

Исследования теплофизических свойств веществ в Институте теплофизики СО РАН¹

С.В. Станкус

*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск,
stankus@itp.nsc.ru*

В начале становления Института теплофизики СО АН СССР (ИТФ СО АН СССР) научные направления и тематика двух из трех отделов были непосредственно связаны с исследованием теплофизических свойств веществ и материалов. Отдел молекулярной физики (ОМФ) возглавлял директор Института, член-корреспондент АН СССР И.И. Новиков, а отдел низких температур (ОНТ) - член-корреспондент АН СССР П.Г. Стрелков. Костяк ОМФ составили бывшие сотрудники кафедры теплофизики Московского инженерно-физического института (МИФИ), которой руководил И.И. Новиков.

Исследовательские работы ОМФ и ОНТ начались еще в Москве. В частности, была начата разработка новых оригинальных методов исследования при высоких температурах: вибрационного метода измерения вязкости (А.Н. Соловьев, А.Б. Каплун, А.А. Римашевский), дифференциального метода измерения плотности и коэффициента объемного расширения расплавленных металлов (В.А. Груздев, В.П. Гладков), метода температурных волн с нагревом модулированным потоком электронов для измерения теплопроводности тугоплавких металлов (О.А. Краев, А.А. Стельмах), модуляционного метода определения теплоемкости при высоких температурах (Я.А. Крафтмахер) и т.д.

Организация нового института на новой территории давала широкие возможности для творчества и развития самых передовых методов исследований. Но всё это требовало соответствующей материальной базы. Уже в 1959 - 1962 годах значительное количество сотрудников ОМФ и ОНТ переехало в Новосибирск. Строительство институтских корпусов еще не было закончено, поэтому возникла задача организации временных лабораторных помещений. Сотрудники отдела И.И. Новикова располагались в Институте геологии и геофизики СО АН, а позднее - в Институте химической кинетики и горения и в Институте теоретической и прикладной механики. Торжественное открытие главного корпуса Института теплофизики состоялось в январе 1964 г., а экспериментального корпуса и здания мастерских – в 1967 г.

Отдел П.Г. Стрелкова сначала размещался в небольшом здании в поселке Правые Чёмы, где была котельная, обеспечивающая отопление и горячее водоснабжение. Здесь был смонтирован водородный ожигитель, оборудованы два помещения для лабораторных нужд, организована механическая мастерская. "Криогенный" корпус, где ОНТ расположился позднее, был сдан в 1963 году.

Изначально Институт теплофизики СО АН СССР планировался, в основном, как экспериментальный, поэтому определяющую роль играло создание новых стендов. Можно было реализовать не только самые последние мировые достижения, но и разрабатывать совершенно новые методики измерений. Здесь существенную роль играл опыт руководителей отделов. Основу первых исследовательских работ составляли задачи новой энергетики, наработанные в атомном проекте СССР, в котором участвовал И.И. Новиков – широко известный ученый, специалист в области термодинамики и теоретических основ теплоэнергетики, автор учебников и монографий. П.Г. Стрелков, ранее работавший в метрологическом институте ВНИИФТРИ, являлся автором великолепных конструкций дилатометрических и калориметрических установок, а также прецизионного платинового термометра, который стал государственным эталоном температурной шкалы. В связи с этим разработка новых методик исследования свойств веществ и создание установок для их

¹ © Институт теплофизики СО РАН

прецизионного исследования в широких интервалах параметров состояния, включая области фазовых превращений, стало одним из основных направлений деятельности ИТФ СО АН.

К началу 1964 года уже были сформированы основные направления деятельности ОМФ и ОНТ, которые, в основном, сохранились до настоящего времени:

- исследование физических свойств веществ и материалов в широком диапазоне термодинамических параметров состояния;
- разработка новых методов экспериментальных исследований;
- разработка новых методов расчета теплофизических свойств веществ;
- физика фазовых переходов и критического состояния вещества;
- физика низкотемпературной плазмы.

Для решения поставленных задач в Отделе И.И. Новикова были организованы четыре лаборатории: лаборатория физических свойств жидкостей (заведующий - к.т.н. А.Н. Соловьев), теоретическая лаборатория (заведующий – В.А. Груздев), лаборатория теплофизических свойств твердых тел (заведующий - к.т.н. О.А. Краев) и лаборатория низкотемпературной плазмы (заведующий - Л.Д. Пичахчи). Кроме этого, в отделе теплопереноса в лаборатории теплового моделирования атомных реакторов, которой руководил к.т.н. Н.А. Рубцов, велись экспериментальные исследования, связанные с измерениями интегральных и спектральных характеристик теплового излучения широкого класса конструкционных, теплозащитных материалов и дисперсных сред.

В лаборатории физических свойств жидкостей были продолжены начатые в МИФИ исследования свойств жидких щелочных металлов: вязкости (А.Б. Каплун, В.Н. Генрих), электропроводности (Б.Е. Семячкин), поверхностного натяжения (О.П. Макарова, А.А. Кирияненко), давления паров (Л.В. Приходько) и скорости звука в парах ртути и воды (Е.П. Шелудяков). В лаборатории О.А. Краева разрабатывалась электронно-импульсная техника и проводились измерения теплопроводности тугоплавких металлов (Р.А. Фомин, А.А. Стельмах). В лаборатории В.А. Груздева начаты исследования давления пара, плотности и теплопроводности гексафторида урана (О.И. Верба, А.И. Шестова). В 1965 г. (после появления отдела, возглавляемого Л.М. Розенфельдом) была организована группа фреонов (Е.П. Шелудяков, В.А. Лавров, С.Г. Комаров, Я.Л. Колотов) и начаты исследования их свойств: скорости звука в жидкой и в паровой фазах, теплоемкости и теплопроводности в газовом состоянии (В.А. Груздев, А.И. Шумская, А.И. Шестова). Одновременно с этими исследованиями начались работы теоретического характера: разрабатывалась приближенная теория свободного объема в жидкостях и методики её использования для расчетов свойств жидких металлов (А.Н. Соловьев, А.Б. Каплун); развивалась теория калориметрических измерений (В.А. Груздев); начаты экспериментальные исследования критической точки жидкость – пар (Е.П. Шелудяков, С.Г. Комаров, А.А. Шиляков), исследования свойств в окрестности точки плавления (А.Н. Соловьев, А.С. Басин, А.Б. Каплун). В этих работах были получены новые, интересные и важные физические результаты.

В Отделе низких температур тоже появились первые серьезные научные результаты, официально признанные ВАК в качестве кандидатских диссертаций: изучение образования вакансий в тугоплавких металлах методом модуляционной калориметрии (Я.А. Крафтмахер), теоретическая работа, посвященная изучению полюсов Редже в квантовых системах (А.З. Паташинский, научный руководитель - акад. Л.Д. Ландау), исследование прочности нитевидных щелочно-галлоидных кристаллов (А.А. Шпунт). В группе высоких давлений синтезирован черный фосфор, исследован ход кривых плавления серы, ртути и селена при высоких давлениях (Д.С. Миринский, И.Е. Пауков и др.), велась отладка масс-спектрометров (В.О. Хандрос и В.С. Гурвич), высокотемпературного калориметра (Э.В. Матизен, Р.И. Ефремова, Н.В. Кускова), измерялась низкотемпературная теплоемкость индивидуальных веществ (И.Е. Пауков с сотрудниками). Исследовалось броуновское движение вблизи критической точки (Э.В. Матизен, Я.А. Бальцевич). С помощью фотоэлектрического спектропиометра высокой точности проведено исследование

эталонных источников яркости – температурных ламп (П.Г. Стрелков, Л.А. Боярский, Р.И. Ефремова).

Подводя итог первого этапа развития Института можно отметить, что за очень короткое время была создана самая современная экспериментальная база, разработаны уникальные методики проведения прецизионных измерений свойств веществ и материалов в широких интервалах параметров состояния, получены принципиально новые данные, получившие высокую оценку и у нас в стране, и за рубежом, выполнены пионерские теоретические исследования. Тем самым в Сибири была создана блестящая школа исследователей свойств и физики вещества. Свидетельством ее признания явилось проведение 25 - 30 июля 1966 г. в Новосибирске 1-ой Всесоюзной конференции по теплофизическим свойствам веществ при высоких температурах, в которой участвовало более 50 академических, отраслевых исследовательских институтов и 15 ВУЗов из более чем 20 городов и 5 республик СССР.

Следующая Всесоюзная конференция по теплофизическим свойствам веществ и материалов, которая была организована лабораториями Института теплофизики и Института неорганической физики (в основном, бывшими сотрудниками Отдела низких температур ИТФ), состоялась в Новосибирске 20 - 23 сентября 1988 г.

Основные вещества и материалы, которые были исследованы с начала создания Института теплофизики, можно условно разделить на шесть групп:

- чистые металлы и полупроводники,
- фреоны и другие органические газы и жидкости,
- водно - солевые растворы,
- металлические и полупроводниковые сплавы,
- композиционные и наноматериалы,
- чистые оксиды, фториды и их системы.

ЧИСТЫЕ МЕТАЛЛЫ И ПОЛУПРОВОДНИКИ

Исследование щелочных металлов было начато еще в Москве. В то время в Советском Союзе и за рубежом расплавы щелочных металлов рассматривались как перспективные теплоносители для ядерных реакторов. В лаборатории А.Н. Соловьева были разработаны оригинальные методики, экспериментальные установки и проведены комплексные систематические исследования расплавов щелочных металлов. Уже в 1969 г. лаборатория имела 12 действующих экспериментальных установок для исследований плотности, вязкости, теплоемкости, теплопроводности, давления насыщения, электропроводности, поверхностного натяжения, скорости звука в жидкой и паровой фазах. Большинство установок не имело аналогов ни по методу, ни по диапазону возможных измерений. В 1966 году А.С. Басин закончил монтаж и наладку уникальной установки – гамма - плотномера П-1 для исследования плотности и теплового расширения жидких металлов при давлениях до 200 бар и температурах до 1800 К. Эта установка стала прародительницей целой серии гамма - плотномеров. В группе исследований вязкости была разработана теория и подробно проанализированы возможные варианты вибрационного метода для определения вязкости, создан высокочувствительный датчик для точного измерения малых амплитуд и разработано несколько вариантов вибрационных вискозиметров (А.Б. Каплун). В автоматическом варианте вискозиметра удалось добиться точности ~ 1 %, что существенно превышало точность аналогичных приборов других авторов. Был разработан новый комбинированный метод измерения поверхностного натяжения жидкостей, который позволил провести исследования поверхностного натяжения щелочных металлов в атмосфере собственных паров и инертных газов (А.А. Кирияненко).

В 1968 - 1969 г.г., в основном, завершены исследования теплофизических свойств щелочных металлов: измерена электропроводность (до 2000 К) и поверхностное натяжение (до 1500 К) расплавов Li, Na, K, Rb, Cs, а также вязкость Ga, Na, K, Rb, Cs и плотность Rb,

Cs, а также Ga и Pb (до 1600 К). Измерения поверхностного натяжения в атмосфере собственного пара проведены впервые. Выполнены тщательные dilatометрические и пикнометрические измерения плотности и коэффициентов объемного расширения K, Rb, Cs в окрестности точек плавления - кристаллизации. Показано, что значительное расхождение литературных данных по свойствам щелочных металлов может быть объяснено наличием газовых примесей в исследуемых металлах, а обнаруженные аномалии в поведении вязкости исследовавшихся образцов щелочных металлов вблизи температуры затвердевания – выпадением твердой фазы (гидраты, окислы) из расплава.

В лаборатории радиационно - кондуктивного обмена (заведующий Н.А. Рубцов) проведены измерения интегральных излучательных способностей металлов (Be, V, Cu, Al) в малоисследованном диапазоне низких температур, создана уникальная радиационно - калориметрическая установка (1971 г.) для измерения излучательных способностей материалов в диапазоне 5 – 80 К, измерена зависимость степени черноты сплава ниобия $\varepsilon = \varepsilon(T)$, включающая точку фазового перехода при $T = 9,1$ К, неизменная по отношению к маркам материала и классу поверхностей обработки образца (Н.М. Расторгуева).

После завершения тематики щелочных металлов основные усилия были сосредоточены на исследованиях вязкости, плотности и теплового расширения жидких металлов, для которых отсутствовали надежные экспериментальные данные. Сужение спектра исследуемых свойств было связано с уходом из лаборатории ряда ведущих сотрудников. Для расширения доступного интервала температур были созданы новые или коренным образом модернизированы существующие установки.

В группе А.Б. Каплуна, при участии В.Н. Генриха и М.И. Авалиани, проводились исследования вязкости олова, висмута, свинца, кадмия, германия, меди, марганца, железа, никеля и кобальта от температуры затвердевания до $800 \div 2100$ К. Исследованный интервал температур был расширен на $150 \div 200$ К по сравнению с литературными данными, а погрешность измерений доведена до лучших мировых стандартов. Было показано, что наблюдаемые гистерезисные явления и изломы на температурной зависимости вязкости, как и для щелочных металлов, связаны с выпадением окислов на поверхности зонда или их растворением в жидком металле. Предложен новый способ обобщения экспериментальных данных по вязкости жидкостей.

Исследования термических свойств чистых элементов продолжались значительно более длительное время. В группе А.С. Басина, а затем и в лаборатории ТФСР в 1974 – 1982 г.г., измерялись температурные и межфазные изменения плотности твердых и жидких Fe, Ho, Y, Sm, Gd, Te, Se, S, Yb (А.С. Басин, Я.Л. Колотов, С.В. Станкус, и др.). В частности, при исследовании чистого Fe было проведено измерение плотности расплава при переохлаждении на 280 К, что на 140 К ниже, чем температура $\delta \rightarrow \gamma$ структурного перехода в твердом состоянии (А.С. Басин, С.В. Станкус). Эти результаты, опубликованные впервые на 2-ой Всесоюзной конференции по свойствам жидких металлов, сплавов и шлаков в Свердловске (1976 г.), не превзойдены до настоящего времени.

В конце 1988 г. запущен в эксплуатацию новый сканирующий гамма- плотномер ГП-2 (конструкция С.В. Станкуса и Р.А. Хайрулина) с максимальной рабочей температурой 2500 К. Погрешности измерений для него составляли до 0,1...0,5 % по плотности, 2...10 % - по термическим коэффициентам расширения и 0,1...0,2 % - по скачкам плотности при плавлении. В настоящее время такая точность в области высоких температур соответствует высшему мировому уровню. Были измерены температурные зависимости плотности в твердом (от 293 К) и жидком состояниях, а также изменения плотности при плавлении - кристаллизации и других фазовых превращениях: Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi, V, Cr, Mn, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Ta, Mo, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu (С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин, П.А. Тягельский и др.), существенно расширен температурный интервал исследований, уточнены существующие данные, а значительная часть из них получены впервые и в настоящее время остаются единственными. Наиболее полно исследовалась группа редкоземельных металлов (РЗМ) или лантаноидов. Эксперименты с ними начаты в 1977 году и завершены в 1997 году. К началу исследований

свойства РЗМ оказались мало изученными, особенно при высоких температурах и в жидком состоянии. В то же время производство и область практического применения РМЗ быстро расширялись. Уже первые эксперименты показали, что на свойства РЗМ значительное влияние оказывают примеси, поэтому в лаборатории был налажен процесс очистки металлов методом вакуумной дистилляции. Для ряда РЗМ, кроме плотности, измерялись calorические свойства (энтальпия и теплоёмкость) в твердом и жидком состояниях на высокотемпературном (до 2500 К) массивном калориметре смешения, который запустили в эксплуатацию в начале 1990 года (конструкция С.В. Станкуса, А.В. Багинского). Для всех исследованных элементов составлены справочные таблицы температурных зависимостей свойств и определены их погрешности. Новые данные по свойствам лантаноидов позволили показать сохранение явления лантаноидного сжатия для расплавов РЗМ, объяснить нелинейную политерму плотности жидкого самария и оценить изменения металлической валентности церия, празеодима и самария при переходе твердое тело - жидкость, а также электронные параметры Грюнайзена иттрия и четырех тяжелых лантаноидов, установить общие закономерности изменения скачков плотности при плавлении ($\delta\rho_f$) чистых элементов в зависимости от электронного и кристаллического строения. Оценены объемные изменения при переходе твердое тело - жидкость для 22 неисследованных элементов. Получены выражения, связывающие скачки энтропии металлов при плавлении с величиной $\delta\rho_f$ и симметрией кристаллической решетки.

Полученные в исследованиях лабораторий ТФСВ и ТФСР численные данные о плотности и коэффициенте объемного расширения расплавов при температуре плавления и разработанная в Институте оригинальная кластерная модель наноструктуры жидких металлов позволили выполнить новые оценки критических параметров (плотности, температуры, давления) кривой сосуществования жидкость - пар 36 чистых металлов (А.С. Басин, 2002 г.). Позднее (2004 г.) модель наноструктуры расплавов и данные о скачках плотности при плавлении были использованы для оценки концентрации вакансий плавления металлов и их энергетических характеристик. Эти результаты показали, что вакансии плавления принципиально отличаются от вакансий в кристаллах.

ФРЕОНЫ, ГАЗЫ И ОРГАНИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ

Комплексное исследование свойств фреонов являлось важным направлением исследования свойств веществ, которое получило развитие почти с самого начала становления института. К 1970 г. в распоряжении лаборатории имелись установки для исследований изобарной теплоемкости фреонов в жидкой фазе методом непрерывного нагрева (В.А. Лавров), изобарной теплоемкости паров фреонов с помощью разработанного в ИТФ капиллярного проточного калориметра (В.А. Груздев, А.И. Шумская), плотности с помощью безбалластного пьезометра постоянного объема (А.А. Шиляков), поверхностного натяжения фреонов (А.А. Кирияненко), теплопроводности фреонов методом коаксиальных цилиндров (В.А. Груздев, А.И. Шестова), скорости распространения звука с помощью акустического резонатора и ультразвукового интерферометра (С.Г. Комаров), а также установка для определения критических параметров органических жидкостей (А.А. Шиляков). Впервые проведены исследования скорости звука в жидкой и паровой фазах фреонов Ф-11, Ф-21, Ф-12, Ф-142 в широком интервале температур и давлений. Опыты на различных установках в разных диапазонах частот позволили обнаружить акустическую дисперсию и найти ее зависимость от параметров состояния. Были измерены поверхностное натяжение фреонов Ф-11, Ф-12, Ф-21, Ф-22, Ф-142, Ф-114В2; изобарная теплоемкость жидких фреонов Ф-21, Ф-114В2 и паров фреонов Ф-12, Ф-21, Ф-22, Ф-142; плотность фреонов Ф-12, Ф-114В2; теплопроводность паров фреонов Ф-11, Ф-12, Ф-21, Ф-22, Ф-142. Уточнены критические параметры Ф-21 и измерены критические параметры Ф-114В2. Для всех исследованных фреонов составлены подробные таблицы теплофизических свойств. На тот период времени многие данные были получены впервые.

В связи с огромным заданием, который имел институт, рабочая группа по фреонам Советской комиссии по теплофизическим таблицам поручила ИТФ СО АН исследование теплоемкости, теплопроводности и критических параметров фреонов метанового ряда. В 1970 - 1973 г.г. в ИТФ под руководством В.А. Груздева выполнялись новые измерения теплоемкости и теплопроводности шести фреонов метанового и этанового рядов в более широком интервале параметров состояния. В то же время исследовалась изобарная теплоемкость фреонов Ф-12 и Ф-21 в жидкой фазе и Ф-11, Ф-12, Ф-13, Ф-21, Ф-22, Ф-23, Ф-142 в паровой фазе и теплопроводность этих фреонов в жидком и газообразном состояниях.

Результаты исследований переданы Рабочей группе по фреонам и в 1975 г. таблицы по теплоемкости паров фреонов метанового ряда опубликованы в сборнике ГСССД "Свойства и физические константы веществ. Теплофизические свойства веществ и материалов", а данные по теплопроводности фреонов метанового ряда вошли в справочник Государственной службы стандартов и справочных данных (ГСССД "Теплопроводность газов и жидкостей", 1978, Изд. Стандартов, авт. Н.Б. Варгафтик, Л.П. Филиппов, А.А. Тарзиманов, Е.Е. Тоцкий). В последующем данные ИТФ использованы и в зарубежных справочных изданиях.

Полученные результаты и рассчитанные по ним справочные таблицы в достаточной степени удовлетворяли потребностям науки и практики. Казалось, что эта тема окончательно ушла из направлений деятельности института. Однако после подписания Монреальского протокола, который ограничивал применение большинства хлорсодержащих фреонов, вновь появилась необходимость в экспериментальных исследованиях фторированных углеводородов (HFC), а также различных смесевых хладагентов и фторорганических жидкостей. Последнее связано с появлением более жестких экологических требований и бурным развитием химии фторсодержащих соединений. Лаборатория термодинамики активно включилась в эту деятельность в 1997 году, в результате чего созданы два новых экспериментальных стенда: сканирующий гамма - плотномер П-2М (С.В. Станкус) и измеритель теплопроводности "Волна" (А.В. Багинский). Первый давал возможность проводить измерения плотности органических жидкостей в жидкой и паровой фазах (включая критическую область) в интервале температур 290 – 550 К и давлениях до 100 бар, а второй – измерять молекулярную теплопроводность, теплоемкость и температуропроводность диэлектрических жидкостей до 450 К и 100 бар. Погрешности измерений на П-2М и "Волне" соответствовали лучшим мировым стандартам. В 1997 - 2006 годах под руководством В.А. Груздева и С.В. Станкуса выполнены исследования плотности (Р.А. Хайрулин, С.Г. Комаров), скорости звука (С.Г. Комаров), теплопроводности (А.В. Багинский, О.И. Верба) новых озонобезопасных фреонов R-227ea, R-236ea, R-404a, R-507 и C10M1 в широком интервале температур жидкого и газообразного состояний.

Еще одним классом теплоносителей, свойства которых исследовались в лаборатории ТФСВ, являлись диссоциирующие газы. Включение этой тематики в планы работ института (1972 г.) связано с разработкой в СССР проектов АЭС на четырехокиси азота. Исследование теплофизических свойств диссоциирующих паров четырехокиси азота проводилось по координационным планам АН СССР по заданию ГК СМ СССР по НИТ в контакте с ИЯФ Белоруссии. Необходимо отметить, что эти экспериментальные исследования связаны с большими трудностями, вызванными ядовитостью и химической агрессивностью тетраоксида диазота. В 1972 - 1977 г.г. была создана необходимая экспериментальная база и проведены исследования скорости и дисперсии звука в парах N_2O_4 в широких диапазонах изменения частоты и температуры (С.Г. Комаров), разработана теория распространения звука в химически реагирующих средах, учитывающая различие температурных зависимостей времен релаксации химических реакций и колебательных степеней свободы и программа для расчета на ЭВМ констант скорости реакции диссоциации N_2O_4 (В.А. Груздев, Ю.А. Веслогузов). Адекватная теория и полученные экспериментальные данные позволили впервые разделить вклады молекулярной и химической дисперсий в измеряемые дисперсионные кривые и рассчитать кинетические характеристики реакции диссоциации

N_2O_4 , а также подтвердили "замораживание" реакции диссоциации NO_2 на частотах выше 1 кГц.

Акустические исследования диссоциирующих газов, в частности четырехоксида азота, в СССР и в ИТФ СО АН существенно опережали аналогичные исследования за рубежом. В 1986 г. начаты исследования растворов $N_2O_4 - NO$. Добавки оксида азота NO к N_2O_4 снижают коррозионную активность смеси, в связи с чем возник практический интерес к системе $N_2O_4 - NO$. Исследование дисперсии звука в этой системе дает возможность проследить влияние низкомолекулярных добавок на кинетику диссоциации. Впервые была рассчитана константа скорости диссоциации и ее зависимость от температуры и концентрации оксида азота в растворах. Показано экспериментально, что константа диссоциации N_2O_4 возрастает с увеличением концентрации низкомолекулярного компонента (NO) в растворе.

На первом этапе (1980 – 1987 г.г.) исследования свойств органических жидкостей носили, в основном, прикладной характер и выполнялись по заказам. Измерения теплопроводности, температуропроводности и теплоемкости выполнены зондовым методом периодического нагрева, позволяющим подавить лучистый теплообмен (А.В. Багинский). Были исследованы моноклорфенилкселилэтан, полифторхлоруглерод, 2,6-метиланилин, FORMEL-N, моторные масла и другие нефтепродукты в диапазоне их технологических температур, а также теплопроводность нафталина и дифенила в твердом и жидком состояниях (А.В. Багинский, Р.А. Хайрулин). Результаты использованы НИИ ПО «Сибэлектротяжмаш» при проектировании теплообменных устройств электроагрегатов большой мощности.

Второй этап (1997 – 2006 г.г.) имел более фундаментальный характер. Исследовались теплопроводность, температуропроводность и теплоемкость жидких фаз, а также плотность жидкости и пара на линии насыщения пентафторбромбензола C_6F_5Br , октафтортолуола C_7F_8 , перфтортриэтиламина $N(C_2F_5)_3$, перфтордибромгексана $(CF_2)_6Br_2$, 1,1,3-тригидротетрафторпропилового спирта $C_3F_4H_4O$ и перфтордибутилового эфира $C_8F_{18}O$, перфторгексана C_6F_{14} , перфтороктана C_8F_{18} , гексафторбензола C_6F_6 и октафторбензола C_6F_5H , а также расслаивающихся систем n -гептан – перфторгексан и n -гексан – перфторгексан от комнатной до критической температуры (Р.А. Хайрулин, А.В. Багинский, С.В. Станкус). Особое внимание в этих экспериментах уделялось исследованию критических явлений. В частности, для ряда соединений определены критические параметры и критический индекс кривой сосуществования, впервые прямым методом исследован гравитационный эффект, связанный с высокой сжимаемостью вещества в окрестности критической точки.

В рамках международного проекта по созданию эталона температуропроводности жидкого полимерного материала проведены исследования теплопроводности, теплоемкости и плотности жидкого полидиметилсилоксана в интервале температур 20 - 140°C (А.В. Багинский, С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин). Анализ результатов, полученных от различных исследовательских групп из Германии, Великобритании, США, России и проводившийся в Национальной физической лаборатории Великобритании (National Physical Laboratory, United Kingdom) показал, что данные Института теплофизики СО РАН являются одними из наиболее подробных и точных.

Исследования свойств магнитных жидкостей (МЖ) - искусственных коллоидных растворов высокодисперсных ферро- и ферримагнетиков, проводились в 1979 – 88 г.г. (А.Б. Каплун, Ю.Д. Варламов). Интерес к ним возник в связи с использованием МЖ для решения целого ряда технических задач. Для этого были созданы две экспериментальные установки и проведены систематические исследования вязкости, плотности и магнитной восприимчивости МЖ типа «магнетит в керосине» в зависимости от температуры (от - 20°C до + 80°C), напряженности магнитного поля (от 0 до 700 кА/м) и концентрации твердой фазы (до 10 %). Экспериментально показано, что при отсутствии магнитного поля вязкость МЖ определяется концентрацией частиц дисперсной фазы и вязкостью жидкости-носителя. Обнаружен гистерезис вязкости МЖ при наложении и снятии магнитного поля. Установлено, что величина магнито-вязкого эффекта превышает значения,

предсказываемые теорией для невзаимодействующих частиц. Предложены эмпирические уравнения для описания зависимости вязкости и магнитной восприимчивости МЖ от параметров состояния.

В 1988 г. А.Б. Каплуном было предложено единое уравнение для описания коэффициента вязкости жидкости и газа как функции энергии взаимодействия, описывающее вязкость флюидов в пределах погрешности опытных данных. Позднее, совместно с А.Б. Мешалкиным, установлена предпочтительная структура термического уравнения состояния (УС) и получено простое трехпараметрическое УС жидкости и газа, превосходящее по точности описания известные в литературе малопараметрические УС, а также предложено УС реальных газов (регулярная часть), описывающее термические свойства большого круга веществ в широком интервале параметров состояния (до 1000 К и 1000 бар). С привлечением этих уравнений получена новая формула для описания коэффициента вязкости реальных газов в зависимости от температуры и плотности.

ВОДНОСОЛЕВЫЕ РАСТВОРЫ

Исследования водных растворов электролитов начаты в 1971 г. Необходимость их изучения возникла в Институте в связи с разработками абсорбционных бромисто - литиевых холодильных машин и тепловых насосов. Однако эти исследования имели гораздо более широкую область применения. Задачи уничтожения отходов химических производств, опреснения воды, добычи полезных веществ со дна океанов, разработка процессов разделения, селективной очистки, химического синтеза веществ и т.д. требуют информации о термодинамических и кинетических свойствах растворов. С фундаментальной точки зрения данные по свойствам являются базой для построения теории концентрированных растворов.

Особенностью исследований, которые были выполнены в ИТФ СО АН, являлась их комплексность и охват широкого температурного интервала. В первую очередь это относится к измерениям давления насыщенных паров. Систематические измерения давления паров над растворами выше 100°C в СССР проводились только в нашем Институте. Зарубежные работы оказались крайне малочисленны. Объясняется это трудностями измерения давления паров над растворами при высоких температурах.

В 1974 - 1975 г.г. в лаборатории разработана оригинальная методика измерения давления насыщенных паров над растворами (В.А. Груздев, О.И. Верба). Она позволила значительно повысить точность измерений и провести исследования в интервале температур от комнатной до 180°C. На этой установке измерено давление паров над растворами бромистого лития, хлористого лития, хлористого натрия, хлористого кальция, тройных растворов $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в широком интервале температур и концентраций. Большинство данных при высоких параметрах состояния получены впервые. Разработано полуэмпирическое уравнение состояния растворов электролитов, хорошо (в пределах погрешностей измерения) описывающее изменение термодинамических свойств растворов во всей области существования жидкой фазы при температурах 0...250°C. Составлены наиболее полные и точные PTx - таблицы водных растворов.

Плотность и тепловое расширение измерены для водных растворов LiBr и тройных растворов $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Данные по смешанным растворам получены с помощью U-образного манометрического плотномера в диапазоне температур 20 - 90°C. Плотность растворов $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$ исследовалась более подробно: в 1972 - 1973 г.г. - методом пикнометра-объемного дилатометра в интервале концентраций от 20 до 60 вес. % и в интервале температур 10 ÷ 140°C (Я.Л. Колотов, А.С. Басин), в 2005 г. - на гамма - плотномере П-2М до температуры 250°C (Р.А. Хайрулин), с погрешностью не выше 0,05 %. Новые исследования были инициированы возможным применением абсорбционных циклов в трехступенчатых термотрансформаторах с максимальной температурой 200°C. На автоматизированном калориметре методом непрерывного нагрева измерена (В.А. Лавров) теплоемкость водных растворов бромистого лития, хлористого лития, хлористого кальция и

тройных растворов $\text{NaCl}+\text{CaCl}_2+\text{H}_2\text{O}$ до 130°C , а методом максимального давления в газовом пузырьке - поверхностное натяжение системы $\text{LiBr}+\text{H}_2\text{O}$ и ряда других растворов (В.А. Груздев, Е.Я. Киселев). Теплопроводность водных растворов бромистого лития, хлористых кальция, лития, натрия, калия и тройных растворов $\text{NaCl}+\text{CaCl}_2+\text{H}_2\text{O}$ измерена (А.И. Шестова) в диапазоне температур $20-90^\circ\text{C}$ в широком интервале концентраций. Вязкость водных растворов измерялась (В.Н. Генрих, Л.Г. Захаренко) тремя различными методами: на капиллярном, ротационном и вибрационном вискозиметрах при температурах от 10 до 100°C и концентрациях до 50 масс. %. Были исследованы растворы бромистого лития различной степени чистоты, хлоридов кальция, лития, натрия и калия, а также тройных растворов $\text{NaCl}+\text{CaCl}_2+\text{H}_2\text{O}$. Все три метода дали результаты, согласующиеся в пределах ошибок измерений. Это свидетельствовало о том, что растворы электролитов ведут себя как нормальные ньютоновские жидкости. Данные измерений подтвердили резкое возрастание вязкости растворов хлористого лития при концентрациях выше 30 масс. % и позволили составить более точные и подробные таблицы вязкости этих растворов.

Результаты работ использованы СФ ПО "Техэнергохимпром" (г. Бердск) и ВНИИХолодмаш (г. Москва) при проектировании промышленных установок.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СПЛАВЫ

Начало исследований свойств сплавов восходит к 1971 году, когда в институте были начаты дефектометрические исследования литых изделий из авиационных сталей, алюминиевых и магниевых сплавов при комнатной температуре (А.С. Басин, С.П. Волчкова). Однако скоро стало ясно, что свойства сплавов в значительной мере зависят от условий выплавки и обработки расплава, поэтому проблему улучшения качества трудно решать без комплексного изучения их свойств как в твердом, так и в жидком состояниях. Для решения поставленных задач коренным образом модернизировали вибрационный вискозиметр (А.Б. Каплун) и гамма-плотномер П-1 (А.С. Басин).

Вязкость жидких сплавов систем железо - углерод (10 составов) и железо - кремний (8 составов) была измерена от ликвидуса до 1650°C (А.Б. Каплун, М.И. Авалиани, М.Ф. Крутько). На основе этих измерений построены температурные и концентрационные зависимости вязкости расплавов системы железо - углерод, необходимые в дальнейшем при исследовании влияния на вязкость и жидкотекучесть промышленных чугунов и сталей различных легирующих и модифицирующих компонентов. В 1977 году завершены работы по измерению вязкости сплавов на основе железа.

В 1973 г. под руководством А.С.Басина были начаты измерения плотности и других термических характеристик сплавов системы "железо - углерод" в жидком состоянии (Я.Л. Колотов, С.В. Станкус и др.). За последующие 15 лет выполнен огромный объем таких экспериментальных исследований в интервале температур $20... 1700^\circ\text{C}$ твердого и жидкого состояний. В экспериментах с использованием гамма - плотномера П-1М измерялся большой комплекс свойств: температуры фазовых превращений, плотность, скачки плотности при структурных переходах и плавлении - кристаллизации, величины физической усадки и коэффициенты теплового расширения. Эти данные принципиально важны для получения высококачественных отливок, слитков и изделий, получаемых из них. Работы выполнялись по заданиям крупнейших заводов и НИИ: "Тяжстанкогидропресс", НАПО им. Чкалова, НФ НИАТ, ИПФ (Новосибирск), "Сибэлектросталь" (Красноярск), НИИПТМАШ (г. Краматорск), ПО "Ижорский завод", ПО "Балтийский завод", ЦНИИ "Прометей" (г. Ленинград), ВИАМ, ЦНИИТМАШ (г. Москва). Были исследованы: 13 составов системы $\text{Fe}+\text{C}$ (на образцах индивидуальной выплавки); проведено 2 опыта с последовательным растворением углерода от чистого железа до $0,5$ % масс. с шагом $0,1$ % ; более 10 марок простых углеродистых сталей, более 15 марок низколегированных сталей, более 15 марок специальных высоколегированных сталей; специальные авиационные сплавы ЖС-6У, ВЖЛ-16, ХН70Ю и др.; более 60 составов чугунов, главным образом - околэвтектические, в том числе ряд чистых синтетических $\text{Fe}+\text{C}$ - сплавов эвтектического состава; аморфизирующиеся

сплавы $\text{Fe}_{58}\text{Co}_{20}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ и $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_8\text{B}_{12}$; литейные магниевые и алюминиевые сплавы МЛ-5, ВАЛ-10, ряд алюминиевых сплавов, алюминиевых и обычных бронз, латуней и др. сплавов (Я.Л. Колотов, С.В. Станкус, А.В. Багинский и др.).

С использованием полученных экспериментальных данных установлены закономерности изменений плотности многокомпонентных сталей в жидком состоянии, найдены, в частности, корреляции между температурой ликвидус и плотностью расплава сталей в точке ликвидус, между изменением объема сталей при кристаллизации и специальным комплексным параметром термического подобия сплавов. Был предложен способ расчета температурной зависимости доли твердой фазы в кристаллизирующихся многокомпонентных сталях - модифицированное правило рычага и обобщенное правило рычага, основанные на принципах подобия в процессах кристаллизации сплавов. Разработана система численных критериев подобия эвтектических сплавов и обнаружены корреляции между температурными и плотностными характеристиками первичной кристаллизации многокомпонентных чугунов, разработаны и внедрены в качестве заводских стандартов оригинальные таблицы рекомендуемых численных данных (А.С. Басин).

В 1984 г. под руководством В.А. Груздева и С.В. Станкуса начаты экспериментальные исследования свойств сплавов РЗМ специального назначения. Измерялись термические свойства (293 – 1790 К), теплопроводность (293 – 470 К) и электросопротивление (293 К) пятнадцати сплавов. Были определены температуры фазовых превращений и изменения удельного объема при структурных переходах и плавлении - кристаллизации; рассчитаны термические коэффициенты расширения и числа Лоренца; составлены таблицы термических свойств сплавов для всего интервала измерений; получены эмпирические зависимости термических свойств твердых и жидких сплавов РЗМ суммарного содержания легирующих добавок; показана возможность применения аддитивного приближения для расчетов плотности по групповым вкладкам входящих в их состав металлов и интерметаллидов. Предложена методика оценки валентного состояния лантаноида в промежуточном соединении по данным о плотности и рассчитаны величины валентности для интерметаллидов в системе РЗМ – Al.

Несмотря на наличие "ударных программ" по изучению свойств сплавов, которые имели основной целью обеспечение необходимыми данными промышленности, в Институте не прекращались фундаментальные исследования многокомпонентных металлических и полупроводниковых систем. Первыми в этом ряду проводились эксперименты по влиянию примесей на свойства щелочных металлов, которые описаны в соответствующем разделе. Затем А.С. Басин и Б.Н. Козлов (1972 г.) изучили кристаллизацию сплавов Ga-Sn и впервые в институте исследовали характер изменения плотности в этом процессе. Принципиальными являются, также, работы А.Б. Каплуна (1978 – 1980 г.г.) по изучению вязкости и фазовых равновесий в сплавах Pb-Bi, In-Ga, In-Sn и In-Ga-Sn, где показано, что в реальных условиях кристаллизация всегда протекает неравновесно и ликвационные процессы могут сдвигать линии фазовых равновесий и приводить к существенной неоднородности образцов, вызывая появление кажущихся аномалий физических свойств расплавов. Эти исследования легли в основу созданного в институте оригинального, не имеющего аналогов в мире, вибрационного метода фазового анализа (А.Б. Каплун).

Интенсивность работ в этом направлении существенно возросла после ввода в эксплуатацию сканирующего гамма-плотномера ГП-2, который позволяет измерять градиенты концентрации, возникающие в поле тяжести Земли. Были разработаны и реализованы новые экспериментальные методики исследования фазовых равновесий в расслаивающихся жидких бинарных системах (С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин) и процессов массопереноса (в том числе – взаимной диффузии) в высокотемпературных бинарных расплавах, основанные на непосредственном изучении эволюции профиля концентрации в неомогенном жидком образце с помощью проникающего излучения (Р.А. Хайрулин). Созданные методы имели ряд существенных преимуществ перед традиционными методиками и позволили значительно расширить возможности экспериментальных исследований высокотемпературных расплавов и, в частности, систем с ограниченной

растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях. Были исследованы фазовые равновесия в шести расслаивающихся бинарных жидкометаллических системах Al-In, Al-Pb, Bi-Ga, Bi-Zn, Cu-Pb, Ga-Pb. Получены новые достоверные данные по границам области несмешиваемости, которые существенно уточняют фазовые диаграммы систем. С высокой точностью установлены координаты критических точек на линиях равновесия жидкость - жидкость. Впервые исследовано асимптотическое поведение кривых сосуществования вблизи критических точек и надежно определены их критические индексы. Исследована взаимная диффузия для бинарных жидкометаллических систем Bi-Ga, Al-Ge, Mg-Pb, Sn-Pb. Данные по коэффициентам взаимной диффузии для расплавов висмут - галлий получены впервые. Установлено, что температурная зависимость коэффициентов взаимной диффузии исследованных систем в пределах ошибок измерений подчиняется закону Аррениуса. Для жидкой системы висмут - галлий, имеющей область несмешиваемости, влияние критической точки растворения на взаимную диффузию перестает наблюдаться при $T > 1,075 T_C$. В этих экспериментах, а также в опытах с расплавами Bi-Pb, $Li_{17}Pb_{83}$, Cd-Hg-Te, $CeAl_{12}$, $PrAl_{12}$, $NdAl_{12}$, InSb, HgTe, $CuTiSe_2$, $CuTlTe_2$ показано, что за исключением составов, отвечающих промежуточным соединениям², плавление и кристаллизация даже гомогенных образцов всегда приводит к возникновению градиентов концентрации. Это, в свою очередь, является основной причиной наблюдаемых в экспериментах гистерезисов, изломов, скачков и прочих аномалий в температурных зависимостях свойств расплавов, а также существенного разброса в положении линий фазовых равновесий на диаграммах состояния.

В 2004 г. предложен новый подход к созданию материалов с отрицательным или близким к нулю коэффициентом теплового расширения, который основан на межфазном перераспределении компонентов. Впервые экспериментально показано наличие явления отрицательного теплового расширения в эвтектическом сплаве висмут - свинец. Разработаны методы регулирования абсолютной величины коэффициента термического расширения в двухфазных материалах (Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус).

КОМПОЗИЦИОННЫЕ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

В 1978 г. по координационному плану НИР СО АН СССР и Минмаша под руководством В.А. Груздева начаты работы по исследованию теплопроводности твердых композиционных материалов. Перед лабораторией была поставлена задача: создать методики и приборы для быстрого определения и контроля теплофизических характеристик стеклопластиков и изделий из них; разработать методы измерения теплофизических характеристик сложных композиционных материалов и материалов с размытыми фазовыми превращениями. Анализ показал, что существовавшие на тот период времени экспериментальные методы исследования теплофизических свойств таких материалов являлись непригодными. Поэтому была разработана методика и построен оригинальный алгоритм определения температурных зависимостей эффективной теплопроводности и объемной теплоемкости материалов в области сильной нелинейности по измеренным граничным температурам и тепловым потокам (В.А. Груздев, Ю.А. Коваленко, Ю.А. Веслогузов). В 1978 - 1979 г.г. были изготовлены и переданы заказчику приборы для измерения теплопроводности плохих проводников тепла (автоматический λ - калориметр) и прибор для контроля однородности и измерения температуропроводности изделий в интервале температур 20 - 300°C (В.В. Гутин). В 1984 - 1990 г.г. разработан и создан первый в СССР полностью автоматизированный теплофизический прибор – C, λ - калориметр для одновременного измерения комплекса теплофизических свойств (теплоемкости, температуро- и теплопроводности) материалов с сильно нелинейными свойствами, включая материалы с протекающими в процессе измерений фазовыми и химическими превращениями (Ю.А. Веслогузов, С.Г. Комаров). Используя разработанное в лаборатории

² Для оксидных систем это выполняется не всегда.

ТФСВ оборудование, начаты исследования свойств гетерогенных материалов. Была измерена теплопроводность высокопористых (30...80 %) спрессованных мелкодисперсных металлических порошков (железа, никеля, кобальта, титана, циркония) в зависимости от температуры, плотности и микроструктуры, температуропроводность сплавов на основе нихрома и алюминиды никеля в интервале температур 90...400 К. Изучено влияние карбида титана и углеродного волокна на теплопроводность сплавов. Экспериментально изучено влияние состава и пористости в интервале температуры 20...200°C на эффективную теплопроводность спрессованных порошковых смесей Ni-Al и Zr-Al. На основании полученных данных показано, что между эффективной теплопроводностью и модулем упругости в спрессованных порошках с малыми межчастичными контактами существует аналогия и предложена простая модель для описания процессов переноса в таких материалах. На основании тепломеханической аналогии обобщены полученные экспериментальные данные и предложен полуэмпирический метод прогнозирования теплопроводности спрессованных металлических порошков при пористости $P \geq 0,3$ (В.А. Груздев, Ю.А. Коваленко).

В 1994 году впервые исследована кинетика превращения ультрадисперсных алмазов со средним размером частиц 4,2 – 4,7 нм в углерод луковичной структуры при температурах 1400 – 2000 К (Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус). Значительное отличие величины энергии активации превращения, измеренной в настоящей работе, от литературных данных, полученных в диапазоне температур 2150 – 2300 К, указывало на существенное различие механизмов графитизации в низко- и высокотемпературной областях. Установлено, что граница между областями близка к температуре Дебая для алмаза.

В лаборатории Н.А. Рубцова выполнено исследование оптических свойств двумерных систем, случайно расположенных на подложке сферических частиц серебра одного размера. Показано, что в зависимости от концентрации частиц меняется характер их взаимодействия, а соответствующее этому взаимодействию проявление коллективного эффекта сводится к смещениям и изменениям структуры резонанса поглощения излучения (М.Н. Дулин, 1988 г.)

ЧИСТЫЕ ОКСИДЫ, ФТОРИДЫ И ИХ СИСТЕМЫ

Впервые "оксидная тематика" появилась в лаборатории в начале семидесятых годов, когда была измерена плотность и процесс затвердевания алюмоборосиликатного безщелочного стекла типа "Е" и чистой окиси бора B_2O_3 в широком интервале температур, охватывающем жидкое и твердое состояния и впервые - область стеклования (А.В. Багинский, А.С. Басин), а также проведены измерения плотности и вязкости расплавов систем окиси свинца – пятиокиси ванадия, окись лития – пятиокись ванадия (А.Б. Каплун, В.Н. Генрих). В дальнейшем исследования этого класса материалов существенно расширились, чему способствовало создание новых установок и совершенствование экспериментальных методик. С.В. Станкусом, Р.А. Хайрулиным, П.А. Тягельским и К.М. Ляпуновым на гамма - плотномере ГП-2 исследованы термические свойства и процессы равновесной и неравновесной кристаллизации редкоземельных гранатов (ИАГ, ГТГ, НТГ, СТГ, ГСГГ, ИСГГ, КНГГ, ГКМЦГГ), вольфраматов ($KY(WO_4)_2$, $K_2W_2O_7$), систем (Al_2O_3 - Y_2O_3 , $KY(WO_4)_2$ - $K_2W_2O_7$), лейкосапфира, кварцевого стекла и трифторидов лантаноидов (YF_3 , LaF_3 , NdF_3 , SmF_3 , DyF_3 , GdF_3 , HoF_3 , ErF_3 , YbF_3 , LuF_3 , LiF_3 , $LiYF_4$) в твердом и жидком состояниях до 1340...2400 К, определены температуры и скачки объема при межфазных превращениях. Показано, что возникновение метастабильных фаз зависит от величины перегрева расплавов и времени выдержки в жидком состоянии. Измерения свойств большинства соединений при высоких температурах проведены впервые и остаются единственными. Составлены справочные таблицы для всего интервала измерений.

На основании анализа полученных зависимостей "свойство – радиус редкоземельного иона" для фторидов РЗЭ установлено, что, как и для твердого состояния, структура жидких фаз данных соединений зависит от соотношения радиусов аниона и катиона. Показано, что структура ближнего порядка высокотемпературных фаз типа α - YF_3 для фторидов тяжелых

редкоземельных металлов близка к структуре ближнего порядка их расплавов. В целом, полученные результаты и их анализ позволили существенно уточнить и дополнить литературные данные по полиморфизму трифторидов редкоземельных элементов и получить значительно более систематизированную картину фазовых переходов в ряду $\text{LaF}_3\text{--LuF}_3$.

Получены эмпирические зависимости термических свойств твердых и жидких РЗГГ от атомного номера лантаноида. Рассчитаны плотность, ТКР и изменение объема при плавлении для еще неисследованных материалов. Погрешность этих данных (1...3 %) вполне достаточна для обеспечения потребностей технологических процессов выращивания высококачественных монокристаллов. Показана возможность применения аддитивного приближения для расчетов плотности гранатов по групповым вкладкам входящих в их состав основных окислов.

Экспериментально обнаружено и исследовано явление аномального прохождения гамма - излучения с энергией 0,662 МэВ через совершенные монокристаллы галлиевых гранатов при малых углах между осью пучка гамма - квантов и выделенными кристаллографическими направлениями. Показано, что по ряду параметров данный эффект аналогичен известному эффекту каналирования заряженных частиц в кристаллах.

Параллельно с исследованием термических свойств А.В. Багинским и К.М. Ляпуновым выполнены измерения калорических свойств GdF_3 , DyF_3 , HoF_3 , ErF_3 , LuF_3 в интервале температур 400...1650 К твердого и жидкого состояний. Уточнены изменения энтальпии и теплоемкости ФРЭ при фазовых превращениях. Впервые исследованы калорические свойства структуры типа LaF_3 у трифторида диспрозия. Показано, что ангармоническая составляющая колебательной теплоемкости трифторидов редкоземельных элементов изменяется пропорционально кубу температуры. Установлены корреляции изменения энтальпии расплава, энтропии плавления от радиуса катиона, а также взаимные корреляции термических и калорических свойств. Предложено двухпараметрическое уравнение (параметры – радиус катиона и температура плавления), описывающее экспериментальные данные по энтальпии расплавов ФРЭ.

С помощью созданных в Институте вибрационных методов фазового анализа и вискозиметрии А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин провели комплексные систематические исследования фазовых равновесий в 11 двойных оксидных системах: $\text{Li}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$; $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$; $\text{K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$; $\text{Rb}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$; $\text{Cs}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$; $\text{Li}_2\text{O--SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$; $\text{K}_2\text{O--SiO}_2$; $\text{BaO--B}_2\text{O}_3$; $\text{K}_2\text{O--Nb}_2\text{O}_5$; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ и в нескольких тройных и четвертных системах на основе оксида бора: $\text{Li}_2\text{O--Cs}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$; $\text{Li}_2\text{O--LiF--B}_2\text{O}_3$; $\text{BaO--Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$; $\text{BaO--Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--PbO}$. Были получены новые высокоточные и надежные экспериментальные данные о температурах фазовых равновесий более чем на 600 составах. Во всех изученных системах определено влияние термовременных условий проведения опыта на образование конкурирующих фаз и соединений и возможность реализации стабильных и метастабильных фазовых диаграмм. Установлены условия, при которых возможно конгруэнтное плавление ряда перитектически плавящихся соединений в данных системах. Показано, что линии (поверхности) ликвидуса продолжают как выше, так и ниже температуры неинвариантного равновесия. Установлено существование в изученных системах ряда неизвестных ранее соединений и фаз. Установлено, что удовлетворительное описание ликвидуса большинства соединений, существующих в этих системах, можно получить в рамках модели субрегулярного раствора.

Рассчитана степень диссоциации в точке плавления конгруэнтно плавящихся соединений, имеющих в изученных системах. Показано, что переохлаждение относительно температуры плавления соединения до начала кристаллизации возрастает с увеличением степени диссоциации соединения. Предложена модель, объясняющая эту корреляцию.

Показано, что на концентрационных зависимостях вязкости всех изученных систем отсутствуют какие-либо особенности, связанные с наличием на фазовой диаграмме тех или иных соединений. Для системы оксид висмута - оксид германия получены систематические данные по вязкости расплавов в широком интервале температур и концентраций и составлены интерполяционные уравнения.

В лаборатории Н.А. Рубцова был выполнен цикл фундаментальных исследований излучательных способностей ε дисперсных потоков, содержащих окислы металлов (Al_2O_3 , BeO). Отмечен резко выраженный селективный характер излучения, а также инверсия зависимостей $\varepsilon = \varepsilon(\lambda)$, при $\lambda = 0,4 - 1,2$ мкм в области температур плавления. При 2400 К значения ε_λ для Al_2O_3 меняются от 0,3 до 0,01. В диапазоне $T = 2000 \div 2350$ К значения ε_λ для BeO увеличиваются до 5 раз (А.А. Емельянов). Исследования оптических свойств поликристаллических и пирометрических графитов, промышленных титановых сплавов, оксидных огнеупоров и расплавов борного ангидрида, выполненных в отделе, обобщены в монографии (Н.А. Рубцов, Е.И. Аверков, А.А. Емельянов, 1988 г.)

Лаборатория ТФСВ также приняла участие в решении проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. В 1986 – 1988 годах В.А. Груздевым, Ю.А. Веслогузовым и Ю.А. Коваленко исследована температуропроводность ВТСП - керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в диапазоне температур от 80 К до 200 К. Использовалась автоматизированная установка для измерения температуропроводности твердых материалов, работающая по методу плоских температурных волн. Было показано, что при переходе в сверхпроводящее состояние скачок температуропроводности (~ 5 %) значительно больше, чем соответствующий скачок теплоемкости (1,5 – 2 %). Этот результат указал на преобладание фонного переноса в механизме теплопроводности ВТСП.

Огромный вклад в исследования свойств веществ и материалов внесли инженерно-технические работники и рабочие. Без их таланта, профессионализма и трудолюбия невозможно было создать новые установки, получить и обработать огромные массивы экспериментальных данных, достойно оформить результаты исследований. Среди большого числа сотрудников этой категории наибольшее время отдали нашему институту С.П. Волчкова, В.В. Бердникова, А.И. Зинина, З.Ф. Синенкина, М.Ф. Крутько, В.И. Чупин, В.Н. Шаравин.

Автор выражает искреннюю благодарность А.С. Басину, Л.А. Боярскому, В.А. Груздеву, А.Б. Каплуну, Э.В. Матизену, Н.А. Рубцову и многим другим сотрудникам Института теплофизики и неорганической химии СО РАН за помощь в подготовке рукописи и критические замечания. Их воспоминания, наряду с имеющимися документами и публикациями, явились основой этой работы.

Некоторые диссертационные работы

1. Авалиани М.И. "Высокотемпературные исследования вязкости металлических расплавов вибрационным методом", к.т.н., 1974 г.
2. Аверков Е.И. «Радиационные свойства конструкционных материалов в высокотемпературных технологических процессах», д.т.н., 1988 г.
3. Багинский А.В. "Калорические свойства лантаноидов в твердом и жидком состоянии (Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu)", к.ф.-м.н., 1997.
4. Басин А.С "Термические свойства и кристаллизация чистых металлов и технически важных сплавов на основе железа", д.т.н., 1990 г.
5. Боярский Л.А. "Электронные корреляции в редкоземельных металлах – фазовые переходы и свойства антиферромагнитного состояния", д.ф.-м.н., 2001 г.
6. Варламов Ю.Д. "Вязкость и магнитная восприимчивость магнитных жидкостей умеренных концентраций", к.ф.-м.н., 1987 г.
7. Верба О.И. "Экспериментальные исследования ρ - t - ζ -диаграммы водных растворов электролитов", к.т.н., 1994 г.
8. Веслогузов Ю.А. "Скорость звука и кинетика диссоциаций N_2O_4 в газовых растворах диоксид азота – оксид азота", к.ф.-м.н., 1990 г.
9. Генрих В.Н. "Экспериментальное исследование вязкости жидких металлов", к.т.н., 1970 г..

10. Груздев В.А. "Теплоемкость и плотность щелочных металлов и гидрида лития", к.т.н., 1962 г.
11. Емельянов А.А. "Экспериментальное исследование оптических свойств окислов алюминия и бериллия при высоких температурах", к.т.н., 1979 г.
12. Каплун А.Б. "Вибрационные методы, вязкость и фазовые превращения вблизи температуры ликвидус металлических расплавов", д.т.н., 1987 г.
13. Кирияненко А.А. "Экспериментальное определение поверхностного натяжения теплоносителей", к.т.н., 1969 г.
14. Коваленко Ю.А. "Методы исследования теплофизических характеристик гетерогенных материалов", к.ф.-м.н., 1987 г.
15. Комаров С.Г. "Исследование скорости и дисперсии звука в диссоциирующих парах четырех-окси азота", к.т.н., 1980 г.
16. Краев О.А. "Измерение теплопроводности твердых тел в монотонном режиме за один эксперимент", к.т.н., 1958 г.
17. Крафтмахер Я.А. "Теплоемкость металлов при высоких температурах: образование вакансий и фазовые переходы второго рода", д.ф.-м.н., 1968 г.
18. Ляпунов К.М. "Исследование термодинамических свойств трифторидов тяжелых редкоземельных элементов", к.ф.-м.н., 2000 г.
19. Макарова О.П. "Экспериментальные исследования поверхностного натяжения расплавленных щелочных металлов", к.т.н., 1968 г.
20. Матизен Э.В. "Диффузия и равновесные термодинамические свойства вблизи критических точек", д.ф.-м.н., 1979 г.
21. Мартынец В.Г. "Термодинамические свойства бинарных газовых растворов вблизи критической точки растворителя", д.ф.-м.н., 1999 г.
22. Мешалкин А.Б. "Исследование фазовых превращений и физических характеристик щелочно-боратных и щелочно-силикатных систем вибрационными методами", д.ф.-м.н., 2006 г.
23. Паташинский А.З. "Теория фазовых переходов 2-го рода основанная на гипотезе подобия флуктуаций разных масштабов", д.ф.-м.н., 1968 г.
24. Пауков И.Е. "Низкотемпературная калориметрия и термодинамические свойства веществ различных классов", д.х.н., 1983 г.
25. Расторгуева Н.М. "Экспериментальное исследование интегральных полусферических излучательных способностей материалов в области температур 5-360 К", к.ф.-м.н., 1983 г.
26. Рубцов Н.А. "Исследование радиационного и комбинированного переносов тепла", д.т.н., 1970 г.
27. Семячкин Б.Е. "Экспериментальные исследования удельного электрического сопротивления жидких щелочных металлов", к.т.н., 1968 г.
28. Соловьев А.Н. "Разработка методов и исследование свойств расплавленных щелочных металлов", д.т.н., 1966 г.
29. Станкус С.В. "Термодинамические свойства и фазовые превращения редких элементов, их сплавов и соединений в конденсированном состоянии", д.ф.-м.н., 1992 г.
30. Стельмах А.А. "Экспериментальное исследование температуропроводности тугоплавких металлов при высоких температурах", к.т.н., 1966 г.
31. Хайрулин Р.А. "Плотность, тепловое расширение и фазовые превращения жидких металлов, сплавов и соединений редкоземельных элементов", д.ф.-м.н., 2003 г.
32. Шестова А.И. "Исследования теплопроводности фреонов метанового ряда", к.т.н., 1977 г.
33. Шиялков А.А. "Экспериментальные исследования термических свойств и критических параметров фреонов Ф-21 и Ф-114В2", к.т.н., 1971 г.