ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР, 2001, том 39, № 5, с. 720–723

УДК 536.63

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОТЫ ПОЛИМОРФНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЦИРКОНИИ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО НАГРЕВА

© 2001 г. **В. Э. Пелецкий, И. И. Петрова, Б. Н. Самсонов**

Институт теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН, Москва

Поступила в редакцию 26.12.2000 г.

Приводятся результаты определения теплоты полиморфного превращения в цирконии при резистивном электрическом нагреве образцов со скоростями 10^3–10^4 К/с. С помощью сравнительного анализа зависимостей температуры и сопротивления от времени показано, что начало и окончание фазовой перестройки происходят неодновременно по всей зоне рабочего участка образца. Предложена методика получения уточненных данных по тепловому эффекту, основанная на расчете доли объема рабочего участка, полностью перешедшей в новую фазу за интервал времени, выделенный по термограмме нагрева. Средняя величина теплоты фазового α–β перехода, полученная с помощью этой методики, равна 55.4 Дж/г. Полученные данные сопоставлены с имеющимися в литературе.

ВВЕДЕНИЕ

При большом числе публикаций по свойствам циркония некоторые его характеристики до сих пор остаются известными лишь приблизительно, в частности, скрытая теплота полиморфного превращения (далее СТПП). Разброс значений СТПП по результатам предыдущих экспериментальных исследований составляет 32–62 Дж/г, что заставляет исследователей возвращаться к проведению новых измерений. Одной из последних работ, где получена согласованная картина поведения термодинамических функций циркония, является [1]. Принятое в [1] значение СТПП, равное 45 Дж/г, основано на анализе данных, известных к 1987 г. Появившиеся после этой работы результаты исследований [2, 3] показали, что рекомендация [1] нуждается в уточнении.

Среди разнообразных факторов, влияющих на экспериментально определяемую величину СТПП, в первую очередь следует назвать различие степени чистоты исследуемых образцов и изменение ее в процессе измерений. Тепловой эффект зависит не только от содержания тех или иных примесей, но и от влияния изменения концентрации примесей на возможность фиксации моментов начала и окончания фазового превращения. При высоких температурах химическая активность циркония столь велика, что за время рабочего цикла измерений он успевает растворить в себе количество примесей, достаточное для искажения результатов эксперимента. В этой ситуации несомненные преимущества имеют способы определения СТПП в условиях весьма коротких интервалов времени теплового воздействия на образец, в процессе которого реализуются необходимые измерения. В настоящей работе быстрое нагревание происходит за счет резистивного электрического нагрева образца со скоростями до 10000 К/с.

Методика измерений. Используемое оборудование и основные положения экспериментальной методики были ранее представлены в публикациях [4, 5]. Здесь охарактеризуем те детали, которые определяют надежность измерений энтальпии и СТПП. Для бóльшей ясности обратимся к схеме, показанной на рис. 1. При нагреве образца *1* (стержень, трубка или лента длиной L_1) током I одновременно с измерением этого тока регистрируется падение напряжения V на центральном участке длиной L_2. Эти измерения позволяют определить в каждый момент времени мгновенные значения вводимой электрической энергии $W(\tau) = V(\tau)I(\tau)$ и электрическое сопротивление $R(\tau) = \int_{L_2} \rho(T)\frac{dx}{S(T)}$, изменяющееся как с температурой вследствие зависимости удельного элект-

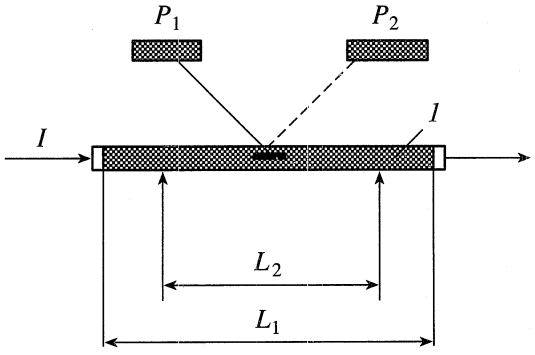

Рис. 1. Схема измерений: *1* – образец; I – ток; P_1, P_2 – пирометры; L_2 – участок измерения мощности; L_1 – длина образца.

рического сопротивления ρ от T, так и с геометрией образца (в частности, с площадью поперечного сечения $S(T)$). Температура образца $T(\tau)$ измеряется фотоэлектрическими пирометрами P_1 и P_2, один из которых визируется на отверстие в стенке (для трубчатых образцов), другой – на поверхность образца. Площадь визирования ограничена окружностью диаметром ~1 мм. Таким образом, пирометрические измерения дают информацию о локальном значении температуры примерно в центре рабочего участка образца.

Условием корректного определения СТПП в данной схеме является изотермичность участка образца, выделенного потенциальными зондами (далее будем называть его рабочим участком). В этом случае величина СТПП ΔH_{pt} может быть соотнесена со значением энергии, введенной в образец за время, в течение которого рабочий участок длиной L_2 сохраняет температуру постоянной. Введенная энергия, затрачиваемая в этом случае на фазовое превращение, может быть рассчитана по формуле

$$\Delta H_{pt} = \int_{\Delta\tau} VId\tau - \int_{\Delta\tau} q_s F_2 d\tau. \qquad (1)$$

Второй член в формуле (1) характеризует влияние тепловых потерь с поверхности рабочего участка образца F_2 за время фазового перехода. Моменты времени начала и конца фазового перехода должны фиксироваться по каким-то особым точкам на зависимости измеряемых величин $R(\tau)$ или $T(\tau)$ от времени. Полиморфное превращение в цирконии является фазовым переходом первого рода, сопровождающимся не только тепловым эффектом, но и изменением многих физических свойств. Влияние теплового эффекта может проявляться в четко выраженном при прекращении роста температуры во время подвода энергии. Температура будет оставаться постоянной до тех пор, пока вся масса образца на участке L_2 не перейдет в новую фазу. Таким образом, моменты начала и окончания времени перехода могут быть зафиксированы на термограмме нагрева $T(\tau)$.

В равной мере фазовое превращение может вызвать изменение сопротивления образца [6], что дает возможность определить начало и конец фазового перехода по резистограмме $\rho(\tau)$. Для рассматриваемой схемы опыта оба способа регистрации, в принципе, должны дать одинаковые величины базовых значений времени. С учетом сказанного рассмотрим результаты, характерные для практической реализации данной схемы измерений.

На рис. 2 показаны термограмма и резистограмма одного из выполненных экспериментов. Особенностью результатов является несовпадение наблюдаемых моментов времени начала (τ_1 и τ_2) и конца (τ_3 и τ_4) фазового перехода на разных кривых *1* и *2*.

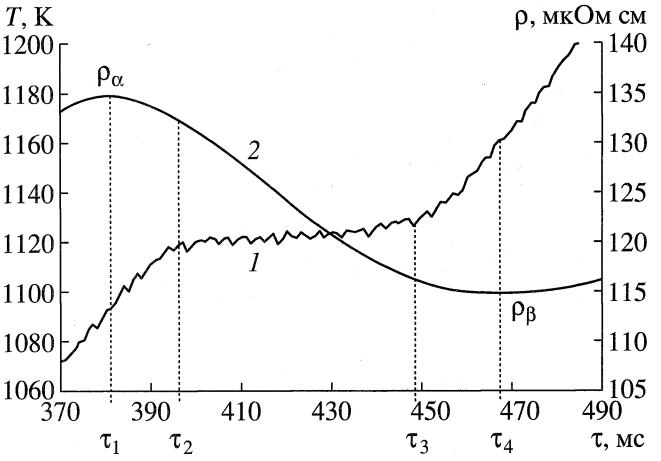

Рис. 2. Термограмма (*1*) и резистограмма (*2*) одного из экспериментов.

К тому времени, когда сопротивление рабочего участка образца достигает минимума, температура, фиксируемая оптическим пирометром, успевает значительно увеличиться. Это осложняет выбор временного интервала, в пределах которого введенную в образец энергию следует соотнести с величиной СТПП.

Если интервал определить по кривой $R(\tau)$, то из значения энергии, введенной за время перехода, следует вычесть прирост энтальпии, определяемой перегревом части рабочего участка над температурой превращения. Однако в этом случае трудно определить, по какой доле образца (массы) следует вычислять перегрев и по какой разности температур рассчитывать прирост энтальпии в зоне перегрева.

С другой стороны, определение длительности превращения по термограмме $T(\tau)$ без использования резистограммы может привести к ошибкам в значениях времени начала и конца фазового перехода. Поведение кривой $R(\tau)$ свидетельствует о том, что за время, в течение которого фиксируемая температура практически постоянна, только часть рабочего участка образца претерпевает превращение. Следовательно, если энергию, подведенную к рабочему участку за период постоянства температуры, отнести ко всей массе рабочего участка образца, то можно получить явно заниженный результат.

По этой причине необходимо найти ту долю массы, которая за время постоянства температуры успевает перестроить свою структуру. Величину этой массы можно получить, рассчитывая в рамках модели обобщенной проводимости объемное содержание фаз по резистограмме. По ряду соображений, в настоящей работе использовано аналитическое описание проводимости двухфазной системы, полученное впервые Максвеллом [7]. Если объемное относительное содержание новой фазы обозначить φ, а проводимость исходной фазы (матрицы) – σ_1, новой фазы – σ_2, измеренное (эф-

Таблица 1. Основные характеристики экспериментов

№	Индекс образца среда	Геометрия образца L_1, P, b, L_2	U, В	ρ_α/ρ_β	τ_1, мс	τ_2, мс	τ_3, мс	τ_4, мс	$\Delta\varphi_{23}$	СТПП, Дж/г
1	Zr1 Вакуум	трубка 60, 27, 0.37, 15	30	1.175	151.2	153.2	174	187.2	0.825	57.0
2	Zr2 Вакуум	трубка 60, 27, 0.37, 15	30	1.185	152.8	162	184	190	0.785	59.4
3	Zr3 Вакуум	трубка 60, 27, 0.37, 15	15	1.17	380.1	394.9	447.8	464.8	0.818	51.3
4	Zr4 Вакуум	пластина 60, 7, 0.96, 14.7	15	1.19	293.0	305.0	351	357	0.890	53.0
5	Zr4 Аргон	пластина 60, 7, 0.96, 14.7	15	1.21	274	286	328	336	0.874	56.5

фективное) значение – σ_e, то формула Максвелла может быть записана в виде

$$\frac{\sigma_e}{\sigma_1} = \frac{C - 2\varphi D}{C + \varphi D}, \qquad (2)$$

где $C = 2 + \sigma_2/\sigma_1$; $D = 1 - \sigma_2/\sigma_1$. Это выражение позволяет рассчитать объемное содержание новой фазы на основе измеренных значений электросопротивления

$$\varphi = \frac{C(1 - \sigma_e/\sigma_1)}{D(2 + \sigma_e/\sigma_1)} = \frac{C(1 - \rho_1/\rho_e)}{D(2 + \rho_1/\rho_e)}. \qquad (3)$$

Формула (3) справедлива для всего интервала концентраций новой фазы. При завершении фазового перехода, когда эффективная проводимость уравнивается с проводимостью новой фазы, объемное содержание становится равным единице. Для начального состояния $\rho_e = \rho_1$ и $\varphi = 0$. За значения ρ_1 и ρ_2 следует принять максимальное и минимальное значения удельного сопротивления образца. Таким образом, для расчета объемной доли образца, претерпевшей фазовый переход к заданному моменту времени, необходимы данные по изменению сопротивления за время нагрева по определению моментов времени начала и окончания превращения по точкам, где сопротивление максимально и минимально, а также данные по измерению эффективного сопротивления в заданные моменты времени. Величина СТПП определялась как отношение значения энергии, подведенной за время постоянства температуры, (что регистрировалось пирометром), к рассчитанному по формуле (3) значению доли массы рабочего участка, претерпевшей за это время фазовое превращение $\Delta\varphi_{23} = \varphi_3 - \varphi_2$

$$\Delta H_{pt} = \Delta H_{23}/\Delta\varphi_{23}. \qquad (4)$$

Результаты экспериментов, обработанные таким образом, представлены в табл. 1.

В табл. 1 L_1 и L_2 – соответственно длина образца и длина рабочего участка образца; P – периметр образца; b – толщина стенки образца; τ_1, τ_2, τ_3, τ_4 – моменты времени нагрева, указанные на рис. 2; ρ_α/ρ_β – отношение максимального значения электросопротивления в α-фазе к минимальному – в β-фазе; U – напряжение источника питания. Среднее значение СТПП по данным табл. 1 составляет 55.4 ± 3.2 Дж/г.

Погрешность экспериментального определения энтальпии и удельного электросопротивления в наших экспериментах составляет соответственно 1.5 и 2%.

Обсуждение результатов. Полученные в настоящей работе значения СТПП выше значения, которое было рекомендовано в обзоре [1]. Рассмотрим методы, с помощью которых были получены значения, включенные в массив данных, который использовался в [1]. В работах [8–10] использовался известный метод смешения, основанный на измерении запасенной тепловой энергии нагретого вне калориметра образца. Процесс измерения был связан с возможностью закалки образца, так как последний сбрасывался из печи в холодный калориметр, где быстро охлаждался за счет контактной теплопроводности. Наличие примесей в цирконии, особенно газовых, приводило в действие диффузионный механизм фазовой перестройки, который при быстром охлаждении создал предпосылки для замораживания высокотемпературной фазы. Часть образца, таким образом, могла не успеть закончить фазовое превращение за время измерений теплового эффекта в калориметре. Последний же рассчитывался по всей массе образца, что приводило к занижению фиксируемых результатов. Заметим, к примеру, что в статье [8] отмечается размывание фазового превращения на интервал 1100–1190 K, что свидетельствует о заметном содержании газовых примесей в его образцах. В работах [11, 12] использовался метод классической адиабатической калориметрии. Если не учитывать агрессивность циркония и уровень температур полиморфного превращения, совпадающий с верхней границей работоспособности данного метода, этот методический вариант мог бы дать наиболее надежные данные по СТПП.

Метод импульсного резистивного нагрева, по сути, является динамическим вариантом адиабатической калориметрии, до минимума сводящим возможные химические воздействия. Основным фактором, определяющим надежность получае-

Таблица 2. Импульсные измерения СТПП циркония

Л-ра	Образец*	Темп нагрева [K/c]	Среда	Диагностика	ρ_α/ρ_β	СТПП [Дж/г]
[14]	С(0.57)	5×10^6	воздух	$R(\tau)$	135/113	49.3 (12%)
[15]	Т(76.2/6.3/0.5)	~1000	вакуум	R, Т	132/110	43.63 (5%)
[2]	С(0.219)	2×10^7	вода	$R(\tau)$	138/118	53, 59 (10%)
[3]	Л(0.05 : 0.09)	3×10^8	воздух	$R(\tau)$	136/115	62 (4%)

* С – стержень, Т – трубка, Л – лента (в скобках характерные размеры, мм).
Заметим, что большие значения СТПП получены в опытах, где эффект рассчитывался на основе резистограмм опытов.

мых с его помощью результатов, является однородность нагрева выделенной зоны образца. Эта однородность нарушается отводом тепла к токовым электродам (см. [13]), влиянием потенциальных зондов и, наконец, структурными дефектами, обусловленными технологией получения образца и его предварительной термической обработкой. Повышение скорости нагрева должно ослаблять влияние двух первых факторов, оставляя действующим лишь последний. В табл. 2 приведены характеристики динамических измерений СТПП циркония (погрешность указана в скобках).

Результаты нашей работы близки к данным, полученным в последних измерениях [2, 3]. Интересную возможность корректировки данных предоставляет публикация [15], где приведено значение 43.63 Дж/г, полученное по интервалу времени постоянства локальной температуры. В этой же статье приведена резистограмма, из которой следует, что интервал времени, в течение которого на рабочем участке проходил фазовый переход, больше, чем это следует из термограммы. Если применить описанную выше методику коррекции данных, то значение СТПП в работе [15] возрастает до 49 Дж/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Последние эксперименты, выполненные методом импульсного резистивного нагрева, дают основания считать, что термодинамические функции циркония требуют уточнения, учитывающего более высокое, чем это полагалось ранее, значение скрытой теплоты полиморфного превращения. Полученные в данной работе значения СТПП подтверждают этот вывод. Показано, что одновременная регистрация сопротивления и температуры не только позволяет проконтролировать надежность определения теплового эффекта превращения, но открывает возможность уточнения его величины в опытах с реальными (неидеальными) образцами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-02-18258).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Guillermet A.F.* Critical Evaluation of the Thermodynamic Properties of Zirconium // High Temp. – High Press. 1987. V. 19. P. 119.
2. *Коробенко В.Н., Савватимский А.И.* Свойства твердого и жидкого циркония // ТВТ. 1991. Т. 29. № 5. С. 883.
3. *Korobenko V.N., Savvatimski A.I., Sevastiyanov K.K.* Experimental Investigation of Solid and Liquid Zirconium // High Temp.–High Press. 2001.V. 33.
4. *Peletsky V.E., Petrova I.I.* Investigation of the Thermophysical Properties of the Alloy Zr–0.01 Nb by a Subsecond Pulse-Heating Technique // High Temp.–High Press. 1997. V. 29. P. 373.
5. *Petrova I.I., Peletsky V.E., Samsonov B.N.* Thermophysical Properties of the Zr–0.01 Nb Alloy at Various Heating Rates and Repeated Cycles of Heating-Cooling // Internat. J. Thermophys. 1999. V. 20. P. 1117.
6. *Пелецкий В.Э., Грищук А.П., Мусаева З.А.* Экспериментальное исследование переносных свойств альфа- и бета-циркония // ТВТ. 1992. Т. 30. № 6. С. 1090.
7. *Maxwell J.C.* A Treatise on Electricity and Magnetism // Oxford Univ. Press. 1904. P. 435.
8. *Coughlin J.P., King E.G.* High-Temperature Heat Contents of Some Zirconium-Containing Substances // J. Amer. Soc. 1950. V. 72. P. 2262.
9. *Skinner G.B.* Thermodynamic and Structural Properties of Zirconium. Ph. d. Thesis. Ohio State Univ. 1951.
10. *Douglas T.B., Victor A.C.* Heat Content of Zirconium Hydride from 0 to 900°C // J. Res. Nat. Bur. Stand. U.S. 13–23 July. 1958. V. 61.
11. *Scott J.L.* AES Report ORNL-2328. Ridge National Lab. Oak Ridge. 1957.
12. *Vollmer O., Braun M., Kohlhaas B.* Die Atomvarme der Zirkons zwischen 300 und 1700 K // Z. f. Naturforschung. 1967. Bd. 22A. № 5. S. 833.
13. *Пелецкий В.Э.* Неизотермичность образца в режимах импульсного электрического нагрева // ТВТ. 1999. Т. 37. № 2. С. 128.
14. *Мартынюк М.М., Цапков В.И.* Электросопротивление, энтальпия и фазовые переходы титана, циркония и гафния при импульсном нагреве // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 2. С. 181.
15. *Cezairliyan A., Righini F.* Thermodynamic Studies of the α–β Phase Transformation in Zirconium Using a Subsecond Pulse Heating Thechnique // J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A. 1974. V. 79. P. 81.