

# Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

E. B. Zaretskii, Frozen specific-heat and heat of phase-transition – titanium,  
*TVT*, 1982, Volume 20, Issue 3, 471–475

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt6364>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use  
<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.83

April 27, 2025, 20:10:06



УДК 536.63

**«ЗАМОРОЖЕННАЯ» ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕПЛОТА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА. ТИТАН***Зарецкий Е. В.*

В приближении не зависящей от температуры теплопроводности рассмотрена тепловая задача метода плоских температурных волн при наличии в образце фазового перехода I рода. Показано, что, измеряя теплоемкость при частотах  $\omega \rightarrow 0$  и  $\omega \rightarrow \infty$ , можно определить величину теплоты фазового перехода. Получена величина теплоты фазового перехода в чистом титане  $4360 \pm 100$  Дж/моль.

Известно, что фазовый переход I рода сопровождается поглощением (выделением) тепла  $q$  [1]. При измерении в окрестности перехода теплоемкости  $c_p$  методом монотонного нагрева (охлаждения), с использованием адиабатического или дроп-калориметра, при определении  $c_p$  прямым пропусканием импульса электрического тока через проводящий образец наличие  $q$  приводит к существенному вкладу в величину теплоемкости. В тех случаях, когда исследуется чистый материал, фазовый переход в котором идет изотермически, выделение вклада от  $q$  в данные по теплоемкости не представляет труда. В этом случае  $q$  равна разности энтальпий фаз, сосуществующих в точке перехода  $T_{tr}$ . Однако в реальных условиях высокотемпературного эксперимента из-за насыщения, пусть небольшого, образца остаточными газами вакуумной камеры превращение идет не при постоянной температуре  $T_{tr}$ , а в интервале температур  $T_n - T_k$ , определяемом диаграммой состояний данных веществ (образец — газ). Такая же ситуация имеет место при исследовании сплавов — твердых растворов на основе элемента с полиморфным превращением. При измерении теплоемкости любым из перечисленных выше методов для определения  $q$  необходимо знать температуры начала и конца превращения  $T_n$  и  $T_k$  и теплоемкость собственно решетки, не связанную с выделением (поглощением) тепла, истинную теплоемкость. Из-за плавного изменения свойств в окрестности превращения точное определение  $T_n$  и  $T_k$  всегда затруднительно. Истинную теплоемкость перечисленными выше методами определить вообще нельзя.

Таким образом, задача определения теплоты фазового перехода сводится к устранению зависимости результата от неопределенности  $T_n$ ,  $T_k$  и истинной теплоемкости образца. По мнению авторов данной работы, такую возможность предоставляют модуляционные методы определения теплоемкости при достаточно высокой (сотни Гц) частоте модуляции. Возможность применения модуляционных методов для исследования вклада в теплоемкость различных термически активируемых процессов рассмотрена в основном на примере вакансий [2, 3]. При дальнейшем рассмотрении будем придерживаться принятой в этих работах терминологии, различая в теплоемкости «нерелаксирующую» (истинную, «замороженную») и «релаксирующую» составляющие.

Фазовый переход I рода сопровождается возрастанием времени температурной релаксации  $\tau$ . В соответствии с представлением о «мягкой моде» [4] в окрестности фазового перехода I рода происходит потеря устойчивости решетки за счет стремления к нулю частоты  $\omega$  одной или нескольких мод колебательного спектра. Соответствующие времена релаксации  $\tau \sim 1/\omega$  растут. В частности, в чистом титане стремятся к нулю частоты колебаний решетки в направлении  $\langle 110 \rangle$ , поляризованные в плоскости [121] решетки ОЦК [5].

В соответствии со сказанным выше в теплоемкости материала, претерпевающего фазовый переход, можно различать две составляющие — «нерелаксирующую», с очень малым временем релаксации  $1/\omega_d \sim 10^{-13}$  с ( $\omega_d$  — дебаевская частота), и «релаксирующую» с большим временем релаксации. При этом обычное уравнение теплопроводности

$$c\rho_0\dot{\theta} = \lambda\Delta\theta, \quad (1)$$

где  $c$  — теплоемкость,  $\rho_0$  — плотность,  $\lambda$  — теплопроводность материала,  $\theta$  — температура, в предположении малости изменений  $\lambda$  и равенства удельных объемов фаз в окрестности перехода, переписывается в виде

$$c\rho_0\dot{\theta} + h\dot{\rho}_* = \lambda\Delta\theta. \quad (2)$$

Здесь  $\rho_*$  — доля новой фазы в единице объема;  $h$  — удельная теплота образования новой фазы. Как и в [2], термически активируемый процесс описывается вторым членом левой части уравнения теплопроводности (2). Предполагая аналогично [2] линейный характер кинетики релаксации  $\rho_*$  к равновесию

$$\rho_* = -\frac{1}{\tau}(\rho_* - \bar{\rho}_*). \quad (3)$$

где  $(\rho_* - \bar{\rho}_*)$  — отклонение  $\rho_*$  от равновесного при данной температуре значения  $\bar{\rho}_*$ ;  $\tau$  — время релаксации, введем, следуя рассмотрению механических колебаний в [6], новую переменную

$$\chi = \rho_* - \bar{\rho}_*. \quad (4)$$

Соответственно

$$\dot{\rho}_* = -\frac{1}{\tau}\chi. \quad (5)$$

Для скорости изменения  $\chi$  из (4) следует

$$\dot{\chi} = \dot{\rho}_* - \dot{\bar{\rho}}_*. \quad (6)$$

или

$$\dot{\chi} + \frac{1}{\tau}\chi = -\dot{\bar{\rho}}_*. \quad (7)$$

Изменение равновесного значения  $\bar{\rho}_*$  со временем происходит по закону

$$\dot{\bar{\rho}}_* = \frac{d\bar{\rho}_*}{d\theta} \frac{d\theta}{dt} = \frac{d\bar{\rho}_*}{d\theta} \dot{\theta}. \quad (8)$$

Величина  $d\bar{\rho}_*/d\theta$  в интервале фазового перехода меняется слабо или практически постоянна

$$d\bar{\rho}_*/d\theta = k. \quad (9)$$

Тогда (7) переписывается в виде

$$\dot{\chi} + \frac{1}{\tau}\chi = -k\dot{\theta}. \quad (10)$$

В случае ступенчатого изменения температуры

$$\theta = \theta_0 \eta(t), \quad (11)$$

где  $\eta(t)$  — функция Хевисайда;  $\rho_*$  меняется по закону

$$\Delta\rho_* = \Delta\rho_*^0 (1 - \exp(-t/\tau)). \quad (12)$$

Здесь  $\Delta\rho_*^0$  — изменение  $\rho_*$ , соответствующее изменению температуры  $\theta_0$ .

В случае изменения  $\theta$  по гармоническому закону, как это имеет место в модуляционных экспериментах по определению теплоемкости,

$$\theta = \theta_0 \exp i\omega t \quad (13)$$

решение уравнения (10) имеет вид

$$\chi = \chi_0 \exp i\omega t. \quad (14)$$

Подставляя (14) в (10), получим

$$\chi_0 i\omega + \frac{1}{\tau} \chi_0 = -k i\omega, \quad (15)$$

$$\chi_0 = -k i\omega \tau / (1 + i\omega \tau). \quad (16)$$

Соответственно  $\rho_0$  принимает вид (5)

$$\rho_0 = \frac{k i\omega}{1 + i\omega \tau} \theta_0 \exp i\omega t. \quad (17)$$

При граничных условиях для уравнения (2) в случае плоской стенки, одна из поверхностей которой ( $x=0$ ) воспринимает тепловой поток  $w = w_0 \exp i\omega t$ , а другая ( $x=\delta$ ) теплоизолирована,

$$\lambda \nabla \theta_{x=0} = w_0 \exp i\omega t, \quad \lambda \nabla \theta_{x=\delta} = 0, \quad (18)$$

после подстановки  $\theta = \theta_0 \exp i\omega t$  уравнение (2) переписывается в виде

$$i\omega c \rho_0 \theta_0 + h k \frac{i\omega}{1 + i\omega \tau} \theta_0 = \lambda \Delta \theta_0. \quad (19)$$

Величина  $h k$  имеет смысл теплоемкости  $c^*$ , связанной с выделением (поглощением) тепла при фазовом переходе. Тогда уравнение (19)

$$\Delta \theta_0 - \frac{i\omega}{a} \left( 1 + \frac{c^*}{c} \frac{1}{1 + i\omega \tau} \right) \theta_0 = 0. \quad (20)$$

В отсутствие фазового перехода ( $c^*=0$ ) решение (20) с граничными условиями (18) примет вид [7]

$$\theta_0 = \frac{w_0}{\lambda} \frac{1}{\kappa \operatorname{sh} \kappa \delta}, \quad (21)$$

где  $\kappa^2 = i\omega/a$ . В случае конечных значений  $c^*$  и  $\tau$  решение (20) имеет аналогичный вид с

$$\kappa^2 = \frac{i\omega}{a} \left( 1 + \frac{c^*}{c} \frac{1}{1 + i\omega \tau} \right). \quad (22)$$

В предельном случае высоких частот ( $\omega \rightarrow \infty$ ) (22) переходит в

$$\kappa^2 = i\omega/a = i\omega c \rho_0 / \lambda. \quad (23)$$

При низких частотах

$$\kappa^2 = i\omega/a^* = i\omega (c + c^*) \rho_0 / \lambda. \quad (24)$$

Таким образом, в модуляционных экспериментах по определению теплоемкости, реализующих тепловую задачу (2), (18), на разных частотах могут быть измерены как полная ( $c + c^*$ ), так и «нерелаксирующая» ( $c$ ) теплоемкости. Погрешность измерения истинной теплоемкости определяется малостью второго члена (22)

$$\frac{c^*}{c} \frac{1}{1 + i\omega \tau} \ll 1, \quad (25)$$

т. е. с ростом рабочей частоты эксперимента  $\omega$  погрешность определения  $c$  падает.

Из сказанного выше ясно, что интеграл по температуре от разности теплоемкостей, измеренных при частоте  $\omega \rightarrow 0 (c(0))$  и  $\omega \rightarrow \infty (c(\infty))$ , равен теплоте фазового перехода. Точно так и разность интегралов

$$\int_a^b c(0) dT - \int_a^b c(\infty) dT,$$

где температурный интервал  $ab$  включает фазовый переход, дает искомую величину  $q$ .

В [8] определена модуляционным методом теплоемкость иодидного титана. Поведение политермы теплоемкости в [8] согласуется, по-видимому, с условием (25), так как наличия пика  $c$ , связанного с поглощением (выделением) теплоты фазового перехода, на ней не заметно.

Однако используемая в [8] установка (подробное ее описание приведено в [9]) не пригодна для измерения теплоемкости на частотах  $\omega$ , меньших 10–15 Гц.

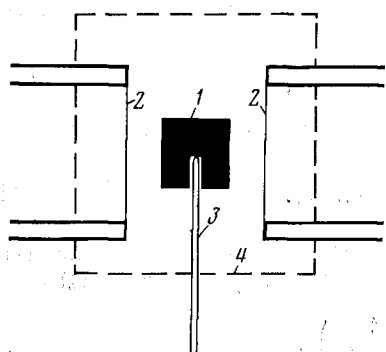


Рис. 1

Рис. 1. Рабочий участок для измерения изменения энтальпии

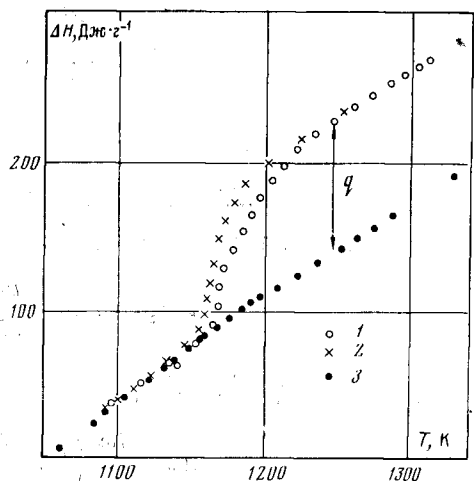


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость изменения энтальпии иодидного титана: 1 – монотонный нагрев; 2 – монотонное охлаждение; 3 – интеграл по температуре от теплоемкости, полученной в модуляционном эксперименте;  $q$  – теплота перехода

Для определения теплоемкости в пределе  $\omega \rightarrow 0$  автором модернизирован рабочий участок, описанный в [10], реализующий измерение теплоемкости методом монотонного нагрева (охлаждения) (рис. 1). Исследуемый образец 1 – цилиндр диаметром 12 и высотой 15 мм с осевым сверлением до половины высоты, в которое вводится в алундовой соломке королек вольфрам-ренийевой термпары 3, помещается между параллельными его оси вольфрамовыми прямонакальными катодами 2. Вся конструкция окружена сеткой из нихромовой проволоки 4, находящейся под одним потенциалом с катодами и позволяющей весь электронный поток направлять на образец. Образец-анод заземлен. Эксперимент ведется в два этапа. В первом, в ряде стационарных режимов определяется температурная зависимость тепловых потерь с образца по соотношению

$$w(T) = Q_{эл}, \quad (26)$$

где  $Q_{эл}$  – вводимая в образец в данном стационарном режиме ( $T = \text{const}$ ) электрическая мощность. Во втором этапе, после ступенчатого изменения мощности  $Q_{эл}$  через равные промежутки времени  $\Delta t$  снимается термограмма  $T(t)$ , по которой с учетом (26) определяется зависимость  $w(t)$ . Интегрирование ее по времени дает температурную зависимость изменения энтальпии  $\Delta H(T)$ . Интегрирование по температуре температурной зависимости теплоемкости того же материала, полученной модуляционным методом, дает зависимость  $\Delta H_{\text{мод}}(T)$ . Получаемая информация при определении тепловых потерь (26) и при снятии термограмм (интервал времени  $\Delta t$  задается внешним генератором) регистрируется тремя цифровыми вольтметрами Ф-30 и через транскриптор Ф-5033К выводится на ЦПУ ЭУМ-23. Обработка результатов эксперимента ведется калькулятором.

НР 9830. Погрешность определения  $q$  (с учетом погрешности определения  $c$  в [8]) по разности  $\Delta H(T) - \Delta H_{\text{мод}}(T)$  оценивается в 8%.

Исследованный образец вытачивался из друзы иодидного титана и перед измерениями в течение 30 мин отжигался в рабочем участке при 1600 К. Цель отжига — стабилизация свойств образца, активно поглощающего при температуре  $>1200$  К адсорбированные на его поверхности газы, для того, чтобы изменение свойств в первом и втором этапах эксперимента было минимальным. Как и в [8], эксперименты проводились в вакууме не ниже  $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.

На рис. 2 представлены результаты определения  $\Delta H(T)$  иодидного титана методом монотонного нагрева (охлаждения) и результаты интегрирования теплоемкости иодидного титана из [6] —  $\Delta H_{\text{мод}}(T)$ . Смысл  $q$  ясен из рисунка. Величина  $q = 91 \pm 2$  Дж/г или  $4360 \pm 100$  Дж/моль. Соответственно энтропия перехода для  $T = 1155$  К равна  $3,8 \pm 0,1$  Дж/моль·К.

Полученная величина теплоты перехода в иодидном титане находится в удовлетворительном соответствии с данными [11] ( $4200 \pm 200$  Дж/моль) и приведенными там же данными других авторов ( $3800 - 4200$  Дж/моль).

Таким образом, предлагаемый метод, по-видимому, пригоден для определения теплоты фазового перехода. Отсутствие необходимости знать температуры начала и конца перехода и истинную теплоемкость вещества дает ему некоторые преимущества перед другими методами, особенно в случае исследования сплавов.

Автор выражает благодарность В. Э. Пелецкому за внимание к работе и многократные обсуждения.

Институт высоких температур  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
15.1.1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
2. J. Van der Syre. On Temperature Relaxation in Metals.— Phys. Stat. Sol., 1970, v. 39, N 2, p. 659.
3. Крафтмакер Я. А. Метод наблюдения релаксационных эффектов в высокотемпературной теплоемкости металлов.— ТВТ, 1981, т. 19, № 3, с. 656.
4. Блины Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Мягкая мода. М.: Мир, 1979.
5. Moss S. C., Keating D. T. Temperature Dependence of the soft Acoustic Shear Modes in Zirconium.— Solid State Commun., 1973, v. 13, N 9, p. 1465.
6. Постников В. Н. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1968.
7. Филиппов Л. П. Исследование тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах. М.: МГУ, 1967.
8. Зарецкий Е. Б., Пелецкий В. Э. Комплекс теплофизических свойств твердых растворов системы Ti—Al в интервале температур 750—1700 К.— ТВТ, 1980, т. 18, № 1, с. 84.
9. Зарецкий Е. Б., Пелецкий В. Э. Установка для комплексного исследования теплофизических свойств металлов и сплавов.— ТВТ, 1979, т. 17, № 1, с. 124.
10. Пелецкий В. Э., Дружинин В. П. Теплофизические свойства гафния при высоких температурах.— ТВТ, 1971, т. 9, № 3, с. 539.
11. Cezairliyan A., Müller A. P. Thermodynamics Study of Phase Transformation in Titanium by a Pulse Heating Method.— J. Res. NBS, 1978, v. 83, N 2, p. 127.