lambda_{ж} / \lambda_3),$$

где  $\lambda_{ж}$ ,  $\lambda_3$  — соответственно теплопроводность жидкости и эффективная теплопроводность экрана;  $\delta_3$  — толщина экрана.

Гидростатический перегрев жидкости в горизонтальной ТТ составит

$$\Delta T_{Г} = \rho_{ж} d_{п} / (dP/dT)_s.$$

Сопоставив суммарный перегрев жидкости (4.66) с критическим, при котором пузырь имеет радиус  $R_{пуз}$ , получим

$$\Delta \tilde{T}_{\Sigma} = \frac{q (dP/dT)_s}{\lambda_{ж} (2 \sigma \cos \theta / R_{пуз} - P_{Г})} (\delta + \delta_3 \lambda_{ж} / \lambda_3) + \left. \begin{aligned} &+ \{q^2 / [r^2 \kappa^2 \epsilon_f^2 (R_{и}) \rho_{п}] + \Delta P_{п} + \Delta P_{ж} + \rho_{ж} d_{п}\} / (2 \sigma \cos \theta / R_{пуз} - P_{Г}) \right\} \begin{aligned} &> 1 \\ &= 1 \\ &< 1 \end{aligned} \quad (4.74)$$

Левая часть условия (4.74) — это относительный суммарный перегрев жидкой фазы теплоносителя при плотности теплового потока в зоне испарения  $q$ . Если  $\Delta \tilde{T}_{\Sigma} > 1$ , пузырь радиусом  $R_{пуз}$ , образовавшийся под экраном, при заполнении жидкостью увеличивается; при  $\Delta \tilde{T}_{\Sigma} < 1$  пузырь уменьшается, а при  $\Delta \tilde{T}_{\Sigma} = 1$  — сохраняет свои размеры. С учетом (4.68) условие (4.74) можно записать более компактно:

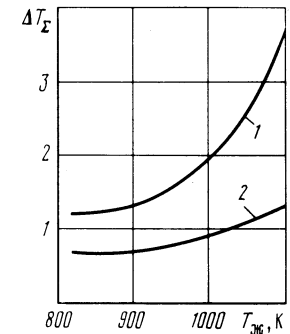
$$\Delta T_{\Sigma} = \left. \begin{aligned} &\frac{qr \rho_{п} (\delta + \delta_3 \lambda_{ж} / \lambda_3)}{\lambda_{ж} T_s (2 \sigma \cos \theta / R_{пуз} - P_{Г})} + \frac{1}{R_{и} [1/R_{пуз} - P_{Г} / (2 \sigma \cos \theta)]} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &> 1 \\ &= 1, \quad (4.75) \\ &< 1 \end{aligned}$$

где радиус кривизны менисков в порах КС ( $R_{и}$ ) зависит от передаваемой ТТ мощности и вычисляется по условию (4.1).

На рис. 41 приведены результаты расчета по формуле (4.75) суммарного относительного перегрева натрия в зоне испарения ТТ диаметром 50 мм для двух значений величины зазора под экраном (0,5 и 0,15 мм). Видно, что при  $\delta = 0,5$  мм образовавшийся при заполнении зазора паровой пузырь радиусом  $R_{пуз} = \delta/2$  из-за перегрева натрия не может сконденсироваться в рассматриваемом интервале температур (800–1100 К, кривая 1). При уменьшении зазора до 0,15 мм образовавшийся паровой пузырь уменьшается вплоть до 1010 К вследствие конденсации (кривая 2). При дальнейшем повышении температуры жидкости пузырь увеличивается из-за перегрева.

Методы борьбы с паровыми и газовыми пузырями, возникающими при заполнении зазора СКС теплоносителем, рассмотрены в работе [283]. Основное внимание при этом следует уделять удалению неконденсирующихся газов в процессе вакуумирования полости трубы. Даже при незначительном количестве газов критический перегрев снижается, а время

Рис. 41. Зависимость суммарного относительного перегрева натрия в составной капиллярной структуре тепловой трубы диаметром 50 мм от температуры жидкости и величины зазора под экраном [расчет по (4.75)]:  
1 —  $\delta = 0,5$ ; 2 —  $\delta = 0,15$  мм



существования пузыря увеличивается. Кроме того, необходимо поддерживать строго фиксированный зазор, в противном случае паровые пузыри могут образовываться в произвольном месте. Для удаления парогазовых пузырей желательно также использовать экраны, не обладающие продольной проницаемостью.

#### 4.2.4. Граница по взаимодействию потоков пара и жидкости

При больших скоростях парового потока передаваемая ТТ мощность ограничивается взаимодействием встречных потоков пара и жидкости, приводящим к срыву капель жидкости из пор КС и уносу их в зону конденсации, в результате чего увеличиваются потери давления в паровой фазе. При этом вследствие увеличения циркуляции жидкости в зоне конденсации, не участвующей в переносе тепла, возрастают потери давления и в жидкой фазе теплоносителя. Все это приводит к снижению гидродинамической границы ТТ. Взаимодействие высокоскоростного потока пара с жидкостью сопровождается образованием на поверхности жидкой фазы волн с последующим срывом и уносом капель жидкости.

Процесс взаимодействия встречных потоков жидкости и пара в ТТ изучен недостаточно (из-за наличия КС), поэтому механизм влияния уноса жидкости на теплоперенос до сих пор остается невыясненным. Имеющиеся экспериментальные данные интерпретируются по-разному [218, 284], особенно для натриевых ТТ с составной КС, в которой потоки пара и жидкости разделены мелкопористой экранной сеткой [218].

Условия возникновения волн и начала уноса капель жидкости обычно характеризуют числом Вебера, определяющим соотношение между силами инерции и вязкостными силами в потоке жидкости. При  $We \rightarrow 1$  эти силы сравнимы, и амплитуда капиллярных волн на поверхности менисков увеличивается со временем. Это приводит к срыву капель жидкости с гребней волн и уносу их паровым потоком в зону конденсации. Таким образом, максимальная мощность, передаваемая ТТ на границе по взаимодействию встречных потоков пара и жидкости, определяется из условия равенства единице числа Вебера  $We = \rho_{п} \bar{u}_{п}^2 \lambda / (2\pi\sigma)$ . Выражая скорость пара через тепловой поток, получим

$$Q_{в.макс} = \sqrt{2\pi \rho_{п} r^2 \sigma / \lambda} \cdot f_{п}, \quad (4.76)$$

где  $\tilde{\lambda}$  — длина капиллярной волны. Зависимость (4.76) обычно записывают в виде

$$Q_{в.макс} = \sqrt{\rho_{п} r^2 \sigma / \vartheta} \cdot f_{п}, \quad (4.77)$$

где  $\vartheta = \tilde{\lambda}/2\pi$  — параметр КС, характеризующий ее тип и геометрию.

Имеющихся в литературе данных недостаточно, чтобы дать надежные рекомендации по расчету  $\tilde{\lambda}$  для конкретной КС. Так, в качестве характеристической длины волны для сеточных КС в [257] рекомендуется использовать сумму диаметра проволоки сетки и размера ячейки. Для канавочной КС длину волны  $\tilde{\lambda}$  считают приблизительно пропорциональной толщине пленки жидкости [284]. Для КС, выполненной из сетки саржевого плетения, длину капиллярной волны связывают с диаметром проволоки утка соотношением  $\tilde{\lambda} = 4d_{ут}$  [285]. Однако анализ экспериментальных данных по осушению натриевой ТТ [218] не подтверждает возможности использовать эту зависимость для практических расчетов. В составных КС длина волны, по-видимому, пропорциональна размеру пор экрана.

На рис. 42 приведены температурные зависимости предельных плотностей теплового потока, обусловленных взаимодействием пара и жидкости, для ТТ с различными жидкометаллическими теплоносителями, рассчитанные по уравнению (4.76). Очевидно, что максимальная плотность осевого теплового потока существенно зависит от длины капиллярной волны  $\tilde{\lambda}$ . Например, для натриевой ТТ при температуре пара 1200 К изменение  $\tilde{\lambda}$  от 0,1 до 1,0 мм приводит к уменьшению  $q_{в.макс}$  приблизительно в 3 раза. Приведенные на рис. 42 данные могут быть использованы лишь для оценки границы по взаимодействию потоков пара и жидкости в ВТТ.

Предложен [284] и несколько иной подход к определению границы по взаимодействию потоков пара и жидкости в ТТ. Вместо числа Вебера рекомендуются полуэмпирические соотношения, полученные для режима "захлебывания" в вертикальных противоточных парожидкостных системах. Суть явления "захлебывания" [279] заключается в следующем. Если по центру вертикальной трубы снизу вверх движется газ, а по стенкам стекает пленка жидкости, то на поверхности пленки возникают касательные напряжения, которые стремятся задержать ее движение. При некотором расходе газа на поверхности раздела фаз возникают очень большие волны, течение в целом становится неустойчивым, градиент давления газовой фазы заметно возрастает, и жидкость выплескивается из трубы.

Авторы работы [284], используя известные соотношения Уоллиса и Кутателадзе для режима "захлебывания", получили следующее выражение для определения границы по взаимодействию потоков в горизонтальных ТТ:

$$Q_{в.макс} = C_{к}^2 r (\sigma/h)^{1/2} [\rho_{п}^{-0,25} + \rho_{ж}^{-0,25}]^{-2} f_{п}, \quad (4.78)$$

где  $C_{к} = \sqrt{3,2} \text{th}(0,5 \text{Bo}^{1/4})$ ; число Бонда  $\text{Bo} = d_{п} [(\rho_{ж} - \rho_{п})/\sigma]^{1/2}$ ;  $h$  — параметр, характеризующий тип и геометрию КС.

Параметр  $h$ , согласно [279], выбирают следующим образом. Для КС,

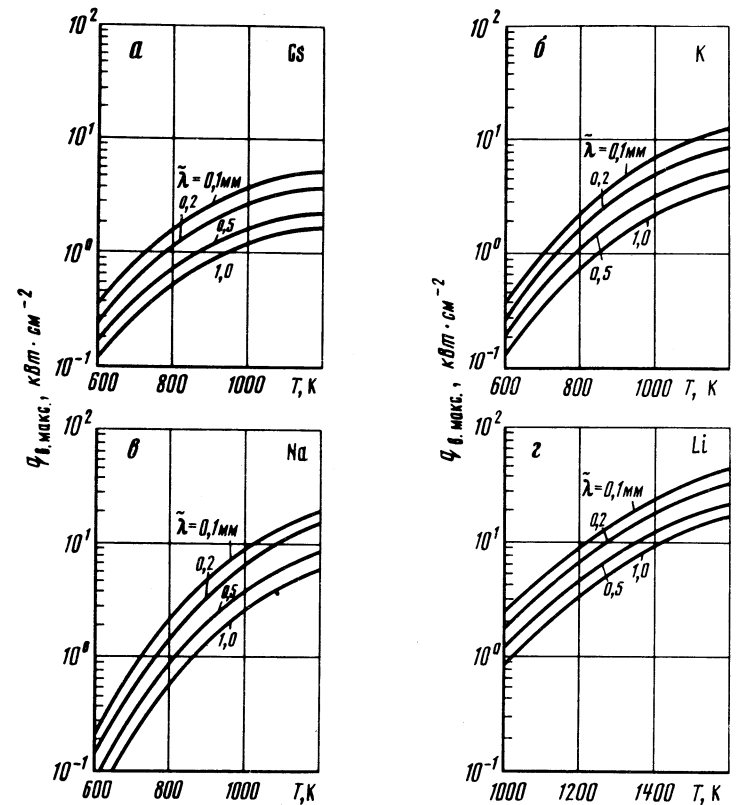


Рис. 42. Зависимость границ по взаимодействию встречных потоков пара и жидкости в цезиевых (а), калиевых (б), натриевых (в) и литиевых (з) тепловых трубах от температуры пара и длины капиллярной волны  $\tilde{\lambda}$  (расчет по (4.76))

выполненной из сеток,  $h$  принимают равным сумме диаметра проволоки и размера ячейки; для составной КС  $h$  принимают равным диаметру пор экрана. Если КС представляет собой продольные канавки,  $h$  равен ширине канавки.

Результаты расчета по уравнению (4.78) сравнивались с экспериментальными данными Кемме, полученными на натриевых ТТ (рис. 43, [279]). Совпадение расчетных и экспериментальных данных удовлетворительное. Для ТТ, работающих в гравитационном поле, рекомендуется [279] следующая зависимость для расчета границы по взаимодействию потоков пара и жидкости:

$$Q_{в.макс} = C_{к}^2 r (d_{п}/h)^{1/2} [\rho_{п}^{-0,25} + \rho_{ж}^{-0,25}]^{-2} [\sigma (\rho_{ж} - \rho_{п})]^{1/4} f_{п}. \quad (4.79)$$

Как видно из рис. 43, б, экспериментальные данные Кемме [286], полученные для длинной вертикальной натриевой ТТ, хорошо согласуются с результатами расчета по уравнению (4.79), в котором  $h$  принят равным сумме диаметра проволоки (1,59 мм) и размера ячейки сетки (16 меш).

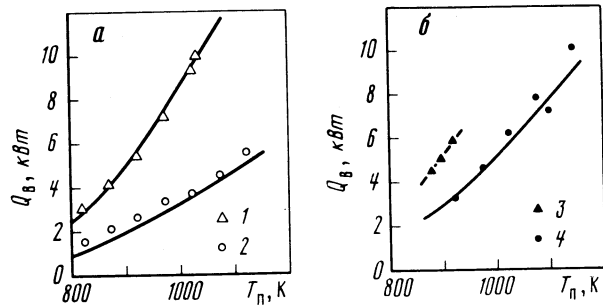


Рис. 43. Зависимость границы по взаимодействию потоков в горизонтальных (а) и вертикальных (б) натриевых тепловых трубах от температуры пара [кривые – расчет по (4.78); точки – экспериментальные данные]:  
1 – [257]; 2 – [257]; 3 – [286]; 4 – [284]

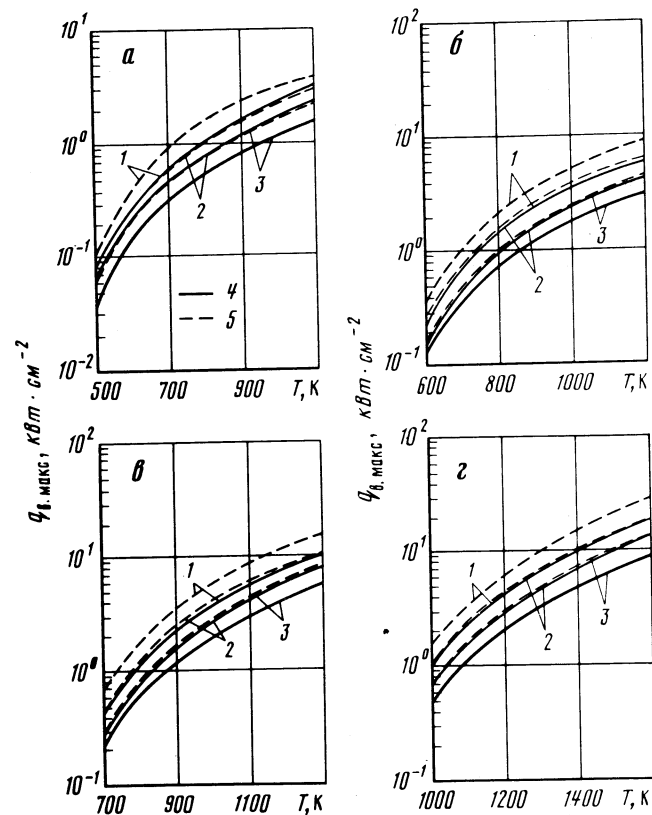


Рис. 44. Зависимость границы по взаимодействию потоков в горизонтальных цезиевой (а), калиевой (б), натриевой (в) и литиевой (г) ТТ [расчет по (4.78)]:  
1 –  $h = 50$  мкм; 2 – 100; 3 – 200; 4 –  $d_{\text{п}} = 10$  мм; 5 – 30 мм

Результаты расчета по уравнению (4.79) сравнивались также с опытными данными, полученными для вертикальной натриевой трубы, КС которой выполнена из сетки с размером ячейки 34 меш (см. рис. 43, [286]). Совпадение также можно считать удовлетворительным. Таким образом, зависимость (4.78) и (4.79) можно рекомендовать для определения ограничения границы по взаимодействию потоков пара и жидкости. Результаты расчета по уравнению (4.78) максимальных плотностей осевого теплового потока на границе по взаимодействию пара и жидкости для горизонтальных ТТ с жидкометаллическими теплоносителями приведены на рис. 44.

#### 4.2.5. Кинетический предел испарения

При низких давлениях пара мощность, передаваемая ТТ, ограничена конечной скоростью испарения жидкометаллического теплоносителя с менисков в КС. Кинетический предел определяется скоростью испарения теплоносителя в вакуум с плоской поверхности жидкости и может быть рассчитан по формуле [229]

$$q_{\text{и. макс}} = \tilde{f} r P_{\text{си}} / (2\pi R T_{\text{н}} / \mu)^{1/2} \quad (4.80)$$

Очевидно, что максимальная плотность теплового потока в этом случае определяется температурой поверхности жидкости  $T_{\text{н}}$  и коэффициентом испарения  $\tilde{f}$ . Результаты экспериментальных исследований показывают [229], что коэффициент испарения для чистых поверхностей жидкометаллических теплоносителей (литий, натрий, калий и ртуть) не зависит от давления пара и близок к единице. Однако загрязнения поверхности жидкого металла в зоне испарения ТТ существенно уменьшают коэффициент испарения (в сотни и тысячи раз). Анализ полученных в разных условиях экспериментальных значений коэффициента испарения (конденсации) жидких металлов, в том числе с загрязненных поверхностей, сделан в работе [229].

На рис. 45 и 46 приведены результаты расчета скорости испарения в вакуум ( $j$ ) и максимальной плотности теплового потока, соответствующих кинетическому пределу, при испарении в вакуум с поверхности жидкометаллических теплоносителей ТТ при  $\tilde{f} = 1$  и  $\epsilon_f = 1$ . Анализ этих результатов показывает, что кинетические ограничения теплопереноса возможны лишь при относительно низких температурах поверхности испарения, но при уменьшении коэффициента испарения (загрязнения поверхности) и малой поверхностной пористости КС ограничение теплопереноса отмечается даже при сравнительно высоких температурах испарения. Поверхностная пористость КС (отношение свободной поверхности, занятой жидкостью, к общей поверхности структуры) зависит от радиуса кривизны поверхности (от мощности, передаваемой ТТ) в порах и в первом приближении может быть рассчитана по формулам (4.53) и (4.54).

Реальные значения плотности теплового потока при испарении жидкометаллических теплоносителей из КС ниже вычисленных по формуле (4.80). Это объясняется не только конечными значениями коэффициен-



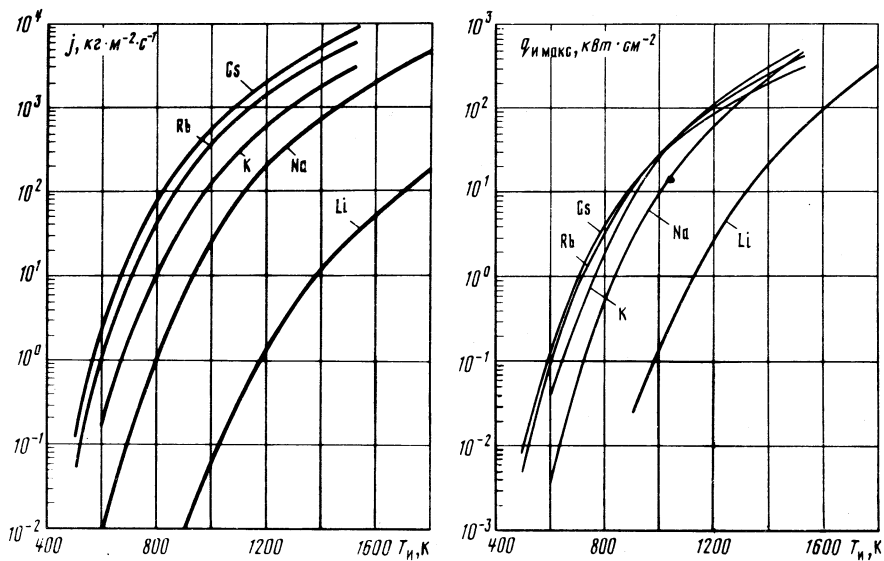


Рис. 45. Зависимость скорости испарения жидкометаллических теплоносителей в вакуум от температуры [расчет по (4.80)]

Рис. 46. Температурная зависимость кинетического предела испарения жидкометаллических теплоносителей в вакуум [расчет по (4.80)]

тов  $\tilde{f}$  и  $\epsilon_f$ , но и тем, что в ТТ испарение жидкости из пор КС происходит не в вакуум, а в паровую фазу, имеющую давление пара  $P_n$  и соответствующую температуру насыщения  $T_n$ . В этом случае теплоперенос при испарении жидкометаллических теплоносителей определяется с использованием уравнений (4.4) и (4.5). Тепловой поток при испарении и, следовательно, коэффициент теплообмена при фазовом переходе приближенно можно определить при помощи (4.6).

Следует отметить, что при достижении кинетического предела осушения КС не происходит. Дальнейшее увеличение плотности подводимого теплового потока приводит к повышению температуры поверхности жидкости и, следовательно, к увеличению скорости испарения. Однако чрезмерное увеличение плотности теплового потока в зоне испарения, как уже отмечалось в разделе 4.2.1, может привести (вследствие динамического воздействия пара на искривленную поверхность жидкости) к кризису испарения. Критические плотности теплового потока  $q_{\text{кр}}$ , предшествующие кризису испарения жидкометаллических теплоносителей из различных КС, можно определить по уравнениям системы (4.51). Для цезия, калия, натрия и лития расчетные значения  $q_{\text{кр}}$  при испарении теплоносителей из прямоугольных канавок представлены на рис. 24. Анализ этих результатов показывает, что для всех рассмотренных теплоносителей при давлениях пара ( $P_n$ ) начиная с 10 Па критическая плотность теплового потока практически не зависит от давления пара в паровом канале ТТ (наступает испарение в вакуум) и определяется лишь эффективным радиусом пор КС.

## 4.2.6. Вязкостный предел

В ТТ с достаточно длинными зонами конденсации вязкостные силы (трение) обычно преобладают над инерционными, обусловленными оттоком (конденсацией) пара. Это приводит к падению давления в паровой фазе по длине трубы (см. раздел 4.2.1). В области низких температур пара давление парового потока в конце зоны конденсации может быть близким к нулю. Максимальная мощность, передаваемая ТТ в этом режиме, соответствует вязкостному пределу. Впервые на возможность существования такого предела теплопереноса в ТТ указал Буссе [231]. Для определения вязкостного предела передаваемой мощности он рекомендует следующую зависимость:

$$Q_{\text{вяз. макс}} = d_{\text{п}}^2 r \rho_{\text{п.о}} P_{\text{п.о}} / (64 \eta L_{\text{эф}}) f_{\text{п}}, \quad (4.81)$$

где  $L_{\text{эф}}$  — эффективная длина трубы, определяемая из соотношения

$$L_{\text{эф}} = \frac{1}{G_0} \int_0^L dx \int_0^x \frac{dG}{dx} dx.$$

Если массовый расход пара в зоне испарения (конденсации) изменяется линейно от 0 до максимального значения  $G_0$  (равномерный вдув и конденсация пара), то

$$L_{\text{эф}} = L_{\text{и}}/2 + L_{\text{т}} + L_{\text{к}}/2.$$

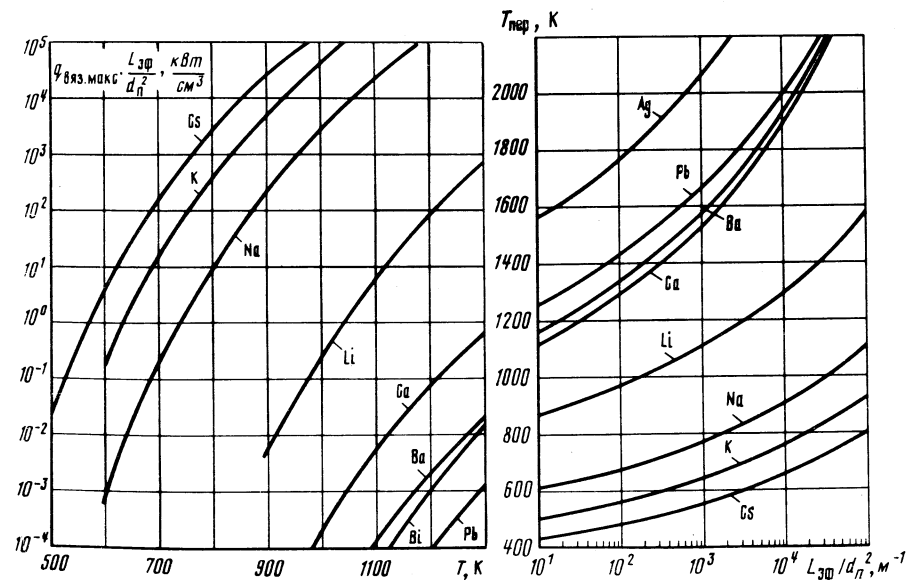


Рис. 47. Температурная зависимость вязкостного предела мощности, передаваемой ТТ с жидкометаллическими теплоносителями [расчет по (4.81)]

Рис. 48. Зависимость температуры перехода от вязкостного предела теплопереноса к звуковой границе для тепловых труб с разными теплоносителями [расчет по (4.62) и (4.82)] от  $L_{\text{эф}}/d_{\text{п}}^2$

Результаты расчета по формуле (4.81) максимальной плотности теплового потока, соответствующей вязкостному пределу передаваемой мощности, для ТТ с жидкометаллическими теплоносителями (в зависимости от температуры пара в начале зоны испарения  $T_{п.о}$ ) приведены на рис. 47. (По оси ординат отложено произведение параметров  $q_{в.яз.макс}$  на отношение эффективной длины трубы к квадрату диаметра парового канала.)

Сопоставим формулы (4.62) и (4.81). Очевидно, что при низких значениях  $P_{п.о}$   $\rho_{п.о}$  теплоперенос ограничен вязкостным пределом, а при высоких — звуковой границей (см., например, рис. 12). Температура пара, при которой происходит переход от вязкостного предела теплопереноса к звуковой границе, зависит от теплофизических свойств теплоносителя, геометрических размеров трубы и законов подвода и отвода тепла в зонах испарения и конденсации. Совместное решение уравнений (4.62) и (4.81) дает

$$T_{пер} = \frac{2(1+k)P_{п.о}^2}{64^2 k \tilde{R} \eta L_{эф}^2} \quad (4.82)$$

Результаты расчета по этой формуле представлены на рис. 48. Температура пара в начале зоны испарения соответствует переходу от вязкостного предела теплопереноса к звуковой границе. Расчеты выполнены для цезиевых, калиевых, натриевых и литиевых ТТ с разными отношениями  $L_{эф}/d_{п.}^2$ . Знать  $T_{пер}$  необходимо для анализа пусковых режимов ТТ. Следует отметить, что при работе ТТ на вязкостном пределе КС должна преодолевать полное давление пара в начале зоны испарения  $P_{п.о}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наряду с вопросами, нашедшими отражение на страницах данной книги, существует ряд проблем, оставляющих большое поле деятельности в исследованиях свойств жидкометаллических теплоносителей и рабочих тел. Прежде всего, это исследования при высоких давлениях. Как видно из текста, лишь сравнительно небольшое количество свойств обеспечено данными в той мере, чтобы составить исчерпывающую матричную таблицу "температура — давление — (концентрация) — свойство". Это относится даже к собственно P, V, T-данным большинства жидких металлов и тем более их сплавов. Имеющиеся сведения, например по электропроводности жидких щелочных металлов, хотя и распространены в критическую область, носят при этих параметрах выборочный характер. Аналогичная картина наблюдается относительно влияния сильных электрических, магнитных и высокочастотных полей. Крайне ограниченными являются данные об оптических, магнитных, структурных свойствах рассмотренных жидких металлов и их сплавов. Неясным остается вопрос о наследственных свойствах двух- и трехкомпонентной металлической жидкости относительно особенностей диаграммы фазового равновесия, и в частности относительно инконгруэнтно плавящихся при перитектической температуре соединений, существующих в твердой фазе.

В 1986 г., когда работа над книгой была завершена, в библиотеках появились 2 новых справочника по теплофизическим свойствам веществ [318, 319]. В первом из них рассматриваются свойства щелочных металлов. По-видимому, разобренная работа большого международного коллектива (80 авторов) обусловила невозможность взаимного согласования данных. Даже внутри одной главы, например, посвященной термодинамическим свойствам жидкой фазы, материал раздела, в котором проводится обработка данных, не содержит результатов исследований последних лет при максимальных температурах и давлениях, подробно описанных в предыдущем разделе этой же главы. В результате в некоторой мере теряется эффект новизны издания, так как оно в этих аспектах не отражает состояние вопроса на сегодняшний день. Аналогичные проблемы обнаруживаются и в теплофизических свойствах паровой фазы. Уравнение состояния и термодинамические свойства получены методом смеси, который, как показано выше, не только не обеспечивает экстраполяционные возможности УС, но дает искажение термодинамической поверхности в области аппроксимации. Это приводит, прежде всего, к ошибкам в теплоемкости, но имеется значительная погрешность и в энтропии. Такая же ситуация наблюдается и в п

реносных свойствах атомарного пара ( $\lambda_1, \eta_1$ ), когда использование простой экстраполяции экспериментальных данных на нулевое давление приводит к результатам, дающим заниженные значения интегралов столкновений  $\sigma_{11}^2 \Omega^{(2,2)*}$ . Вызывает также крайнее удивление, что в столь обширном по охвату материала справочнике полностью отсутствуют данные о поверхностном натяжении не только жидкометаллических систем, но и чистых металлов. Второй справочник также содержит некоторые сведения о металлах, входящих в данную книгу (без сплавов), но он по классификации [5] является чисто компилятивным вторичным изданием, как, например, изданный раньше на эту же тему справочник [9].

В заключение отметим, что таблицы рекомендуемых в книге данных о тепло- и электрофизических свойствах согласованы между собой, а их оформление приведено в соответствие с требованиями Госстандарта [320].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Теплофизические свойства щелочных металлов: Справочник / Под ред. В.А. Кириллина. М.: Изд-во стандартов, 1970. 487 с.
2. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 2-е изд. М.: Наука, 1972. 720 с.
3. Achener P.Y. et al. Alkali metals evaluation programme // AGN Rep. 8194, 8195, 8191, 1966–1969. Vol. 1–7.
4. Кубашевский О., Алкокк С.Б. Металлургическая термехимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко, Л.В. Гурвича и др. М.: Наука, 1978–1982.
6. JANAF Thermochemical Tables. Second Ed. / Ed. D.K. Stull, H. Prophet, Wash., 1971; Suppl. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1974. N 3. P. 311–364; 1975. N 4. P. 1–47.
7. Hultgren R., Desai R.D., Hawkins D.T. et al. 1. Selected values of the thermodynamic properties of the elements. 2. Selected values of the thermodynamic properties of binary allous. Ohio: Amer. Soc. Met., 1973.
8. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. B.; Heidelberg; N.Y.: Springer, Alkali metal volumes, 1969–1974.
9. Thermophysical properties of Matter. The TPRC Data Series / Ed. Y.S. Touloukian. N.Y.; Wash.: Plenum, 1970.
10. CODATA Recommended key values for thermodynamics // CODATA Bull. 1977. N 28: CODATA tentative set of key values for thermodynamics. 1980. Pt 8.
11. Leibowitz L., Fink J.K. Thermophysical properties of sodium. ANL-CEN-RSD-79-1. Argonne (IL): Argonne Nat. Lab., 1979.
12. Sodium-NaK engineering handbook. In 5 vol. Vol. 1: Chemical and physical properties / Ed. O.J. Foust. N.Y.; L.; P: Gordon and Breach: Sci. Publ. Inc., 1972. 352 p.
13. Barin J., Knacke O., Kubaschewski O. Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin; Heidelberg; N.Y.: Springer, 1973; Suppl., 1977.
14. Padilla A. Extrapolation of thermodynamic properties of sodium to the critical point // Proc. VII Symp. Thermophys. Properties, 1977, May 10–12. Gaithersburg: NBS, 1977. P. 887–895. – Idem. // Nucl. Sci. Eng. 1974. Vol. 55. P. 452–459.
15. Hensel F. et al. Thermophysical properties of metallic fluids in the sub- and supercritical region // Proc. VIII Symp. Thermophys. Properties. N.Y.: ASME, 1982. Vol. 11. P. 151–158; IUPAC. 1975; J. phys. colloq. 1980. Suppl. 8, Vol. 41. P. 70–73.
16. Мозговой А.Г., Фокин Л.Р., Чернов А.И. Критические параметры щелочных металлов // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ М.: ИВТАН, 1984. № 5 (49). С. 3–56.
17. Гоголева В.В., Фокин Л.Р. Оценка критических параметров лития и франция. М., 1981. 44 с. (Препр. ИВТАН; № 1–061).
18. Мартынюк М.М., Цапков В.И. Параметры критической точки металлов // ЖФХ, 1983. Т. 57, № 4. С. 810–821; ТВТ. 1983. Деп. № 2134–83; ТВТ. 1986. Т. 24, № 1. С. 202.
19. Ohse R.W., Tippelskirch H. The critical constants of the elements // Pure and Appl. Chem. 1985. Vol. 57, N 10. P. 1407–1426. – Idem. // High Temp.–High Pressur. 1977. Vol. 9, N 4. P. 367–385.
20. Фортгов В.Е., Бушман А.В. Оценка критической точки // ТВТ. 1975. Т. 13, № 5. С. 1072–1080.
21. Фортгов В.Е., Якубов И.Т. Физика неидеальной плазмы. Черногловка, 1984. 263 с.

22. *Ликальтер А.А.* О критических параметрах металлов // ТВТ. 1985. Т. 23, № 3. С. 465–471; 1982. Т. 20, № 6. С. 1076–1080; – То же // ДАН СССР. 1981. Т. 259, № 1. С. 96–99.
23. *Шпильрайн Э.Э., Каган Д.Н.* Об особенностях теплоемкости жидких щелочных металлов // ТВТ. 1970. Т. 8, № 4. С. 916–919.
24. *Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Качалов В.В.* и др. Теплофизические свойства щелочноземельных металлов в жидкой фазе: (Плотность, поверхностное натяжение, вязкость): Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. М.: ИВТАН, 1983. № 2 (40). 80 с.
25. *Каган Д.Н.* Экспериментальные методы исследования термодинамических свойств щелочных металлов в конденсированной фазе // Ч. II. – ТВТ. 1986. Т. 24, № 1. С. 150–162.
26. *Шпильрайн Э.Э., Каган Д.Н., Кречетова Г.А.* Термодинамические свойства и характеристики межчастичного взаимодействия жидких бинарных систем щелочных металлов: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. М.: ИВТАН, 1980. № 2 (22). 100 с.
27. *Ульянов С.Н.* Термодинамические свойства щелочноземельных металлов при высоких температурах: Дис. ... канд. техн. наук. М.: ИВТАН, 1985.
28. *Шпильрайн Э.Э., Каган Д.Н., Ульянов С.Н.* Термодинамические функции элементов подгруппы щелочноземельных металлов при высоких температурах: (Теплоемкость, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса): Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. М.: ИВТАН, 1986. № 3 (59). 98 с.
29. *Шпильрайн Э.Э., Каган Д.Н., Салихов Т.П., Ульянов С.Н.* Теплоемкость Mg и Ba в твердой и жидкой фазах до 1600 К // ТВТ. 1984. Т. 22, № 2. С. 398–400; № 3. С. 619–621.
30. *Мозговой А.Г., Новиков И.И., Покрыкин М.А.* и др. Давление насыщенных паров щелочных металлов: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. М.: ИВТАН, 1985. № 1 (51). 108 с.
31. *Тоцкий Е.Е., Тонконогов В.Б.* Давление насыщенного пара жидкого магния и термодинамические функции конденсированной фазы // ТВТ. 1985. Т. 23, № 4. С. 687–691.
32. *Ashcroft N.W.* Stability and structure in binary alloys // Inst. Phys. Conf. Ser. 1977. N 30, chap. 1, pt 1. P. 39–59.
33. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: Физматгиз, 1961.
34. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978.
35. *Коваленко Н.П., Фишер И.З.* Метод интегральных уравнений в статистической теории жидкостей // УФН. 1972. Т. 108, вып. 2. С. 209–238.
36. *Ашкрофт Н.* Жидкие металлы // УФН. 1970. Т. 101, № 3. С. 519–535; Физика твердого тела. М.: Мир, 1979. 399 с.
37. *Аслаян Г.С., Тригер С.А.* Некоторые вопросы теории жидкого состояния: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. М.: ИВТАН, 1976. № 2. 149 с.
38. *Красный Ю.П., Онищенко В.П.* Межионное взаимодействие в жидких щелочных металлах и их смесях // УФЖ. 1972. Т. 17. С. 1704–1713; Физика жидкого состояния. Киев: 1976. № 4. С. 29–38.
39. *Харрисон У.* Псевдопотенциалы в теории металлов. М.: Мир, 1968. 564 с.
40. *Хейне В., Коэн Н., Уэйр Д.* Теория псевдопотенциала. М.: Мир, 1973; Теория твердого тела. М.: Мир, 1983.
41. *Tanaka M.* Molecular dynamics simulation of the structure of liquid rubidium along the saturated vapour-pressure curve // J. Phys. F. 1980. Vol. 10. P. 2581–2594.
42. *Kumaravadivel R., Evans R.* Thermodynamic properties of liquid metals // Ibid. 1983. Vol. 13, N 8. P. 1607–1626.
43. *Бровман Е.Г., Каган Ю.М.* Фононы в переходных металлах // УФН. 1974. Т. 112, № 2. С. 369–426.
44. *Гурский З.А., Краско Г.Л.* Модельный псевдопотенциал и некоторые атомные свойства щелочных и щелочноземельных металлов // ДАН СССР. 1971. Т. 197. С. 810–813.
45. *Hasegawa M.* Third-order perturbation theory and structures of liquid metals: sodium and potassium // J. Phys. F. 1976. Vol. 6. P. 649–675.
46. *Ухов В.Ф., Ватолин Н.А., Гельчинский Б.Р.* и др. Межчастичное взаимодействие в жидких металлах. М.: Наука, 1979. 256 с.
47. *Братковский А.М., Вакс В.Г., Кравчук С.П., Трефилов А.В.* Межионные потенциалы и структурный фактор в жидких щелочных металлах. М., 1981. (Препринт ИАЭ; № 3392/9); J. Phys. F. 1983. N 13. P. 2207–2220.
48. *Тригер С.А., Бобров В.Б.* Об отсутствии столкновительного затухания плазменных колебаний // ДАН СССР. 1986. Т. 287, № 1. С. 104–107.
49. *Харьков Е.И., Лысов В.И., Федоров В.Е.* Физика жидких металлов. Киев: Вища шк., 1979. 247 с.; Термодинамика жидких металлов. Киев: Вища шк.; 1982. 248 с.
50. *Гельчинский Б.Р., Бескачко В.П., Ухов В.Ф.* Метод коррелятивных функций в теории жидких металлов: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. М.: ИВТАН, 1978. № 2. 102 с.
51. *Пайнс Д., Нозьер Ф.* Теория квантовых жидкостей. М.: Мир, 1967. 310 с.
52. *Лагарьков А.Н., Сергеев В.М.* Метод молекулярной динамики в статистической физике // УФН. 1978. Т. 125, № 2. С. 409–445.
53. *Polukhin V.A., Bratkovski A.M., Vaks V.G.* Molecular dynamics study of the thermodynamics and structure of liquid sodium under pressure // Phys. status solidi B. 1985. Vol. 130. P. 87–94.
54. *Полухин В.А., Ухов В.Ф., Дзуготов М.М.* Компьютерное моделирование динамических и структурных свойств жидких металлов: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. М.: ИВТАН, 1979. № 1. 95 с.; М.: Наука, 1981. 195 с.
55. *Замалин В.М., Норман Г.Э., Филинов В.С.* Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977. 320 с.
56. *Григорьев В.Ф., Кормер С.Б., Михайлова О.Л.* и др. Ударное сжатие // ЖЭТФ. 1985. Т. 88, № 4. С. 1271–1280.
57. *Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В.* Аппроксимация квантово-статистических кривых холодного сжатия. М., 1981. 70 с. (Препр. № 87). ИПМ им. М.В. Келдыша.
58. *Фортов В.Е.* Модельные уравнение состояния вещества // УФН. 1983. Т. 140, № 2. С. 177–202; 1982. Т. 138, № 3. С. 361–412; 1984. Т. 142, № 3. С. 395–430.
59. *Бушман А.В., Фортов В.Е.* Уравнение состояния твердого и жидкого лития при высоких давлениях и температурах // VII Всесоюз. конф. по теплофиз. свойствам веществ. Ташкент: Фан, 1982. С. 205–207.
60. *Колеатин С.Н.* Численное моделирование тепловых и газодинамических процессов в жидкометаллической защите импульсных термоядерных реакторов: Дис. ... канд. техн. наук. Л.: ЛПИ, 1983.
61. *Анисимов М.А., Запрудский В.М.*
- Влияние перехода металл-диэлектрик на критическое состояние проводящих жидкостей // ДАН СССР. 1979. Т. 245, № 1. С. 78–80.
62. *Филиппов Л.П.* Подобие свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1980. 174 с.
63. *Скрипов В.П.* Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 246 с.
64. *Фокин Л.Р., Теряев В.В., Трелин Ю.С., Мозговой А.Г.* Термодинамические свойства паров натрия и калия: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. М.: ИВТАН, 1983. № 4 (42). С. 44–113.
65. *Лысенков В.Ф., Платунов Е.С.* Методы построения неаналитического уравнения состояния, учитывающего особенности критической области: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. М.: ИВТАН, 1984. № 1 (45). 92 с.
66. *Ермилов П.Н.* Экспериментальное исследование плотности и расчет таблиц термодинамических свойств цезия в жидкой фазе при высоких температурах и давлениях: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МАИ, 1983.
67. *Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Сквородько С.Н., Мозговой А.Г.* Плотность и тепловое расширение жидких щелочных металлов: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. М.: ИВТАН, 1983. № 6 (44). 94 с.
68. *Мозговой А.Г.* Термические свойства жидкого калия при высоких температурах: Дис. ... канд. техн. наук. М.: ИВТАН, 1985.
69. *Трелин Ю.С.* Исследования расплавов и паров металлов ультразвуковыми методами: Дис. ... д-ра техн. наук. М.: МИФИ, 1973.
70. *Новиков И.И., Рошупкин В.В., Трелин Ю.С.* и др. Скорость звука в жидких щелочных металлах: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. М.: ИВТАН, 1981. № 6 (32). С. 65–99.
71. *Kim M.G., Kemp K.A., Letcher S.V.* Ultrasonic measurements in liquid alkali metals // J. Acoust. Soc. Amer. 1971. Vol. 49, N 3. P. 706–712.
72. *Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Сквородько С.Н., Сокол Г.Ф.* Исследование вязкости жидких металлов. М.: Наука, 1983. 244 с.
73. *Каган Д.Н.* Исследования термодинамических свойств веществ методами адиабатической калориметрии. М.: ИВТАН, 1982. 148 с.

74. *Каган Д.Н.* Экспериментальные методы исследования термодинамических свойств щелочных металлов в конденсированной фазе // ТВТ. 1985. Т. 23, № 5, ч. 1. С. 983–997.
75. *Kagan D.N.* Adiabatic calorimetry // Compendium of thermophysical property measurement methods. 1. Survey of measurement techniques / Ed. K.D. Maglic, A.Cezairliyan, V.E. Peletsky. N.Y.; L.: Plenum press, 1984. Сер. 12. P. 461–526.
76. *Штильрайн Э.Э., Каган Д.Н., Ульянов С.Н.* Теплофизические свойства теплоносителей, рабочих тел и конструкционных материалов современных энергетических установок. М.: Высш. шк., 1985. Вып. 72. С. 18–28.
77. *Штильрайн Э.Э., Каган Д.Н., Ульянов С.Н.* Измерение теплоемкости и теплот фазовых переходов импульсно-дифференциальным методом // ТВТ. 1980. Т. 18, № 5. С. 1184–1190; 1981. Т. 19, № 5. С. 1040–1044.
78. *Каган Д.Н., Кречетова Г.А.* Парциальные энтальпии образования и активности компонентов в расплаве К–Na при высоких температурах // Там же. 1981. Т. 19, № 3. С. 519–524.
79. *Михайлов Н.Я., Покрасин М.А., Рошупкин В.В.* и др. Новые данные о давлении насыщенных паров щелочных металлов // Физические константы и свойства веществ: Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов, 1983. Вып. 19. С. 13–55.
80. *Trigger S.A.* The functional of density for description of the two-component liquid-metal plasma surface properties // Solid State Communs. 1984. Vol. 52, N 4. P. 391–393.
81. *Pogosov V.V., Trigger S.A., Chrapak A.G., Yakubov I.T.* The surface tension of liquid metals and its temperature dependence // Solid State Communs. 1985. Vol. 53, N 8. P. 709–718; N 4. P. 351–356.
82. *Hasegawa M., Watabe M., Young W.H.* Pseudopotential perturbation theory for the surface tension of liquid metals // J. Phys. C. 1982. Vol. 15, N 2. P. 353–375; 1981. Vol. 11, N 8. P. 173–175.
83. Theory of the inhomogeneous electron gas / Ed. S. Lundquist, N.H. March. N.Y.: Plenum, 1983. 276 p.
84. *Семенченко В.К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гостехтеориздат, 1957. 491 с.
85. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
86. *Ниженко В.И., Флока Л.И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы): Справочник. М.: Металлургия, 1981. 208 с.
87. *Есин О.А., Гельчинский Б.Р., Ватолин Н.А., Ухов В.Ф.* О связи между вязкостью и поверхностным натяжением в простых жидкостях // ЖФХ. 1975. Т. 49, № 11. С. 2955–2957; – То же // ФММ. 1978. Т. 45, № 1. С. 25–32.
88. *Шебузов А.А., Осико Т.П., Кожокова Ф.М., Мозговой А.Г.* Поверхностное натяжение жидких щелочных металлов и их сплавов: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. М.: ИВТАН, 1981. № 5 (31). 142 с.
89. *Задумкин С.Н.* и др. Современное состояние электронных теорий поверхностной энергии металлов // Поверхностные явления в металлах и возникающих из них твердых фазах. Кишинев: Штииница, 1974. С. 4–12.
90. *Семенченко В.К., Пугачевич Н.П.* О температурной зависимости поверхностного натяжения щелочных металлов // ФММ. 1981. Т. 52, вып. 3. С. 654–658; – То же // ЖФХ. 1978. Т. 52. С. 2972–2973.
91. *Novikov I.I., Kagan D.N., Fomin V.A.* et al. Study of thermophysical properties of alkali metals in condensed phase / Ed. A.E. Sheindlin. N.Y.: Harwood Acad. Publ., 1987. 138 p.
92. *Тимрот Д.Л., Реутов Б.Ф., Еремин Н.Н., Архипов А.П.* Экспериментальное исследование поверхностного натяжения щелочных металлов // Теплофизические свойства рабочих тел, теплоносителей и конструкционных материалов современной энергетики. М.: МЭИ, 1985. Вып. 72. С. 56–62; – То же // ТВТ. 1987. Т. 25, № 6. С. 1131–1135.
93. *Chowdhury A., Binvigat-Toro J., Bonilla C.F.* The experimental surface tension of sodium to 1600K and its extrapolation towards the critical point // Proc. VIII Symp. Thermophys. Properties, Gaithersburg (Md), 1981. June 15–18. N.Y., 1982. Vol. 2. P. 437–442.
94. *Waseda Y., Jacob K.T.* Refinement of the correlation between isothermal compressibility and surface tension of liquid metals // Phys. status solidi A. 1981. Vol. 68, N 2. P. 117–122.
95. *Keeney M., Heicklen J.* Surface tension and the heat of vaporization: a simple empirical correlation / J. Inorg. and Nucl. Chem. 1979. Vol. 41, N 12. P. 1255–1258.
96. *Спиридонов М.А., Вусихис А.С.* Расчет поверхностного натяжения и вязкости по данным дифракционного эксперимента // Физико-химические исследования металлургических процессов: Межвуз. сб. Свердловск, 1982. Вып. 10. С. 28–30.
97. *Шебузов А.А., Ашхотов О.Г.* Исследование ближней упорядоченности на поверхности жидкометаллических растворов методом электронной Оже-спектроскопии // Поверхность. 1983. № 3. С. 64–70.
98. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.
99. *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. 474 с.; Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 591 с.; *Фабер Т.* Электронные явления переноса в жидких металлах // Физика металлов. М.: Мир, 1972. С. 315–350.
100. *Тригер С.А., Ключников Н.И.* Электронные свойства жидких металлов: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. М.: ИВТАН, 1982. № 1 (33). 94 с.
101. *Sinh N.N., Mitra N.R., Srivastava M.T.* Temperature variation of electrical resistivity of some liquid metals // Ind. J. Pure and Appl. Phys. 1981. Vol. 19, N 7. P. 605–615.
102. *Tamaki S., Ross R.G., Cusack N.E., Endo H.* Electron transport properties of liquid cesium-sodium alloys under pressure // Properties Liquid Met. Proc. II Intern. Conf. / Ed. S. Takeuchi. L.: Taylor and Francis Ltd., 1973. P. 289–293.
103. *Sig H.B., Holz A.* Experimental structure factor for liquid alkali metals // Phys. Rev. A. 1983. Vol. 28, N 2. P. 1108–1113.
104. *Прихоренко В.Я., Гапчин Б.М., Константинова Г.В.* К расчету температурной зависимости электропроводности жидких металлов // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 3. С. 82–97.
105. *Van der Lugt W., Hennephof J., Huijben M.J.* et al. Electrical resistivity, structure and density of liquid alkali metal alloys // Physica. 1971. Vol. 52. P. 270–275; 1972. Vol. 61. P. 146–151; 1973. Vol. 66. P. 593–598; 1975. Vol. 79B+C. P. 35–52; 1978. Vol. 94B. P. 101–104; 1979. Vol. 97B. P. 338–364; Phys. Rev. Lett., 1974. Vol. 32. P. 295–297; Scripta Met., 1975. Vol. 9. P. 653–657; 1976. Vol. 10. P. 571–574.
106. *Chi T.C.* Electrical resistivity of alkali elements // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1979. Vol. 8, N 2. P. 339–438.
107. *Довгопол С.П., Крохин А.Л., Мирзоев А.А.* Функция Грина жидких металлов // ТМФ. 1979. Т. 41, № 3. С. 378–387.
108. *Красный Ю.П., Костенко П.П.* Расчет удельного сопротивления ряда сплавов простых металлов // УФЖ. 1975. Т. 20, № 4. С. 538–549.
109. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Закономерности формирования структуры электронных расплавов. М.: Мир, 1982. 123 с.
110. *Алексеев В.А., Андреев А.А., Садовский М.В.* и др. Переход полупроводник – металл в жидких полупроводниках // УФН. 1980. Вып. 1. С. 47–90; – То же // Письма ЖЭТФ. 1970. Т. 12, № 6. С. 306–312; – То же // ТВТ. 1970. Т. 8, № 3. С. 641–644; № 6. С. 1288–1291; 1975. Т. 13, № 3. С. 517–524.
111. *Кулик П.П., Мельников В.М., Барольский С.Г., Ермохин Н.В.* Измерение электропроводности плотной сильно неидеальной цезиевой плазмы // ЖЭТФ. 1972. Т. 62, № 1. С. 176–182.
112. *Благодоров Л.А., Шнерко В.Н., Филиппов Л.П., Алексеев В.А.* Теплоемкость  $C_p$  жидкого рубидия в температурном интервале 1300–1900 К при давлении до 16 МПа // ТВТ. 1984. Т. 22, № 1. С. 177–179; – То же // J. Eng. Phys. 1983. Vol. 44, N 3. P. 438–444.
113. *Семячкин Б.Е., Соловьев А.Н.* Экспериментальное и теоретическое исследование электропроводности расплавленных металлов // Теплофизические свойства жидкостей: Материалы 3-й Всесоюз. конф. по теплофиз. свойствам веществ, 1970. С. 151–154.
114. *Ho C.Y., Powell R.W., Liley P.E.* Thermal conductivity of the elements // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1972. Vol. 1, N 2. P. 279–421; 1974. Vol. 3, suppl. 1. P. 1–796.
115. *Chi T.C.* Electrical resistivity of alkaline earth elements // Ibid. 1979. Vol. 8, N 2. P. 439–497.
116. *Cook J.W.* The Wiedemann-Franz of liquid metals // Therm. conductiv. 1979. Vol. 16. P. 305–316; 1976. Vol. 14. P. 105–111. – Idem // Canad. J. Phys. 1982. Vol. 60, N 9. P. 1312–1316.
117. *Штильрайн Э.Э., Фомин В.А., Сквородько С.Н., Шарыкин Ю.И.* Вязкость жидких щелочных металлов: Обзоры по теплофизическим свойствам

веществ // ТФЦ. М.: ИВТАН, 1981. № 6 (32). С. 3–64.

118. *Евжанов Х.* Разработка методов определения и исследование форм нахождения кислорода, азота и водорода в литии и натрии: Дис. ... канд. техн. наук. М.: Ин-т геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, 1972.

119. *Арнольд М.Н., Плетенец С.С., Пleshивцев А.Д.* О растворимости кислорода и водорода в сплаве натрия и калия эвтектического состава // Атом. энергия. 1972. Т. 32, № 3. С. 234–235.

120. *Дмитриева И.Б., Коновалов Э.Е., Кленц А.И.* Растворимость кислорода в цезии // Теплофизические свойства жидкостей. М.: Наука, 1970. С. 117–118.

121. *Кунин Л.Л., Маликова Е.Д., Чапыжников Б.А.* Определение кислорода, углерода, азота и водорода в щелочных и щелочноземельных металлах. М.: Атомиздат, 1972. 176 с.

122. *Вассерман А.М., Кунин Л.Л., Суrowой Ю.Н.* Определение газов в металлах. М.: Наука, 1976. 344 с.

123. *Субботин В.И., Ивановский М.Н., Арнольд М.Н.* Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. М.: Атомиздат, 1970. 295 с.

124. *Sturm K.* Optical properties of simple metals // Adv. Phys. 1982. Vol. 31, N 1. P. 32–41.

125. *Мотулевич Г.П.* Оптические свойства переходных металлов // М.: Тр. ФИАН. 1971. Т. 55. 150 с.

126. *Максимов Е.Г., Мазин И.И., Рашкеев С.Н., Успенский Ю.А.* Микроскопические расчеты оптических свойств металлов. М., 1985. (Препр. ФИАН; № 188, 189).

127. *Носков М.М.* Оптические и магнетооптические свойства металлов. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1983. 219 с.

128. *Бобров В.Б., Тригер С.А.* Высокая частотная проводимость металлов. М., 1984. 48 с. (Препр. ИВТАН; № 1–142). 1984. 48 с.; № 1–163, 1985. 68 с.).

129. *Бобров В.Б., Тригер С.А.* Оптические свойства двухкомпонентной плазмы жидких металлов // ЖЭТФ. 1984. Т. 86, № 2. С. 514–520.

130. *Бобров В.Б., Тригер С.А.* Существование X-точки в излучательной способности простых металлов // ТВТ. 1985. Т. 23, № 3. С. 613–615.

131. *Бобров В.Б., Тригер С.А.* Высо-

кочастотная проводимость блоховских электронов в металлах: Оптическая проводимость щелочных металлов // ФММ. 1985. Т. 59, № 3. С. 676–685; 1986. Т. 60, № 6. С. 1056–1063.

132. *Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнов Е.В.* Оптические постоянные природных и технических сред: Справочник. Л.: Химия, 1984. 373 с.

133. *Рева Т.Д., Семенов А.М.* Расчет термодинамических свойств паров натрия и калия на основе полуэмпирического уравнения состояния. Уравнение состояния, групповые интегралы и вириальные коэффициенты, термодинамические свойства // ТВТ. 1984. Т. 22, № 3. С. 463–472; № 4. С. 692–698; № 5. С. 874–883.

134. *Щербаков В.Д.* Экспериментальное исследование удельного объема и расчет таблиц термодинамических свойств пара цезия при высоких температурах и давлениях: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МАИ, 1982.

135. *Варгафтик Н.Б., Воляк Л.Д., Степанов В.Г.* и др. Термодинамические свойства пара цезия при высоких температурах и давлениях // ТВТ. 1985. Т. 23, № 4. С. 692–697.

136. *Варгафтик Н.Б.* и др. Экспериментальное исследование вязкости и теплопроводности и разработка уравнения состояния лития в газовой фазе // VII Всесоюз. конф. по теплофиз. свойствам веществ. Ташкент: Фан, 1982. С. 6–7.

137. *Теряев В.В.* Расчетно-теоретическое и экспериментальное исследование термодинамических свойств паров калия: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИФИ, 1981.

138. *Варгафтик Н.Б., Воляк Л.Д., Анисимов В.М.* и др. Термодинамические свойства цезия и калия при высоких температурах и давлениях // ИФЖ. 1980. Т. 39, № 6. С. 986–992.

139. *Volyak L.D., Stepanov V.G., Shcherbakov V.D.* Thermodynamic properties of gaseous cesium at high temperatures and pressures // Proc. VIII Symp. Thermophysical Properties. N.Y.: ASME, 1982. Vol. 2. P. 176–178.

140. *Воляк Л.Д., Фокин Л.Р., Челебаев А.К.* Исследование Р, V, T-зависимости пара цезия при высоких температурах и давлениях // Исследование термодинамических и переносных свойств нейтральных и ионизованных газов. М.: МАИ, 1979. Вып. 498. С. 80–88.

141. *Варгафтик Н.Б., Воляк Л.Д., Степанов В.Г., Щербаков В.Д.* Таблицы

рекомендуемых справочных данных: Цезий: Термодинамические свойства газовой фазы. ГСССД. М., 1984. P. 73–84.

142. *Семенов А.М., Лукин В.Ю., Кригер В.Г.* Расчет термодинамических свойств пара натрия и лития методом исходных атомов на основе потенциалов межатомного взаимодействия // ТВТ. 1985. Т. 23, № 3. С. 456–464; 1986. Т. 24, № 3. С. 481–487; – То же // ДАН СССР. 1984. Т. 278, № 4. С. 866–869.

143. *Blander M., Leribaux H.R.* Interparticle interaction in Rb and Cs in critical region // Proc. VII Symp. Thermophys. properties. Gaithersburg (Md): NBS, 1977. P. 882–886.

144. *Трелин Ю.С., Теряев В.В., Фокин Л.Р.* Акустические свойства паров щелочных металлов: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. М.: ИВТАН, 1981. № 1(27). С. 3–57.

145. *Яргин В.С., Сидоров Н.И., Студников Е.Л.* Вязкость и теплопроводность щелочных металлов в газовой фазе: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. М.: ИВТАН, 1978. № 5. 131 с.

146. *Тимрот Д.Л., Махров В.В., Пильненский Ф.И.* и др. Экспериментальное исследование теплопроводности паров лития, натрия, калия, рубидия, цезия // ТВТ. 1984. Т. 22, № 1. С. 40–47; 1983. Т. 21. С. 890–898; 1982. Т. 20, № 5. С. 853–861; 1978. Т. 16, № 6. С. 1210–1214; 1978. Т. 16, № 5. С. 943–945; 1976. Т. 14, № 5. С. 969–973.

147. *Махров В.В.* Разработка методов исследования, измерение теплопроводности и составление таблиц транспортных свойств перспективных газовых теплоносителей с учетом их термической аккомодации на твердой поверхности: Дис. ... д-ра техн. наук. М.: МЭИ, 1984.

148. *Варгафтик Н.Б., Яргин В.С.* и др. Таблицы рекомендуемых справочных данных: Щелочные металлы: Коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности в газовой фазе. ГСССД. М., 1984. P. 72–84.

149. *Герасимов Н., Заркова Л., Стефанов Б., Попкирова Н.* Измерение теплопроводности одноатомного пара калия // ТВТ. 1983. Т. 21, № 1. С. 59–65; – То же // J. Phys. D. 1980. Vol. 13, N 10. P. 1841–1844; – Idem // High Temp. – High Pressur. 1980. Vol. 12, N 2. P. 189–194.

150. Явления переноса в газах и жид-

костях: (VIII Всесоюз. теплофиз. шк. 10–17 сент. 1985). Алма-Ата: КазГУ, 1985. 98 с.

151. *Яргин В.С., Сидоров В.И., Студников Е.Л., Виноградов Ю.К.* Теплопроводность и вязкость паров цезия и лития // ИФЖ. 1984. Т. 46, № 5. С. 863–865; 1982. Т. 43, № 3. С. 494–497.

152. *Vargaftik N.B., Yargin V.S. et al.* Experimental study of viscosity and thermal conductivity of lithium in gaseous phase // High Temp. – High Pressur. 1984. Vol. 16, N 1. P. 57–61; 1983. Vol. 15, N 2. P. 173–191. – Idem // Proc. VIII Symp. Thermophys. Properties. N.Y.: ASME, 1982. Vol. 2. P. 179–184.

153. *Яргин В.С.* Особенности процессов переноса в диссоциирующих парах щелочных металлов: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: МАИ, 1984.

154. *Еркимбаев А.О., Семенов А.М.* Расчет коэффициентов переноса одноатомных паров лития и натрия из "первых принципов" // ТВТ. 1986. Т. 24, № 6. С. 1211–1216.

155. *Тимрот Д.Л., Реутов Б.Ф., Махров В.В.* Экспериментальное исследование вязкости паров калия // Энергомашиностроение, 1984. № 12. С. 214–220.

156. *Дологов В.И.* Экспериментальное и теоретическое исследование вязкости лития в газовой фазе: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МАИ, 1984.

157. *Махров В.В., Окулич-Казарин Е.Г.* Экспериментальное исследование теплопроводности и температурного скачка в парах магния при высоких температурах // ТВТ. 1984. Т. 22, № 2. С. 279–286; – То же // Теплоэнергетика. 1984. № 2. С. 72–73.

158. *Федорович С.Д., Тимрот Д.Л., Реутов Б.Ф.* Экспериментальное исследование вязкости паров магния // Там же. № 7. С. 71–72.

159. *Глазов В.М., Кольцов В.Б.* Оценка некоторых физико-химических свойств франция // Изв. АН СССР. Металлы. 1979. № 5. С. 68–75.

160. *Шпильрайн Э.Э., Каган Д.Н., Кречетова Г.А.* Термодинамические свойства трехкомпонентных систем щелочных металлов при высоких температурах // ТВТ. 1979. Т. 17, № 1. С. 185–195.

161. *Ott J.B., Goates J.R., Hsu C.C.* Solid-liquid phase equilibria in ternary system Na–K–Rb // J. Chem. Thermodyn. 1973. Vol. 5, N 1. P. 143–148.

162. *Шпильрайн Э.Э., Каган Д.Н.,*

Кречетова Г.А. Параметр ближнего порядка и избыточные энергии межчастичного взаимодействия в жидких бинарных системах щелочных металлов // ТВТ. 1980. Т. 18, № 3. С. 501–507; С. 639–643; № 4. С. 880–882; 1981. Т. 19, № 2. С. 432–435.

163. Кречетова Г.А. Исследование термодинамических свойств систем и соединений щелочных металлов при высоких температурах: Дис. ... канд. техн. наук. М.: ИВТАН, 1979.

164. Smith F.J. Solubility of Li–K system // J. Less-Common Metals. 1974. Vol. 35. P. 147–151.

165. Kanda F.A., Faxon R.G., Keller D.V. Density measurements and solubility of Li–Na system // Phys. and Chem. Liquids. 1978. Vol. 1. P. 61–67.

166. Endo H., Hoshino H. et al. Pressure dependence on phase diagrams of Li–Na system // Solid State Commun. 1979. Vol. 32, N 5. P. 1243–1248.

167. Down M.G., Hubberstey P., Pulham R.J. Miscibility of Li–Na alloy // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. P. 1490–1492.

168. Voronel A.V., Paperno I., Rabinovich S., Lapina E. New critical point at the vicinity of the freezing temperature of K<sub>2</sub>Cs // Phys. Rev. Lett. 1983. Vol. 50, N 4. P. 247–249; Vol. 51. P. 1494–1498.

169. Simon A. No new critical point in the vicinity of the freezing temperature of K<sub>2</sub>Cs // Ibid. 1984. Vol. 52, N 18. P. 1653–1654.

170. Шпильрайн Э.Э., Каган Д.Н., Кречетова Г.А. Энергия Гиббса и энтропия в бинарной системе калий–натрий при высоких температурах // Проблемы калориметрии и химической термодинамики. Черноголовка: ОИХФ, 1984. С. 387–389.

171. Шпильрайн Э.Э., Каган Д.Н., Кречетова Г.А. Расчет термодинамических свойств бинарных сплавов щелочных металлов, имеющих непрерывный ряд твердых растворов // Докл. на V Всесоюз. совещ. по термодинамике металлических сплавов (19–22 марта 1985, Москва). М.: ЦНИИЧМ, 1985. С. 14

172. Bale C.W., Pelton A.D. Phase equilibria and thermodynamic properties of alkali metal binary systems // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. Vol. 3. P. 310–321; 1983. Vol. 4. P. 379–388.

173. Goates J.R., Ott J.B. et al. Solid-liquid phase equilibria in alkali metal alloy systems // Trans. Faraday Soc.

1970. Vol. 66, N 1. P. 25–29. – Idem // J. Phys. Chem. 1971. Vol. 54, N 1. P. 234–239.

174. Мордкович В.З., Авдеев В.В., Семенов К.Н. Фазовая диаграмма системы натрий–калий при высоких давлениях // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54, № 8. С. 1706–1710.

175. Шпильрайн Э.Э., Каган Д.Н., Кречетова Г.А. Калорические свойства жидких бинарных систем щелочных металлов при высоких температурах: Обзор по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. М.: ИВТАН, 1978. № 4. 100 с.

176. Сквородько С.Н. Экспериментальное исследование плотности и вязкости щелочных металлов и их сплавов при высоких температурах: Дис. ... канд. техн. наук. М.: ИВТАН, 1980.

177. Новиков И.И., Проскурин В.Б., Спиридонова Т.Н. Скорость ультразвука и сжимаемость в жидких смесях Rb–Cs // ЖФХ. 1973, деп. № 7302–73, реферат. с. 790; – То же // Физико-механические и теплофизические свойства металлов. М.: Наука. 1976. С. 96–102.

178. Шпильрайн Э.Э., Каган Д.Н., Кречетова Г.А. Исследование термодинамических свойств жидких бинарных систем щелочных металлов при высоких температурах // ТВТ. 1978. Т. 16. № 5. С. 951–959; – То же // Теплоэнергетика. 1978. № 9. С. 83–84.

179. Yokokawa I., Kleppa O.J. Heat of mixing in binary liquid alkali metal mixtures // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 40, N 1. P. 46–54.

180. Christman J.R. Theory of molten alkali alloys Na–K, Na–Rb, Na–Cs, K–Rb, K–Cs, Rb–Cs // Phys. Rev. 1967. Vol. 153, N 1. P. 217–228.

181. Хангадзе Д.В., Цуладзе Т.А., Топуридзе Н.И. Плотность расплавов Na–Rb, Na–Cs, K–Cs // ЖФХ. 1979. Т. 53, № 3. С. 754–755; 1978. Т. 52, № 1. С. 81–85; – То же // ИФЖ. 1977. Т. 33, № 1. С. 120–124. Цуладзе Т.А. Влияние размерной неравноценности частиц на плотность и поверхностное натяжение двойных металлических расплавов с компонентами разной физико-химической природы: Дис. ... канд. хим. наук. Тбилиси: ИМЕТ АН ГССР. 1985.

182. Cafasso F.A., Khanda V.M., Feder H.M. Thermodynamic properties and ordering in liquid Na–K alloys // Adv. Phys. 1967. Vol. 16, N 63. P. 535–543.

183. Каган Д.Н. Высокотемпера-

турный реакционный адиабатический калориметр для измерения теплот смешения жидких сплавов щелочных металлов // ЖФХ. 1982. Т. 56, № 5. С. 1318–1322.

184. Кречетова Г.А., Каган Д.Н., Шпильрайн Э.Э. Калориметр для измерения энтальпий образования жидкометаллических систем при 373 К // Девятая Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике (14–16 сент. 1982). Тбилиси: Мецниереба, 1982. С. 458–459.

185. Шпильрайн Э.Э., Каган Д.Н., Кречетова Г.А. и др. Экспериментальное определение активностей в многокомпонентных жидкометаллических расплавах измерением интенсивности атомарных пучков компонентов // Научные сообщения VI Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. Т. 2. С. 12–14.

186. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 204 с.

187. Жернов А.П., Шолт Д. Равновесный атомный объем, сжимаемость и энергия смешения слабых бинарных растворов щелочных металлов. М.: ИАЭ им. И.В. Курчатова. 1979. 13 с. (Препр. ИАЭ; 3136) Solid State Commun., 1977. Vol. 23, N 10. P. 759–764.

188. Vass J., Gyemant J. Contraction at formation of alkali metal systems // Acta Phys. et Chem. Breged. 1980. Vol. 28, N 1–2. P. 3–12.

189. Шкермонтов В.И., Белова А.М., Шпильрайн Э.Э. Экспериментальное исследование давления насыщенных паров бинарных и тройных систем щелочных металлов // ТВТ. 1984. Т. 22. № 1. С. 175–177.

190. Алчагиров Б.Б., Осико Т.П. Поверхностное натяжение сплавов бинарных систем щелочных металлов // Физика межфазных явлений. Нальчик: КБГУ, 1985. С. 79–90; – То же // ТВТ. 1987. Т. 25. № 3. С. 609–611; № 4. С. 809–812; № 5. С. 983–985.

191. Ивановский М.Н., Морозов В.А., Шинкевич А.Л., Шмотко Б.А. О растворимости кислорода в щелочных металлах // Там же. 1983. Т. 21, № 5. С. 909–912.

192. Задумкин С.М., Шебзухов А.А., Осико Т.П., Кожокова Ф.М. К статистической электронной теории поверхно-

стной энергии бинарных сплавов простых металлов // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наук. думка, 1976. С. 3–9; Физика межфазных явлений. Нальчик: КБГУ, 1976. Вып. 1. С. 17–27; 1977. Вып. 2. С. 17–31.

193. Malov J.I., Shebzukhov M.D., Lazarev V.B. Work functions of binary alloys systems with different kinds of phase diagrams // Surface Sci. 1974. Vol. 44, N 1. P. 21–28; То же // Электрохимия, 1972. Т. 6, № 5. С. 815–817; 1974. Т. 10, № 1. С. 95–97.

194. Осико Т.П., Шебзухов А.А. Поверхностные свойства бинарных растворов щелочноземельных металлов // Физика межфазных явлений. Нальчик: КБГУ, 1978. Вып. 3. С. 18–25.

195. Block R., Suck J.B., Glaser W. et al. Measurement of the structure factor of liquid rubidium by neutron diffraction up to 1400 K and 200 bar // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1976. Bd. 80, N 8. S. 718–721; 1979. Bd. 83, N 9. S. 884–889. – Idem // Inst. Phys. Conf. Ser. 1977. N 30, chap. 1, pt 1. P. 126–131.

196. Trigger S.A. Structure factor of electron-ion plasma of liquid metals // J. Phys. F: Met. Phys., Letters. 1984. N 14. P. 71–73.

197. Шпильрайн Э.Э., Крайнова И.Ф. и др. Экспериментальное исследование теплопроводности натрий–кальциевых и калий–цезиевых сплавов // ТВТ. 1969. Т. 7, № 1. С. 172–175; 1976. Т. 14, № 6. С. 1319–1322; 1979. Т. 17, № 5. С. 1107–1109.

198. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. М.: Металлургия, 1985. 136 с.

199. Каган Д.Н., Кречетова Г.А. Избыточные термодинамические функции жидкометаллического расплава Na–K–Cs при высоких температурах // ТВТ. 1982. Т. 20, № 6. С. 1200–1203.

200. Петрушевский М.С. Расчет энтальпий образования трехкомпонентных металлических расплавов // ЖФХ. 1979. Т. 53. С. 2741–2744; 1978. Т. 52. С. 2230–2235.

201. Шпильрайн Э.Э., Каган Д.Н., Кречетова Г.А. Некоторые характеристики межчастичного взаимодействия и макроскопические методы расчета свойств тройных расплавов щелочных металлов // Тез. науч. сообщ. V Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Сверд-

ловск: УНЦ АН СССР, 1983. Ч. 2. С. 324–326.

202. Кириллин В.А., Шейншлин А.Е., Шпильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. 288 с.

203. Дан П.Д., Рей Д.А. Тепловые трубы: Пер. с англ. М.: Энергия, 1979. 272 с.

204. Ивановский М.Н., Сорокин В.П., Чулков Б.А., Ягодкин И.В. Технологические основы тепловых труб. М.: Атомиздат, 1980. 160 с.

205. Vinz P., Busse C.A. Axial heat transfer limits of cylindrical sodium heat pipes between 25 W/cm<sup>2</sup> and 15,5 kW/cm<sup>2</sup> // Proc. Intern. Heat Pipe Conf. Stuttgart, 1973. Pap. 2–1.

206. Busse C.A., Geiger F., Strub H. et al. High temperature lithium heat pipes // Proc. II Intern. Conf. Therm. Electr. Power Generat. Stresa, 1968. Pap. D-2.

207. Koenig D.R., Ranken W.A. Reactor design for nuclear electric propulsion // Proc. XIV Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., 1979. P. 1418–1424.

208. Lundberg L.B., Martinez H.E. Fabrication of high-temperature (1400–1700 K) molybdenum heat pipes // Proc. XV Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. 1980. Vol. 1. P. 753–761.

209. Buden D., Angelo I.A. Reactors for nuclear electric propulsion // Proc. AIAA/ISASS/DGLR XV Intern. Electr. Propulsion Conf. Las Vegas, 1981. Pap. 081–0697.

210. Buden D. 100-kWe Nuclear space electric power source // Proc. AIAA/DGLR XIV Intern. Electr. Propulsion Conf. Princeton, 1979. Pap. 19–2089.

211. Cooper K.G., Palmer R.G. System tradeoffs in space reactor design // Proc. XV Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. 1980. Vol. 1. P. 738–743.

212. Ranken W.A. Experimental results for space nuclear power plant design // Ibid. P. 744–752.

213. Mondt I.F., Stapfer G., Hsieh T. Nuclear power source for electric propulsion // Proc. AIAA/DGLR XIV Intern. Electr. Propulsion Conf. Princeton, 1979. Pap. 79–2088.

214. Tower L.K., Kaufman W.B. High temperature heat pipe research at NASA research center // Proc. III Intern. Heat Pipes Conf. Palo Alto (Cal.): AIAA, 1980. P. 303–311.

215. Meier K.L., Girrens S.P., Dickinson I.M. Titanium heat pipes for space po-

wer systems // Proc. XV Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. 1980. Vol. 1. P. 762–766.

216. Geiger F., Quataert D. Corrosion studies of tungsten heat pipes at temperatures up to 265°C // Proc. II Intern. Heat Pipe Conf. Bologna, 1976. Vol. 1. P. 347–356.

217. Quataert D., Busse C.A., Geiger F. Long time behavior of high temperature tungsten-rhenium heat pipes with lithium or silver as working fluid // Proc. Intern. Heat Pipe Conf. Stuttgart, 1973. Pap. 4–4.

218. Ивановский М.Н., Сорокин В.П., Ягодкин И.В. Физические основы тепловых труб. М.: Атомиздат, 1978. 256 с.

219. Estman G.Y. Advanced heat pipes in aerospace power systems // Proc. AIAA Conf. Future Aerospace Power Syst. St. Louis (Mo), 1977. Pap. 77–501.

220. Aracelow A.G., Brovalsky Y.A., Bystrov P.I. Experimental radiator section with heat pipes. Creation experience development work and life tests // Proc. II Intern. Heat Pipe Conf. Bologna, 1976. Vol. 1. P. 131–137.

221. Birnbreier H., Gammel G. Long time tests of Nb–1% Zr-heat pipes filled with sodium and cesium // Proc. Intern. Heat Pipe Conf. Stuttgart, 1973. Pap. 4–3.

222. Busse C.A. Heat pipes for thermoionic space power supplies // Proc. III Intern. Conf. Space Technol. Rome, 1971.

223. Буссэ С.А. Коррозия высокотемпературных тепловых труб на литии // Тепловые трубы / Пер. с англ. и нем. яз. под ред. Э.Э. Шпильрайна. М.: Мир, 1972. С. 316–348.

224. Realy D.A. The heat pipe: its development and its aerospace applications // Aeronautics. 1974. Vol. 78. N 765. P. 414–423.

225. Каданер Я.С., Рассадкин Ю.П. Ламинарное течение пара в тепловой трубе // ИФЖ. 1975. Т. 28, № 2. С. 208–216.

226. Кезил Дж.Р., Леви Е.К. Ламинарное течение в трубе с оттоком через пористую стенку: Труды Американского общества инженеров-механиков // Теплопередача. 1979. Т. 97, № 1. С. 66–72.

227. Taylor J.W., Ford S.D. Solid metal-liquid interaction studies. Pt II. Contact angle relationships for sodium on solids // AERE Pap. 1955. N M/R 1729.

228. Miskolczy G., Kroeger E. Lithium and potassium heat pipes for thermoionic converters // Proc. XIII Intersoc. Energy Convers. Eng. conf. 1978. P. 1035–1039.

229. Ивановский М.Н., Сорокин В.П.,

Субботин В.И. Испарение и конденсация металлов. М.: Атомиздат, 1976. 216 с.

230. Просветов В.В. Критические тепловые потоки при испарении щелочных металлов из капиллярных структур тепловых труб и паровых камер: Дис. ... канд. техн. наук. Обнинск: Физико-энергетический ин-т, 1981. 147 с.

231. Busse C.A. Theory of the ultimate heat transfer limit of cylindrical heat pipes // Intern. J. Heat and Mass Transfer, 1973. Vol. 16. P. 169–168.

232. Левитан М.М., Перельман Т.Л. Основы теории и расчета тепловых труб // ЖТФ. 1974. Т. 64, № 8. С. 1569–1591.

233. Быстров П.И., Михайлов В.С. Гидродинамика коллекторных теплообменных аппаратов. М.: Энергоиздат, 1982. 153 с.

234. Быстров П.И., Попов А.Н. Исследование характеристик тепловых труб с жидкометаллическими теплоносителями в низкотемпературных режимах // ТВТ. 1976. Т. 14, № 3. С. 629–637.

235. Быстров П.И., Попов А.Н. Скачки уплотнения в паровом потоке тепловых труб // Там же. 1978. Т. 16, № 1. С. 137–142.

236. Brovalsky Y.A., Bystrov P.I., Melnikov M.V. The method of calculation and investigation of high-temperature heat pipe characteristics taking into account the vapor flow compressibility, friction and velocity profile // Proc. II Intern. Heat Pipe Conf. Bologna, 1976. Vol. 1. P. 113–122.

237. Bystrov P.I., Popov A.N. The supersonic flow in the condensation zone of high temperature heat pipes // Proc. III Intern. Heat Pipe Conf. Palo Alto (Cal.): AIAA, 1980. P. 21–26.

238. Быстров П.И. Газодинамика парового потока в тепловых трубах // Теплофизические исследования: Теплофизические исследования, гидродинамика, технология. Обнинск: Физико-энергетический ин-т, 1980. Ч. 1. С. 41–59.

239. Bankston C.A., Smith H.J. Incompressible laminar vapor flow in cylindrical heat pipes // ASME Pap. 1971. N 72-WA/HT-15.

240. Busse C.A. Pressure drop in the vapor phase of long heat pipes // Proc. I Intern. Therm. Convers. Spec. Conf. Palo Alto (Cal.), 1967. P. 391–401.

241. Bundy R.D., Weissberg H.L. Ex-

perimental study of fully developed laminar flow in a porous pipe with wall infection // Phys. Fluids. 1970. Vol. 13, N 10. P. 2613–2615.

242. Ерошенко В.М., Еришов А.В., Зайчик Л.И. Турбулентное течение жидкости в круглой трубе с равномерным вдувом // ИФЖ, 1981. Т. 41, № 5. С. 791–795.

243. Олсон Р.М., Эккерт Е.Р. Экспериментальное исследование турбулентного течения в пористой круглой трубе с равномерным вдувом газа через стенку: Тр. Амер. о-ва инженеров-механиков // Прикл. механика. 1966. Т. 88, № 1. С. 7–19.

244. Амбарцумян Е.Н. Турбулентное течение в каналах с проницаемыми стенками: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ИВТАН, 1981.

245. Быстров П.И., Михайлов В.С. Ламинарное течение парового потока в зоне конденсации тепловых труб // ТВТ. 1982. Т. 20, № 2. С. 311–316.

246. Quaille J.P., Levy E.K. Pressure variations in an incompressible laminar tube flow with uniform section // Proc. AIAA VII Thermophys. Conf. 1972. Pap. 72–257.

247. Михайлов В.С., Крапивин А.М., Быстров П.И. и др. Исследование газодинамики парового потока в тепловых трубах при турбулентном режиме // ИФЖ. 1978. Т. 34, № 2. С. 58–61.

248. Михайлов В.С., Крапивин А.М., Быстров П.И. и др. К вопросу гидродинамики каналов с пористыми стенками // Там же. 1972. Т. 23, № 4. С. 589–596.

249. Михайлов В.С., Крапивин А.М., Быстров П.И. и др. К расчету коэффициента трения в раздающем коллекторе с проницаемыми стенками // Теплоэнергетика. 1977. № 10. С. 70–72.

250. Михайлов В.С., Крапивин А.М., Быстров П.И. и др. Экспериментальное исследование структуры турбулентного потока в круглой трубе с раздочей через стенку // ТВТ. 1972. Т. 10. С. 1256–1261.

251. Михайлов В.С., Крапивин А.М., Быстров П.И. и др. Экспериментальное исследование гидродинамики турбулентного потока в тепловых трубах // Там же. 1975. Т. 13, № 2. С. 379–385.

252. Михайлов В.С., Крапивин А.М., Быстров П.И. и др. Экспериментальное исследование коэффициентов потока импульса и трения при равномерном от-



токе в пористой трубе // ИФЖ. 1976. Т. 30, № 6. С. 1003–1008.

253. Михайлов В.С., Крапивин А.М., Быстров П.И. и др. Исследование гидродинамики раздающего коллектора при неравномерном оттоке // Теплоэнергетика. 1982. № 2. С. 26–29.

254. Баскарев Б.Н., Мотулевич В.П., Терентьев Ю.Н. Теплообмен в условиях переходного пограничного слоя на пористой пластине // ИФЖ. 1977. Т. 33, № 2. С. 197–203.

255. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1974. 712 с.

256. Кутателадзе С.С., Леонтьев А.И. Теплообмен и трение в турбулентном пограничном слое. М.: Энергоатомиздат, 1985. 398 с.

257. Kettle J.E. Vapor flow considerations in conventional and gravity-assist heat pipes // Proc. II Intern. Heat Pipe Conf. Bologna, 1976. Vol. 1. 11–22.

258. Ушаков П.А. Влияние эксцентриситета на гидродинамические характеристики кольцевых каналов // ТВТ. 1976. Т. 14, № 1. С. 106–111.

259. Семена М.Г., Косторнов А.Г., Гершуни А.Н. Исследование структурных и гидродинамических характеристик тепловых труб // Там же. 1975. Т. 13, № 1. С. 162–167.

260. Васильев Л.Л., Конев С.В. Теплопередающие трубки. Минск: Наука и техника, 1972. 152 с.

261. Busse C.A. Heat pipe thermoionic converter research in Europe // Proc. IV Intersoc. Energie Convers. Eng. Conf. Wash., 1969. P. 861–867.

262. Хуфшидт Г.И., Бурк Ф.Л., Кола А., Хофман В.Ю. Влияние касательных напряжений, возникающих при движении пара, на ламинарный поток в капиллярах тепловых труб // Тепловые трубы / Пер. с англ. и нем. яз. под ред. Э.Э. Шпильрайна. М.: Мир, 1972. С. 203–243.

263. Scheider G.E., De Vos R. Dimensional analysis for the heat pipes including liquid/vapor interaction // Proc. AIAA XVIII Aerospace Sci. Meet. Pasadena (Cal.), 1980. 80–0214.

264. Воронин В.Г., Сасин В.Я., Ревякин А.В., Тарасов В.С. Низкотемпературные тепловые трубы для летательных аппаратов / Под ред. В.Г. Воронина. М.: Машиностроение, 1976. 256 с.

265. Просветов В.В., Пророк Л.М. Пусковые режимы испарения щелочных

металлов из прямоугольных канавок // ТВТ. 1982. Т. 20, № 3. С. 515–521.

266. Просветов В.В. О капиллярном ограничении в пусковых режимах испарения жидких металлов из капиллярно-пористых структур // Там же. 1979. Т. 17, № 5. С. 1030–1036.

267. Просветов В.В. Особенности испарения теплоносителей из капиллярных структур. Обнинск, 1977. (Препр. Физико-энергетического ин-та; № 777).

268. Вулис Л.А. Термодинамика газовых потоков. М.Л.: Госэнергоиздат, 1950. 237 с.

269. Леви Е.К. Теоретическое исследование тепловых труб, работающих при низких давлениях пара: Труды Американского общества инженеров-механиков // Конструирование и технология машиностроения. 1968. № 4. С. 7–11.

270. Kettle J.E., Keddy E.S., Phillips J.K. Performance investigation of liquid-metal heat pipes for space and terrestrial applications // Proc. III Intern. Heat Pipe Conf. Palo Alto (Cal.): AIAA, 1980. P. 260–267.

271. Леви Е.К., Чжоу С.Ф. Звуковой режим течения в натриевых тепловых трубах: Труды Американского общества инженеров-механиков // Теплопередача. 1973. Т. 95, № 2. С. 74–80.

272. Кемме Д.Е. Предельные характеристики тепловой трубы // Тепловые трубы / Пер. с англ. и нем. яз. под ред. Э.Э. Шпильрайна. М.: Мир, 1972. С. 160–173.

273. Ивановский М.Н., Просветов В.В., Сорокин В.П. и др. Исследование процесса испарения и звуковых ограничений в натриевых тепловых трубах // ИФЖ. 1977. Т. 33, № 5. С. 832–837.

274. Levy E.K. Effects of friction on the sonic velocity limit in sodium heat pipes // Proc. AIAA VI Thermophys. Conf. 1971. Pap. 17–407.

275. Demichele Don W., Davis M.V. Vapor transport limit of liquid metal heat pipes // Nucl. Technol. 1972. Vol. 15, N 9. P. 41–48.

276. Dzakowic G., Tang Y., Arcella F. Experimental study of vapor velocity limit in a sodium heat pipe // ASME Pap. 1969. N 69–HT–21.

277. Быстров П.И., Попов А.Н. Звуковое ограничение мощности в высокотемпературных тепловых трубах // ТВТ. 1979. Т. 17, № 4. С. 871–874.

278. Сычев В.В. Скорость звука в

воде и водяном паре на линии насыщения // ИФЖ. 1961. Т. 4, № 6. С. 64–68.

279. Уоллис Г. Одномерные двухфазные течения / Пер. с англ. яз. под ред. М.Т. Аладьева. М.: Мир, 1972. 440 с.

280. Silverstein Calvin C. Surface heat flux for incipient boiling in liquid metal heat pipes // Nucl. Technol. 1971. Vol. 12. P. 56–62.

281. Просветов В.В. О вскипании жидких металлов в капиллярно-пористых структурах // Теплофизические исследования: Тепловые трубы: Теплообмен, гидродинамика, технология. Обнинск: Физико-энергетический ин-т, 1980. Ч. 1. С. 77–122.

282. Субботин В.И., Ивановский М.Н., Просветов В.В. и др. Критические тепловые потоки при испарении натрия из капиллярно-пористых структур тепловых труб и паровых камер // ТВТ. 1977. Т. 15, № 5. С. 1009–1013.

283. Субботин В.И., Ивановский М.Н., Сорокин В.П. и др. О нарушении работоспособности тепловых труб паровыми и парогазовыми пузырями // Там же. 1975. Т. 12, № 6. С. 1225–1239.

284. Тьен К.Л., Чанг К.С. Ограничения по теплопереносу в тепловых трубах, связанные с уносом капелек жидкости потоком пара // Ракетная техника и космонавтика. 1979. Т. 17, № 6. С. 112–116.

285. Матвеев В.М., Филиппов Ю.Н., Дюжев В.И., Охалкин Е.В. О срыве жидкости газовым потоком с поверхности раздела, включающей сетку // ИФЖ. 1977. Т. 33. С. 394–398.

286. Deverall J.E., Keddy E.S., Kettle J.E., Phillips J.R. Gravity-assist heat pipes for thermal control systems // Los Alamos Sci. Lab. Rept. 1975. LA-5989-MS.

287. Кейта М., Штейман С., Кюнчи Х.И., Гюнтеродт Г.И. Определение коэффициента диффузии в жидких металлических сплавах // Жидкие металлы. М.: Мир, 1980. С. 72–76.

288. Редько Т.П. Коэффициенты диффузии атомов калия в инертных газах // ТВТ. 1984. Т. 22, № 5. С. 884–887.

289. Сычев В.В. Дифференциальные уравнения термодинамики. М.: Наука, 1981. 195 с.

290. Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Красников Ю.Г. и др. Теплофизические свойства рабочих сред газозатопленного ядерного реактора / Под ред. В.М. Иевлева. М.: Атомиздат, 1980. 287 с.

291. Духтер И.Я., Зейгарник В.А.

Уравнение состояния и электропроводность плотной, сильно ионизированной плазмы щелочных металлов: Обзор по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. М.: ИВТАН, 1981. № 4(30). 92 с.

292. Ляховицкий М.М., Рошункин В.В., Новиков И.И. Экспериментальные исследования эффектов Джоуля–Томсона: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. М.: ИВТАН, 1981. № 2(28). 94 с.

293. Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии. М.: Мир, 1985. 312 с.

294. Диаграммы состояния металлических систем, 1984 / Под ред. Л.А. Петровой. М.: ВИНТИ, 1986. Вып. 29.

295. Hoshino K., Tamaki S., Waseda Y. et al. Charge transfer in the liquid Na–K alloy; immiscibility in Li–Na alloys; ab initio thermodynamic calculations for liquid alloys // J. Phys. F. 1981. Vol. 11, N 8. P. L179–L183. – Idem // Phys. Lett. A. 1972. Vol. 40, N 1. P. 17–18; см. 32. С. 95–101.

296. Лысов В.И., Харьков Е.И., Цыганов Н.Д. Квантовомеханическая теория термодинамических функций жидких бинарных сплавов // VII Всесоюз. конф. по теплофиз. свойствам веществ. Ташкент: Фан, 1982. С. 64–66.

297. Юхновский И.Р., Гурский З.А., Вараницкий В.И. Термодинамические свойства сплавов щелочных металлов в методе коллективных переменных // УФЖ. 1984. Т. 29, № 9. С. 1389–1395.

298. Bhatia A.B. Concentration fluctuations and structure factors in binary alloys // Inst. Phys. Conf. Ser. 1977. N 30. Chap. 1. Pt 1. P. 21–38.

299. Hafner J., Punz G. Static lattice distortions in substitutional alloys: a computer simulation; interatomic forces in binary alloys // J. Phys. F. 1983. Vol. 13, N 7. P. 1393–1405. – Idem // Phys. Rev. 1977. Vol. 158, N 2. P. 617–630 // Inst. Phys. Conf. Ser. 1977. N 30. Chap. 1. Pt 1. P. 102–109.

300. Lai S.K., Matsuura M., Wang S. et al. Variational thermodynamic calculation for simple liquid metals and alkali alloys: structure, electrical resistivity and magnetic susceptibility of liquid binary alloys // J. Phys. F. 1983. Vol. 13, N 10. P. 2033–2051; N 5. P. 1027–1040; 1980. Vol. 10, N 12. P. 2717–2737.

301. Alonso J.A., March N.H., Page D.I. et al. Relation of regular solution theory of liquid metal alloys to Miedema's work;

- neutron scattering measurements from liquid Na-K alloys and associated interionic potentials; concentration dependence of the heat of formation of binary liquid alloys // *Phys. and Chem. Liquids*. 1981. Vol. 11, N 2. P. 135-140; 1982. Vol. 12, N 1. P. 53-68; *Physica*, 1983. Vol. 122B+C, N 1. P. 23-27; 1982. Vol. 112B, N 1. P. 73-77; *J. Phys. F.: Met. Phys.*, 1982. Vol. 12, N 9. P. 1907-1921; *Phys. Stat. Sol.*, 1983. Vol. 114B, N 2. P. 495-501.
302. *Alblas B.P., Van der Lugt W.* et al. Structure and thermodynamics of liquid K-Cs, Na-Cs and Na-K alloys // *Physica B+C*. 1981. Vol. 106, N 1. P. 22-32; 1980. vol. 101, N 2. P. 117-188; *J. Phys. F*. 1980. Vol. 10, N 8. P. 1681-1692.
303. *Khanha K.N., Khandelwal D.P.* Thermodynamic properties of liquid metals and alloys // *Phys. status solidi*. 1981. Vol. 106B, N 2. P. 715-721.
304. *Singh R.N.* Heat of mixing of equiatomic alkali-alkali alloys // *J. Phys. F*. 1980. Vol. 10, N 7. P. 1411-1417.
305. *Казимиров В.П., Баталин Г.И.* К расчету энергии смешения жидких сплавов // ФММ. 1979. Т. 47, № 4. С. 689-694.
306. *Soma T., Matsuo H., Funaki M., Kohbu Y.* The electronic theory of the alloy systems composed of alkali metal elements // *Phys. status solidi*. 1981. Vol. 107B, N 2. P. 761-768; Vol. 108B, N 1. P. 221-227.
307. *Конonenko В.И., Яценко С.П.* Расчет термодинамических свойств металлических расплавов // Теплофизические свойства жидкостей. М.: Наука, 1973. С. 22-27.
308. *Александров Б.Н., Далакова Н.В.* Вычисление остаточного электропротивления разбавленных сплавов щелочных металлов с помощью псевдопотенциала Ашкрофта // *Физика низких температур*. 1984. Деп. № 5237-84. С. 1-33.
309. *Pastore G., Senatore G., Tosi M.P.* Electrical resistivity and structure of liquid alkali metals and alloys as electron-ion plasmas // *Physica B+C*. 1981. Vol. 111, N 2/3. P. 283-290.
310. *Gopala R.V., Satpathy B.M.* Partial structure of liquid Na-Cs alloys // *Phys. status solidi*. 1982. Vol. 110B, N 1. P. 273-279.
311. *Макаренко И.Н., Николаенко А.М., Стишов С.М.* Уравнение состояния и термодинамика плавления щелочных металлов: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. М.: ИВТАН, 1986. № 5 (61). С. 68-128.
312. *Ruppersberg H., Knoll W.* Short range order on liquid Li-Na alloys // *Ztschr. Naturforsch. A*. 1977. Bd. 33, N 12. S. 1374-1382.
313. *Barker G.C., Jones W.* Thermal diffusion and thermoelectric powers in molten Na-K, Na-Rb, K-Rb, Ag-Au // *J. Phys. F*. 1984. Vol. 14, N 2. P. 437-447.
314. *Mon K.K., Stroud D.* Theory of the interfacial tension between liquid metals (Li-Na) // *Phys. Rev. B*. 1982. Vol. 25, N 10. P. 6478-6481.
315. *Безрядин С.Н., Векитов Ю.К., Вернер В.Д., Самсонова Н.Б.* Расчет поверхностной энергии пленок натрия, лития и калия // *Поверхность*. 1983. № 5. С. 117-119.
316. *Yokoyama J., Ohkoshi J., Waseda J., Young W.H.* Sound velocities and entropies of non-simple liquid metals (Mg, Sr, Ba) based on the Percus-Yevick phonon description // *Phys. Chem. Liquids*. 1982. Vol. 11. P. 277-281.
317. *Yokokawa H.* High-temperature calorimetric study in inorganic materials. III. Thermodynamics of liquid cesium-cesium halide mixture at high temperatures // *J. Nat. Chem. Lab. Ind*. 1982. Vol. 77, N 10. P. 483-500.
318. *Handbook of thermodynamic and transport properties of alkali metals / Ed. R.W. Ohse.* Oxford: Blackwell Sci. Publ., 1985. 987 p.
319. *Дриц М.Е., Будберг П.Б., Бурханов Б.С.* и др. Свойства элементов: Справочник. М.: Металлургия, 1985. 672 с.
320. *Основные требования к содержанию и оформлению таблиц рекомендуемых справочных данных: Методические указания Госкомитета СССР по стандартам РД 50-326-82.* М.: Изд-во стандартов, 1982. 14 с.; ГОСТ 7.33-81, 7.46-84, 8.207-76, 11.004-74. Стандарт СЭВ, 876-78. М.: Изд-во стандартов. 1981. 20 с.
321. *Ichikawa K., Granstaff C.M., Thompson J.C.* Chemical potentials and related thermodynamics of liquid Na-Cs alloys // *J. Chem. Phys.* 1974. Vol. 61, N 10. P. 4059-4062.
322. *Neale F.E., Cusack N.E.* Thermodynamic properties of liquid Na-Cs alloys // *J. Phys. F*. 1982. Vol. 12, N 9. P. 2839-2850.
323. *Покрасин М.А., Рошупкин В.В.* Давление насыщения цезия и сплава K-Cs // *Теплофизика конденсированных сред / Под ред. И.И. Новикова.* М.: Наука, 1985. С. 85-90.
324. *Никитин А.Н.* Экспериментальные исследования удельных объемов калия и рубидия в газовой фазе при высоких параметрах состояния: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МАИ, 1987.
325. *Николаев Г.И., Немец А.М.* Атомно-абсорбционная спектроскопия в исследованиях испарения металлов. М.: Металлургия, 1982. 150 с.
326. *Tomiska J., Neckel A.* et al. Bestimmung thermodynamischer Mischungseffekte fester Legierungen mittels Kundenzellen-Massenspektrometrie // *Ztschr. Metallk.* 1986. Bd. 77, N 2. S. 97-102; 1985. Bd. 76, N 10. S. 532-537 // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1985. Bd. 89, N 9. S. 1104-1109; 1984. Bd. 88, N 5. S. 551-556.
327. *Петров Д.А.* Двойные и тройные системы. М.: Металлургия, 1986. 256 с.
328. *Miedema A.R., De Boer F.R., Boom R.* Predicting heat effects in alloys, heat of formation of solid and liquid alloys // *Physica B + C*. 1981. Vol. 103, N 1. // *Proc. Intern. Symposium Thermodynamics of Alloys, Delft, the Netherlands*, 1980. P. 67-81. - *Idem* // *Less-Common Metals*. 1976. Vol. 46, N 1. P. 67-85; Vol. 46, N 2. P. 271-285. Vol. 45, N 2. P. 237-247; 1975. Vol. 41, N 2. P. 283-299; 1973. Vol. 32, N 1. P. 117-137.
329. *Чесноков А.П., Дергачева М.Б., Козин Л.Ф.* Термодинамика бинарных амальгамных систем // *ЖФХ*. 1983. Т. 57, № 1. С. 177-182.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
----------------	---

### Глава первая

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ .....	7
1.1. Термодинамические свойства конденсированной фазы .....	7
1.1.1. Термические константы .....	7
1.1.2. Уравнение состояния, $P$ , $V$ , $T$ -данные, термические коэффициенты .....	14
1.1.3. Термические свойства на линии насыщения .....	28
1.1.4. Скорость звука .....	33
1.1.5. Теплоемкость, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса .....	37
1.1.6. Давление насыщения .....	52
1.1.7. Капиллярные свойства .....	57
1.2. Переносные свойства конденсированной фазы .....	60
1.2.1. Электропроводность .....	60
1.2.2. Теплопроводность .....	65
1.2.3. Вязкость .....	68
1.2.4. Оптические свойства .....	71
1.3. Термодинамические свойства паровой фазы .....	74
1.3.1. Уравнение состояния, $P$ , $V$ , $T$ -данные, калорические свойства .....	74
1.3.2. Термодинамические свойства на линии насыщения. Теплота испарения .....	105
1.3.3. Скорость звука .....	110
1.4. Переносные свойства паровой фазы .....	116
1.5. Теплофизические свойства франция и радия .....	127

### Глава вторая

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ .....	128
2.1. Диаграммы фазового равновесия и их связь с термодинамическими функциями .....	128
2.2. Термодинамические свойства двойных жидкометаллических систем .....	129
2.2.1. Плотность, сжимаемость .....	129
2.2.2. Скорость звука .....	133
2.2.3. Энтальпия, теплоемкость, активность, энергия Гиббса, энтропия (абсолютные и избыточные функции, интегральные и парциальные величины) .....	134
2.2.4. Давление насыщения .....	152
2.2.5. Капиллярные свойства .....	152
2.3. Переносные свойства двойных жидкометаллических систем .....	155
2.3.1. Электропроводность .....	155
2.3.2. Теплопроводность .....	162
2.3.3. Вязкость .....	162
2.4. Термодинамические и переносные свойства тройных жидкометаллических систем .....	163

### Глава третья

ВЫБОР ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕПЛОВЫХ ТРУБ .....	171
3.1. Особенности высокотемпературных тепловых труб .....	171
3.2. Теплофизические основы выбора теплоносителя .....	175

### Глава четвертая

ФИЗИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ ПЕРЕДАВАЕМОЙ ТЕПЛОВЫМИ ТРУБАМИ МОЩНОСТИ .....	187
4.1. Область возможной работы тепловой трубы .....	187
4.2. Методы расчета физических ограничений .....	192
4.2.1. Гидродинамическая граница .....	192
4.2.2. Звуковая граница .....	216
4.2.3. Граница по кипению теплоносителя .....	229
4.2.4. Граница по взаимодействию потоков пара и жидкости .....	237
4.2.5. Кинетический предел испарения .....	241
4.2.6. Вязкостный предел .....	243
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	245
ЛИТЕРАТУРА .....	247

Научное издание

Быстров Павел Иванович,  
Каган Дмитрий Наумович,  
Кречетова Галина Алексеевна,  
Шпильрайн Эвальд Эмильевич

**ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ  
ТЕПЛОНОСИТЕЛИ  
ТЕПЛОВЫХ ТРУБ  
И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ  
УСТАНОВОК**

*Утверждено к печати  
Институтом высоких температур  
АН СССР*

Редактор *Г.Е. Левит*  
Редакторы издательства *М.М. Гальперин, Т.И. Охотникова*  
Художник *А.Г. Кобрин*  
Художественный редактор *Н.Н. Власик*  
Технические редакторы *Л.В. Русская, О.В. Ардова*  
Корректор *Т.И. Шеповалова*

Набор выполнен в издательстве  
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 37094

Подписано к печати 22.12.87. Т — 15834  
Формат 60 × 90 1/16. Бумага офсетная № 1  
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная  
Усл.печ.л. 16,5. Усл.кр.-отт. 16,5. Уч.-изд.л. 20,5  
Тираж 950 экз. Тип. зак. 2192  
Цена 3 р. 60 к.

Ордена Трудового Красного Знамени  
издательство "Наука"  
117864 ГСП-7, Москва В-485,  
Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени  
1-я типография издательства "Наука"  
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12