

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Э. Э. Шпильрайн, Д. Н. Каган, С. Н. Ульянов, Измерение теплоемкости и теплот фазовых переходов бария импульсно-дифференциальным методом, *ТВТ*, 1980, том 18, выпуск 6, 1184–1190

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 34.239.153.44

6 ноября 2024 г., 07:00:15



УДК 536.6

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ТЕПЛОТ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ БАРИЯ ИМПУЛЬСНО-ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Шпильрайн Э.Э., Каган Д.Н., Ульянов С.Н.

Приведено описание метода измерения теплоемкости веществ в твердом и жидком состояниях и теплот фазовых переходов, основанного на анализе релаксационных температурных кривых исследуемого образца и образца с известной теплоемкостью после ступенчатого изменения температуры нагревателя. Рассмотрено влияние неравномерности температурного поля образца. Представлены результаты экспериментального исследования теплоемкости бария в интервале температур 750–1800 К.

Потребности в расширении температурного диапазона исследований калорических свойств веществ с высокой химической активностью, повышенный интерес к процессам в области фазовых переходов, возрастание требований к точности получаемых данных постоянно побуждают к поиску новых экспериментальных методик.

Большое распространение получают импульсные методы как наиболее перспективные для высокотемпературных исследований. Нагрев образцов в них осуществляется либо сразу от комнатных температур до максимальных вследствие подачи мощного импульса тока [1–3], либо производится сравнительно небольшой дополнительный подогрев образца, нагретого до высокой температуры [4, 5]. Указанные методы могут применяться только для металлов, так как ввод мощности осуществляется непосредственным пропусканием тока через образец. В случае высокой скорости нагрева, например при взрыве проводников [3], наблюдается крутой рост теплоемкости при температуре более $0,8T_{пл}$. Это, очевидно, свидетельствует о том, что в названных условиях отсутствует равновесная концентрация вакансий в кристаллической решетке образца и поэтому нельзя определить теплоемкость, соответствующую равновесным термодинамическим условиям.

Следующая группа объединяет методы, в которых образцы находятся в условиях регулярного теплового режима третьего рода, т. е. осуществляется их периодический нагрев. Например, в [6] модулированный нагрев образцов происходит при пропускании через них переменного тока, т. е. метод опять-таки пригоден только для исследования свойств металлов. В методиках, описанных в [7], тепловые характеристики образцов определяются при анализе распространения тепловых волн в образце. В этом случае основной определяемой величиной является температуропроводность, но в ряде вариантов можно получить также и теплоемкость. Однако оба метода [6, 7] не дают возможности найти теплоту фазового перехода.

Определить ее, а также и теплоемкость позволяют методы монотонного теплового режима, основанные на закономерностях приближенного анализа нелинейного уравнения теплопроводности (см., например, [8]). Один из таких методов — непрерывное охлаждение с калибровкой ско-

рости теплопотерь по теплотам плавления изученных веществ — применен Джонсоном и Алленом [9] для измерения теплоты плавления. Попытка в какой-то степени объединить достоинства перечисленных методов, избавляясь от недостатков, сделана при разработке импульсно-дифференциального метода измерения теплоемкости и теплот фазовых переходов, являющегося вариантом сравнительного метода [10]. Он предназначен для исследования свойств как металлов, так и неметаллов в твердом и жидком состояниях. Созданная для реализации этого метода установка позволяет проводить исследования в диапазоне 500—3000 К. В данной работе используется измерительная схема для температур до 2000 К.

Метод основан на сравнении скорости изменения температуры исследуемого образца со скоростью соответствующего процесса для образца с известной теплоемкостью при ступенчатом изменении температуры окружающей среды. Образец подвешен внутри длинного трубчатого нагревателя на тонкой нити, теплообменом по которой можно пренебречь. В вакууме теплообмен между образцом и нагревателем происходит только за счет излучения. В газовой среде добавляются кондуктивная и в общем случае термогравитационная составляющие, хотя соответствующее конструктивное выполнение может обеспечить пренебрежимо малое значение последней.

Предположим, что в некоторый момент времени температура нагревателя мгновенно изменилась от значения T_0 до значения T_1 и затем остается постоянной. Тогда температура образца начнет изменяться, стремясь к температуре нагревателя T_1 , которая является для образца температурой окружающей среды. Скорость этого изменения $dT/d\tau$ зависит от полной теплоемкости образца cG (G — вес образца) и от величины теплового потока q на его поверхности, что можно выразить в виде уравнения теплового баланса

$$cG(dT/d\tau) = q. \quad (1)$$

Из (1) видно, что для нахождения теплоемкости достаточно знать скорость изменения среднemasсовой температуры $dT/d\tau$ и величину потока q . Тепловой поток определяется только параметрами поверхности образца, т. е. относительной температурой поверхности ψ (разностью температур среды и поверхности), площадью и условиями теплоотдачи на поверхности. В общем случае последние зависят от абсолютной температуры. Теплофизические свойства самого образца не имеют при этом непосредственного значения.

Возьмем два контейнера одинаковой формы и размеров, изготовленные из одного и того же материала, что обеспечивает равенство коэффициентов теплоотдачи при одинаковых температурах, и в один поместим исследуемое вещество, а в другой — образец с известной теплоемкостью. При одной и той же температуре окружающей среды (нагревателя) и соблюдении одинаковых условий теплообмена тепловые потоки на поверхности обоих образцов будут равны в момент равенства температур этих поверхностей. Это означает, что

$$c_n G_n (dT/d\tau)_n = c_c G_c (dT/d\tau)_c. \quad (2)$$

Здесь и далее индексы n и c относятся соответственно к исследуемому и сравниваемому образцам. Отсюда теплоемкость исследуемого образца

$$c_n = c_c \frac{G_c (dT/d\tau)_c}{G_n (dT/d\tau)_n}. \quad (3)$$

Учитывая, что в опытах с ампулами вес образца складывается из веса самого исследуемого вещества G_n , веса контейнера G_k и термодатчика G_r ,

теплоемкость исследуемого вещества рассчитывается по формуле

$$c_x = c_0 \frac{G_0 (dT/d\tau)_0}{G_x (dT/d\tau)_x} + c_k \frac{G_{kc} (dT/d\tau)_{kc} - G_{кн} (dT/d\tau)_{кн}}{G_x (dT/d\tau)_x} + c_r \frac{G_r (dT/d\tau)_{rc} - (dT/d\tau)_{rx}}{(dT/d\tau)_x} \quad (4)$$

Индексы к и т относятся соответственно к контейнеру и термодатчику. Если в качестве образца сравнения используется металлический блок, изготовленный из того же материала, что и контейнер, то расчетная формула упрощается

$$c_x = c_0 \frac{G_k}{G_x} \left[\frac{G_0 (dT/d\tau)_0}{G_k (dT/d\tau)_x} - 1 \right] + c_r \frac{G_r}{G_x} \left[\frac{(dT/d\tau)_0}{(dT/d\tau)_x} - 1 \right] \quad (5)$$

Предполагается, что в случае достаточно тонкого металлического контейнера выполняется приближенное равенство $(dT/d\tau)_k \approx (dT/d\tau)_x$. Кроме того, если значения температуропроводности исследуемого и сравниваемого образцов близки, то $(dT/d\tau)_{rc} / (dT/d\tau)_{rx} \approx (dT/d\tau)_c / (dT/d\tau)_x$. Для определения теплоемкости достаточно получить термограммы процесса изменения температуры образцов и с учетом известной теплоемкости образца сравнения рассчитать теплоемкость исследуемого вещества.

Аналогично определяется и теплота фазового перехода L . Пусть в процессе изменения температуры образца в нем происходит фазовый переход первого рода. Тогда на термограмме будет видно, что в течение некоторого времени $\Delta\tau$, от момента времени τ_1 до τ_2 , температура образца остается постоянной, равной температуре фазового перехода. На участке $\tau_1 - \tau_2$ справедливо выражение

$$LG_x = q\Delta\tau \quad (6)$$

Величина теплового потока q при температуре фазового перехода T_x определяется в опыте с образцом сравнения при этой температуре

$$q = c_c G_c [(dT/d\tau)_c]_{T=T_x} \quad (7)$$

В результате имеем

$$L = c_c \frac{G_0}{G_x} \left[\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_c \right]_{T=T_x} \Delta\tau \quad (8)$$

До сих пор говорилось о температуре образца, не уточняя, о какой именно температуре идет речь. Так как в рассматриваемых процессах имеет место распределение температуры по образцу, то во всех приведенных формулах фигурирует среднеобъемная температура \bar{T}_v . Сравнение скоростей изменения этой температуры на исследуемом и сравниваемом образцах проводится при равенстве величин тепловых потоков на поверхностях обоих образцов. Необходимым условием для этого является равенство температур на поверхности образцов. Здесь имеется в виду средняя по поверхности температура \bar{T}_r .

В эксперименте измерение температуры проводится только в одной точке образца (его геометрическом центре), поэтому возникает вопрос об отличии получаемого значения от среднеобъемной и средней по поверхности температур.

В общем случае задача о распределении температуры в многослойном цилиндре не имеет решения в явном виде для нелинейных условий теплоотдачи на границе. Сделаем два упрощающих предположения. Во-первых, пренебрежем толщиной стенки контейнера и будем считать цилиндр сплошным. Это не внесет существенной погрешности в расчет, поскольку толщина стенки составляет $\sim 4\%$ от величины радиуса контейнера. Во-вторых, линеаризуем граничные условия. В рассматриваемом случае тепловой поток между нагревателем с постоянной температурой T_1 и образцом с пе-

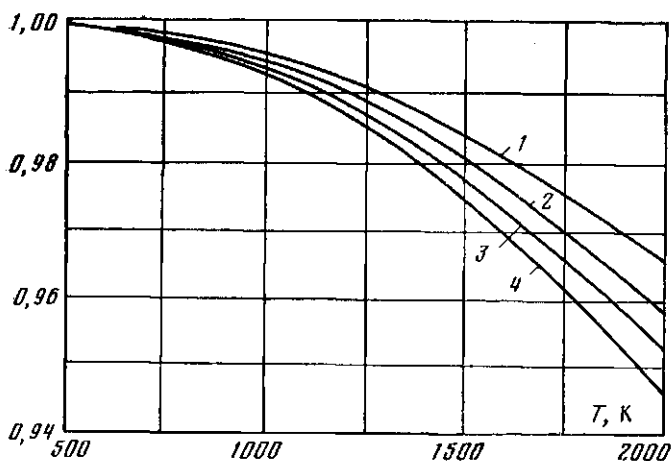


Рис. 1. Температурное поле образца: 1 - θ_R/θ_0 (Mo); 2 - θ_R/θ_0 (Ba); 3 - $\bar{\theta}/\theta_0$ (Mo); 4 - $\bar{\theta}/\theta_0$ (Ba)

ременной температурой T_2 определяется по закону Стефана - Больцмана

$$q = \epsilon \sigma_0 [T_1^4 - T_2^4]. \quad (9)$$

Разложим $q(T_2)$ в ряд Тейлора

$$q(T_2) = \epsilon \sigma_0 \left[0 + \frac{4T_1^3}{1!} (T_1 - T_2) + \frac{12T_1^2}{2!} (T_1 - T_2)^2 + \dots \right]. \quad (10)$$

При малой разности $(T_1 - T_2)$ можно ограничиться вторым членом ряда (10). Тогда

$$q = 4\epsilon \sigma_0 T_1^3 (T_1 - T_2) = \alpha (T_1 - T_2), \quad (11)$$

где $\alpha = 4\epsilon \sigma_0 T_1^3$ - эффективный коэффициент теплоотдачи.

Теперь задача сведена к решению линейного уравнения теплопроводности для образца, имеющего форму сплошного цилиндра

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right]. \quad (12)$$

Решение такой задачи известно [11] и может быть представлено в безразмерном виде $\theta = \theta_z \theta_r$, где θ_z - решение для бесконечной пластины, θ_r - решение для бесконечного цилиндра. Для средней температуры аналогично $\bar{\theta} = \bar{\theta}_z \bar{\theta}_r$. Функции θ_z , θ_r , $\bar{\theta}_z$ и $\bar{\theta}_r$ - бесконечные ряды, члены которых быстро убывают с ростом τ , и, начиная с некоторого момента, температурное поле описывается только первыми членами. Тогда температуры на оси и поверхности цилиндра, а также средние температуры могут быть вычислены по формулам [12]

$$\begin{aligned} \theta_{r=0} &= N_0(Bi) \exp(-\mu_1^2 Fo); & \theta_{z=0} &= N(Bi) \exp(-\mu_1^2 Fo); \\ \theta_0 &= \theta_{r=0} \theta_{z=0}; \\ \theta_{r=R} &= P_0(Bi) \exp(-\mu_1^2 Fo); & \theta_{z=L} &= P(Bi) \exp(-\mu_1^2 Fo); \\ \bar{\theta}_r &= M_0(Bi) \exp(-\mu_1^2 Fo); & \bar{\theta}_z &= M(Bi) \exp(-\mu_1^2 Fo). \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь μ - корни характеристических уравнений; функции N , P , M и N_0 , P_0 , M_0 табулированы [13].

По формулам (13) рассчитано отношение средней температуры к температуре в центре образца $\bar{\theta}/\theta_0$, а также отношение температур на поверхности цилиндра к температуре в центре $\theta_{r=R}/\theta_0$ для образцов диаметром 14 и высотой 50 мм. Результаты расчетов представлены на рис. 1.

Получено, что значение θ/θ_0 в зависимости от общего уровня температуры и от размеров образца изменяется от 0,95 до 1,00 в интервале 500–2000 К, т. е. отличие средней температуры от измеряемой в центре образца достигает 5%. Близкая величина получена и для отклонения поверхностной температуры от измеряемой. Так как в основных формулах методики (4), (5), (8) фигурируют не средние величины, а отношения этих величин, то поправка к величине теплоемкости, учитывающая распределение температуры, составляет не более 0,1%.

В данной методике необходимо уделять большое внимание соблюдению идентичности условий для обоих образцов. Не оправдало себя одно-

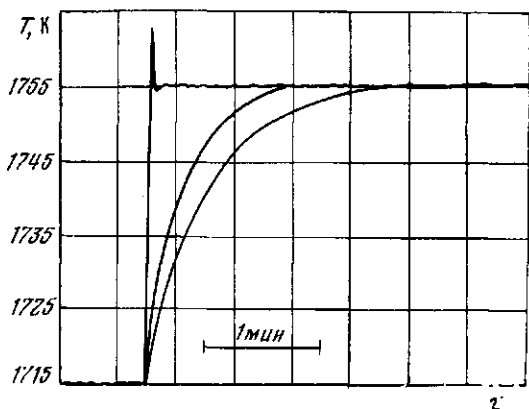


Рис. 2. Термограммы подачи импульса и нагрева исследуемого образца и образца сравнения

временное проведение эксперимента с двумя образцами в печи, поскольку координата максимума температурного поля перемещается по длине нагревателя с ростом температуры. В результате образцы находились в неодинаковых условиях теплообмена. Поэтому в дальнейшем опыты проводились отдельно для каждого образца. Одинаковыми должны быть не только форма и размеры обоих образцов, но также и свойства их поверхностей. С учетом этого они изготавливались из одного куска металла, тщательно полировались и отжигались перед опытом. Нити подвеса и термодатчики для обоих образцов одни и те же. Была достигнута воспроизводимость всей термической истории образцов, т. е. таких условий проведения эксперимента, как одинаковые давление в печи, продолжительность выхода на стационарный режим перед опытом и последовательность тепловых режимов.

Проведена серия экспериментов в вакууме со щелочноземельными металлами до температур ~ 1800 К. Образцы находились в герметичном молибденовом контейнере указанных размеров при толщине стенки 0,3 мм. В качестве образца сравнения использовался молибденовый блок таких же размеров. Вертикально расположенный трубчатый нагреватель имел наружный диаметр 20, толщину стенки 1 и длину 300 мм. Благодаря своей малой тепловой инерции, нагреватель позволял осуществлять скачкообразные изменения температуры, требуемые в данной методике. Формирование импульсов осуществлялось с помощью высокоточного регулятора ВРТ-3, работавшего в пропорционально интегрально-дифференциальном режиме, со скоростью не менее 10 К/с. Такая скорость вполне достаточна, поскольку при величине импульса ~ 50 К продолжительность релаксационного процесса на образце составляет несколько десятков секунд (рис. 2). Величина скачка температуры порядка 50 К подобрана экспериментально. На таком интервале значение эффективного коэффициента теплоотдачи α не успевает существенно измениться, поэтому происходящий процесс удовлетворительно описывается формулами регулярного режима 1 рода. Это позволяет воспользоваться приведенными выше расчетами поправки на распределение температуры по образцу, а также аппроксимировать измеряемые значения температуры чисто экспоненциальной функцией, что существенно упрощает обработку измерений. Непосредственно измеренные значения температуры обрабатываются на ЭВМ по методу наименьших квадратов в виде экспоненты, показатель которой является «тем-

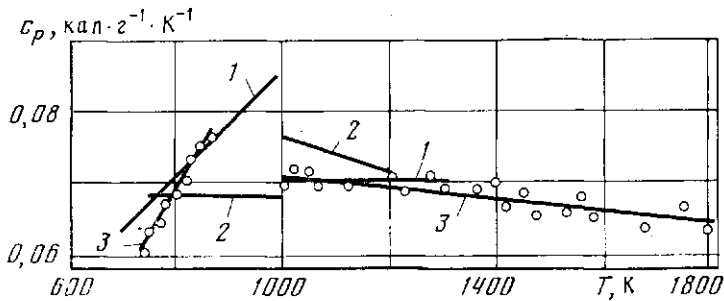


Рис. 3. Теплоемкость бария по данным: 1 — [14]; 2 — [15]; 3 — ИВТАН

пом охлаждения» m . Легко показать, что отношение величин для исследуемого и сравниваемого образцов, находящихся при одинаковых температурах, пропорционально отношению скоростей изменения их температуры, которое входит в расчетную формулу для теплоемкости. Ряд последовательных экспериментов, в каждом из которых начальное значение температуры равно конечному значению в предыдущем, позволяет в результате получить данные по теплоемкости в широком диапазоне температур. После проведения опытов с барием по такой схеме найдена зависимость его теплоемкости от температуры (в $\text{кал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).

В твердой фазе при $T \geq 750 \text{ К}$:

$$c_p = -0,039 + 0,135 \cdot 10^{-3} T. \quad (14)$$

В жидкой фазе при $T \leq 1800 \text{ К}$:

$$c_p = 0,0785 - 0,75 \cdot 10^{-5} T. \quad (15)$$

Результаты представлены на рис. 3. Для сравнения здесь показаны и данные авторов [14], полученные другим методом (дифференцированием энтальпии, измеренной методом смешения), а также данные [15]. Сравнение показывает вполне удовлетворительное согласие.

Для оценки погрешности проведенных измерений теплоемкости воспользуемся приближенным равенством (3). Если условия эксперимента с точки зрения величины импульса и рабочих температур достаточно хорошо приближены к условиям регулярного режима I рода, то относительная скорость изменения температуры (температура охлаждения $m = (\partial T / \partial \tau) / \vartheta$) остается постоянной в течение всего процесса, а зависимость $\ln \vartheta(\tau)$ выражается линейной функцией, тангенс угла наклона которой равен m . Заметим, что расчетные поправки на отличие средней температуры ϑ от измеряемой ϑ_0 слабо зависят от температуры и при оценке погрешности их можно считать постоянными для каждого отдельного эксперимента, выражая среднюю температуру как $\vartheta = k\vartheta_0$. С учетом сказанного выражение (3) можно записать в виде

$$c_x = c_0 \frac{G_e \vartheta_0^e m_e k_e}{G_x \vartheta_0^x m_x k_x}, \quad (16)$$

который дает основные источники погрешности. Погрешность при определении веса образцов пренебрежимо мала. Величина погрешности при измерении температуры определяется погрешностью градуировки термометра; неизотермичностью температурного поля нагревателя; термо-э.д.с. неизотермичных неоднородностей и шунтирующим влиянием керамической изоляции, связанным с отличием условий опытов от градуировочных; термоэлектрической нестабильностью; погрешностью электроизмерительных приборов. Расчет с учетом каждой из этих составляющих дает общую величину погрешности при измерении температуры образца 0,2%.

Если определять величину темпа охлаждения графически, то ее погрешность равна $\delta m = \delta(\ln \vartheta_1 - \ln \vartheta_2) + \delta\tau = \frac{2\delta\vartheta}{\ln \vartheta_1 - \ln \vartheta_2} + \delta\tau$. Погрешность в от-

счете времени $\delta\tau$ пренебрежимо мала, так как в измерительной схеме используется кварцевый хронометр. Для тех значений ϑ_1 и ϑ_2 , которые обычно имеют место в опытах, величина δm составляет 0,4–0,6%. С учетом выполнения допущений о линеаризации граничных условий и постоянстве физических свойств на имеющих место температурных интервалах в реальных условиях эксперимента значение δm составляет ~1%. От выполнения условий линеаризации зависит также точность сделанного расчета соотношения измеряемой и средней температур, т. е. величина погрешности δk . Но поскольку для обоих образцов отклонения расчетных значений k от истинных одного и того же знака и относительно близки по величине, погрешность отношения k_c/k_x существенно меньше, чем δk , и, как указывалось выше, равна 0,1%. Таким образом, погрешность измерения теплоемкости образца составляет ~2%, не считая погрешности, с которой известна теплоемкость образца сравнения. При окончательном расчете теплоемкости по формулам (4) и (5) расчет погрешности, учитывающий влияние контейнера и термодатчика, аналогичен приведенному выше. Здесь погрешность относится только к исследуемому веществу, доля которого в образце меняется от 40 до 60% для различных щелочноземельных металлов. В результате погрешность измерения теплоемкости составляет ~4%.

Расчет погрешностей, обусловленных влиянием теплоотвода по нити подвеса и термодатчикам, влиянием паровой фазы в контейнере, неидентичностью геометрических размеров образцов, показал, что ими можно пренебречь по сравнению с основными источниками погрешностей.

Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
17 XI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Taylor, R. A. Finch. *J. Less-Common Metals*, 6, 4, 283, 1964.
2. A. Cezairlian, M. S. Morse, H. A. Berman, C. W. Beckett. *J. Res. NBS*, 74A, 1, 65, 1970.
3. С. В. Лебедев. *ТВТ*, 6, 157, 1968.
4. A. G. Worthing. *Phys. Rev.*, 12, 199, 1918.
5. N. S. Rasor, J. D. McClelland. *Rev. Sci. Instr.*, 31, 6, 595, 1960.
6. Я. А. Крафтмакер. *ПМТФ*, 5, 176, 1962.
7. Л. П. Филиппов. Исследование тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах. Изд. МГУ, 1967.
8. Е. С. Платунов. Теплофизические измерения в монотонном режиме. «Энергия», Л., 1963.
9. С. Е. Johnson, J. W. Allen. *ANL-6800*, p. 416, 1964.
10. Ю. В. Лоцинин, В. А. Вертоградский. *Заводск. лабор.*, № 1, 59, 1975.
11. А. В. Лыков. *Теория теплопроводности*. «Высшая школа», 1967.
12. В. И. Исаченко, В. А. Осипова, А. С. Сукожел. *Теплопередача*. «Энергия», 1965.
13. *Теплотехнический справочник*, 1. Госэнергоиздат, 1957.
14. Э. Э. Шпильрайн, Д. Н. Каган. *ТВТ*, 7, № 3, 577, 1969.
15. D. A. Ditmars, T. B. Douglas, *USA NBS Rep.* № 10326, p. 36, Washington, 1970.