

УДК 536. 631

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО НАГРЕВА

© 2021 г. А. В. Костановский¹, *, М. Е. Костановская¹¹ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: Kostanovskiy@gmail.com

Поступило в редакцию 28.01.2021 г.

После доработки 19.10.2021 г.

Принято к публикации 23.11.2021 г.

Приведены температурные зависимости теплоемкости твердой фазы ниобия и молибдена, рассчитанные на основе экспериментальных данных, полученных методом импульсного электрического нагрева тонких проволочек при скорости изменения температуры $\sim 10^7$ К/с. Показано, что температурные зависимости теплоемкости зависят от знака производной от вводимой электрической мощности по времени. Экспериментальные результаты качественно подтверждаются анализом, проведенным на основе аналитических зависимостей для безразмерной температуры, отвечающих задаче о нагреве неограниченного цилиндра внутренними непрерывно действующими источниками тепла при граничных условиях второго рода. Рассмотрены два случая: внутренние источники тепла являются постоянными и линейно зависят от времени. Сделан вывод, что в нестационарном тепловом режиме теплоемкость корректно измерять при отсутствии внутренних источников тепла.

DOI: 10.31857/S0040364421050112

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость изучения теплофизических свойств веществ при температурах T выше 2000 К стимулировало использование нестационарных методов измерения, в частности, широкое распространение получил метод импульсного электрического нагрева (ИЭН), в котором источником энергии служит кратковременный разряд батареи. Основными параметрами метода ИЭН являются переменные во времени электрический ток, падение напряжения и температура. Экспериментальные результаты определения свойств металлов, таких как теплоемкость, излучательная способность, температура плавления, при скорости изменения температуры $dT/d\tau \sim 10^3$ К/с согласовывались с величинами, которые были определены стационарными методами. В то же время в работах [1, 2] было показано, что при скорости изменения температуры (твердой фазы) $dT/d\tau > 10^6$ К/с возникают процессы, которые проявляются в превышении температуры плавления по отношению к ее равновесному значению. В [3] было экспериментально найдено, что спектральная излучательная способность $\epsilon_\lambda(T)$ ниобия зависит и от скорости $dT/d\tau$, и от процесса (нагрев или охлаждение исследуемого вещества). Перечисленные работы указывают на тот факт, что временная зависимость температуры, измеренная в эксперименте ИЭН, влияет на величины определяемых теплофизических свойств. Однако имеет место еще одна методическая особенность в эксперименте ИЭН, которую,

как правило, не рассматривают, а именно влияние на получаемые результаты зависимости от времени подводимой к образцу электрической мощности $W(\tau)$.

Цель данной статьи состоит в анализе влияния на теплоемкость зависимости подводимой к образцу мощности от времени $W(\tau)$. Анализ проводится на примере исследований, выполненных в национальном бюро стандартов (NBS) США.

ХАРАКТЕРИСТИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

Анализируются экспериментальные результаты двух работ [4, 5]. Основой анализа влияния на теплоемкость зависимости вводимой мощности от времени являются первичные данные экспериментов, методическая чистота которых имеет высокий уровень. Чистота исследуемых материалов ниобия и молибдена составляла 99.9%.

Отношения расстояний между зондами $l_{\text{prob}} = 25$ мм (Nb) и $l_{\text{prob}} = 24$ мм (Mo) к диаметру $d = 2R = 1.6$ мм были больше 10, что позволяло выполнить условие одномерности (неограниченный цилиндр [6]). Общая длина образца была больше расстояния между зондами, которые размещались в центральной части, что позволяло исключить влияние концевых эффектов и предположить выполнение условия изотермического приближения. Численное моделирование условий эксперимента [7] подтвердило предположение о равномер-

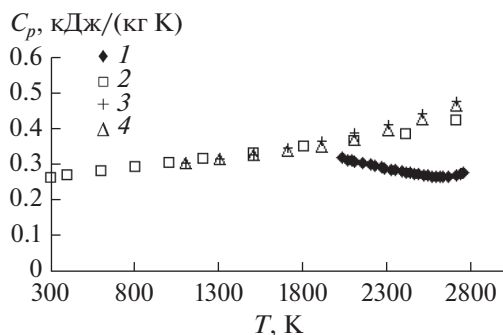


Рис. 1. Зависимость теплоемкости ниобия от температуры: 1 – обработка результатов, полученных методом ИЭН ($dT/d\tau \sim 10^7$ К/с) [4]; 2 – справочные данные (метод смешения, $dT/d\tau \sim 10$ К/мин) [10]; 3 – метод ИЭН, $dT/d\tau \sim 4 \times 10^3$ К/с [9]; 4 – метод ИЭН, $dT/d\tau \sim 3 \times 10^3$ К/с [11].

ности поля температуры по объему образца Nb, заключенного между зондами.

Зонды были выполнены из ниобия и молибдена и имели диаметр $d = 0.13$ мм, что более чем на порядок меньше диаметра экспериментального образца. В этом случае можно рассматривать зонды как “точечные”. Качество работы зондов в процессе эксперимента контролировалось с помощью проверки монотонности температурной зависимости удельного электрического сопротивления.

Применялась бесконтактная температурная диагностика с пятном визирования пирометра 0.5 мм, много меньшим диаметра экспериментального образца, что обеспечивало стабильное измерение сигнала в процессе эксперимента. Яркостной пирометр работал на длине волны $\lambda_{кр} = 0.65$ мкм. Пирометр калибровался в NBS до и после экспериментов.

Быстродействие системы фиксации показаний пирометра, силы тока I и падения напряжения между зондами $U_{проб}$ составляло 0.1 мкс при общем времени нагрева твердой фазы ~ 40 мкс для ниобия и ~ 20 мкс для молибдена.

Образец размещался вертикально в камере, заполненной аргоном высокой чистоты при небольшом избыточном давлении.

Цель перечисленных работ состояла в определении теплоты плавления ниобия и молибдена, однако приведенные одномоментные измерения температуры твердой фазы и вводимой между зондами электрической мощности позволяют рассчитать удельную изобарную теплоемкость. Рассматриваемые два эксперимента были выбраны для анализа по причине максимального соответствия экспериментальных условий: скорость изменения температуры для Nb составляла $dT/d\tau \approx 5 \times 10^7$ К/с и $dT/d\tau \approx 3 \times 10^7$ К/с для Mo. Имеет место единственное отличие: для ниобия вводимая

электрическая мощность уменьшалась, для молибдена – возрастала во времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

Первоначально с использованием закона Вина и данных о температурной зависимости (линейная функция) спектральной нормальной излучательной способности ниобия и молибдена [8], полученных в стационарных условиях, а также экспериментальных данных $T_{ярк}(\tau)$ [4, 5] было найдено изменение действительной температуры от времени $T(\tau)$:

$$(1/T_{ярк}) - (1/T) = \lambda_{кр} \ln(1/\epsilon_{\lambda_{кр}}) / (1.438 \times 10^{-2}).$$

Далее была определена температурная зависимость удельной изобарной теплоемкости C_p по формуле [9]

$$C_p = (W(\tau) - 5.67 \times 10^{-8} \epsilon_{th} T^4 2\pi R l_{проб}) / (m dT/d\tau), \tag{1}$$

где $W(\tau) = I(\tau)U_{проб}(\tau)$ – мощность, выделяемая на участке образца между зондами; ϵ_{th} – интегральная полусферическая излучательная способность металла [8]; m – заключенная между зондами масса образца. Второе слагаемое в числителе много меньше первого слагаемого, поэтому точность определения ϵ_{th} оказывает незначительное влияние на рассчитываемые величины C_p .

На рис. 1 и 2 приведены температурные зависимости C_p для Nb и Mo, которые были найдены с использованием экспериментальных кривых $W(\tau)$, $T(\tau)$ (при $dT/d\tau \sim 10^7$ К/с) в сравнении с литературными данными, полученными методом смешения [10] ($dT/d\tau \sim 10$ К/мин) и методом ИЭН при $dT/d\tau \sim (2-5) \times 10^3$ К/с [9, 11]. При этом данные работ [4, 5] $W(\tau)$ аппроксимированы полиномом третьей степени, $T(\tau)$ – полиномом второй степени от времени. На рис. 1 показано, что для Nb температурная зависимость C_p является пада-

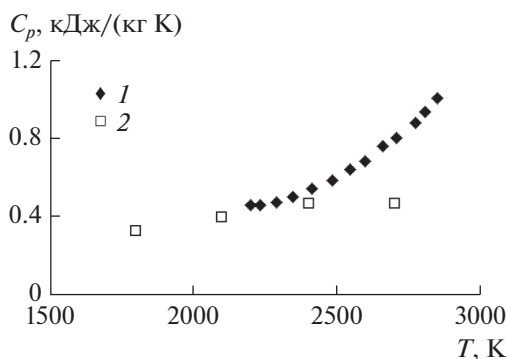


Рис. 2. Зависимость теплоемкости молибдена от температуры: 1 – обработка результатов, полученных методом ИЭН ($dT/d\tau \sim 10^7$ К/с) [5]; 2 – справочные данные (метод смешения, $dT/d\tau \sim 10$ К/мин) [10].

ющей ($dC_p/dT < 0$), при этом подводимая во время эксперимента к образцу мощность уменьшалась во времени $dW/d\tau < 0$. Однако рассчитанная зависимость $C_p(T)$ со знаком $dC_p/dT < 0$ противоречит литературным данным [9–11], согласно которым $dC_p/dT > 0$. Из рис. 2 видно, что для Mo температурная зависимость C_p , полученная при условии повышения подводимой мощности во времени $dW/d\tau > 0$, также возрастает $dC_p/dT > 0$. Значения C_p превышают “равновесные” значения C_p [10], что означает ошибочность рассчитанных величин теплоемкости. Причина указанных противоречий, видимо, кроется в том факте, что вводимая в образец мощность является функцией времени и оказывает влияние на зависимость $T(\tau)$ и, соответственно, на $C_p(T)$.

Данный вывод можно подтвердить решениями аналитических задач. Рассмотрим задачу изменения температуры во времени в неограниченном цилиндре с постоянно действующими равномерно распределенными источниками теплоты плотностью $w_c = W/(\pi r^2 l_{\text{проб}}) = \text{const}$ при граничных условиях второго рода [6]. Данная задача является упрощенной версией описания экспериментальных условий [4, 5], в которых w_c может быть аппроксимирован полиномом третьей степени от времени. Решение для безразмерной температуры имеет вид

$$\Theta(r, Fo) = (T(r, \tau) - T_0)/(T_c - T_0) = \text{Po}_c Fo + \Phi(r/R, Fo), \quad (2)$$

где r – текущая координата, Θ – безразмерная температура, $T_0 = \text{const}$ – начальное распределение температуры, T_c – температура окружающей среды, $\text{Po}_c = [W_c/(R^2 l_{\text{проб}})] [R^2/(\lambda(T_c - T_0))]$ – критерий Померанцева, λ – теплопроводность материала, $Fo = a\tau/R^2$ – число Фурье, a – температуропроводность материала, $\Phi(r/R, Fo)$ – решение аналогичной задачи при отсутствии источников тепла. Дифференцируя по времени уравнение (2) и подставляя результат в (1), получаем выражение, которое зависит от мощности внутренних источников тепла:

$$C_p \sim \text{Po}_c / [m(\text{Po}_c + \partial\Phi(r/R, Fo)/\partial Fo)].$$

В случае более сложной зависимости $W(\tau)$ решение $\Theta(r, Fo)$ зависит от скорости изменения относительной $w(\tau)/w_c$ мощности источников теплоты по числу Fo . Например, при линейной зависимости плотности мощности источников тепла от времени критерий Померанцева имеет вид $\text{Po}(r/R, Fo) = \text{Po}_c(1 + \text{Pd}'Fo)$, где $\text{Pd}' = [d(w(\tau)/w_c)/dFo]_m$ – критерий Предводителя, равный максимальной относительной скорости изменения удельной мощности источников теплоты. Решение для безразмерной температуры следующее [6]:

$$\Theta(r, Fo) = \text{Po}_c Fo(1 + (\text{Pd}' Fo)/2) + \Phi(r/R, Fo).$$

Теплоемкость в данном случае будет определяться критериями Po_c и Pd' :

$$C_p \sim \text{Po}_c(1 + \text{Pd}'Fo) / [m(\text{Po}_c + \text{Po}_c \text{Pd}'Fo + \partial\Phi(r/R, Fo)/\partial Fo)].$$

Следовательно, зависимость температуры от времени $T(\tau)$ и выражение для теплоемкости явно содержат в себе информацию о временной зависимости источников теплоты $W(\tau)$, иными словами, зависят от экспериментальных условий, что противоречит теории свойств веществ [12]. Представляется, что не случайно в NBS результаты измерения C_p ограничены условием $dT/d\tau < (2-5) \times 10^3$ К/с и не получили дальнейшего развития. Влияние $W(\tau)$ в эксперименте ИЭН на температурные измерения косвенно подтверждают и результаты определения спектральной излучательной способности ниобия, которые показали влияние скорости $dT/d\tau$ и знака $\partial T(\tau)/\partial \tau$ на ϵ_λ [3]. Полагается, что хорошей альтернативой методу ИЭН из нестационарных вариантов является метод электростатической левитации, так как теплоемкость измеряется при охлаждении сферического образца в условиях отсутствия внутренних источников (стоков) тепла [13]. Использование метода ИЭН для определения других свойств из-за влияния $W(\tau)$ на температуру, которая является определяющим параметром, требует специального рассмотрения. Метод ИЭН может оказаться полезным для изучения поведения термодинамических функций в линейном режиме термодинамики [7, 14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных и аналитических результатов показал влияние зависимости вводимой мощности от времени на теплоемкость, определяемую методом ИЭН. Таким образом, более правильно определять теплоемкость в нестационарном тепловом режиме при условии отсутствия внутренних источников тепла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение с ОИВТ РАН № 075-15-2020-785 от 23 сентября 2020 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чеховской В.Я., Пелецкий В.Э. Проблемы измерения температуры проводников, нагреваемых импульсом электрического тока // ТВТ. 2009. Т. 47. № 3. С. 371.
2. Пелецкий В.Э., Чеховской В.Я. Теплофизические свойства и параметры плавления металлов и сплавов в условиях быстрого нагрева электрическим током. Препринт № 1-496. М.: ОИВТ РАН, 2008. 37 с.
3. Righini F., Spišák J., Bussolino G.C. Normal Spectral Emissivity of Niobium (at 900 nm) by a Pulse-Heating

- Reflectometric Technique // *Int. J. Thermophys.* 1999. V. 20. № 4. P. 1095.
4. *Cezairliyan A., McClure J.L.* A Microsecond-Resolution Transient Technique for Measuring the Heat of Fusion of Metals: Niobium // *Int. J. Thermophys.* 1987. V. 8. № 5. P. 577.
 5. *McClure J.L., Cezairliyan A.* Measuring of the Heat of Fusion of Molybdenum by a Microsecond-Resolution Transient Technique // *Int. J. Thermophys.* 1990. V. 11. № 4. P. 731.
 6. *Лыков А.В.* Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 599 с.
 7. *Костановский А.В., Костановская М.Е.* Об определении плотности производства энтропии в эксперименте импульсного электрического нагрева // *Изм. техника.* 2020. № 3. С. 29.
 8. Излучательные свойства твердых материалов. Спр. / Под общей ред. Шейндлина А.Е. М.: Энергия, 1974. 470 с.
 9. *Maglić K.D., Perović N.Lj., Vuković G.S., Zeković Lj.P.* Specific Heat and Electrical Resistivity of Niobium Measured by Subsecond Calorimetric Technique // *Int. J. Thermophys.* 1994. V. 15. № 5. P. 963.
 10. *Чиркин В.С.* Теплофизические свойства материалов ядерной техники. Спр. М.: Атомиздат, 1968. 484 с.
 11. *Righini F., Spišiak J., Bussolino G.C., Gualano M.* Thermophysical Properties by a Pulse-Heating Reflectometric Technique: Niobium, 1100 to 2700 K // *Int. J. Thermophys.* 1999. V. 20. № 4. P. 1107.
 12. *Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М.* Основы теории теплофизических свойств веществ. М.: Энергия, 1977. 248 с.
 13. *Paradis P.-F., Ishikawa T., Yoda S.* Noncontact Measurements of Thermophysical Properties of Molybdenum at High Temperatures // *Int. J. Thermophys.* 2002. V. 23. № 2. P. 555.
 14. *Костановский А.В., Костановская М.Е.* О роли потока в нестационарной тепловой задаче охлаждения сферы из молибдена в эксперименте электростатической левитации // *ТВТ.* 2017. Т. 55. № 6. С. 696.