

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

(ЦИРКОНИЙ, ГАФНИЙ И ЖЕЛЕЗО ПРИ ПЛАВЛЕНИИ И В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ)

УДК 537.58 + металлы

А.И. Савватимский, В.Н. Коробенко

[komitet@iht.mpei.ac.ru](mailto:komitet@iht.mpei.ac.ru)

## Аннотация

Современные технические устройства, используемые в атомной энергетике, авиации, космонавтике, требуют знания свойств веществ в экстремальных состояниях: при высоких температурах (до нескольких тысяч градусов), повышенных давлениях (тысячи атмосфер), кратковременных процессах (тысячные и миллионные доли секунды). При таких высоких параметрах состояния, само вещество находится, как правило, в жидком состоянии. Поскольку теория жидкого состояния еще не сформулирована в окончательном виде, расчетные методы для веществ, находящихся в жидком состоянии, недостаточно точны и информативны. Данная работа посвящена экспериментальному исследованию и измерению свойств тугоплавких проводящих веществ, при плавлении и в жидком состоянии. В первую очередь, это относится к электронным свойствам - электросопротивлению и электронной эмиссии, а также к тепловым свойствам (энтальпии, теплоемкости и тепловому расширению). В качестве объекта исследования использовались проволоки и фольги металлов (циркония, гафния, железа), то есть те металлы, которые широко используются в атомной энергетике и других отраслях промышленности.

Быстрый нагрев металла (например, в виде проволоки) в течение нескольких микросекунд, т.е. миллионных долей секунды, позволяет достичь очень высоких температур, при сохранении объекта в жидком состоянии, причем расплавленная проволока не изменяет формы и положения в пространстве. Этого короткого времени достаточно, чтобы используя современные высокоскоростные методы регистрации, измерить свойства веществ при высоких температурах. Температура измерялась, как правило, при использовании фольг исследуемых металлов в виде плавящейся модели черного тела (МЧТ). Поэтому измерялась истинная температура, не требующая учета излучательной способности. Последняя, как известно, сама зависит от температуры и состояния поверхности, поэтому использование МЧТ позволило получить достоверные свойства в зависимости от истинной температуры. В том числе, и для жидкого состояния при температурах вплоть до ~ 5000 К. Значительным преимуществом методов быстрого (микросекундного) нагрева является возможность получения свойств металла в едином акте нагрева (для одного и того же образца). Причем, для всех фазовых состояний: для твердой фазы, начиная от начала нагрева; для области фазовых переходов в твердом теле, а также при плавлении; и, наконец, для жидкой фазы при предельно высоких температурах.

Во введении рассмотрены физические основы электрического взрыва проводников и обсуждены особенности быстрого нагрева электрическим током, которые влияют на состояние электронной подсистемы конденсированного тела. В частности, это связано с еще неустановившимся мнением о причинах аномальной электронной эмиссии и «взрывной» электронной эмиссии, которые имеют общую характеристику: быстрый нагрев (от наносекунд до микросекунд) электронным током в электрическом поле, (и/либо) электрическим (джоулевым) нагревом. Быстрый нагрев приводит также к неравновесному состоянию для диффузионных фазовых переходов в твердых телах, что фиксируется в эксперименте и обсуждается в этой работе. Найдена оптимальная область по скорости нагрева (времени нагрева), использование которой позволяет получить

высокотемпературные свойства близкие к равновесным. Это доказывается многочисленными сравнениями с надежными данными стационарных исследований. Отдельно обсуждается вопрос о возможном «перегреве» вещества при плавлении в условиях быстрого нагревания; показано, что перегрева чистых металлов при микросекундных скоростях нагрева (в пределах погрешностей измерения) не наблюдается. Тем не менее, у многих профессиональных специалистов стационарных исследований сохраняется патологическое неверие в возможность измерений равновесных свойств металлов импульсным методом.

Подробно и тщательно исследован цирконий, один из основных металлов атомной энергетики. Причем для циркония неоднократно проводится сопоставление с данными стационарных исследований для широкой области температур. Для полученных свойств жидкого циркония проводится сравнение с другими металлами (вплоть до легкоплавких). Для гафния высокой чистоты данные стационарных исследований для жидкого состояния отсутствуют, поэтому полученные свойства жидкого гафния по теплоемкости, тепловому расширению являются единственными в мировой литературе. Приведены экспериментальные данные для электросопротивления твердой и жидкой фаз металлов, в том числе, с учетом теплового расширения. Измерение теплового расширения металлов (Hf, Zr, Fe) в жидком состоянии проводилось с использованием флэш-метода (наносекундный подсчет лазерным излучением). Для циркония, гафния и железа тепловое расширение получено до температур кипения при атмосферном давлении. Фактически измерена плотность жидких тугоплавких металлов при предельно высоких температурах. Приведены экспериментальные данные для теплоемкости жидких металлов в широком диапазоне температур, а также излучательной способности в жидкой фазе.

Указываются перспективы импульсного нагрева током; отмечаются дальнейшие возможности метода. В частности, приведены экспериментальные данные об электросопротивлении расширенного железа в сверхкритическом состоянии при давлениях в десятки кбар и о переходе металлического состояния железа в неметаллическое. Давление измерялось по смещению линии люминесценции рубина в спектре, в процессе импульсного нагрева. Авторы надеются, что обширный экспериментальный материал, изложенный в этом сообщении, будет способствовать ее дальнейшему более широкому использованию.

## СОДЕРЖАНИЕ

		Стр.
<b>1.</b>	<b>Введение.</b>	<b>5</b>
<b>1.1.</b>	Нагрев металла импульсом электрического тока	<b>5</b>
<b>1.2</b>	Что такое электрический взрыв в процессе нагрева металла импульсом электрического тока	<b>7</b>
<b>1.3.</b>	Неравновесные процессы при быстром нагреве. Аномалии электронной эмиссии металлов вблизи плавления	<b>13</b>
<b>1.4.</b>	Взрывная электронная эмиссия	<b>17</b>
<b>1.5.</b>	Сопоставление аномальной электронной эмиссии и взрывной эмиссии электронов	<b>20</b>
<b>1.6.</b>	Воздействие электромагнитного поля на образец при кратковременном нагреве током	<b>24</b>
<b>2.</b>	<b>Установки импульсного нагрева</b>	<b>27</b>
<b>2.1.</b>	Описание измерительных устройств и методика импульсного нагрева	<b>36</b>
<b>2.2.</b>	Быстрый нагрев сплавов электрическим током	<b>42</b>

<b>3.</b>	<b>Первые экспериментальные исследования (авторов) теплофизических свойств циркония импульсным методом</b>	<b>43</b>
<b>3.1.</b>	Изготовление фольги циркония	<b>43</b>
<b>3.2.</b>	Использование цифрового осциллографа	<b>44</b>
<b>3.3.</b>	Обзор работ по исследованию циркония и сплавов	<b>45</b>
<b>3.4.</b>	Первые экспериментальные данные авторов по цирконю (1991).	<b>48</b>
<b>3.5.</b>	Определение плотности циркония и толщины фольги	<b>50</b>
<b>3.6.</b>	Результаты для фольг циркония	<b>52</b>
<b>4.</b>	<b>Эксперимент с молибденом в точке плавления (как с металлом сравнения).</b>	<b>62</b>
<b>5.</b>	<b>Электрическое сопротивление циркония вблизи точки плавления в зависимости от введенной энергии (энтальпии)</b>	<b>66</b>
<b>5.1.</b>	Литературные данные для электрического сопротивления циркония в твердом состоянии (включая точку плавления)	<b>66</b>
<b>5.2.</b>	Экспериментальные данные об электрическом сопротивлении циркония, полученные в стационарных измерениях	<b>71</b>
<b>5.3.</b>	Данные импульсных измерений удельного электрического сопротивления циркония при фазовых переходах.	<b>74</b>
<b>5.4.</b>	Энтальпия фазовых переходов в цирконии	<b>76</b>
<b>5.5.</b>	Рассмотрение данных о расширении циркония (в твердом состоянии) и получении удельного электрического сопротивления из данных импульсного эксперимента	<b>78</b>
<b>5.6.</b>	Обработка данных и заключительный результат об электрическом сопротивлении циркония вблизи плавления	<b>79</b>
<b>6.</b>	<b>Удельная теплоемкость циркония вблизи плавления, с учетом излучения поверхности</b>	<b>82</b>
<b>6.1.</b>	Литературные данные об удельной теплоемкости циркония	<b>82</b>
<b>6.2.</b>	Экспериментальные данные импульсных измерений теплоемкости циркония в точке плавления	<b>85</b>
<b>7.</b>	<b>Свойства циркония вплоть до точки плавления, в случае измерения температуры по излучению поверхности.</b>	<b>88</b>
<b>8.</b>	<b>Экспериментальное исследование теплоемкости жидкого циркония с применением 4-х полосной модели черного тела</b>	<b>94</b>
<b>8.1.</b>	Создание нового пирометра	<b>94</b>
<b>8.2.</b>	Составная 4-х полосная модель черного тела для молибдена и циркония	<b>97</b>
<b>8.3.</b>	Температурные зависимости, полученные с применением плоской поверхности и с применением 4-х полосной модели черного тела.	<b>100</b>
<b>8.4.</b>	Сравнение импульсных данных по теплоемкости жидкого циркония (4-х полосная модель черного тела) с литературными	<b>103</b>
<b>9.</b>	<b>Свойства жидкого циркония от точки плавления (2128 К) до 4100 К при измерении температуры по плавящейся клиновидной модели</b>	<b>109</b>

<b>черного тела</b>		
<b>9.1.</b>	Измерение температуры жидкого циркония по излучению клиновидной (двухполосной) модели черного тела.	<b>112</b>
<b>9.2.</b>	Удельная теплоемкость жидкого циркония до 4100 К	<b>122</b>
<b>9.3.</b>	Нормальная спектральная ( $\epsilon_\lambda$ ) излучательная способность жидкого циркония	<b>127</b>
<b>9.4.</b>	Оценка систематических погрешностей измеряемых величин	<b>132</b>
<b>10.</b>	<b>Измерение теплового расширения металлов (твердых и жидких) при импульсном нагреве. Плотность и удельное электросопротивление.</b>	<b>140</b>
<b>10.1.</b>	Капиллярная методика измерения плотности жидких металлов при высоких температурах.	<b>140</b>
<b>10.2.</b>	Методика импульсной подсветки нагреваемого и расширяющегося проволочного образца (флэш-метод).	<b>142</b>
<b>10.3.</b>	Обзор литературы по тепловому расширению циркония	<b>144</b>
<b>10.4.</b>	Результаты измерений теплового расширения циркония	<b>151</b>
<b>10.5.</b>	Плотность жидкого циркония в зависимости от введенной энергии	<b>153</b>
<b>10.6.</b>	Оценка изменения плотности жидкого циркония вплоть до точки кипения.	<b>156</b>
<b>10.7.</b>	Плотность твердого и жидкого циркония в зависимости от температуры.	<b>158</b>
<b>10.8.</b>	Электросопротивление $\rho^0$ (отнесенное к начальным размерам) и удельное электросопротивление $\rho$ (с учетом теплового расширения) жидкого циркония в зависимости от удельной энтальпии	<b>160</b>
<b>10.9.</b>	Заключение для главы 10.	<b>164</b>
<b>11.</b>	<b>О тенденциозном подходе к вопросу о термодинамическом перегреве металлов в точке плавления</b>	<b>165</b>
<b>12.</b>	<b>Плотность и теплоемкость жидкого гафния от точки плавления до точки кипения (импульсный нагрев проволок и фольг)</b>	<b>174</b>
<b>12.1.</b>	Методика температурных измерений (на фольгах)	<b>176</b>
<b>12.2.</b>	Характеристика образцов гафния (в виде фольг)	<b>177</b>
<b>12.3.</b>	Результаты импульсных экспериментов с гафнием	<b>178</b>
<b>12.4.</b>	Оценка систематических ошибок измерений	<b>182</b>
<b>12.5.</b>	Результаты о плотности гафния с ростом температуры до 4875 К.	<b>183</b>
<b>12.6.</b>	Обсуждение результатов эксперимента	<b>185</b>
<b>13.</b>	<b>Методика измерения свойств жидкого железа при импульсном нагреве электрическим током</b>	<b>187</b>
<b>13.1.</b>	Обзор экспериментальных работ по высокотемпературным свойствам железа и сталей	<b>187</b>
<b>13.2.</b>	Импульсный нагрев и измерение величины вложенной энергии (для железа).	<b>191</b>
<b>13.3.</b>	Измерение диаметра и начальной плотности проволоки	<b>192</b>

<b>13.4.</b>	Стационарные исследования жидкого железа	<b>192</b>
<b>13.5.</b>	Экспериментальные данные по тепловому расширению железа при импульсном нагреве.	<b>193</b>
<b>13.6.</b>	Оценка зависимость плотности жидкого железа от температуры.	<b>201</b>
<b>13.7.</b>	Исследование сверхкритических состояний железа импульсной методикой	<b>203</b>
<b>14.</b>	<b>Заключение.</b> Перспективы применения импульсного нагрева током.	<b>206</b>
<b>15.</b>	<b>Литературные ссылки</b>	<b>210 - 217</b>

## **1. Введение.**

### **1.1. Нагрев металла импульсом электрического тока**

Экспериментальные данные о свойствах жидких циркония, гафния и железа необходимы для моделирования поведения атомных энергетических установок при тяжелых авариях. Это, пожалуй, самое важное практическое применение импульсного нагрева металлов, поскольку позволяет получить свойства в той высокотемпературной области, которая недостижима стационарным исследованиям. Но есть и вторая, физическая сторона таких исследований, которая заключается в возможности увидеть и понять скрытые механизмы поведения вещества в экстремальных условиях состояния. Проблема не только в высокой температуре, но и в кратковременности нагрева, что позволяет получить неординарные состояния вещества. Кратковременность процессов также важна для современной техники и технологии. Например, работа соплового аппарата при пуске ракет или вхождение тех же ракет или астероидов в атмосферу Земли; все межзвездные процессы часто подвержены катастрофическим процессам. Таким образом, ареал использования результатов исследования веществ при импульсном нагреве весьма широк: от молекулярных свойств самого вещества до астрономии.

В связи с постоянным развитием науки и техники все более высокие параметры состояния достигаются в экспериментальной физике рядовых лабораторий: давления – на уровне десятков кбар, температуры – десятки тысяч градусов. Такие высокие параметры могут быть достигнуты только с применением импульсных методов нагрева (однократный нагрев за десятки наносекунд – единицы микросекунд импульсом тока или импульсом лазера). В данной работе рассматривается импульсный нагрев током как дающий более однородное тепловыделение по объему исследуемого вещества. Естественно, что импульсный нагрев током возможен только для веществ обладающих хорошей проводимостью (металлы, сплавы, графит, карбиды металлов, возможно нитриды металлов). Однако импульсный нагрев не удастся использовать для быстрого нагрева плохо проводящих веществ, например окислов или карбида кремния. Проблема не только в высоких значениях удельного

сопротивления этих веществ, но также и в том, что окислы (например) имеют падающее с ростом температуры электросопротивление. Это может привести к неоднородному нагреванию таких веществ (выделяющаяся мощность будет концентрироваться на участках с меньшим сопротивлением). Подобная картина (снижение электросопротивления с ростом температуры) возникает и при нагреве графитов малой начальной плотности (1.6-1.9 г/см<sup>3</sup>). Предварительный отжиг при высокой температуре снижает этот эффект для графита.

Первые экспериментальные работы с использованием микросекундного нагрева для исследования свойств металлов при плавлении и в жидкой фазе были выполнены С.В.Лебедевым (1913-1990) в ФИАН-е еще в 1954 году [1-3]. Сергей Владимирович ЛЕБЕДЕВ (Рис.1) был выдающимся русским ученым, который первым использовал микросекундный импульсный нагрев для исследования металлов при высоких температурах. W.G.Chase, издатель известных 4-х американских сборников, посвященных импульсному нагреву, назвал его *«пионером исследования электровзрыва проводников»*.

В 1967 году С.В.Лебедев был приглашен директором Института высоких температур Академии Наук (ИВТАН) академиком А.Е.Шейндлиным на работу в ИВТАН. В группе С.В.Лебедева микросекундный нагрев электрическим током использовался для измерения объемных свойств проводников при высоких температурах. Кроме того, капиллярный метод (нагрев в ограниченном объеме) использовался для измерения теплового расширения жидкого металла.



Рис. 1. С.В. Лебедев (1913-1990)

В момент упора расширяющегося жидкого металла в стенку трубки изменяется зависимость электросопротивления от введенной энергии, эта точка перегиба фиксируется как момент полного заполнения трубки металлом.

Модель черного тела в виде фольги металла, свернутой в трубочку, разработана С.В.Лебедевым совместно с Г.И. Можаровым. Благодаря быстрому процессу нагрева, т.е. очень короткому времени эксперимента, модель переходит в жидкое состояние, не изменяя формы. Объект исследования – образец, он же – модель черного тела. Оптический световод пирометра был направлен внутрь модели черного тела с одного из ее торцов, второй торец был плотно сжат. Такая модель использовалась на начальной стадии исследования свойств металлов в лаборатории электровзрыва проводников ИВТАН (1976- 1990). Впоследствии она была заменена клиновидной (двухполосной) моделью черного тела (глава 9).

## **1.2. Что такое собственно электрический взрыв в процессе нагрева металла импульсом электрического тока.**

Нагрев металлов за время сотни микросекунд, тем более в миллисекундном диапазоне, не может называться электрическим взрывом, так как шумовой эффект при этом связан, как

правило, с электрическим разрядом в продуктах разрушения вещества. При нагреве за единицы микросекунд (вплоть до 10 мкс) нагреваемый образец не может изменить исходную форму и положение в пространстве; все джоулево тепло выделяется в веществе (однородно по объему, если материал достаточно однороден); потери энергии за время нагрева ничтожны. Такой быстрый нагрев приводит к электрическому взрыву: при определенной введенной энергии (до введения энергии, сравнимой с энергией сублимации) жидкий образец начинает резко увеличиваться в объеме (теряется проводимость по объему), что отражается на резком росте электросопротивления. Плавкие предохранители, используемые в электротехнике, разрушаются за счет действия сил тяжести и сил поверхностного натяжения на образец, (иногда с образованием электрической дуги в продуктах разрушения). Эти предохранители работают в гораздо более медленном временном диапазоне (миллисекунды и доли секунды) и не могут характеризовать электрический взрыв. Потеря проводимости жидкого металла при электрическом взрыве связана с объемными процессами в жидком проводнике. Взрыв металла под действием тока высокой плотности был представлен и интерпретирован еще в 1957 году [4]. Жидкий металл, имеющий возможность расширяться, теряет проводимость из-за того, что флуктуации плотности вещества становятся сравнимыми с длиной пробега электрона в металле. Причина такого состояния была указана еще Я.И.Френкелем [5,6]: в проводнике, с вводом энергии, образуются поверхности разрыва металлических связей (флуктуации плотности), которые делят металл на все более мелкие микрообласти. С.В.Лебедев [3,4,7,8] указывал: когда размер этих областей приближается к длине пробега электрона, - происходит потеря проводимости. С.В.Лебедев еще в 1939 году (совместно с С.Э.Хайкиным) обнаружил аномально высокую эмиссию электронов из металлов на основании данных о вакуумном разряде у поверхности проволок в режиме импульсного накала. Впоследствии эти данные публиковались в 1954 году [1-3]. Существование аномально высокой электронной эмиссии импульсно нагреваемых металлов перед их плавлением доказано многочисленными экспериментами и находит объяснение в возникновении при импульсном нагреве неравновесных дефектов по Френкелю, т.е. одновременно вакансии и междоузельного атома (около 1% в точке плавления), что искажает электронный спектр металла и снижает работу выхода электронов. Последнее может приводить к увеличению, как термоэлектронной эмиссии, так и автоэлектронной.

Иными словами, при вводе энергии, еще до введения энергии сублимации, в расширяющемся жидком металле возникают флуктуации плотности (Я.И.Френкель), с частичным разрывом связей между атомами и возникновением "зернистой структуры".



Когда размер этих "зерен" (частичек жидкого металла) становится сравнимым с длиной пробега электрона в жидком металле, происходит потеря проводимости образца как целого и разлет мелких частиц жидкого металла, обладающих высокой эмиссионной способностью. Эта точка зрения на поведение электрического взрыва проводников опубликована в ряде работ, например в [4,7]) или в докторской диссертации С.В.Лебедева [8]. Однако до сих пор авторы многих публикаций придерживаются более упрощенной точки зрения: металл испаряется и проводимость исчезает. Это неверно, так как потеря проводимости происходит еще до полного испарения [3,4,7,8].

Используемый метод нагрева образца однократным импульсом электрического тока (с целью измерения теплофизических и электрофизических свойств металлов и графита) начал активно развиваться в 1967 года в Институте высоких температур РАН С.В. Лебедевым (1913 –1990). За прошедшее время метод модифицировался и стал одним из основных инструментов современных теплофизических исследований.

Импульсный нагрев электрическим током обеспечивает быстрый ввод удельной энергии  $E$  на основе закона Джоуля:  $E = UIt = j^2 \rho t$  [кДж/г], где  $U$  – напряжение [В],  $I$  – ток [А],  $t$  – время [с],  $j$  – плотность тока [А/см<sup>2</sup>],  $\rho$  – удельное электросопротивление [Ом·см]. При микросекундном нагреве металл в виде проволоки плавится и далее нагревается в жидком состоянии, не меняя исходную форму. После плавления, при дальнейшем вводе энергии, еще до введения энергии сублимации, **в расширяющемся** (в основном, по диаметру) **жидком металле** возникают флуктуации плотности, с частичным разрывом связей между атомами и возникновением "зернистой структуры". Когда размер этих "зерен" (частичек жидкого металла) становится сравнимым с длиной пробега электрона в жидком металле, происходит потеря проводимости образца как целого и разлет мелких частиц жидкого металла, обладающих высокой эмиссионной способностью. Эмиссию разлетающихся и застывающих жидких частиц (диаметром десятки и сотни ангстрем) можно назвать взрывной.

Известно, что под действием тока большой плотности металл быстро (1-10 микросекунд) нагревается, теряет электропроводность и разрушается. Этот эффект обычно называется «электрическим взрывом» проводников, изучению которого посвящено большое число работ как экспериментальных, так и расчетных. Авторы расчетных работ часто не принимают во внимание результаты экспериментов. Например, в расчетных работах [9, 10] утверждается, что причиной электрического взрыва является состояние паровой фазы проводника. Кроме того, в этих же работах утверждается, что наличие магнитного поля

приводит к нарушению термодинамического равновесия системы жидкость-пар. Авторы расчетной публикации [10, стр.103] описывая параметры так называемого фазового электровзрыва, в качестве допущения принимали полное отсутствие теплового расширения проводника (от момента окончания плавления). Кроме того, константами также считались теплоемкость и электропроводность, что не соответствует экспериментальным данным. При таких допущениях вряд ли можно ожидать расчетных результатов адекватных реальному поведению вещества при импульсном нагреве, несмотря на то, что в [9, 10] постулируется качественное согласие с опытными данными отдельных работ.

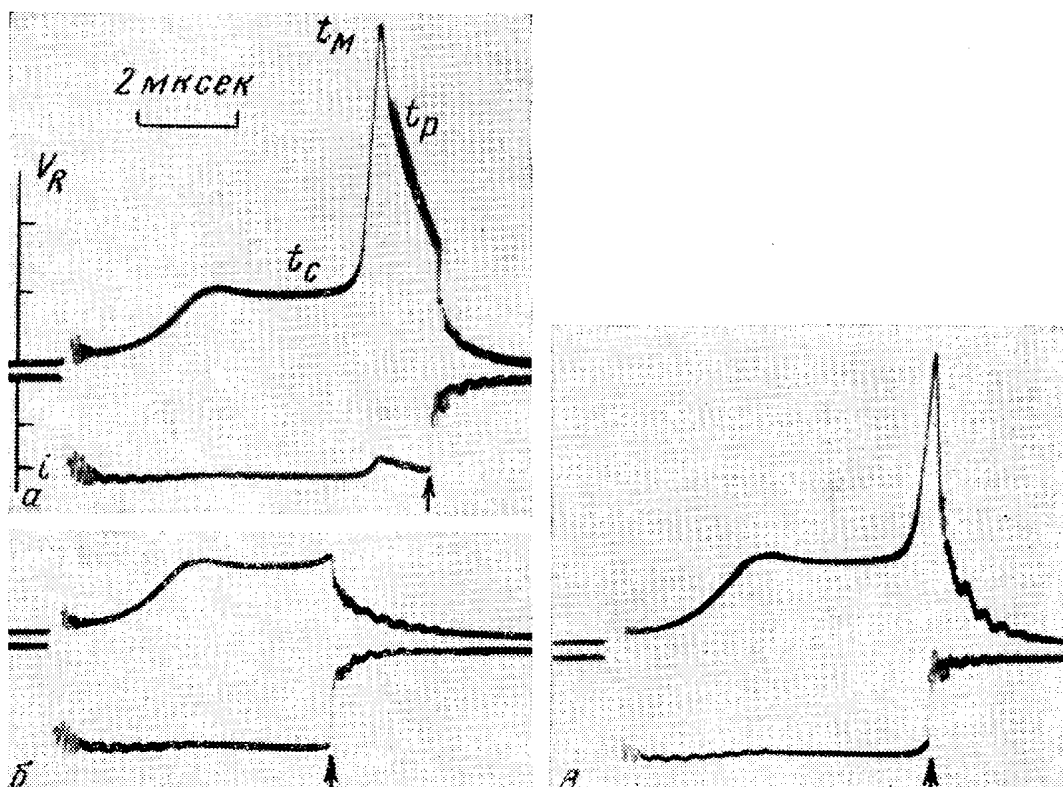
Эксперименты С.В.Лебедева и его сотрудников, показывает совсем иные причины потери проводимости, если под взрывом обоснованно понимается резкое расширение проводника. Вследствие быстрого нагревания количество испарившегося металла, как с боковой поверхности, так и с поверхностей возможных внутренних пор оказывается малым. Оценки показывают, что вольфрамовая проволока диаметром 0.1 мм при 6000 К теряет за счет испарения с боковой поверхности за 10 микросекунд только 0.15% своей массы. В связи с этим предполагается, что поверхностное испарение не играет решающей роли при взрыве проводника. Разрушение (резкое расширение) металла при больших введенных энергиях инициируется процессами, происходящими в объеме проводника, и связано это разрушение («взрыв») с потерей электропроводности жидкого металла во всем его объеме. Что касается влияния магнитного поля на термодинамику электрического взрыва, то имеющиеся экспериментальные данные имеют адекватное объяснение без привлечения спорных дополнительных представлений.

Еще раз напомним, что в нагреваемом жидком металле, имеющем возможность расширяться (что и имеет место в большинстве экспериментов), образуются микропустоты или поверхности разрыва металлических связей. Эти микропустоты имеют флуктуирующий характер, они возникают, залечиваются в одних местах и снова возникают в других местах, по всему объему металла. Это, так называемая, дырочная теория жидкости, представленная Я.И.Френкелем в ряде его блестящих работ [5,6]. При дальнейшем тепловом расширении металла поверхности разрыва металлических связей делят расплавившийся и нагретый жидкий металл на все более и более мелкие области. Сначала эти области не полностью разграничены разрывами, вследствие чего проводимость сохраняет металлический характер, Однако, как предполагается, если расстояния между поверхностями разрыва становятся порядка длины пробега электрона ( $\lambda$ ) в жидком металле (при достаточно больших расширениях), то следует ожидать резкого уменьшения и исчезновения металлической

проводимости [3,4,7,8]. Этому моменту соответствует начало «паузы тока» - резкое снижение или временное прекращение тока в электрической цепи. Поскольку для дробления металла на частицы размерами порядка  $\lambda$  не требуется разрушения всех связей между атомами, то металлическая проводимость может исчезать при энергии, недостаточной для полного испарения металла. Согласно Мотту [11] для жидких натрия, меди, свинца при температуре плавления значения  $\lambda$  соответственно равны 157, 34, и 6 Å.

На Рис.2 представлены результаты эксперимента 1969 года [12,13]. После момента  $t_C$  резкий рост электросопротивления обусловлен рассеянием электронных волн на флуктуациях плотности. При плотности тока  $j = 10^7$  А/см<sup>2</sup> на участке  $t_C - t_M$  в вольфрам поступает  $\sim 20\%$  от энергии  $E_M$ , введенной до момента максимального падения напряжения на проволоке  $V_R$  (Рис.2,а). Выяснилось, что различным моментам выключения тока на участке  $t_C - t_M$  соответствует различие в степени дисперсности продуктов взрыва. В эксперименте 1, б материал проволоки дробится на частицы размером  $\sim 200$  Å, а в эксперименте 1, в (‘большая введенная энергия) частицы в два раза меньше [10,12,13]. По-видимому, если ввести в металл еще большую удельную энергию, то размер частичек будет еще меньше. Поэтому технологическая задача получения наноразмерных частиц металлов при импульсном нагреве заключается в обеспечении ввода в металл дозируемой и измеряемой энергии, сравнимой с энергией сублимации. Обсуждаемый опыт выполнялся в ацетоне потому, что после взрыва обеспечивалось быстрое испарение остатков жидкости для дальнейшего анализа продуктов разрушения металла на электронном микроскопе. Использование других жидких сред, в частности воды, не изменяет осциллографических характеристик, представленных на Рис.2.

Обсуждаемый экспериментальный материал был получен в группе С.В.Лебедева еще в 1966-1970 годах. Однако авторы (также сотрудники ОИВТ РАН) расчетной работы [10] в подтверждение своих оценок размера «капель» металла при его взрывном разрушении заявляют: *«обнаружено, что в момент взрыва проводник разбивается на фрагменты размером  $\sim 10^7$  см»*, ссылаясь при этом на зарубежную публикацию 1991 года. Однако этот результат был объяснен в группе С.В.Лебедева еще в 1954-1957 годах [3,4] и получен в эксперименте 1969 года [12] (Рис.2).



**Рис.2.** Напряжение  $V_R$  на вольфрамовой проволоке и нагревающий ее ток  $I$  при быстром нагреве в ацетоне. Плотность тока  $j \sim 10^7$  А/см<sup>2</sup>.

Моменты выключения тока отмечены стрелками. Момент взрыва:  $t_C - t_M$  (от начала скачка электросопротивления до максимума). Масштабы для рисунков а, б, в – одинаковые: одно деление по оси  $V_R$  равно 1 кВ, по оси  $I$  равно 250А.

$t_C$  – начало скачка напряжения (начало электрического взрыва);

$t_M$  – момент максимума напряжения;  $t_P$  – момент зажигания шунтирующего разряда вдоль проволоки.

Следует отметить, что при плотности тока  $j = 10^7$  А/см<sup>2</sup> для вольфрама энергия взрыва  $E_M$  на 25% меньше энергии сублимации  $E_{\text{субл}} = 851$  кДж/моль. Таким образом, эксперимент подтверждает предположение о причинах потери проводимости, основанное на дроблении жидкого металла на частицы сравнимые с длиной пробега электрона еще до полного испарения (сублимации) металла. Эти экспериментальные данные, впервые получены в лаборатории электровзрывных процессов ОИВТ РАН [12,13]. Эксперимент также показал, что для вольфрама энергия  $E_M$  при переходе от плотности тока  $j = 4 \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup> к плотности тока  $j = 10^7$  А/см<sup>2</sup> возрастает на 1 кДж/г. Это позволяет, используя контролируемое введение большей энергии, добиваться получения все более мелких частиц. Итак, задача получения наноразмерных частиц металла сводится к контролю момента потери проводимости металла

при его импульсном нагреве. Причем, уровень введенной энергии может соответствовать критическим и сверхкритическим состояниям вещества при повышенном давлении. В последнем случае размер получаемых частиц будет определяться условиями конденсации.

Кстати, в случае электрического разряда между электродами быстрое (наносекунды) перемещение катодных пятен микронного и субмикронного размера по поверхности катода, по всей вероятности, связано с потерей проводимости каждого катодного пятна, аналогично взрыву проволоочки. Известный исследователь катодных процессов И.Г. Кесаев [14] сделал важное заключение о том, что катодное пятно дискретно в пространстве и времени. Оно содержит отдельные ячейки, и в каждой ячейке происходят циклические процессы с порядком величины  $10^{-8}$  с. При этом Кесаев И.Г. считал, что в катодном пятне происходит обычное испарение металла, об электрическом взрыве металла он мог только догадываться.

При электрическом взрыве катодных пятен наблюдается незначительная, но неизбежная потеря материала катода, обусловленная, в основном, взрывным выбросом металла из зоны потери проводимости катодного пятна. Более того, ранее считалось, что при электроискровом способе обработки материалов решающую роль отводили действию на поверхность электродов искрового или дугового разряда. В [15] было показано, что решающая роль при потере массы с поверхности электродов (размещенных в изолирующей жидкости) принадлежит джоулеву нагреву, а не бомбардировке поверхности электродов носителями заряда со стороны искрового промежутка. Процесс выброса материала определяется прохождением тока внутри металла и, в частности, связан с изменением его электропроводности при плавлении [15]. Детальное экспериментальное исследование о причинах разрушения электродов при электрических разрядах было опубликовано еще в 1962 году [16]. Указано, что решающая роль в эрозии электродов принадлежит джоулеву тепловыделению в катодном пятне, а не энергии, поступающей из разрядного промежутка. Плотность тока в пятне достигает  $10^6$ - $10^8$  А/см<sup>2</sup>. Плотность тока имеет максимальное значение в токовом пятне и уменьшается для более глубоких слоев металла. В некоторый момент в пятне исчезает электропроводность. Это приводит к образованию нового пятна на соседнем участке электрода. *«Исчезновение проводимости связано с исчезновением сил связи, то есть с превращением металла в мелкодисперсную среду (взрыв). Эта среда расширяется со скоростью  $\sim 10^4$ - $10^5$  см/с*» [16, С.989]. Мелкодисперсный слой, возникший на месте взорвавшегося токового пятна, при своем расширении образует факел, движущийся с указанной большой скоростью. Те слои металла, которые расплавились за время действия токового пятна, разлетаются в виде капель с меньшей скоростью. В экспериментах,

опубликованных за рубежом в 1956-1959 годах (ссылки смотри в [16]), наблюдалось смещение токового пятна с интервалами  $10^{-7} - 10^{-9}$  с, что при импульсах тока за время  $10^{-5} - 10^{-6}$  с (наш диапазон исследования металлов) дает число перемещения токового пятна за это время от 10 до  $10^4$  раз.

### **1.3. Неравновесные процессы при быстром нагреве. Аномальная электронная эмиссия металлов вблизи плавления.**

Существование аномально высокой электронной эмиссии импульсно нагреваемых металлов перед их плавлением доказано многочисленными экспериментами (смотри, например, [2,8,16,17]) и находит объяснение в возникновении при импульсном нагреве неравновесных дефектов по Френкелю [5,6] (около 1% в точке плавления), что искажает электронный спектр металла и снижает работу выхода электронов. Аномальная электронная эмиссия подтверждается повышенной теплоемкостью, наблюдаемой в той же области состояний перед плавлением [17]). Эксперимент показывает, что время установления нормальной эмиссии после обрыва импульса тока, греющего твердый металл, составляет 100 мкс [17]. Поскольку в быстрых импульсных процессах (менее 10-15 микросекунд) электрический взрыв проводника (его резкое расширение и разрушение) происходит фактически при временах менее 100 мкс, то аномальная электронная эмиссия существует на всех этапах быстрого нагрева, начиная от области перед плавлением [17]. Если при импульсном нагреве проволоки в конденсированном состоянии аномальная электронная эмиссия может быть заперта собственным магнитным полем тока, то в области взрыва, когда ток резко уменьшается и металл дробится на мелкие частички металла, ограничения магнитным полем уже нет. В области потери проводимости (Рис.1) металл дробится на частицы конденсированного металла. Эти мелкие частицы (размером около 100 ангстрем), разлетающиеся сначала как жидкие и, затем, затвердевающие, - являются источниками аномально высокой электронной эмиссии. Поэтому электронная эмиссия поверхности малых частиц, разрушающейся проволоки, будет предельно высокой.

Следует подчеркнуть существенную особенность возникновения аномальной электронной эмиссии с поверхности металла. При прохождении тока через проводник, его магнитное поле может «запирать» электронную эмиссию на время действия значительной величины тока. Кроме того, электрическое поле вдоль проводника может быть причиной возникновения шунтирующего разряда, что камуфлирует появление аномальной эмиссии. Приходилось уменьшать длину проволочного образца до минимальных величин (равных диаметру проволоки), чтобы ликвидировать действие продольного электрического поля [17,

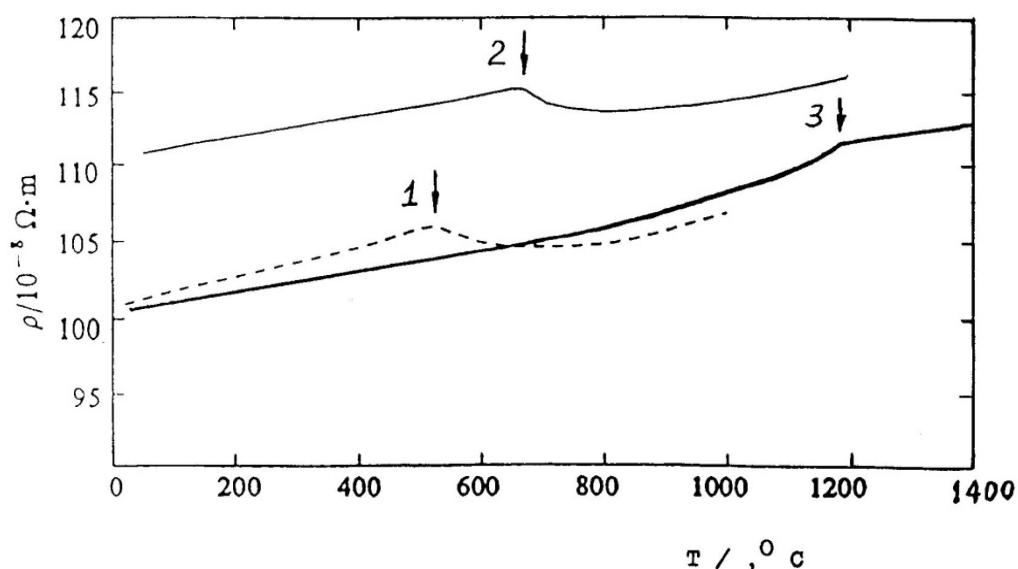
19]. Эти оба факта являются причинами трудностей регистрации аномальной эмиссии в импульсном эксперименте.

Аномальная электронная эмиссия сама может являться причиной возникновения шунтирующего разряда вдоль твердого образца при его импульсном нагреве в вакууме. Фактически она поджигает шунтирующий разряд во всех случаях импульсно нагреваемых металлов в вакууме. Шунтирующий разряд на поверхности проводника, частично оплавляя, разрушает ее. В этом случае в продуктах разрушения можно видеть даже части нерасплавленной проволоки. Большая часть энергии выделяется в разряде, минуя металл. Попытка расплавить алюминиевую проволоку (как один из самых низкоплавких металлов) в вакууме при нагреве микросекундным импульсом тока оказалась безуспешной. В момент начала плавления алюминия проволока шунтировалась разрядом во всех наших попытках. Тугоплавкие металлы в вакууме шунтируются разрядом практически всегда. Тем не менее, мы часто встречаем некорректные заголовки статей типа: «Электрический взрыв проволок в вакууме». Существует две возможности ввести в металл, находящийся в вакууме, значительную удельную энергию, - в случаях: когда скорость ввода энергии превышает скорость развития шунтирующего разряда; или когда поверхность проволоки до нагрева покрыта изолирующим слоем. Необходимое время нагрева – менее десятка наносекунд. Примечательным примером этому являются работы Г.С.Саркисова [20,21] по наносекундному нагреву тонких металлических проволок в вакууме, в том числе проволок покрытых изоляцией. В экспериментальной практике быстрый импульсный нагрев проволок (электрический взрыв металла) осуществляется в жидкой непроводящей среде, в частности, в воде. Это простое решение позволяет предотвратить действие аномальной электронной эмиссии и исключить появление шунтирующего разряда вдоль образца (при высоком напряжении на нем).

Существует еще один вид неравновесного состояния проводника. При импульсном нагреве сложных сплавов или простых (двойных), имеющих диффузионные переходы, могут регистрироваться неравновесные процессы. Приведем пример импульсного нагрева нихрома (Рис.3 [22]), переход которого в твердой фазе можно отнести к диффузионным. В то же время смещение фазового перехода в твердом цирконии при импульсном нагреве – не обнаружено, поэтому его можно отнести к мартенситным переходам.

Весьма квалифицированные теплофизики, в частности академик И.И.Новиков [23], категорически отвергают возможность перегрева чистых металлов в точке плавления, не говоря уж о специалистах импульсного нагрева. Но подобный «перегрев», точнее сдвиг фазового перехода в твердом теле в область более высоких температур, является весьма

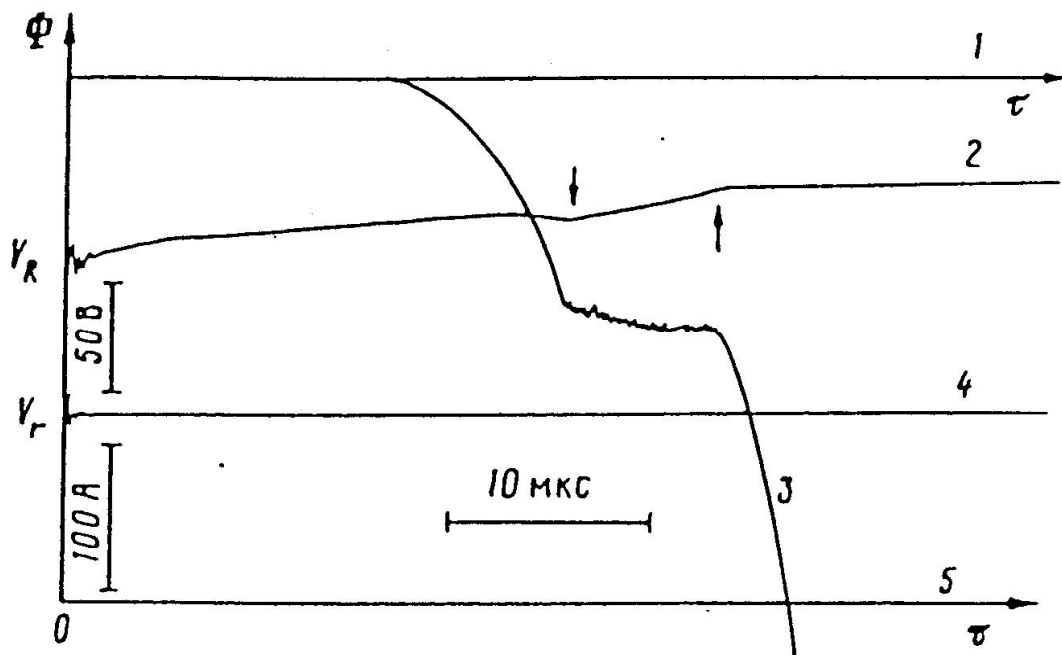
возможным. Такой сдвиг был замечен в [24] (Рис.3) и подтвержден нами в [22] для фазового перехода в твердом нихrome. Наличие такого сдвига говорит о диффузионном характере перехода, отсутствие - о мартенситном характере перехода. Правильнее говорить о сдвиге твердофазового перехода в область более высоких температур, а не о «перегреве» твердого металла, так как температурная шкала нагрева металла остается прежней.



**Рис.3** Влияние скорости нагрева на положение диффузионного перехода в твердом состоянии для сплава нихром (80% никеля + 20% хрома) [22]. 1 – стационарный нагрев; 2 – нагрев со скоростью 600 К/с [24]; 3 – нагрев со скоростью  $3 \times 10^6$  К/с [22]. Ось ординат – электросопротивление; ось абсцисс – температура в градусах С.

Область плавления этого нихрома [25] представлена на Рис. 4. Причем введенная энергия до плавления и энергия плавления соответствовали (в пределах 5%) равновесным данным. На Рис.4 наблюдается соответствие моментов начала и окончания плавления, регистрируемых по электросопротивлению (стрелки), - моментам начала и окончания плавления, регистрируемых по наклонному плато свечения поверхности. Таким образом, наблюдается совпадение момента плавления по объемным (сопротивление) и по поверхностным (свечение) свойствам. Косвенно это свидетельствует об однородности нагрева металла и об отсутствии термодинамического перегрева твердого тела при плавлении, несмотря на сдвиг твердофазового перехода в область более высоких введенных энергий.





**Рис.4.** Осциллограммы напряжения  $V_R$ , тока  $V_T$  и свечения  $\Phi$  при нагревании и расплавлении нихрома X20H80: 0 – начало нагрева от комнатной температуры; Начало плавления – стрелка вниз на осциллограмме напряжения  $V_R$ ; Окончание плавления – стрелка вверх. Левее области плавления – твердое состояние, правее – жидкое. 1 – нулевая линия для свечения  $\Phi$  (отклонение вниз); 2 -  $V_R$  (проволока длиной 9.8 мм); 3 – свечение  $\Phi$  (фотоумножитель ФЭУ-62); 4 – напряжение на стандартном сопротивлении  $V_T$  (фактически ток); 5 – нулевая линия для  $V_R$  и  $V_T$  (отклонение вверх).

#### 1.4. Взрывная электронная эмиссия.

В отличие от аномальной эмиссии, обнаруженной С.В.Лебедевым в ~ 1954 году для твердой фазы металла перед его плавлением при импульсном нагреве, существует описание взрывной электронной эмиссии (приоритет открытия 1967 год), получившей именно такое официальное название. 25 июня 1976 года Госкомитет по изобретениям и открытиям зарегистрировал открытие «Явление *взрывной электронной эмиссии*». Следует отметить, что технические приложения этого явления были чрезвычайно успешными. Надо отдать должное академику Г.А.Месяцу, его коллективу удалось создать эффективные средства получения импульсных токов, создание ускорителей и других инструментов на базе этого явления. Тем не менее, существуют два похода к физике этого явления, - ни один нельзя игнорировать при анализе физических причин повышенной электронной эмиссии. Ниже приводится диплом открытия взрывной электронной эмиссии.

Диплом N 176  
Заявка N ОТ-8951 от 18 марта 1975 г.

*Авторы открытия*

*С.П.Бугаев, кандидат технических, наук, П.Н.Воронцов-Вельяминов, кандидат физико-математических наук, А.М.Искольдский, кандидат физико-математических наук, Г.А.Месяц, доктор технических наук, Д.И.Проскуровский, кандидат технических наук и Г.Н.Фурсей, доктор физико-математических наук.*

*Открытие сделано в связи с выполнением служебного задания в Томском институте автоматизированных систем управления и радиоэлектроники, Институте автоматики и электрометрии Сибирского отделения АН СССР и Ленинградском государственном университете им. А.А.Жданова.*

*Название открытия*

### **ЯВЛЕНИЕ ВЗРЫВНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ**

*Приоритет открытия – 2 июля 1966 г. (Приоритет установлен по дате поступления в редакцию «Журнал технической физики» статьи Фурсея Г.Н. и Воронцова-Вельяминова П.Н. «Качественная модель инициирования вакуумной дуги» и статьи Бугаева С.П., Искольдского А.М., Месяца Г.А. и Проскуровского Д.И. «Электронно-оптическое наблюдение инициирования и развития импульсного пробоя короткого вакуумного промежутка», 1967, т. 37, NN 10 и 12).*

*Формула открытия*

*Установлено неизвестное ранее явление взрывной электронной эмиссии, обусловленное взрывным переходом конденсированного вещества катода в плотную плазму при разогреве локальных областей катода собственным эмиссионным током. Научное значение открытия состоит в том, что обнаружен принципиально новый вид электронной эмиссии. Его учет позволяет более правильно понять явление электрического разряда в вакууме, а также при высоких давлениях и сильных электрических полях.*

*Практическое значение открытия состоит в том, что на его основе могут быть созданы новые сильноточные источники электронов. Ряд таких приборов был разработан авторами открытия и защищен авторскими свидетельствами.*

*Более подробно сущность открытия изложена в следующих работах:*

*Месяц Г.А., Бугаев С.П., Проскуровский Д.И. Взрывная эмиссия электронов из металлических острий. - «Успехи физических наук», 1971, т. 104, N 4, с. 673-675.*

*Месяц Г. А. Генерирование мощных наносекундных импульсов. - «Советское радио», М., 1974.*

*Если в течение года со дня публикации о зарегистрированном открытии регистрация не будет оспорена в установленном порядке, Госкомитет в соответствии с п. 19 Положения об открытиях, изобретениях и рационализаторских предложениях выдает дипломы на открытие и выплачивает авторам вознаграждение.*

*Организации и научные учреждения, заинтересованные в получении более полной информации о сущности данного открытия, могут обратиться за получением необходимых сведений непосредственно к одному из авторов по месту его работы по адресу: 634029, Томск 29, ул. Герцена 8, Институт оптики атмосферы Сибирского отделения АН СССР, Месяцу Г.А.*

Как можно видеть, причины взрывной электронной эмиссии жестко связаны с образованием плотной плазмы и ее воздействием на металл. При автоэлектронной эмиссии используется катод в виде металлического острия. Кончик острия, нагреваемый автоэмиссионным током, в некоторый момент взрывается. Поэтому импульсное разрушение острия может

рассматриваться как электрический взрыв проволоочки. Приведем цитату из [26]. «Взрывная» электронная эмиссия, как и электрический взрыв проводников, в своей основе имеют один и тот же источник выделения энергии – джоулев разогрев, приводящий в обоих случаях к электрическому взрыву металла». Заметим, что электрический взрыв металла (по С.В.Лебедеву) связан с потерей проводимости металла во всем его объеме. А у авторов открытия электрический взрыв сопровождается переходом в плотную плазму, то есть электропроводность, по всей вероятности, сохраняется: «Наблюдается интенсивное испускание электронов с катода, обусловленное взрывным переходом его материала из конденсированной фазы в **плотную плазму** (выделено авторами данной статьи; именно так указано в формуле открытия) вследствие разогрева локальных областей при протекании собственного эмиссионного тока. Это явление получило название взрывной электронной эмиссии» [26].

Взрывная эмиссия принципиально отличается от автоэлектронной эмиссии тем, что при ней расходуется материал эмиттера. «Переход металл — плазма инициируется взрывом металла, который чаще всего происходит за счет разогрева металла током автоэлектронной эмиссии большой плотности ( $j = 10^8 - 10^9 \text{ А/см}^2$ )» [26].

В интервью Г.А. Месяца, которое он дал известному научному обозревателю Александру Гордону [27] приведено: «Наши исследования показали, что взрывная эмиссия электронов происходит порциями, отдельными небольшими порциями. Длительность этих порций примерно 10 наносекунд, порядка миллиардной доли секунды, и в каждой порции примерно  $10^{12}$  электронов. Это можно назвать "электронный кластер" или "взрывной центр". ... Когда происходит взрыв, образуется плазма, плазма создает очень высокое давление, порядка 10 тысяч атмосфер на катод, и на катоде образуется, кроме того, жидкий металл. Этот жидкий металл разбрызгивается и, **находясь в плазме**, капли и струи жидкого металла **взрываются** уже вторично, то есть получается вторичный взрыв, и получается самоподдерживающийся процесс. Тогда пришла идея, что этот самоподдерживающийся процесс – это и есть электрическая дуга».

Авторы открытия взрывной эмиссии электронов неоднократно указывают на определяющую роль плазмы в создании повышенной эмиссии. Например, в работе [28] 2001 года приводится: «микровзрывы сопровождаются испусканием порций электронов в течение  $\sim 10^{-8}$  с в количестве  $10^{11} - 10^{12}$  штук. **Плазма, создаваемая этими взрывами, взаимодействует с твердой и жидкой поверхностью металла катода и приводит к**

*новым микровзрывам*». Читателю неясно: каким образом плазма «**взаимодействует**» и почему именно это взаимодействие приводит к новым микровзрывам.

Еще раз обратим внимание на то, что согласно концепции С.В.Лебедева взрыв металла означает объемную потерю проводимости металла и разлет мелких частиц металла. В этом состоит принципиальное различие двух подходов. Согласно интерпретации авторов открытия наличие плотной плазмы вблизи поверхности металла однозначно определяет взрывную электронную эмиссию. Таким образом, в последнем случае определяющая роль принадлежит электрическому полю плотной плазмы. Однако параметры этой плазмы, как правило, не указываются в литературе.

В дальнейшем интерпретация авторов открытия взрывной эмиссии электронов претерпела некоторые изменения. В одной из новых публикаций Г.А.Месяца [29] указывается, что *«Взрывная электронная эмиссия – это эмиссия электронов, которая возникает при микроскопических взрывах на поверхности металлических или графитовых катодов в результате большой концентрации энергии в микрообъемах этой поверхности»*. ([29] стр. 89). Такая концепция уже гораздо ближе к точке зрения С.В.Лебедева, поскольку о плотной плазме уже нет упоминания. И далее в [29]: *«Наиболее распространенным и простым способом инициирования ВЭЭ является быстрый нагрев микроучастков катода джоулевым теплом за счет большой плотности тока автоэлектронной эмиссии»*. Более того, по вопросу использования изоляторов в качестве источников эмиссии в [29] отмечается: *«Высказывается предположение [30], что эмиссия сегнетоэлектрика (например, ВаТiО<sub>3</sub>) обусловлена испусканием электронов непосредственно с поверхности сегнетоэлектрика, а не из металла сетки при участии плазмы, как полагали ранее [31]»*. То есть автор открытия 1976 года, в 2008 году [29] признает существование в литературе иных точек зрения на взрывную электронную эмиссию, а именно причина эмиссии – в самом веществе, а не в электрическом поле.

### **1.5. Сопоставление аномальной электронной эмиссии и взрывной эмиссии электронов**

По интерпретации С.В.Лебедева, в случае, когда размер "зерен" (частичек жидкого металла, на который разбивается проводник) становится сравнимым с длиной пробега электрона в жидком металле, происходит потеря проводимости образца как целого и разлет мелких частиц жидкого металла, обладающих высокой эмиссионной способностью. «Взрывная» эмиссия в данном случае – это эмиссия разлетающихся застывающих жидких частиц (диаметром десятки и сотни ангстрем). Можно себе представить какое огромное количество эмиссионных центров участвует в создании импульсного электронного тока с поверхности.

Например, для диаметра частиц в 100 ангстрем, проволока диаметром 0.1 мм и длиной 1 см может дать  $10^{12}$  эмиссионных центров (при условии, что весь объем проволоки целиком превратится в частицы столь малого размера). Действительно, можно назвать такую эмиссию «взрывной», как сделал это Г.А.Месяц. Однако причины такой эмиссии заключаются в объемных свойствах конденсированного вещества, а не в наличии плазмы вблизи поверхности. Все началось с возникновения дефектов по Френкелю в объеме твердого металла при его импульсном нагреве. При быстром нагреве металла релаксация этих дефектов не успевает произойти в жидком металле, и они играют, по-видимому, важную роль в неизбежных флуктуациях плотности жидкого металла при его расширении, которые подробно описаны Я.И.Френкелем [5].

Нам представляется, что точка зрения С.В. Лебедева физически более обоснована (согласуется с теорией жидкого состояния Я.И.Френкеля) и согласуется с экспериментом (появление аномально высокой электронной эмиссии перед плавлением из-за возникновения дефектов по Френкелю в объеме металла, а также регистрация повышенной теплоемкости металла перед плавлением, возникающей по той же причине) [19]. Вопрос о повышенной эмиссии электронов перед плавлением важен именно потому, что точка плавления является своеобразным репером для калибровки температуры в импульсных процессах нагрева. При импульсном нагреве перед плавлением регистрируется как повышенная электронная эмиссия, так и повышенная теплоемкость металла [19]. Для неплавящегося вольфрамового эмиттера эмиссия превышала свое табличное значение для температуры плавления более, чем в 100 раз, а для никелевого в  $\sim 50$  раз. Характер нарастания аномальной эмиссии (а также ее спадание) для вольфрама и никеля – одинаков, хотя их нормальная эмиссия различается на 8 порядков [19]. При этом за время  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  с после обрыва импульса греющего тока эмиссия почти достигает равновесного значения, соответствующего данной температуре, при этом температура эмиттера почти не снижается [19]. Можно считать, что по данным экспериментов аномальная электронная эмиссия твердого металла полностью спадает к равновесной эмиссии за  $\sim 100$  мкс. Поэтому процессы нагрева проводников значительно короче этого времени могут сопровождаться аномально высокой эмиссией электронов с поверхности.

Как известно, концентрация дефектов решетки быстро возрастает по мере приближения к точке плавления. При переходе к равновесию после очень быстрого нагревания возможно слияние отдельных «дырок» и уменьшение концентрации атомов в междоузлиях поверхностного слоя металла. Этим освобождением металла от точечных дефектов,

возможно, и объясняется исчезновение аномалий эмиссии через  $\sim 10^{-4}$  сек после выключения нагревающего тока [19].

Объяснение аномалий эмиссии за счет неравновесных термических дефектов заключается в переносе ничтожно малой равновесной концентрации вакансий, соответствующей исходной температуре, в область высоких температур, в которой равновесная концентрация вакансий гораздо больше. Отдельно следует сказать, что при импульсном нагреве и рождении пары Френкеля появляются межузельные атомы (неравновесной концентрации). В целом, соотношение межузельных атомов и вакансий совершенно иное при импульсном нагреве: избыток межузельных атомов и недостаток равновесных вакансий. Очевидно, что суммарная энергия, затраченная на образование пар Френкеля, значительно выше, чем образование равновесной концентрации вакансий. Этим можно объяснить появление повышенной теплоемкости металлов перед плавлением при импульсном нагреве.

Повышенная теплоемкость, наблюдаемая для твердой фазы (перед плавлением) сохраняется и в жидком состоянии, сразу после плавления (смотри главу 6.2). Эксперимент показывает, что падение повышенной теплоемкости жидкого циркония (вблизи плавления) к ее нормальному (стационарному) значению наблюдается в диапазоне температур около 200 К. Таким образом, дефекты по Френкелю, образующиеся перед плавлением (при быстром нагревании) изменяют электронную структуру твердого металла. Но после плавления происходит релаксация неравновесного состояния металла за короткое время; короче, чем указанное выше время спада аномальной эмиссии для твердого состояния ( $\sim 100$  мкс).

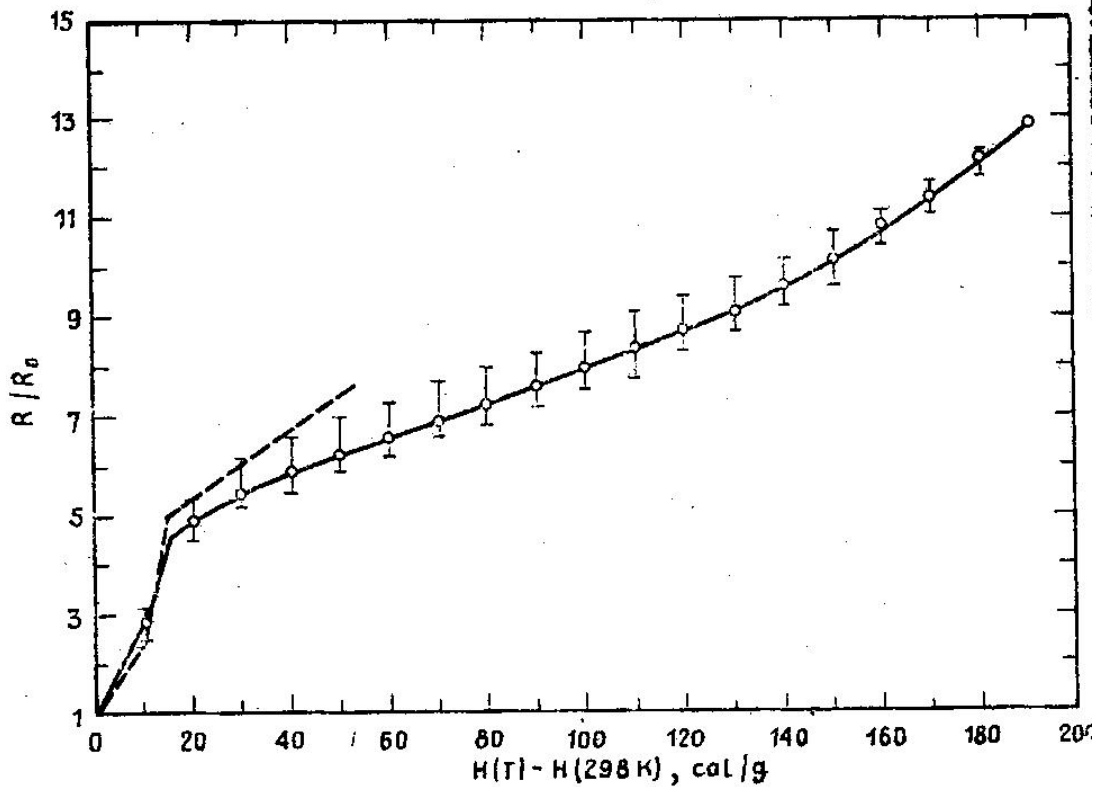
Следует заметить, что неравновесность состояния вблизи плавления, существенная для электронных свойств металла, незначительно сказывается на объемных теплофизических свойствах, таких как энтальпия или тепловое расширение. Например, для энтальпии металлов (в начале плавления и при окончании плавления) мы не обнаруживаем отличия от стационарных измерений в пределах погрешности измерений  $\pm 5\%$  [19]. Это подтверждает возможность исследования (объемных) теплофизических свойств в широком диапазоне высоких температур и давлений для твердого и жидкого состояний проводников. Именно с этой целью в мире активно развиваются импульсные методы нагрева в технически развитых странах (США, Франция, Германия, Италия, Австрия),

Приведенное краткое рассмотрение физических основ импульсного нагрева показывает место теплофизического эксперимента при исследовании свойств жидкого металла в общей диаграмме импульсного нагрева. Очевидно, исследование жидкого состояния после

плавления проводника (до наступления фазы потери проводимости) возможно в широком диапазоне введенных энергий, т.е. в широком диапазоне температур (до ~ 8000-10000 К для тугоплавких металлов). Это открывает широкие возможности для продвижения теплофизических исследований в область высоких температур, недоступную ранее для стационарных экспериментов.

Первые экспериментальные данные импульсных теплофизических измерений были выполнены в России (С.В.Лебедев) в 1954-1957 годах [1-4] и в США в 1970-х годах [32].

Уже в 1972 году [32] экспериментаторы США взяли на вооружение импульсный (микросекундный) метод нагрева электрическим током для исследования высокотемпературных свойств металлов. В этой работе исследовали импульсный нагрев свинца (для которого в [33,34] якобы был обнаружен «перегрев» в точке плавления). Американские ученые так завершают свою статью: *«Полученные экспериментальные данные для свинца хорошо согласуются с существующими данными для равновесных состояний»* [32]. Свинец в этом эксперименте (проволочка диаметром 1 мм) исследован при температурах выше 5000 К и давлениях до 2 кбар. Поскольку нагрев происходит при постоянном давлении, изменение энтальпии образца равно выделенной в нем джоулевой энергии. Давление создавалось с помощью гелия. При токе 15 кА расчетное максимальное магнитное давление (пинч-эффект) составляло 130 бар, что значительно меньше используемого газового давления. В качестве одного из результатов эксперимента авторы [32] приводят зависимость сопротивления свинца от удельной энтальпии для давления 1 кбар (Рис.5). Приведенный рисунок показывает: насколько более эффективным является импульсный нагрев в случае исследования свойств жидких металлов при высоких температурах и давлениях. Можно исследовать металл при очень высоких параметрах состояния, например для свинца свыше 5000 К (оценка температуры по данным авторов [32]).



**Рис. 5.** Зависимость электросопротивления свинца от удельной энтальпии при давлении 1 кбар. Каждая точка получена путем усреднения результатов нескольких экспериментов (до 10). Пунктир – данные статических экспериментов при атмосферном давлении. Ясно видимая точка изменения наклона зависимости (при  $\sim 15$  кал/г) означает переход свинца в жидкое состояние.

### 1.6. Воздействие электромагнитного поля на образец при кратковременном нагреве током.

Отметим важный момент импульсного нагрева проводников, существенный для однородного состояния вещества при коротких временах нагрева. При быстром нагреве током глубина проникновения электромагнитного поля в металл зависит от скорости нагрева (или от частоты переменного тока, в случае нагрева переменным током высокой частоты). Конечно, глубина проникновения поля (или тока) будет зависеть также и от удельного сопротивления исследуемого проводника. Существует общая формула (1) для глубины проникновения тока в проводник. Эта глубина проникновения ( $L$ ) зависит от удельного сопротивления проводника  $\rho$  и частоты тока  $\nu$  :

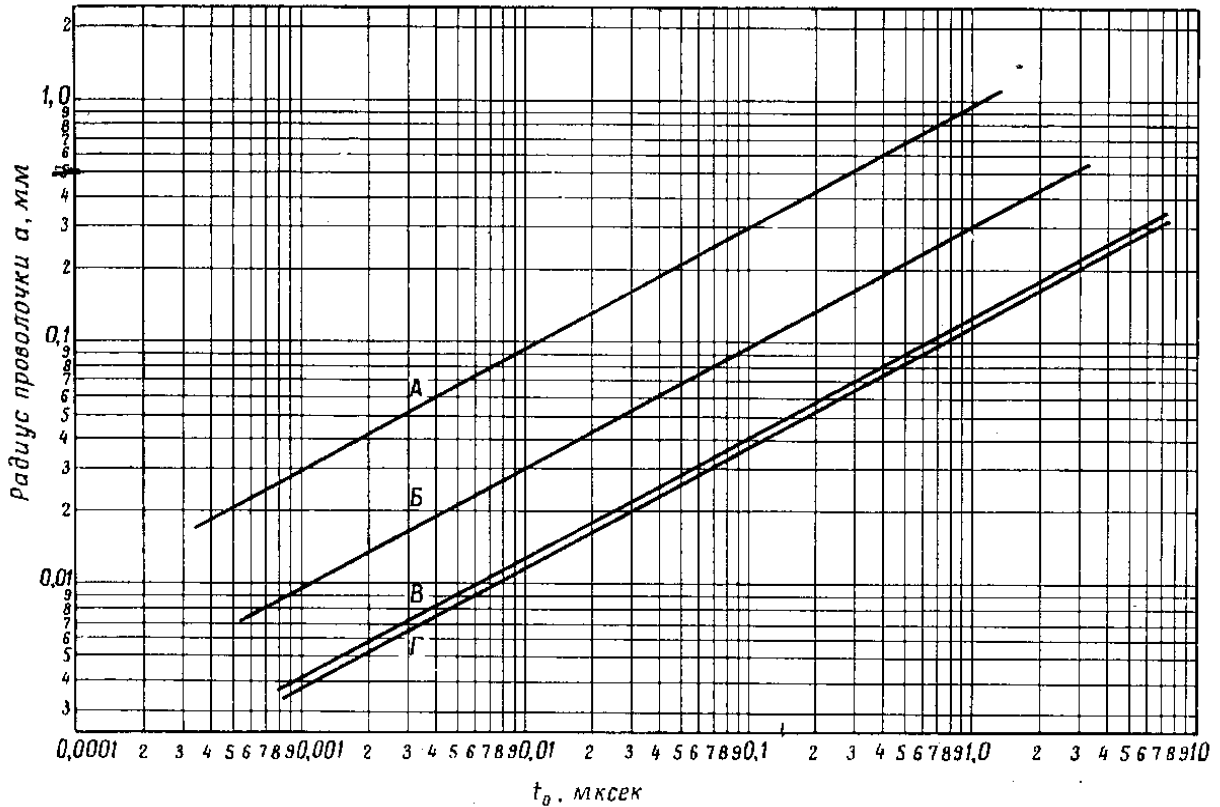
$$L \sim \rho / \nu \quad (1)$$

В эту формулу также входит магнитная проницаемость и некоторые константы. Для



простоты оценок глубины проникновения тока приведем Рис. 4, полученный для металлов различной проводимости [35]. Здесь следует отметить, что при быстром нагреве током глубина проникновения электромагнитного поля в металл зависит от скорости нагрева (или от частоты переменного тока, в случае нагрева переменным током высокой частоты). Короткому однократному импульсу можно поставить в соответствие частоту, в которой длительность однократного импульса тока соответствует половине периода переменного тока. Например, импульс тока длительностью 1 мкс соответствует периоду 2 мкс, в этом случае частота будет равна  $1/2 \times 10^6$ , то есть 500 кГц (соответственно для 10 мкс, период будет в 10 раз больше, т.е. – 50 кГц). Конечно, глубина проникновения поля (или тока) будет зависеть и от удельного сопротивления исследуемого проводника. Для простоты оценок глубины проникновения тока приведем Рис.6. , полученный для металлов различной проводимости [35].

Для случая нагрева в течение 1 микросекунды, например образца пиролитического графита высокой плотности (квазимонокристалл), имеющего начальное электросопротивление около 100 мкΩ·см (равное сопротивлению нихрома), радиус проволоочки может быть равен 1 мм (диаметр 2 мм). При этом время 1 мкс будет достаточно, чтобы плотность тока в центре проволоочки достигла 99% от поверхностной плотности. Для случая меди с удельным сопротивлением около 2 мкΩ·см при всех прочих равных условиях диаметр проволоочки должен быть не более 0.3 мм. При этом обеспечивается однородность нагрева по всему объему образца (в пределах 99%). Рисунок 6 чрезвычайно важен для оценки возможности однородного нагрева; он включает учет, как скорости нагрева, так и величину электрического сопротивления исследуемого материала.



**Рис. 6.** Зависимость радиуса проволоочки  $a$  от времени нагрева  $t_0$ . [35].

$t_0$  - время, необходимое для того чтобы плотность тока в центре проволоочки достигла значения 99% от поверхностной плотности.

А – никром, удельное электросопротивление  $\rho = 100$  мкОм·см; Б – платина,  $\rho = 9.8$  мкОм·см; В – медь,  $\rho = 1.72$  мкОм·см; Г – серебро,  $\rho = 1.47$  мкОм·см.

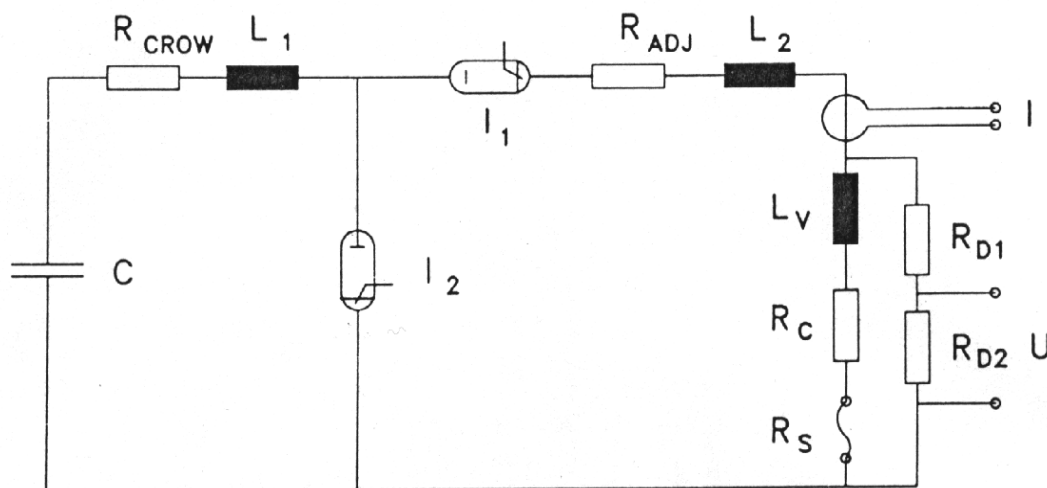
Здесь только что было приведено ограничение по высокой скорости нагрева для обеспечения однородности нагрева по объему образца. Однако существует ограничение и со стороны медленного нагрева, особенно при исследовании жидкого состояния проводников. При временах нагрева, начиная с 30-50 микросекунд, возможно изменение положения образца в пространстве и его уход из зоны наблюдения. При этом может деформироваться поперечное сечение образца в различных точках (по его длине), что делает невозможным правильное измерение, например, удельного сопротивления или объема. В конечном счете, это сказывается и на измерении введенной энергии. Именно поэтому исследования С.В.Лебедева и его группы, с первых же экспериментов были направлены на короткие времена нагрева (сначала 10-20 микросекунд, не более, а позже вплоть до единиц микросекунд). Если экспериментатор ставит своей целью исследование жидкого состояния металла, то использование времени нагрева, не превышающего нескольких единиц микросекунд,

становится обязательным. Нужно только обеспечить разгрузку вещества по радиусу, то есть скорость звука в жидком металле (порядка 1 км/с) должна обеспечить расширение по радиусу (или по толщине образца в случае фольги) в пределах времени нагрева.

## **2. Установки импульсного нагрева металлов электрическим током.**

Для получения импульсного электрического тока имеются множество вариантов электрических установок. С целью исследования металлов, как в твердом, так и в особенности, в жидком состоянии, установки имеют множество специфических черт. Строго говоря, в каждом конкретном случае необходимо разработать установку, предназначенную для измерения определенных свойств металла. Чтобы получить данные о жидком состоянии, необходимо, чтобы продолжительность импульса тока была достаточно короткой (микросекунды, т.е. миллионные доли секунды). В течение короткого нагревания образца он не изменяет свою форму. В этом случае можно говорить об измерениях удельных величин (энтальпия, электрическое сопротивление), связанных с определенными массовыми и геометрическими измерениями. В то же время, чтобы получить данные относительно фазовых переходов в металле (или сплаве) необходимо выбирать скорость нагревания в соответствии с кинетикой фазового перехода. В связи с этим установки принципиально различаются по скорости нагревания, а это связано с элементной базой и оснасткой установки. Поэтому условно можно подразделить установки по длительности процесса нагрева током на миллисекундные, микросекундные и наносекундные. Здесь рассматриваются только те установки, которые уже были успешно применены для исследования металлов, и их применение привело к получению конкретных данных о свойствах металлов.

В 1997 году опубликована работа авторов [36], в которой использовалась довольно быстрая конденсаторная установка с наносекундным разрешением. Схема RLC-разрядного контура приведена на Рис.7.



**Рис.7.**

С- конденсаторная батарея,  
 $R_{CROW}$  - резистор кроубара(обрыва),  
 $R_{ADJ}$  - подстроечный резистор,  
 $L_{1,2}$  - индуктивность,  
 $I_1$  - разрядный игнитрон,  
 $I_2$  - игнитрон кроубара (обрыва),  
 $L_V$  - индуктивность камеры,  
 $R_C$  - сопротивление контактов,  
 $R_S$  - сопротивление образца,  
 $R_D$  - делитель напряжения.

Как указано на Рис.7, ток, текущий по образцу, измерялся пробником Пирсона. Этот токовый трансформатор не нагружает контур, а выходной сигнал электрически изолирован от разрядного контура. Погрешность измерения тока не превышала  $\pm 1,5\%$ . Напряжение измеряется коаксиальным омическим делителем (50 кОм ; 50 Ом). Погрешность измерения напряжения не превышала  $\pm 2\%$ . На данной установке получены экспериментальные данные по спектральной излучательной способности никеля в диапазоне 1726-2250 К, а также получены данные о скорости звука в вольфраме при изменении его плотности в диапазоне  $17 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3 - 19 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

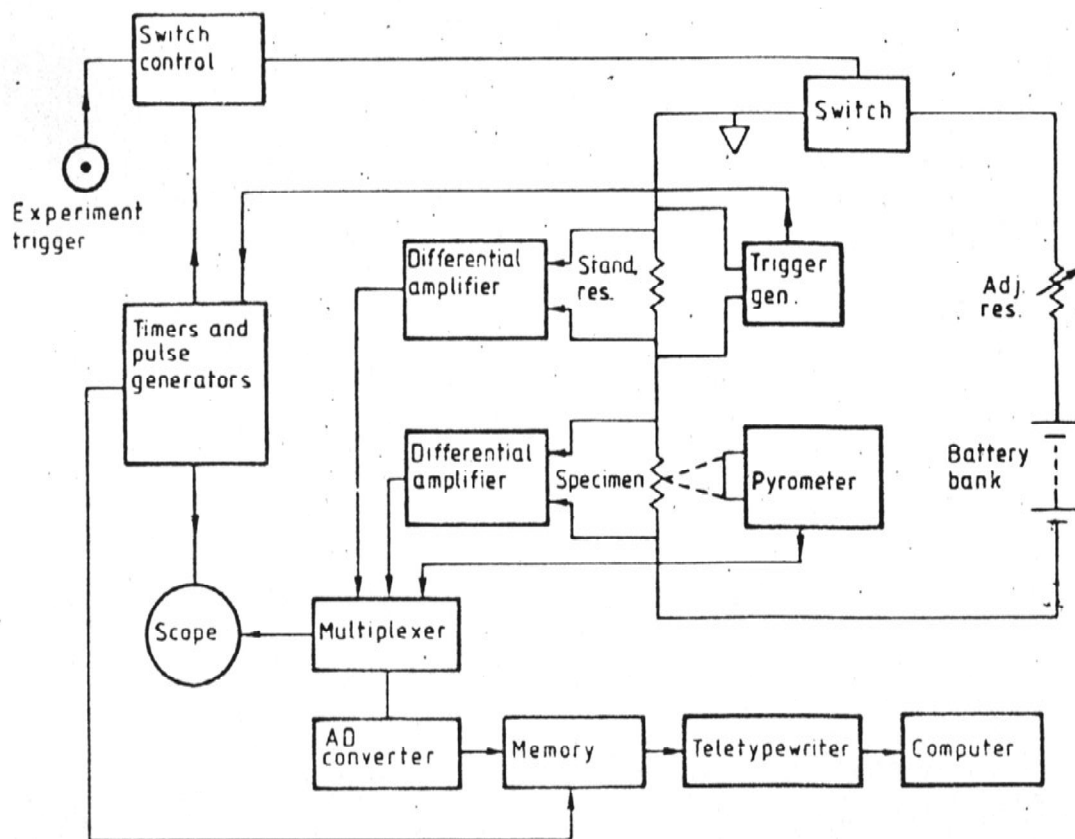
Установка германских исследователей (перевезенная позже в Австрию) представляла собой коаксиальный RLC- разрядный контур с конденсаторной батареей емкостью 5,1 мкФ; 35 кВ; общая индуктивность 200 нГ [36]. Сопротивление контура составляло 20 мОм. Для измерения напряжения использовался коаксиальный омический делитель, а для измерения

тока – коаксиальный токовый шунт (CVR). Тщательное выполненное заземление и многократное экранирование обеспечивало малый уровень шумов. Исследовались проволочные образцы Fe, Co, Ni. В качестве регистрирующего прибора применялся осциллограф Tektronix 7704 с полосой пропускания 150 МГц. Вся измерительная схема имела постоянную времени 8 нс. В [36] получено электросопротивление (в том числе удельное) для металлов Fe, Co, Ni в твердом и жидком состояниях в зависимости от энтальпии.

В 1984 году в [19] был опубликован обзор работ, выполненных в (50-80)-е годы, в основном, в России. В этой работе авторы (С.В.Лебедев и А.И.Савватимский) подробно рассмотрели методические вопросы нагревания металлов импульсным током и привели схему микросекундной установки с обрывом тока. Схема этой установки формировала приблизительно прямоугольные импульсы сильного тока. Конденсатор  $C_0$  разряжался через балластные сопротивления  $r_6$ , исследуемый металлический проводник  $R$  и эталонное сопротивление  $r$ . Ток включался разрядником  $P_1$  и в нужный момент резко выключался разрядником  $P_2$ . В качестве разрядников использовались водородные тиратроны ТГИ-400-16 (рассчитанные на ток до 400А и применение до 16 кВ) и ТГИ-1000-25 (рассчитанные на средний ток до 1000А и применение до 25 кВ). Практически за счет коротких импульсов тока (до десятка микросекунд) ток в импульсе мог достигать 5-10 кратной перегрузки без ущерба для тиратронов. Данная установка была рассчитана на средние времена нагревания (5-30 микросекунд) [19]. Однако используемые методические новшества позволили продвинуться в еще неисследованные области жидкого состояния металлов [37]. Авторам работы [37] удалось исследовать не только проволочные образцы, но и фольговые. В частности, фольга, свернутая в трубочку, представляла собой модель черного тела. Эта модель черного тела сохранялась и для жидкой фазы исследуемого металла. Таким образом, в [37, 38] были получены теплофизические данные в зависимости не только от энтальпии, но и от истинной температуры. Например, для жидкого Nb в [39] получена теплоемкость вплоть до 5000 К.

На следующем рисунке (Рис.8) приведена схема установки Арда Цезарьяна (США) [40], который использовал более медленные импульсные процессы нагрева током (миллисекундные). Медленный импульсный нагрев (в то время) позволил повысить точность самого процесса измерений. Работы Арда Цезарьяна служат примером тщательного и всестороннего исследования импульсного нагрева металлов. Одним из технических приемов

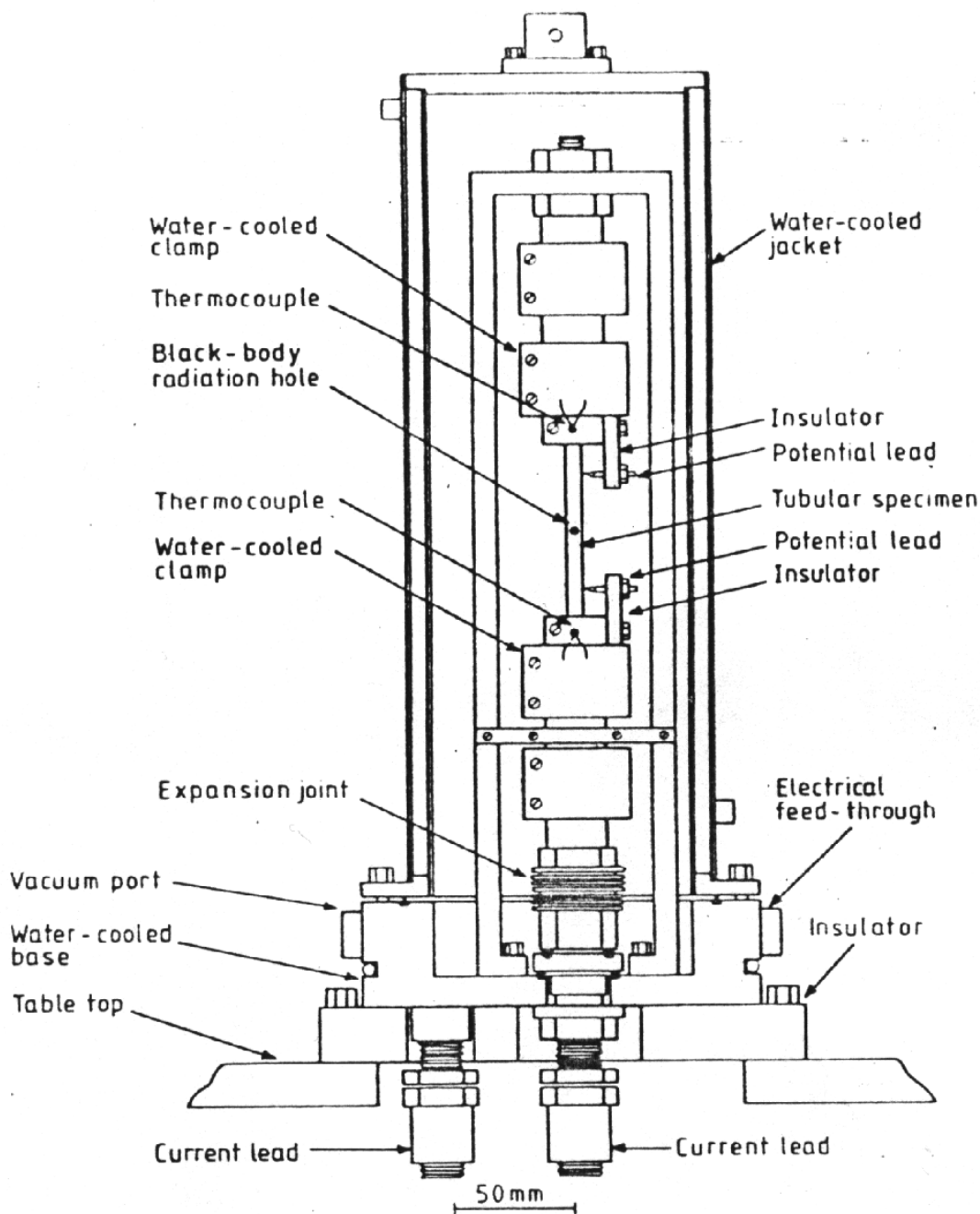
является использование компенсаторов для учета продольного расширения образца, что нереально при микросекундном нагреве. В то же время миллисекундный нагрев не позволил повысить уровень введенных энергий и исследовать металлы в широком диапазоне их жидкого состояния.



**Рис.8.** Схема импульсной электрической установки Арда Цезарьяна [40], рассчитанная на миллисекундный нагрев.

В обзорной работе [40] дано описание установки импульсного тока с миллисекундным разрешением. Эта установка разработана в Национальном бюро стандартов США Ардом Цезарьяном (скончался в 1997 году). На Рис.8 представлены основные узлы этой системы. Источником тока служит батарея, заряжаемая до 28 Вольт, используется быстрый механический ключ. Ток регистрируется по падению напряжения на стандартном сопротивлении (1 мОм). Камера, содержащая испытуемый образец, либо вакуумируется, либо наполняется инертным газом. Температура образца определяется высокоскоростным фотоэлектрическим пирометром (скорость записи 1200 циклов в секунду). Образец, как правило, представляет собой трубку с малым отверстием в боковой стенке (модель черного тела). Это довольно медленная система (полное время нагрева 0,3-1 секунда), но она хороша тем, что позволяет повысить точность измерений. Правда, на конечные результаты влияет

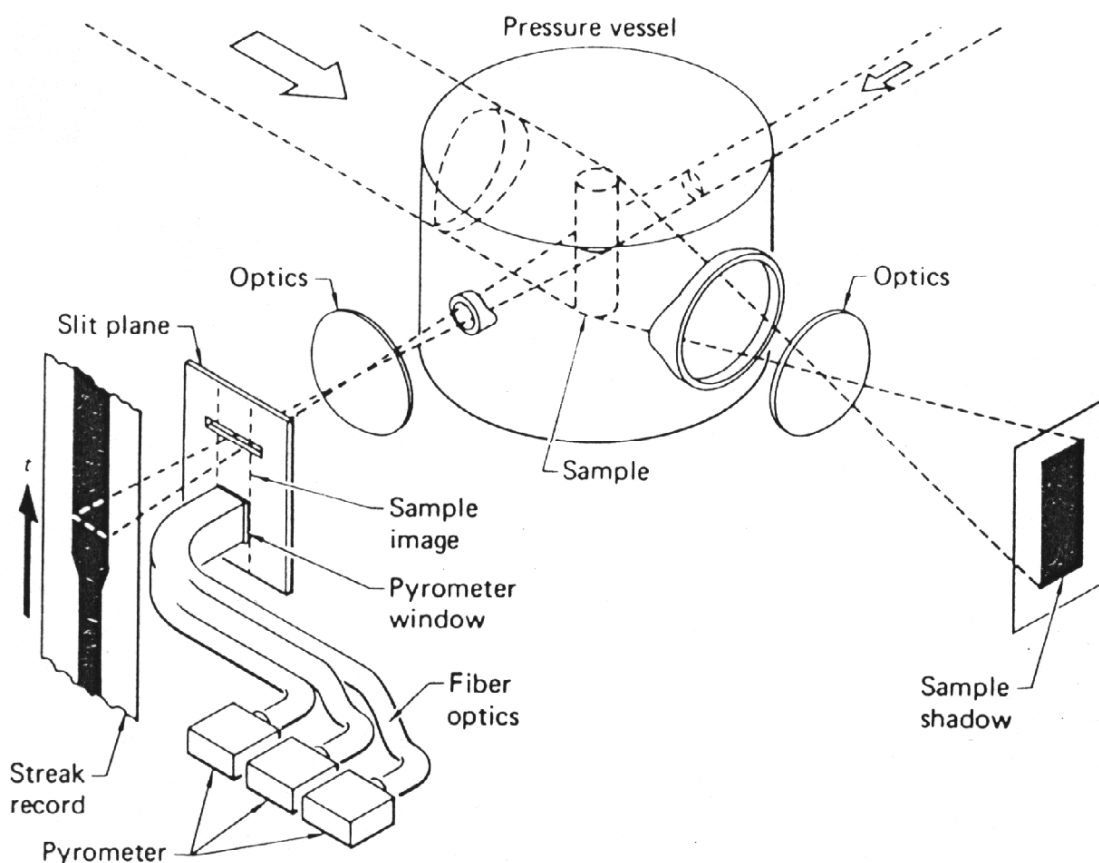
достоверность оценки тепловых потерь, которые могут составлять значительную величину. На Рис.9 представлены: камера для размещения образца и механические детали поддержки образца, причем предусмотрена возможность расширения образца в осевом направлении.



**Рис.9.** Проект установки Арда Цезарльяна (США), на которой выполнены прецизионные исследования теплофизических и оптических свойств металлов.

В обзоре [41, 42] приведена более быстрая (микросекундная) установка, используемая в Ливерморской национальной лаборатории США. Стальная камера имеет сапфировые окна и

лазерную (рубин) подсветку образца для получения либо отдельных фотографий, либо непрерывной развертки диаметра образца (стрик-камера). Стальная камера наполнялась аргоном под высоким давлением. Использовалась конденсаторная батарея с энергозапасом 45 кДж. На Рис.10 представлена схема диагностики образца, размещаемого в камере высокого давления.



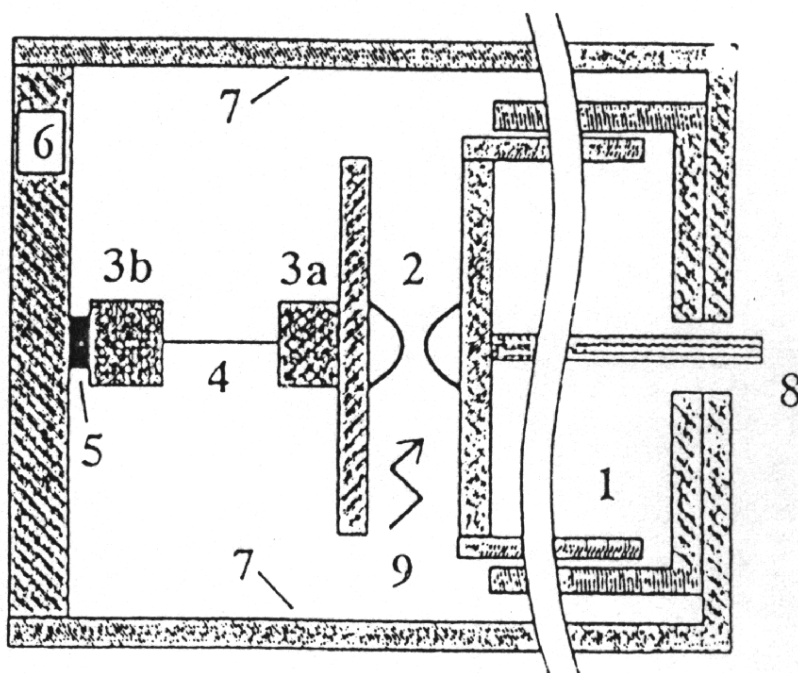
**Рис. 10.** Установка Ливерморской национальной лаборатории США.

При подсветке рубиновым лазером, так и при непрерывной развертке использовали узкополосные фильтры для снижения излучения черного тела и для снижения интерференции между двумя системами. Использование аргона в ячейке приводило к необходимости фокусировать систему регистрации после того как ячейка наполнялась газом при высоком давлении. При давлении аргона в несколько кбар плотность газа сравнима с плотностью воды при нормальных условиях (!).



В [43] приведена схема микросекундной установки на основе RLC- разрядного контура. Емкость батареи конденсаторов от 240 до 500 мкФ, заряжаемых до 10 кВ. Для обеспечения меньшей индуктивности контура и уменьшения влияния земляных петель, основная часть разрядного контура монтировалась коаксиально и заземлялась в одной точке. Последнее замечание относится ко всем схемам измерений в импульсных процессах. Даже осциллограф, имеющий клеммы заземления, заземляется не в этой точке, а через оплетку высокочастотных кабелей, которая соединена с единственной точкой заземления всей импульсной установки. При желании в правилах устройства электроустановок (ПУЭ) можно найти пункт, разрешающий такое заземление при необходимости проведения измерений в импульсном процессе.

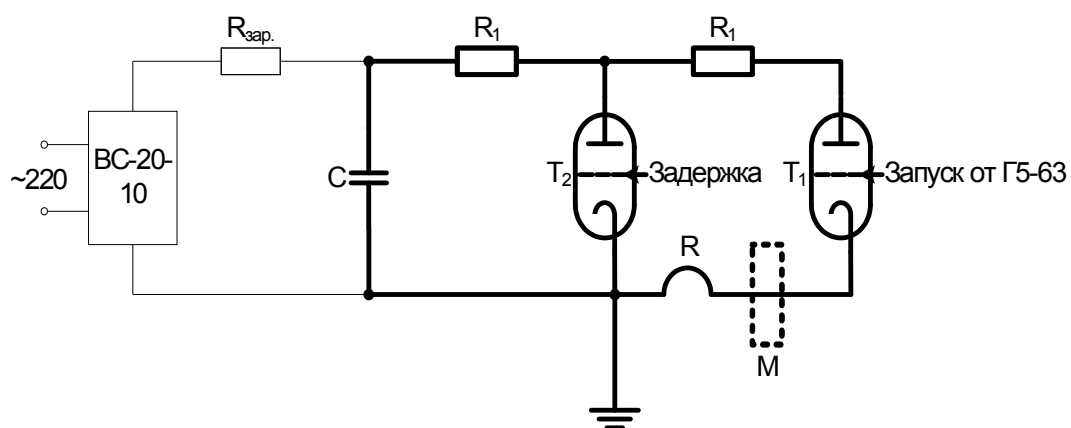
В [44] представлена быстрая (наносекундная) установка, состоящая только из одного конденсатора, с коаксиальной ошиновкой и имеющая очень низкую индуктивность (53 нГ, включая проволочный образец). Запасенная энергия невелика, однако можно быстро нагревать проволочки диаметром 0,1 мм и длиной 5 мм. Схема разрядной камеры представлена на Рис.11.



**Рис.11.** 1 - трубчатый конденсатор; 2 - разрядный промежуток; 3а и 3б - держатели проволочки; 4 – проволочка; 5 - резистор шунта; 6 - медное основание (земля); 7 - заземляющий проводник; 8 - подача высокого напряжения; 9 - разрядный промежуток.

Установка позволяет работать во временном диапазоне - десятки и сотни наносекунд (с малоразмерными образцами). Это позволяет исследовать вольфрам на открытом воздухе при начальном атмосферном давлении. При столь малом времени нагрева шунтирующий разряд (всегда вспыхивающий на поверхности вольфрама в микросекундном диапазоне) здесь не успевает развиться. Авторы исследовали именно вольфрам (проводимость вольфрама) при значительных удельных введенных энергиях. К сожалению, в таких опытах затруднен анализ достоверности регистрации температуры и плотности, из-за радиального расслоения вещества при расширении образца на поздних стадиях нагрева.

Одной из самых простых установок микросекундного нагрева (использованной авторами в последние годы для импульсного нагрева карбидов) является конденсаторная батарея емкостью 6-9 мкФ (импульсные конденсаторы Серпуховского завода ИК50-3), которая заряжалась до напряжения 20 кВ. В качестве высоковольтных ключей запуска и обрыва греющего тока использовались высоковольтные водородные тиратроны ТГИ1-1000/25 (Рис.12)



**Рис.12.** Электрическая схема экспериментальной установки.

Rзар – зарядный резистор (~200 кОм); C – конденсаторы ИКМ50-3 (6 мкФ); R1 – дисковые балластные сопротивления (0,3 Ом); R – исследуемый образец; M – монитор (датчик) тока; T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> – тиратроны ТГИ1-1000/25; BC-20-10 – выпрямительная установка

Основная импульсная установка авторов, использованная для исследования проволок и фольг, изготовленных из циркония, гафния и железа, представлена на рис. 13 (фотография).

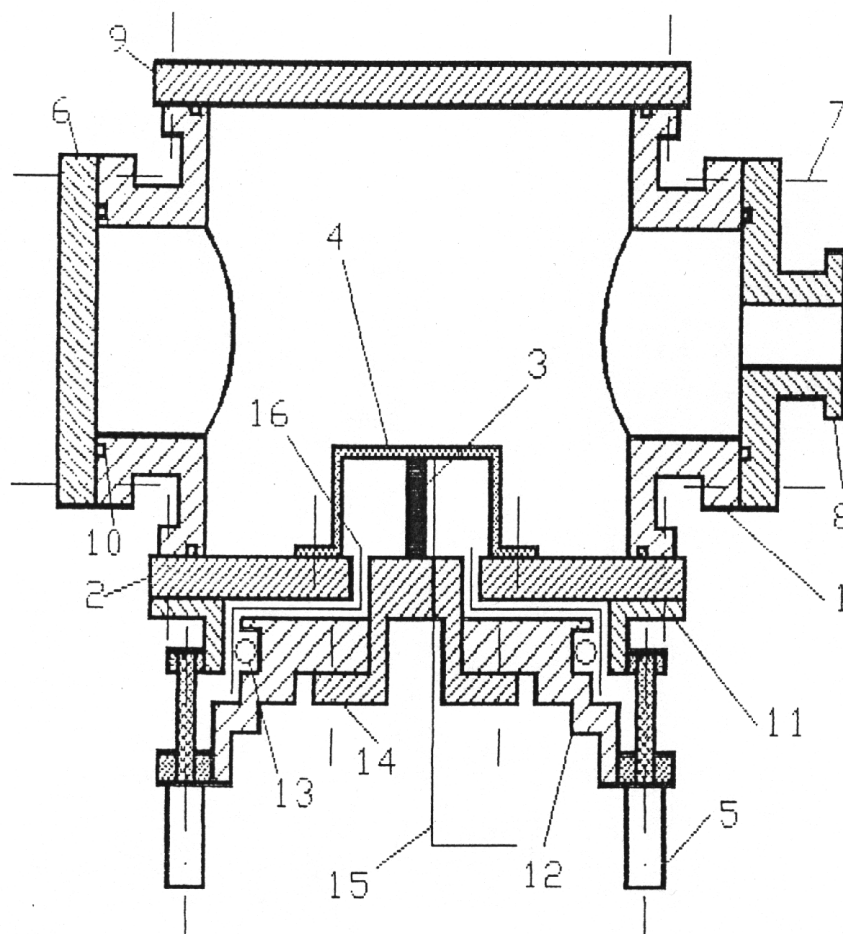


**Рис.13.** Основная импульсная установка авторов, на которой были выполнены измерения свойств циркония, гафния и железа.

- 1- Взрывная камера, с левой стороны (20 литров).
- 2- Экранированная камера для оператора и регистрирующей аппаратуры (ее металлическая стенка видна в верхней средней части фото).
- 3- Балластные резисторы ТВО-60 (0.5 – 1 Ом), в средней части фото.
- 4- Запуск разрядников (тиратрон + вакуумный разрядник).
- 5- Батарея конденсаторов, (покрытая полиэтиленом): 6 штук, 12мкФ, 25 кВ каждый.
- 6- Разрядные резисторы ТВО-60 в нижней части фото (1 МОм).
- 7- Коаксиальные кабели, подводящие импульс тока к взрывной камере (24 штуки, каждый длиной 1 м).
- 8- Коллектор тока (нижняя часть взрывной камеры), там же расположен пояс Роговского для измерения импульсного тока.

Конструктивно установка выполнена в виде плоской ошиновки, начиная от конденсаторов и кончая балластными сопротивлениями (на фотографии вертикально стоящие резисторы ТВО), переходящей в кабельную ошиновку при подводе тока к образцу, расположенному коаксиально, в центре взрывной камеры.

На Рис.14 представлен разрез взрывной камеры.



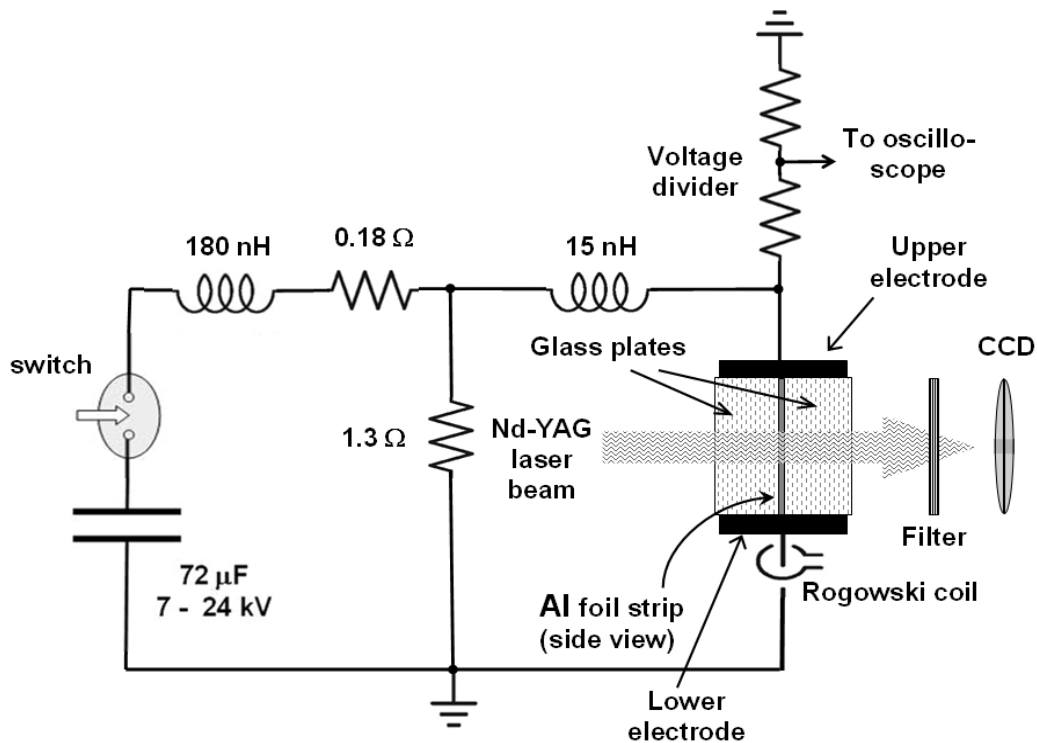
**Рис. 14.** Разрез взрывной камеры.

1 – стальной корпус; 2 – основание; 3 – образец (металл или графит); 4 – медная скоба; 5 – коаксиальные кабели, расположенные по окружности; 6 – смотровые окна; 7 – болты; 8 – фланец для подачи газа (азот); 9 – стальная крышка; 10 – резиновое кольцо; 11 – коллектор (алюминий); 12 – коллектор «земля»; 13 – пояс Роговского; 14 – стальная вставка с образцом сверху; 15 – изолированная проволока (измерение напряжения); 16 – изоляция (слои полиэтилена общей толщиной 1 мм).

В экспериментах измерялись временные зависимости тока через образец  $I(t)$  и падения напряжения на нем  $U(t)$ . Для записи сигналов с пояса Роговского и делителя напряжения использовался 4-х канальный цифровой осциллограф TDS-754C (временное разрешение  $\sim 1$  нс). Активное падение напряжения в образце вычислялось по формуле:  $U_R = U - L_f \frac{dI}{dt}$ , где  $L_f$  - индуктивность фольги. Активное сопротивление и рассеянное в образце тепло (на единицу массы) находились из уравнений:

$$R = \frac{U_R}{I}; \quad q = \frac{1}{m} \int_0^t I(t') U_R(t') dt'$$

( $m$  – масса образца). Проводимость определялась из соотношения:  $\sigma = l / (SR)$ , где  $S = hd(t)$  – поперечное сечение образца. При этом толщина фольги как функция времени  $d(t)$  вычислялась при помощи гидродинамической модели, предполагая, что  $l$  и  $h$  – постоянные. Электрическая схема установки представлена на Рис.15.



**Рис. 15.** Схема электрической цепи (установка авторов) для импульсного нагрева, диагностики тока и напряжения, а также получения скоростной фотографии образца.

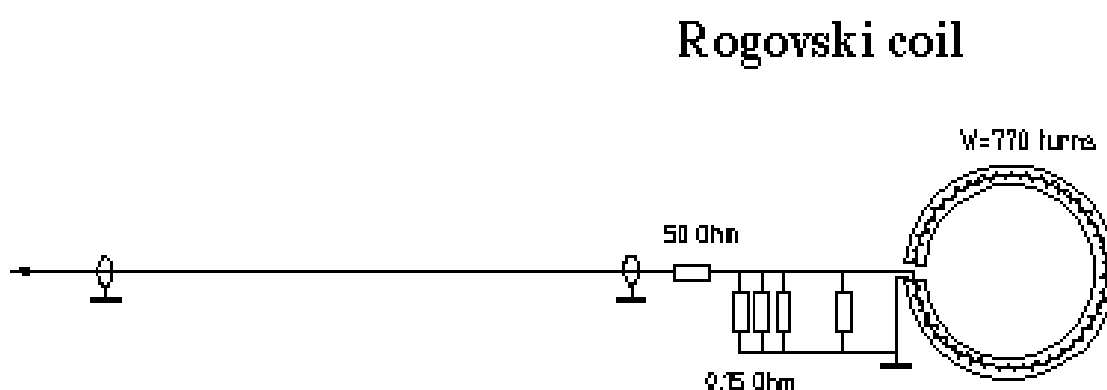
### 2.1. Описание измерительных устройств и методика импульсного нагрева током

Основная установка авторов (Рис.13-15) использовалась для быстрого нагрева проволок и фольг и имела полную емкость  $72 \mu\text{F}$ , максимальное напряжение  $25 \text{ kV}$  и индуктивность разрядного контура –  $60 \text{ нГ}$ . Для ограничения импульсного тока последовательно с образцом включалось балластное сопротивление  $0.35 \text{ Ом}$ .

Примеры исследования теплофизических и электрофизических свойств на этой установке были представлены в работах [19,45]. Чтобы измерять полный ток, текущий через образец, использовался пояс Роговского (трансформатор тока). Электрическая схема дана на рис. 15.

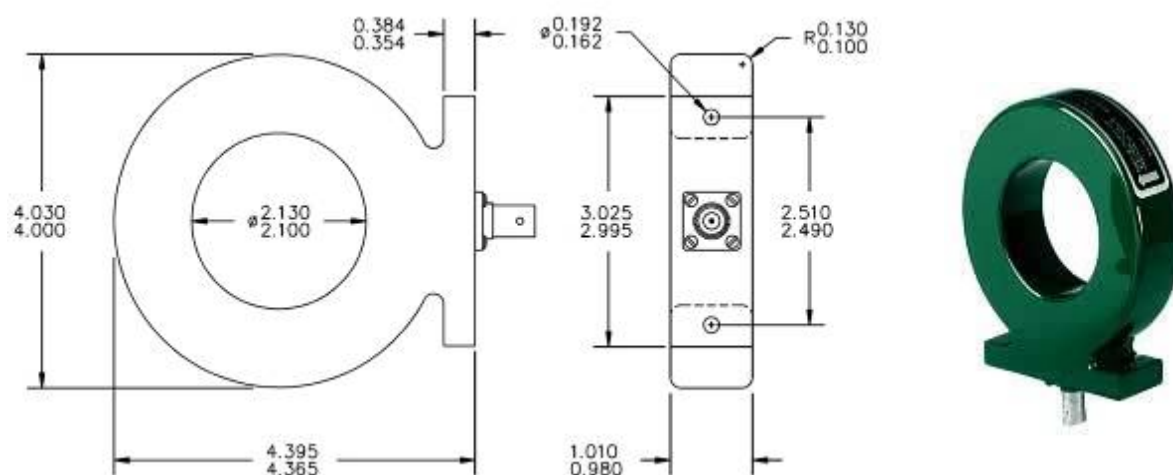
Процедура калибровки пояса Роговского состояла в регистрации импульсного тока (амплитудой до 10 кА), который течет через шунт с известными параметрами (сопротивление - 0.03  $\Omega$ , индуктивность - 0.12нГ). Результат сравнивался с сигналом пояса Роговского (Рис.16), используя Tektronix TDS-754С - цифровой осциллограф.

Калибровка показала, что различие между током регистрируемым поясом Роговского и шунтом для 4 микросекунд несущественно: для 5 микросекунд – ниже на 1 %, для 8 микросекунд – ниже на 3 %, для 10 микросекунд – ниже на 5 %. Поэтому, эксперимент, выполненный в пределах 5 микросекунд не дает ошибку измерения выше, чем 1 %. Для большинства исследованных образцов циркония измерения заканчивались ранее 5 микросекунд (то есть ошибка измерения не выше, чем 1 %).



**Рис. 16.** Схема пояса Роговского (трансформатора тока).

В последнее время экспериментаторы используют готовые устройства для измерения импульсного тока, производство фирмы Pearson Electronics. Например, на Рис. 17 представлен один из вариантов датчика марки Pearson Current Monitor 110А производства Pearson Corporation (USA). Преимущество применения данного типа мониторов заключается в том, что они могут быть размещены в цепи высокого напряжения, поскольку измерение тока происходит бесконтактным способом. Бесконтактный способ подразумевает измерение тока, текущего внутри контура монитора, за счёт электромагнитного поля. Монитор 110А рассчитан на работу при 20 МГц, время нарастания тока составляет 20 нс. Это позволяет применять его при временах нагрева порядка нескольких микросекунд. Паспортная погрешность измерения максимального тока величиной 25 кА составляет 0.4%.



**Рис.17.** Датчик (монитор 110А) тока фирмы Pearson Electronics. Верхние цифры указывают размеры в см.

Ниже приведена номенклатура (Таблица 1) некоторых мониторов тока фирмы Pearson Electronics, рассчитанных для измерения токов от десятков ампер вплоть до сотен килоампер. Двойная изоляция (для некоторых моделей) обеспечивает не только защиту от высокого напряжения, но и защиту от электромагнитных наводок на измеряемый ток.

**Таблица.1.** Номенклатура некоторых мониторов тока фирмы Pearson Electronics

№ модели	Выход (В/А)	Максимальный пик измеряемого тока (кА)	Спадание импульса тока (%/мкс)	Скорость нарастания импульса тока (нс)
325 (двойная изоляция)	0,25	2	0.1	30
110А	0.1	10	0.0008	20
5046	0.01	25	0.0003	20
301	0.01	50	0.003	200
1330 (двойная изоляция)	0.05	100	1%/мс	250
4418	0.01	200	0.05%/мс	200

Для измерения напряжения на образце, использовался делитель напряжения, изготовленный авторами. Коэффициент преобразования был определен с точностью 0.1 % на постоянном токе. Делитель имеет время нарастания ~ 5нс.

Температурные измерения выполнены с помощью оптического пирометра. Главные

компоненты пирометра: кремниевый ПИН-фотодиод, интерференционный светофильтр с полушириной пропускания 16 нм для длины волны 900 нм, две линзы, диафрагма, трансимпедансный усилитель и кварц-кварц оптическое волокно. Время нарастания - меньше 20 нс, динамический диапазон - 600 в диапазоне частоты 0-20 МГц. Максимальное отклонение от линейной зависимости сигнала напряжения 5 %.

Электрическое сопротивление металлического образца рассчитывалось по формуле:

$$R(t) = [U(t) - L(dI/dt)] / I(t),$$

где:

U - Напряжение на образце,

L - Индуктивность образца,

I - Электрический ток, текущий через образец.

Расчет индуктивности образца L дает величину, которая изменяется в пределах 13 %, когда объем образца увеличивается в два раза. При учете всех этих источников ошибок общая ошибка вычисления R составит 5,5 % для случая когда  $dI/dt \leq 10^{10}$  А/с, и составит 3 % для случая, когда  $dI/dt \leq 10^9$  А/с. Удельное электрическое сопротивление металла рассчитывалось по формуле:

$$\rho(t) = R(t) S/l,$$

где

S - поперечное сечение расширяющегося образца,

l - длина образца.

Максимальная ошибка вычисления  $\rho(t)$  - около 3 %, когда  $dI/dt \leq 10^9$  А/с. Количество энергии, поглощенной единицей массы металла будет равно (интеграл от 0 до t):

$$E(t) = \int_0^t [I^2(t) \times R(t) / m] dt$$

где m - масса образца.

Масса металлического образца может быть измерена с точностью меньше, чем 1 % (меньше 0.1% в случае применения цифровых аналитических весов высокой точности, типа GR202, Японского производства). Максимальная ошибка в определении E - меньше 6 %, когда  $dI/dt \leq 10^{10}$  А/с и меньше, чем 4 %, когда  $dI/dt \leq 10^9$  А/с.

Удельная введенная энергия E равна удельной энтальпии H, когда давление остается постоянным в течение нагревания (это справедливо практически для всех экспериментов в воздухе или воде), и мы не будем различать эти величины далее по тексту, кроме оговоренных случаев.



«Пинчевое» давление в образце рассчитывалось на основании формулы (1) [46]:

$$\bar{P} = \frac{I^2}{2\pi R^2 C^2}, \quad (1)$$

где  $\bar{P}$  - среднее давление,  $\frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$ ;  $I$  - ток, ед. сгс;  $R$  - радиус, см;  $C = 3 \cdot 10^{10}$  см/с.

Расчёт «пинчевого» давления производился в системе единиц СГС. В данной системе единиц 1 атмосфера =  $10^6 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$ . Если сила тока  $I \sim 5 \text{ кА}$ , что равно  $5 \cdot 10^3 \cdot 3 \cdot 10^9 = 15 \cdot 10^{12}$  ед.

сгс;  $R = 0,3 \text{ мм} = 0,03 \text{ см}$ . Подставляя численные значения в формулу (1) получаем:

$$\bar{P} = \frac{I^2}{2\pi R^2 C^2} = \frac{225 \cdot 10^{24}}{6,28 \cdot (0,03)^2 \cdot 9 \cdot 10^{20}} = 0,442 \cdot 10^8 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2} = 44 \text{ атм}$$

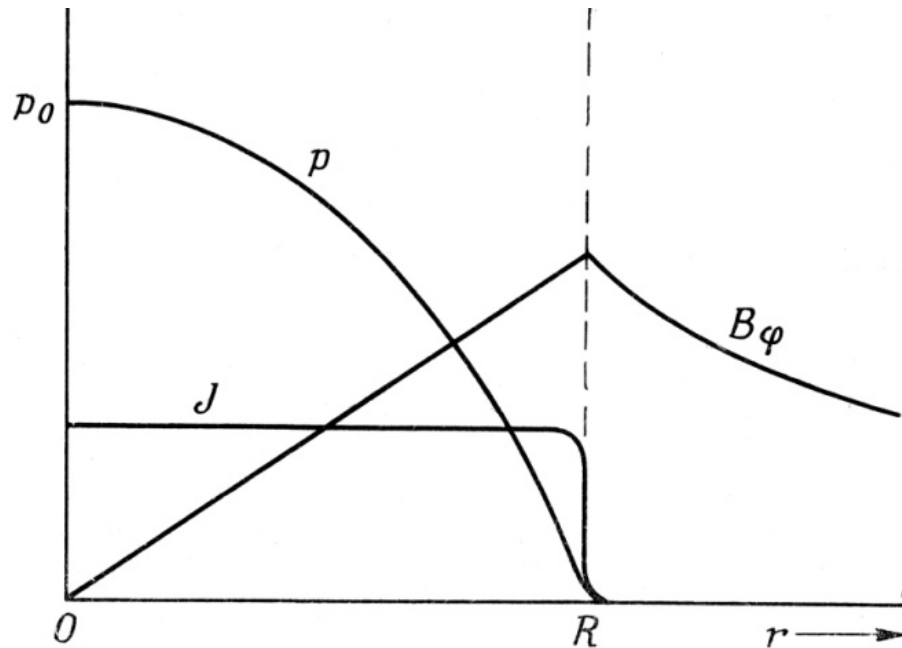
Таким образом, среднее значение «пинчевого» давления равно 44 атмосферы. Максимальное «пинчевое» давление в два раза больше среднего  $P_{\text{макс (в центре)}} = 88 \text{ атм}$ . Оно достигается в центре образца.

Если  $I = 10 \text{ кА}$ , то  $\bar{P} = 176 \text{ атм}$ ,  $P_{\text{макс (в центре)}} = 352 \text{ атм}$ .

Если  $I = 20 \text{ кА}$ , то  $\bar{P} = 704 \text{ атм}$ ,  $P_{\text{макс (в центре)}} = 1408 \text{ атм}$ .

В общем виде зависимость магнитного давления по радиусу образца указана на рис. 18.

На рис.18 также указана индукция магнитного поля  $B_\varphi$  в образце и вне образца [46].



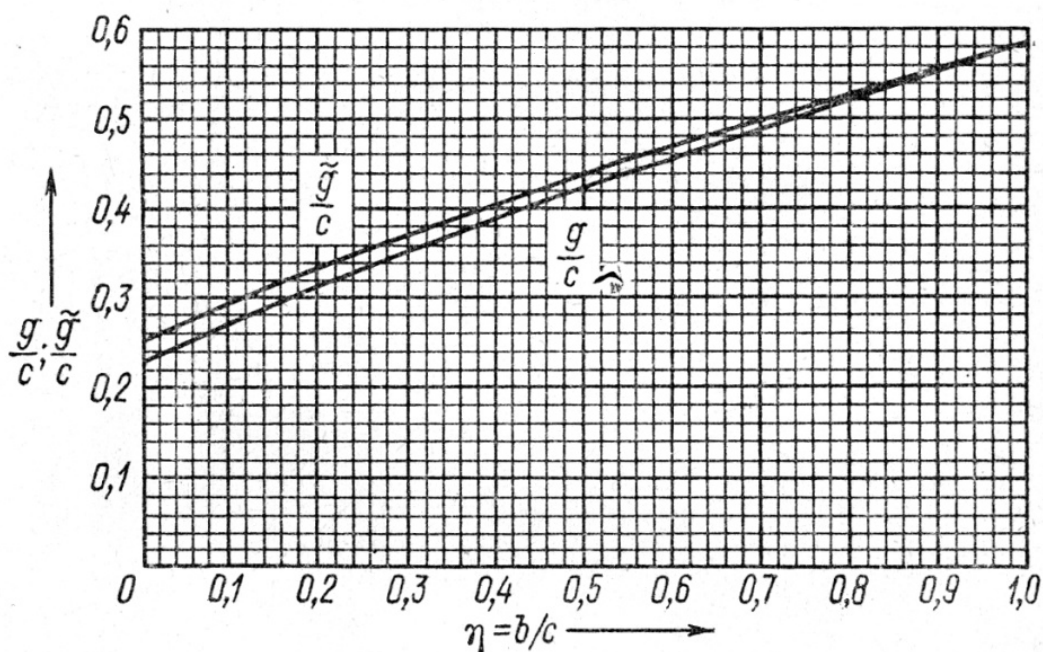
**Рис.18.** Плотность тока ( $J$ ), давление ( $p$ ) и индукция магнитного поля ( $B\phi$ ) в зависимости от радиуса ( $R$ ) проводника.

При обработке осциллограмм тока и напряжения учитывалась начальная индуктивность образца. Учёт её необходим в тех случаях, когда мы наблюдаем резкие изменения тока и напряжения (в частности, в начале нагрева). Поправка будет существенной (для отмеченных изменений тока и напряжения) при расчёте сопротивления. Однако, вклад её в расчёт удельной введённой энергии незначителен. Расчёт индуктивности проводился по методике, изложенной в [47].

Для этого используется формула (2).

$$L = \frac{\mu_0 l}{2\pi} \left( \ln \frac{2l}{\tilde{g}} - 1 \right), \quad (2)$$

где  $l$  - длина образца, а  $\tilde{g}$  - величина, значения которой, отнесённые к величине  $c$ , даны на рис. 19 в зависимости от отношения сторон  $b$  и  $c$  прямоугольника, являющегося поперечным сечением образца ( $b < c$ ).



**Рис. 19.** Диаграмма для расчета индуктивности образца [47].

Как показала практика, индуктивность петли подсоединения проводов к образцу, как правило, гораздо выше, чем индуктивность начального состояния проводника.

Электрическое сопротивление исследуемого образца определялось по формуле:

$$R(t) = \frac{U(t) - L \frac{dI}{dt}}{I(t)},$$

где  $U$  - напряжение на образце,  $L$  - индуктивность образца,  $I$  - ток, текущий через образец. Удельное электрическое сопротивление образца рассчитывается по формуле:

$$\rho(t) = R(t) \frac{S}{l},$$

где  $S$  - поперечное сечение расширяющегося образца,  $l$  - длина образца.

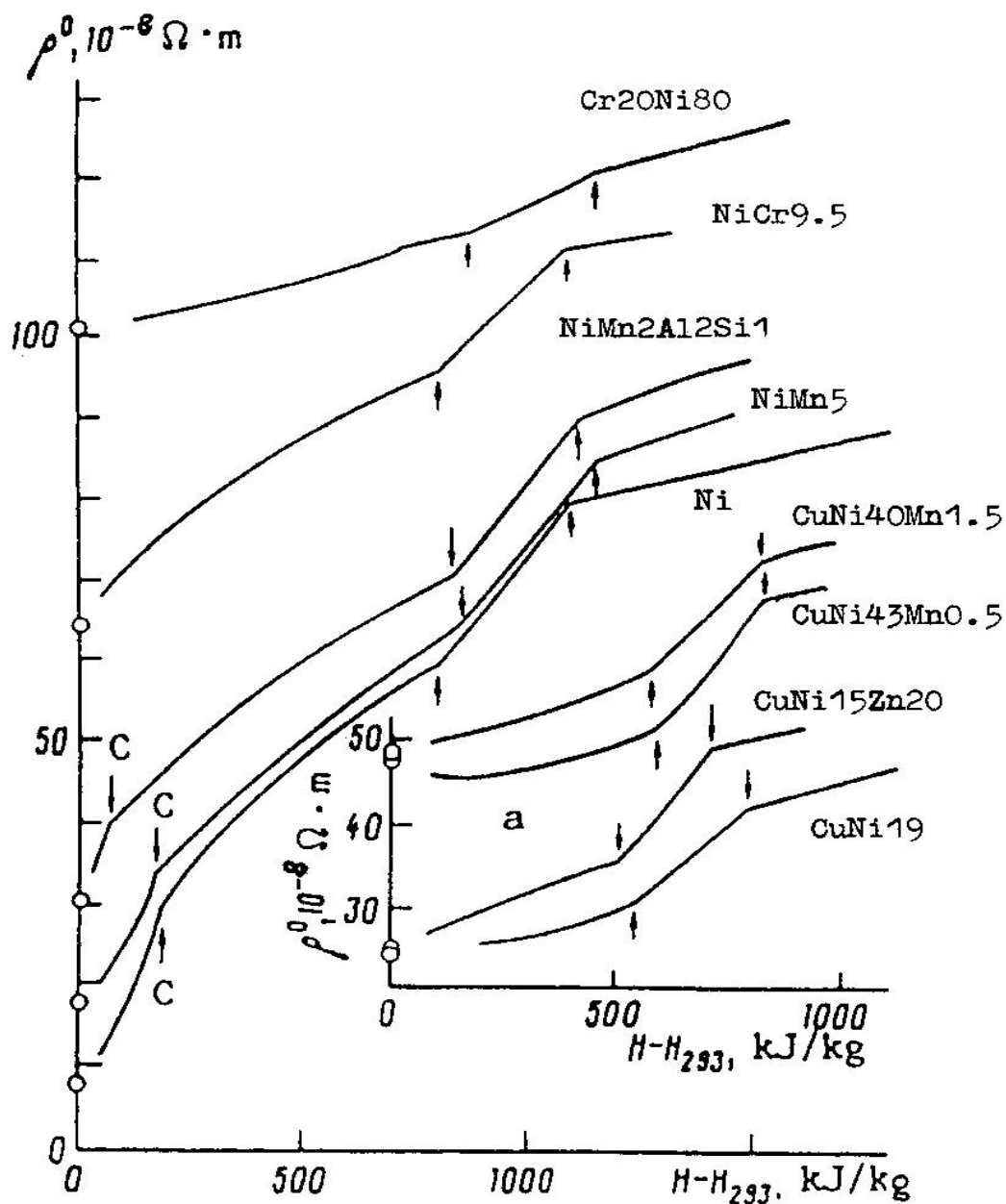
Величина энергии  $E$ , поглощенной на единицу массы углерода составит (интеграл от 0 до  $t$ ):

$$E(t) = \int_0^t \frac{I(t)U(t)}{m} dt,$$

где  $m$  - масса образца.

## 2.2. Быстрый нагрев сплавов электрическим током.

Кроме исследования чистых металлов при импульсном нагреве возможно исследование и сплавов. Однако следует использовать только те сплавы, которые не имеют диффузионных (т.е. медленных) переходов. В основном это двойные сплавы, имеющие простую фазовую диаграмму. На Рис.20 представлены многочисленные сплавы, исследованные в [22,25,48]. Знание электросопротивления жидкого сплава позволило (завод в Каменск-Уральске) проектировать электрические печи для плавки сплавов (одновитковый трансформатор). Задача проектирования состоит в определении сечения этого витка, представляющего собой полую трубу, заполненную шихтой. Размер сечения и величина электросопротивления жидкого сплава определяют величину переменного тока, расплавляющего шихту практически при стационарном нагреве. Предварительное знание величин электросопротивления металлов и сплавов при плавлении и в жидкой фазе (несколько выше точки плавления) позволяет заранее рассчитать диаметр трубы одновиткового трансформатора. Это обеспечивает значительную экономию электроэнергии при дальнейшей плавке шихты.



**Рис.20.** Электросопротивление сплавов ( $\rho$ ) в твердом и жидком состояниях в зависимости от введенной энергии ( $H - H_{293}$ ), полученные в импульсном нагреве [22]. Обозначение электросопротивлений по оси ординат в  $\text{мк}\Omega \cdot \text{см}$ . Начало и окончание плавления отмечены стрелками. Приведены сплавы на основе никеля [25]. На врезке - сплавы на основе меди [48].

При импульсном нагреве сложных сплавов или простых (двойных), имеющих диффузионные переходы, могут регистрироваться неравновесные процессы, которые требуют специального рассмотрения (смотри главу 11).

### 3. Первые экспериментальные исследования теплофизических свойств циркония импульсным методом

#### 3.1. Изготовление фольги циркония

Первые эксперименты по исследованию циркония в твердом и жидком состояниях выполнялись с использованием фольги циркония, изготовленной в ГИРЕДМЕТ (Государственный институт редких металлов, Москва).

Объем образца определялся при использовании известной плотности или, взвешиванием образца на воздухе и в воде. Так как измерения веса более точны, чем измерения малых диаметров, то начальный диаметр проволоки и начальная объемная плотность определялись следующим образом. Отрезок проволоки длиной 1 метр взвешивался на аналитических весах с погрешностью 0.15 мг, сначала в воздухе, а затем в дегазированной воде. Разность этих измерений давала вес вытесненной воды, плотность которой известна ( $1 \text{ г/см}^3$ ). Поскольку объем вытесненной воды равен объему проволоки, то деление разности весов на плотность воды дает объем проволоки. Теперь по измеренному ранее весу проволоки и измеренному объему можно определить начальную плотность и диаметр металлического образца.

Длина образца была определена с возможной ошибкой меньше чем 0,1 % с помощью специального оптического устройства (длинномер ИЗА-2).

Максимальное содержание примесей в фольге циркония, приобретенной в ГИРЕДМЕТ (в соответствии с техническими условиями для фольги, изготовленной из иодидного циркония) в массовых % представлено в Таблице 2.

**Таблица 2.**

Fe	Al	Si	Ti	Cu	Nb	C	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Hf
0.05	0.005	0.005	0.005	0.005	0.03	0.03	0.05	0.01	0.05

Другие примеси не оценивались. Таким образом, полная сумма примесей составила 0.24 массовых % и, следовательно, содержание циркония - приблизительно 99.7 массовых %.

Толщина фольги циркония составляла 0.026мм, и это позволяет изготовить трубочку с диаметром приблизительно 1мм. Трубчатый образец может использоваться для измерения температуры черного тела, как в твердом, так и в жидком состояниях металла. В последнем случае благодаря быстрому нагреванию, жидкий металл не изменял свою исходную форму трубочки в течение времени измерения. Это время составляет - от долей микросекунды до нескольких микросекунд.

#### 3.2. Использование цифрового осциллографа

Запуск импульсной установки и калибровка измерительных приборов были выполнены с помощью цифрового осциллографа с 4 каналами Tektronix TDS-640A. Была создана программа для передачи информации, содержащейся в цифровом осциллографе после эксперимента, в персональный компьютер. Кроме того, Севостьянов К.К. (ОИВТ РАН) создал для исследования циркония программу обработки результатов измерения на персональном компьютере.

В последующем использовался цифровой осциллограф с 4 каналами Tektronix TDS-754C (более совершенный аналог осциллографа Tektronix TDS-640A). Главные характеристики цифрового осциллографа с 4 каналами Tektronix TDS-754C:

Скорость оцифровки - 1 Гцикл по всем 4 каналам (1 точка -1 нс.).

Входная частота - 500 МГц.

Максимальное число регистрируемых точек - 50000.

Цветной дисплей.

Дисковод для дискет (3.5 дюйма).

Точность измерения напряжения - 1 %.

Входной импеданс - 1 МΩ (чувствительность 1мВ/дел - 10В/дел) или 50 Ом (чувствительность 1мВ/дел - 1В/дел).

### **3.3. Обзор работ по исследованию циркония**

Критическая оценка термодинамических свойств циркония дается в обзоре [49], изданном в 1987. Вероятно, это наиболее существенный обзор по физическим свойствам циркония, который содержит 150 литературных ссылок.

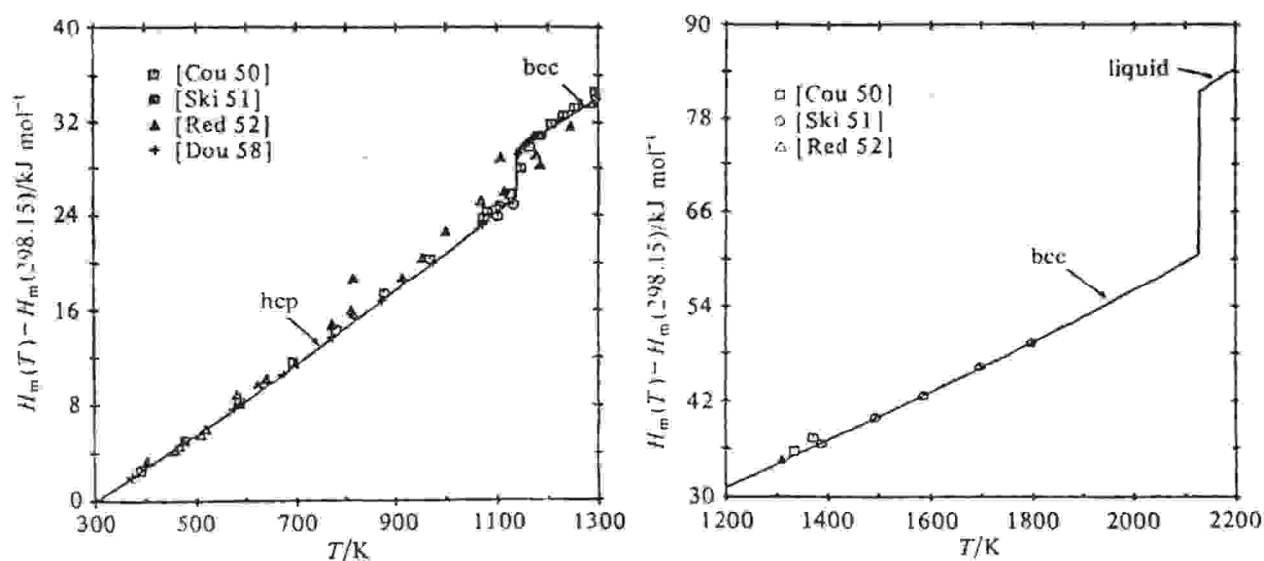
В этой работе рассматриваются различные фазы циркония. Упомянуты предыдущие работы по исследованию термодинамических свойств циркония. Проанализированы данные по теплоемкости и теплоте плавления, которые были получены импульсной методикой. Этот анализ сопровождается рассмотрением термодинамических моделей, основанных на поведении энергии Гиббса для индивидуальных фаз. Рассмотрена теплоемкость твердой фазы, начиная от низких температур (выше, чем 0 К). Анализируется также теплоемкость и жидкой фазы. Один из разделов посвящен зависимости молярного объема от давления.

Эти данные содержат измерения для фазового перехода в твердом теле, литературные ссылки указываются, начиная с 1931. Автор приводит  $T = 1139 \pm 5$  К как наиболее вероятную температуру для этого ( $\alpha$ - $\beta$ ) перехода циркония. Для температуры плавления, после соответствующего критического рассмотрения, автор дает  $T = 2128 \pm 5$  К. Теплота

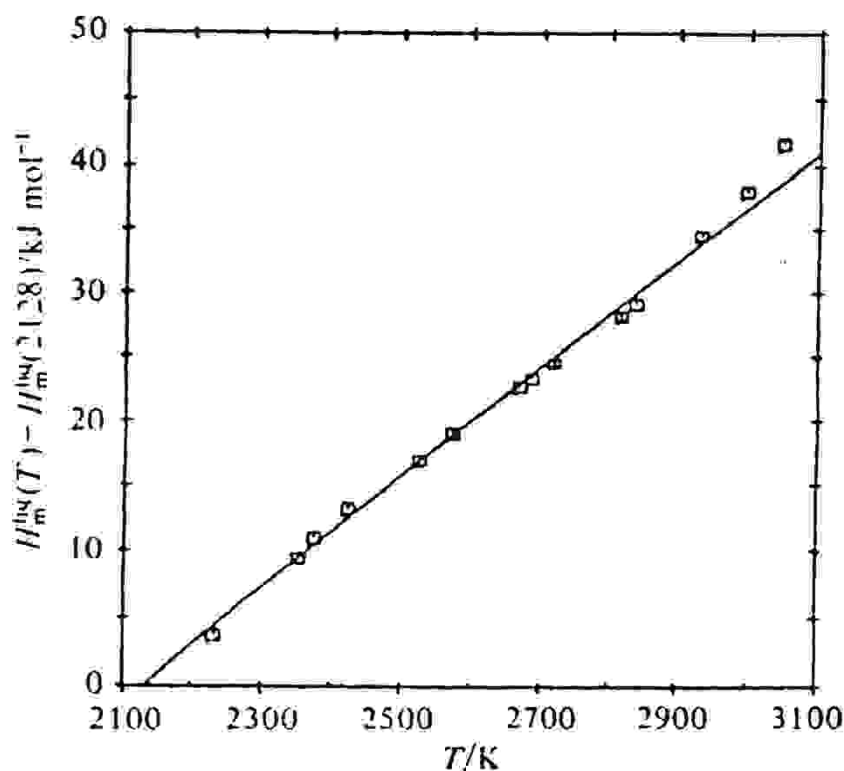
плавления циркония была определена [50] в 1967 методом смешения (230 Дж/г) со значительной погрешностью. Затем, в 1972 году, импульсным методом группой М.М. Мартынюка [51,52] также было получено 230 Дж/г. В том же самом году, величина 150 Дж/г была получено при линейной экстраполяции калориметрических данных [53]. Так как данные [51,52], полученные динамическим методом, якобы подтверждали известный результат [53], полученный стационарной методикой, автор работы [49] рекомендовал 230 Дж/г в качестве наиболее достоверной величины теплоты плавления циркония. Разумеется, что в обзоре [49], как и в остальной литературе не имеется никаких зависимостей теплофизических свойств циркония от температуры в жидком состоянии. В [49] даны табличные величины энтальпии в зависимости от температуры (от 0 до 298 К) через 5 градусов. Приведены литературные данные для энтальпии фазового перехода в твердом теле (разброс от 32 до 49 Дж/г для 13 источников). Рекомендуется 45 Дж/г как средне-взвешенная из всех экспериментальных данных. Зависимости теплосодержания (энтальпии) от температуры (для температурных диапазонов 300-1300 К и 1200-2200 К), включая начало жидкого состояния, приводятся в виде графиков. Нулевое значение энтальпии принято равным для 298.15 К. Оба упомянутых графика представлены на Рис. 21а, б.

В [49] приводится зависимость энтальпии жидкого циркония от температуры, от 2100 до 3100 К. Нулевое значение энтальпии соответствует началу жидкого состояния.

Экспериментальные точки работы [53] (левитационная калориметрия), обозначенные на этом графике, находятся в хорошем согласии с кривой автора обзора [49], кроме области около 3000-3100 К. Этот график приведен на Рис. 22.



**Рис. 21**, а,б. Зависимость энтальпии циркония от температуры [49]: а – в области твердо-фазного перехода; б – в области плавления.



**Рис. 22** [49] Оценка теплосодержания (энтальпии) от температуры для жидкого циркония, начиная с 2128 К, и сравнение с экспериментальными данными, полученными в [53] в диапазоне 2233 К и 3048 К методом левитационной калориметрии. Отклонение экспериментальных точек вверх от линейной кривой в сторону введенных энергий (при  $T \sim 3000$  К) означает увеличение теплоемкости.

Существенная часть работы [49] посвящена сжимаемости циркония и фазовым переходам в цирконии при высоком давлении (до 200-300 кбар). Рассматривается изменение молярного объема циркония при температурах от 300 К до 2300 К, включая начало жидкого состояния. Изменение молярного объема при комнатной температуре, но при высоких давлениях (до 1500 кбар) рассматривается отдельно. Приводится изотермический модуль циркония при высоких давлениях. Построена диаграмма P-T циркония до 100 кбар и до 2000 К.

Рассматриваются результаты опубликованных работ по ударному нагружению циркония до 1500 кбар.

В заключение автор обзора [49] сетует на недостаточное количество данных относительно расширения циркония выше 1600 К и отсутствию данных по сжимаемости. Те же самые



данные отсутствуют для жидкого состояния циркония. По мнению автора [49], требуются новые экспериментальные данные для теплофизических свойств жидкого циркония, его расширению и сжимаемости.

### **3.4. Первые экспериментальные данные авторов по цирконию (1991).**

Авторы данной работы [54] в 1991 году получили первые экспериментальные данные относительно некоторых свойств циркония. Циркониевая проволока, изготовленная в институте ГИРЕДМЕТ, использовалась как объект исследования. В [54] также рассматривались другие экспериментальные работы, полученные как классическим левитационным методом [53,55], так и импульсным методом [51,52].

В [54], авторы данной работы исследовали физические свойства циркония в области плавления при импульсном нагревании проволочки диаметром 0.219 мм. Из-за противоречия в литературных данных относительно теплофизических свойств циркония в жидком состоянии, были выполнены две серии экспериментов. Использовались две скорости нагревания проволочки циркония прямоугольным импульсом электрического тока. Полное время нагревания образцов составило 20 микросекунд и 100 микросекунд. Намного более длительное нагревание (как в работе [51], в пределах 400 микросекунд) может завершиться потерей формы жидким проводником, который висит в воздухе между электродами. В этом случае, нет смысла говорить об измерении удельных параметров (энтальпии и электрического сопротивления), так как в этом случае, нагревание происходит неоднородно из-за изменения поперечного сечения по длине образца.

В [54] начальное электрическое сопротивление циркония составило  $45.9 \mu\Omega \cdot \text{см}$ . Эта величина соответствует чистоте иодидного циркония (99.8 %). Измерены энтальпии для твердого и жидкого циркония в точке плавления. Температура в этих экспериментах не измерялась. Область плавления (как плато на кривой свечения поверхности) была определена при регистрации излучения нагретой проволочки фотоумножителем. Качество поверхности проволочки не анализировалось. Фотоумножитель записывал излучение в широком спектральном интервале. Поэтому, температура не могла быть измерена при таком способе регистрации излучения. Плато при плавлении на зависимости излучения от времени (или от введенной энергии) имело возрастающий характер. Для фазового перехода в твердом цирконии были получены следующие данные:

- Энтальпия в начале перехода - 280 Дж/г.
- Энтальпия в конце перехода - 333 Дж/г.

- Теплота фазового перехода в твердом состоянии (53 - 59) Дж/г.

Для жидкого состояния циркония были получены:

- Энтальпия в начале плавления- 640 Дж/г.
- Энтальпия в конце плавления - 780 Дж/г.
- Теплота плавления - 140 Дж/г ( $\pm 10\%$ ).

Таким образом, анализ противоречия в литературных данных относительно оценки теплоты плавления циркония (140-160 Дж/г [53-55] и 230-236 Дж/г [49-52]) ведет к заключению, что меньшие величины являются более обоснованными.

Внимательное ознакомление с экспериментальными работами показало, что в первых измерениях [50] методом смешения (цирконий заливали в жидкий магний) теплота смешения, которая могла быть положительна или отрицательна - не учитывалась.

Недостаточно точные измерения импульсным методом в [51,52] якобы подтверждали данные стационарных измерений [50]. Это позволило автору обзора [49] рекомендовать высокие величины теплоты плавления циркония (230 Дж/г) как более надежные. Новые измерения методом магнитной левитации в ОИВТ РАН [55] опровергли эти рекомендации и дали теплоту плавления 161 ( $\pm 6\%$ ) Дж/г. Измерения авторов дали теплоту плавления циркония в [54] - 140 ( $\pm 10\%$ ) Дж/г, которые были выполнены на проволочных образцах, близки последним данным стационарных измерений [55].

Очень серьезная работа А.Р.Регеля и В.М.Глазова [56] должна быть упомянута, где дается теплота плавления циркония для Zr: 158 Дж/г ( $\pm 2.3\%$ ). Эта величина была отобрана авторами из доступных в литературе в то время, с учетом всех взаимосвязанных свойств циркония, принимая во внимание и периодический закон Д.И.Менделеева.

История исследования тепловых свойств циркония до 1991 отражена в Таблице 3.

**Таблица 3**

Энтальпия твердого и жидкого циркония в точке плавления (литературные данные)

	Стационарный эксп.	Импульсн. сн. эксп.	Левитация эксп.			Левитация эксп.	Импульсн. сн. эксп.		Импульсн. эксп.
Год	1967	1972	1972	1978	1982	1985	1986	1987	1991
Литература	[50]	[51]	[52]	[56]	[57]	[55]	[41]	[49]	[54]

энтальпия твердой фазы, $H_{ТВ}$ (Дж/г)	-	658	-	-	-	658	-	<b>660</b> рекомен- довано	640
энтальпия жидкой фазы $H_{Ж}$ (Дж/г)	-	893	-	-	-	819	840	<b>890</b> рекомен- довано	780
теплота плавления $H_{Ж} - H_{ТВ}$ (Дж/г)	229	236	156	158 ( $\pm 2.3$ %).	<b>150</b> ( $\pm 29\%$ ) рекомен- довано	<b>161</b> ( $\pm 6\%$ )	-	<b>230</b> рекомен- довано	<b>140</b> ( $\pm 10\%$ )

### 3.5. Определение плотности циркония и толщины фольги

Много внимания было уделено измерению веса и геометрических размеров фольг, так как точные измерения удельной энтальпии невозможны без точного измерения массы.

Например, для 3-й серии измерений, фольга толщиной  $\sim 95$  микрон (российского производства) была нарезана в ленты с шириной 1.6 мм и длиной 40 мм. Ширина была измерена на измерителе ИЗА-2 с ошибкой 1.5 микрон.

Измерение веса такой ленты (около 35 мг) было выполнено на лабораторных весах 2-ого класса ВЛР-200 с ошибкой не больше чем 0.15 мг. Чтобы определять толщину фольги, более точные измерения веса и геометрических размеров были выполнены для более широкого кусочка фольги (35.15 мм ширина и 46.98 мм длина). Вес 1030.85 мг был получен для этого кусочка, и это означает, что толщина фольги равняется 96 микрон (при стандартной плотности фольги  $6.5 \text{ г/см}^3$ ). Измерения толщины фольги контактным индикатором (микрометром) дают толщину 97-98 микрон. Очевидно, что шероховатость также включена в эти последние измерения.

Для проверки толщины фольги, также как и принятой плотности фольги ( $6.5 \text{ г/см}^3$ ), независимое измерение объема той же самого кусочка фольги было выполнено следующим образом. Образец фольги (35.15 мм шириной и 46.98 мм длиной) был взвешен на тонкой (50 микрон в диаметре) медной нити в воздухе а, также он был взвешен погруженный в воду на той же самой нити. Различие весов в этих двух операциях (158 мг) - есть вес вытесненной воды. Основываясь на весе вытесненной воды и ее плотности, определяется объем вытесненной воды, равный объему образца фольги ( $0.158 \text{ см}^3$ ). Незначительная коррекция была применена из-за погружения в воду нескольких сантиметров тонкой (50 микрон)

медной нити, на которой лента циркония взвешивалась. Истинный удельный объем кусочка фольги составил  $0.15759 \text{ см}^3$ . Из данного объема и предыдущих измерений веса того же самого образца (1030.85 мг) мы определяем плотность фольги циркония -  $6.54 \text{ г/см}^3$ . Это - весьма близко к ранее принятой (из литературы) плотности -  $6.5 \text{ г/см}^3$ . Из тех же самых измерений объема, плотности и длины образца мы получаем, что толщина фольги - 95.45 микрон. Это величина, которая использовалась в вычислениях. Подобные процедуры были выполнены для фольг других размеров, в других (1-ой и 2-ой) сериях.

Рабочая часть установки, на которой крепились ленты циркония, представляло собой две массивных медных полосы, разделенные изолятором. При замене циркониевых образцов, это позволяло устанавливать каждый раз одну и ту же длину образцов. Две медных полосы плоско-параллельны; поэтому, расстояние между ее концами (с двух сторон) равно 30.37 мм, с точностью до 0.01 мм. При взвешивании, образец имел полную длину 41 мм. Позже, он устанавливался между массивными медными полосами. Напряжение снималось с части образца длиной 30.37 мм. Напротив геометрического центра полосы, перпендикулярно к ней, подводилось кварц-кварцевое оптическое волокно. Расстояние между концом этого волокна и поверхностью ленты циркония составляло 0.2 - 0.3 мм. После эксперимента, концевая часть оптического волокна, запыленная металлом, срезалась на малой длине, чтобы получить чистую поверхность для выполнения следующего эксперимента.

Калибровка пояса Роговского была выполнена по более точному коаксиальному шунту. Полное его сопротивление ( $0.03 \Omega$ ) было сформировано сотней параллельных резисторов. Калибровка показала, что отличие тока пояса Роговского от тока шунта для 4 микросекунд, не существенно, для 5 микросекунд - понижается на 1 %, для 8 микросекунд - понижается на 3 %, для 10 микросекунд - понижается на 5 %. Поэтому, эксперимент, выполненный в пределах 5 микросекунд не дает ошибку измерения выше, чем 1 %. Для большинства экспериментов плавление циркония закончивается ранее 5 микросекунд. Для тех экспериментов, которые имели длительность более 5 микросекунд (то есть ошибка измерения, выше 1 %), вводилась поправка при измерениях тока поясом Роговского.

### **3.6. Результаты для фольг циркония**

После выполнения контрольных экспериментов с фольгой циркония, было установлено, что качество обработки поверхности фольги влияет на результаты измерения. Для более тонкой фольги это влияние существеннее. Оно состоит в том, что значительная шероховатость для фольги малой толщины приводит к различным поперечным сечениям образца по ходу тока (вдоль образца). Где сечение меньше, там плотность тока выше и плавление начинается

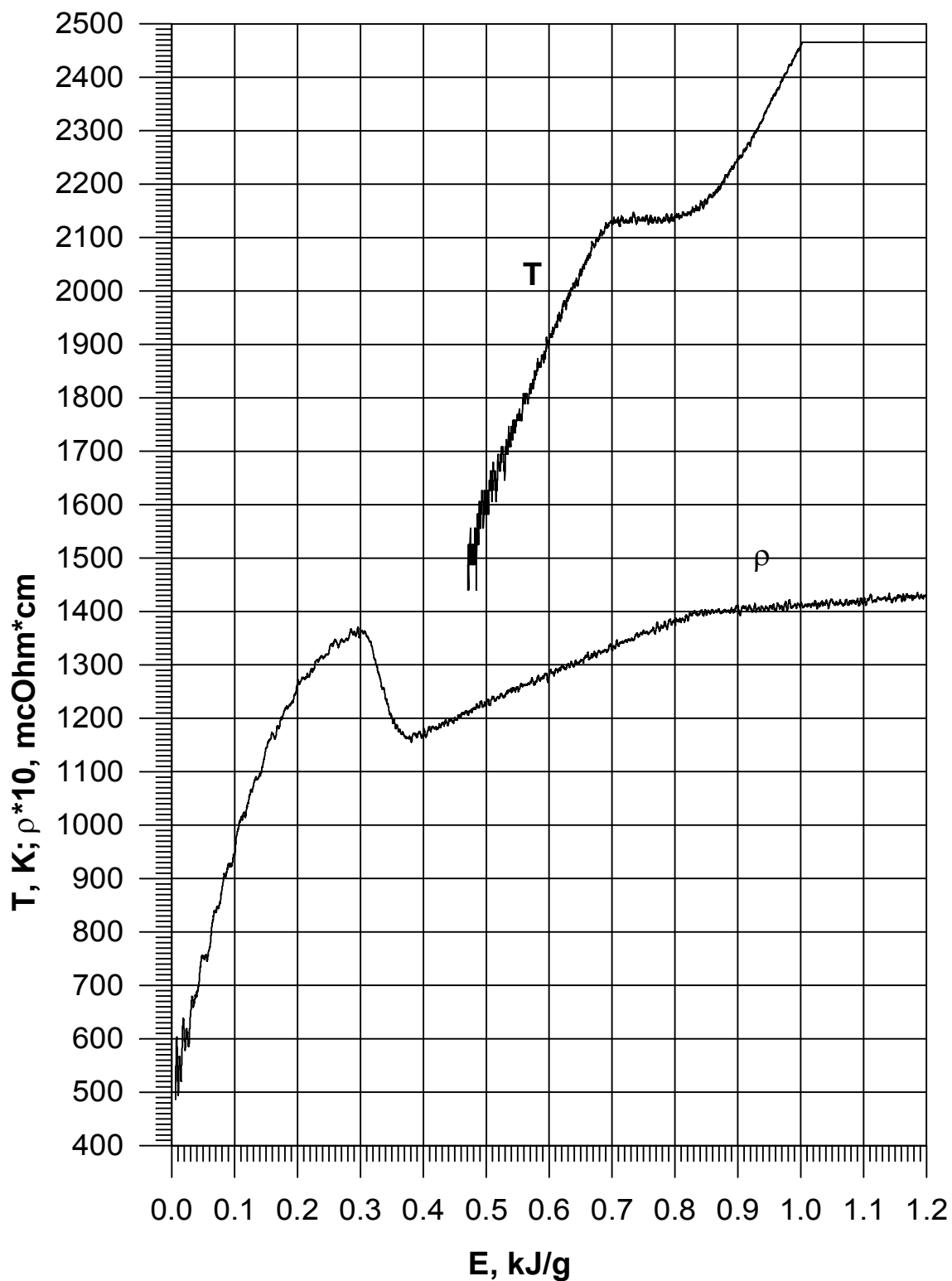
немного ранее. Для сечений меньших размеров плавление заканчивается раньше. Все это приводит к нерегулярности сигнала пирометра в начале плавления и, особенно, когда плавление заканчивается. Первая серия экспериментов с отожженной фольгой циркония (российского производства) толщиной 24 микрона (Рис.23,24) представлена в Таблице 4.

**Таблица 4**

Результаты измерения свойств циркония для отожженной фольги толщиной 24 микрона российского производства (измеренная плотность – 6.53 г/см<sup>3</sup>) Регистрация области плавления велась «по электросопротивлению» и «по пирометру».

$H_{\alpha}$ по электросопротивлению	$H_{\beta}$ по электросопротивлению	$H_{\beta} - H_{\alpha}$	$H_{ТВ}$ по пирометру	$H_{ж}$ по пирометру	$H_{ж}$ по электросопротивлению	$H_{ж} - H_{ТВ}$ по пирометру
310	380	70	680	810-820	850-900 скруглено	130-140
310	380	70	695	840	830	145
315	380	65	690	840	860-880 скруглено	150

Где  $H_{\alpha}$  - энтальпия начала перехода в твердом состоянии,  $H_{\beta}$  -окончания, ( $H_{\beta} - H_{\alpha}$ ) - теплота фазового перехода в твердом теле,  $H_{ТВ}$  -начало плавления,  $H_{ж}$  -конец плавления, ( $H_{ж} - H_{ТВ}$ ) - теплота плавления. Все данные представлены в Дж/г.



**Рис.23** Температура  $T$  и электрическое сопротивление  $\rho$  циркония российского производства для твердого и жидкого состояний в зависимости от введенной энергии (энтальпии)  $E$ .

В области плавления наблюдается температурное плато.

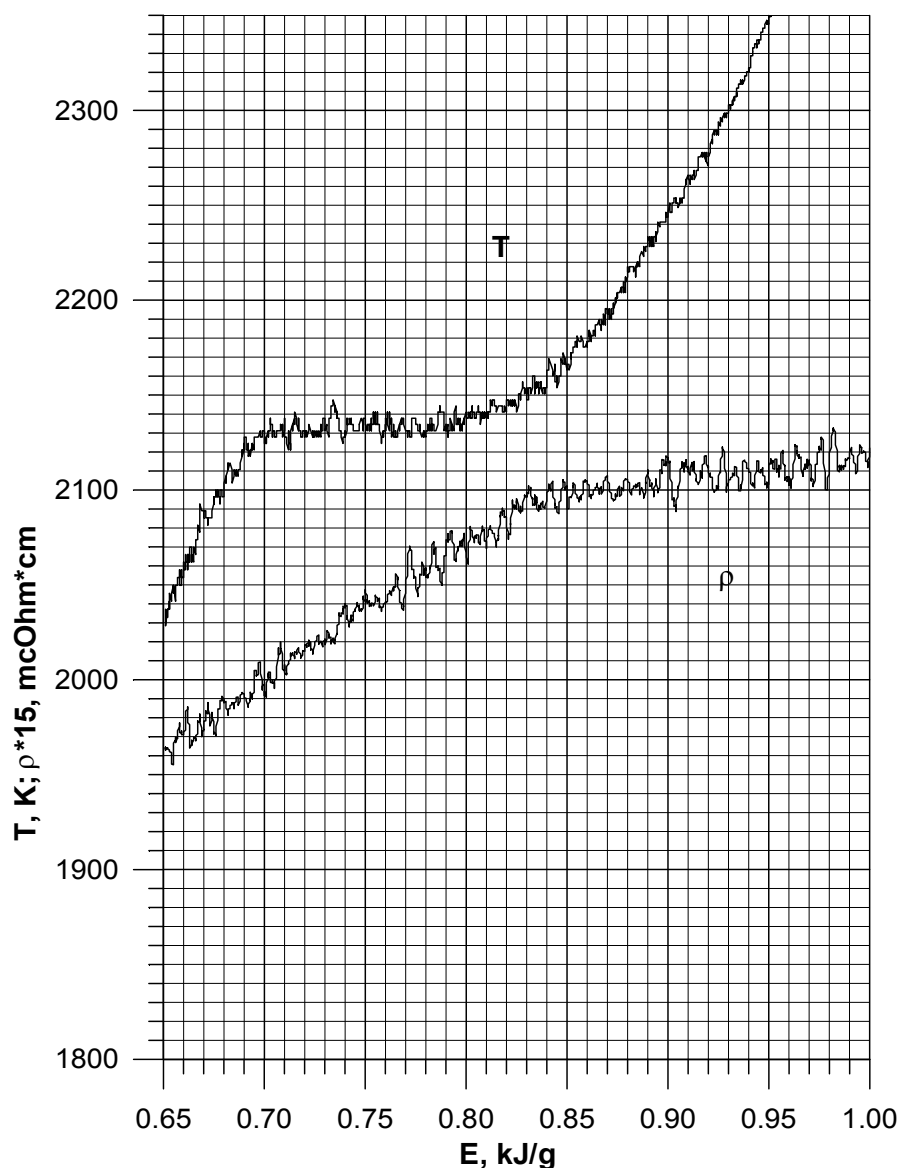


Рис.24. Температура  $T$  и электрическое сопротивление  $\rho$  циркония (российское производство) для твердого и жидкого состояний в зависимости от введенной энергии (энтальпии)  $E$ . Выделена область вблизи плавления.

В первой серии экспериментов (смотри температурный сигнал на Рис. 24) окончание плавления скруглено, что усложняет точное определение момента окончания плавления по пирометрическому сигналу. В этом случае, окончание плавления может определяться по электрическому сопротивлению, изменение производной которого указывает на возникновение жидкого состояния по всему объему образца. Некоторое несовпадение этих моментов может свидетельствовать о неоднородности нагревания. В начале плавления такой контроль невозможен, так как изменений в производной электросопротивления циркония в начале плавления не наблюдается.

Вторая серия экспериментов был выполнена с фольгой циркония, имеющей высокое качество поверхности (производства фирмы Sundwig, Германия). Эта фольга имеет исключительно гладкую поверхность, без очевидных следов воздействия валков в процессе прокатки. Мы приобрели эту фольгу с указанием толщины - 50 микрон. Взвешивание этого образца фольги в воздухе и в воде согласно методике, представленной выше, дало толщину 44.6 микрон. Эти данные и использовались в вычислениях. Эксперименты с этой фольгой показали удовлетворительный результат при регистрации температурного плато в течение плавления. Во-первых, это - гладкость температурного плато с минимальными отклонениями относительно температуры плавления. Во-вторых, это - лучшая четкость начала и окончания плавления. В-третьих, это - совпадение момента окончания плавления на температурном плато и на электрическом сопротивлении. Характерные результаты для одного из образцов второй серии экспериментов даны на Рис. 25, 26. Заключительные данные представлены в Таблице 5, где даны обозначения:

$H_{\alpha}$  - энтальпия начала фазового перехода в твердом цирконии,  $H_{\beta}$  - окончание,  $H_{\beta} - H_{\alpha}$  - теплота фазового перехода в твердом теле,  $H_{ТВ}$  - энтальпия начала плавления,  $H_{ж}$  - энтальпия окончания плавления,  $(H_{ж} - H_{ТВ})$  - теплота плавления. Все величины в Дж/г.

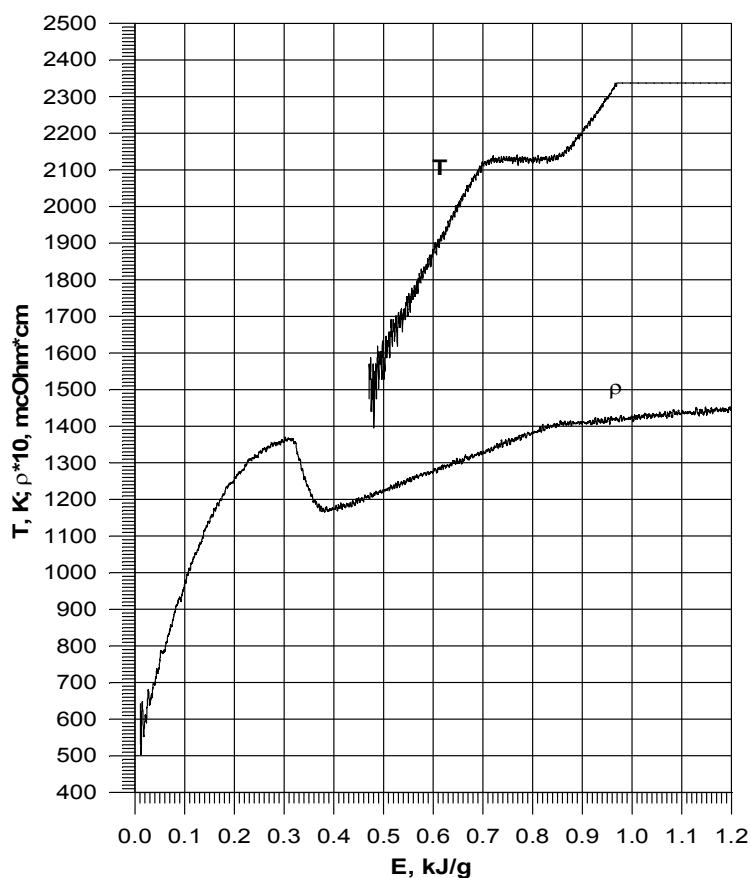




Рис.25. Температура  $T$  и электрическое сопротивление  $\rho$  циркония (производство фирмы Sundwig, Германия) для твердого и жидкого состояний в зависимости от введенной энергии (энтальпии)  $E$ .

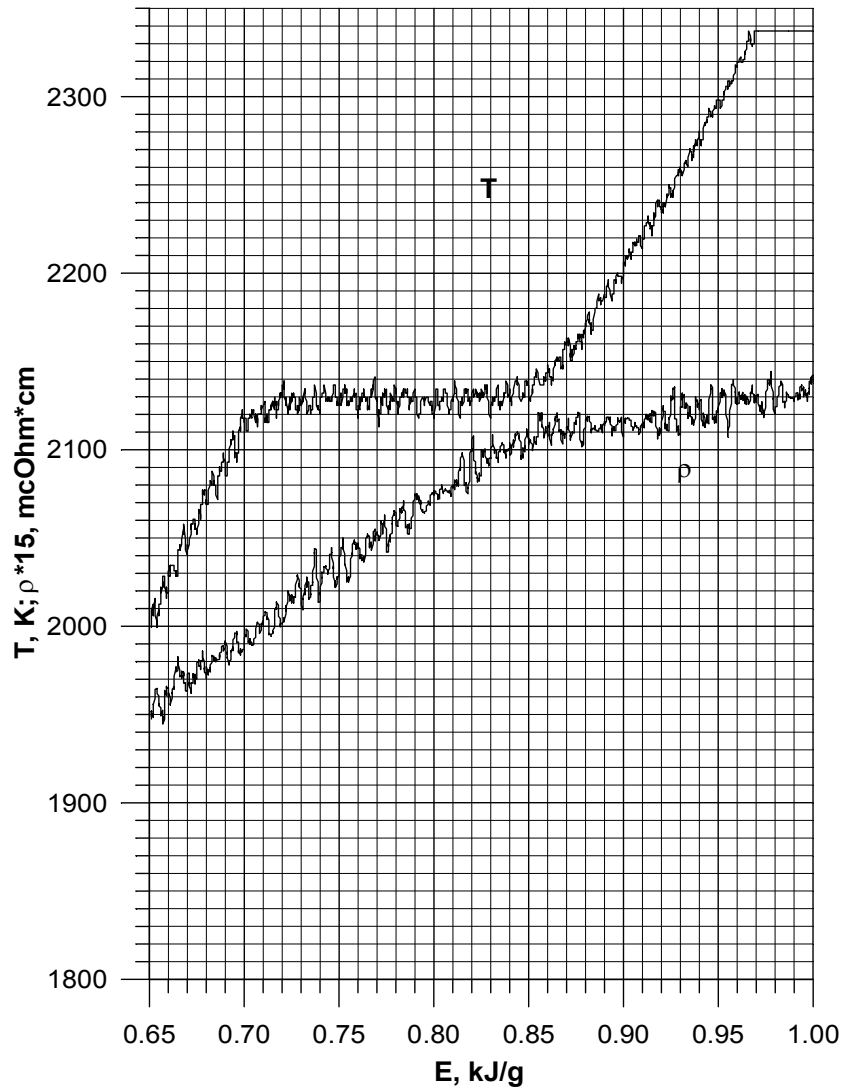


Рис.26. Температура  $T$  и электрическое сопротивление  $\rho$  циркония (производство фирмы Sundwig, Германия) для твердого и жидкого состояний в зависимости от введенной энергии (энтальпии)  $E$ . Выделена область плавления.

**Таблица 5**

Результаты измерения свойств циркония для фольги Sundwig (Германия), толщина - 44.6 микрон, измеренная плотность  $6.49 \text{ г / см}^3$  (регистрация области плавления велась «по электросопротивлению» и «по пирометру»).

$H_{ТВ}$ по электросопр	$H_{Ж}$ по электрос	$H_{Ж} - H_{ТВ}$	$H_{ТВ}$ по пироме	$H_{Ж}$ по пирометру	$H_{Ж}$ по электросопр	$H_{Ж} - H_{ТВ}$ по пирометру
-------------------------------	---------------------------	------------------	--------------------------	-------------------------	------------------------------	-------------------------------------

отвлению	опротив лению		тру		отвлению	
310	370	60	710	860	850	150
305	360-370	55-65	680	830 с учетом роста сигнала	835	150
315	380	65	700	860	860	160
320	380	60	700	850	820-860 (неопределе нность)	150

Следует отметить, что в этой серии точка окончания плавления фиксируется по пирометру более четко. Кроме того, моменты окончания плавления, фиксируемые по пирометру и по изменению электросопротивления, - очень близки. Более толстый образец имеет более постоянное поперечное сечение по длине образца (отклонения от средней толщины из-за прокатки, и поверхностная шероховатость - несущественны). Это реализуется в более однородном нагревании и в более однородной температуре поверхности. Дальнейшие эксперименты 3-й серии были выполнены с этой более толстой фольгой циркония. Эта серия была выполнена на фольге иодидного циркония Российского производства. Фольга имела гладкую поверхность со слабой полосчатой структурой поверхности вдоль направления прокатки.

Первый опыт (смотри первую строку в Таблице 6) был выполнен с полированным образцом. Авторы хотели определить то, что предварительная полировка поверхности добавляет к качеству регистрации плато в течение плавления. Известно, что цирконий защищен окисным слоем, и повреждение этого слоя может привести к «заражению» более глубоких металлических слоев кислородом. Образец был полирован (всухую) карбидом кремния. Блестящая поверхность фольги стала, в результате, матовой. В процессе полировки ~ 2 микрона были удалены (вместо предыдущего размера 95.45 микрон фиксировался 93.1 микрон). С момента полировки до момента эксперимента прошли одни сутки. Эксперимент с этим образцом показал, что начало плавления согласно пирометрическому сигналу изменилось незначительно, но при окончании плавления, температура увеличивается. Момент окончания плавления закруглен и приподнят. Поэтому, этот первый эксперимент не был принят во внимание при вычислении итоговых средних значений для чистого циркония в Таблице 7.

Таблица 6

Результаты третьей серии экспериментов с циркониевой фольгой (толщина 95.45 микрон, измеренная плотность 6.54 г/см<sup>3</sup>). Регистрация области плавления велась «по электросопротивлению» и «по пирометру».

Порядковый номер и номер рисунка	$H_{\alpha}$ по электросопротивлению	$H_{\beta}$ по электросопротивлению	$H_{\beta} - H_{\alpha}$	$H_{ТВ}$ по пирометру	$H_{ж}$ по пирометру	$H_{ж}$ по электросопротивлению	$H_{ж} - H_{ТВ}$ по пирометру
1	320	390	70	700	850-870 с увеличением	860	150-170
2	320	380	60	710	860	840	150
3	330	390	60	725	880	860	155
4	315	375	60	705	860	840	155
5	330	390	60	720	880	850	160

Обозначения в таблице.  $H_{\alpha}$  - энтальпия начала фазового перехода в твердом цирконии,  $H_{\beta}$  - окончание,  $H_{\beta} - H_{\alpha}$  - теплота фазового перехода в твердом теле,  $H_{ТВ}$  - энтальпия начала плавления,  $H_{ж}$  - энтальпия окончания плавления,  $(H_{ж} - H_{ТВ})$  - теплота плавления. Все величины в Дж/г.

Эксперимент № 3 показал некоторое смещение плато плавления вправо по оси энергий. Анализ этого смещения показал, что образец первоначально имел разброс ширины образца - приблизительно 2 %. Такая погрешность в определении ширины (массы) могла быть причиной отклонения в 3.5 % от средних значений энтальпий при плавлении. Эксперименты № 2 и № 4 были выполнены с образцами более постоянных геометрических размеров. Поэтому, эти эксперименты выглядят более представительными, чем № 3. Фактически, окончание плавления на Рис. 27 и 28 имеет ясный переход от двухфазной области к жидкому состоянию.

Результаты всех трех серий экспериментов представлены в Таблице 7. Последние две серии измерений на качественных фольгах фирмы Sundwig и на более толстой фольге Российского производства (95 микрон) - наиболее достоверны. Близкие данные были получены для тонкой отожженной фольги (1-ая серия). Однако, из-за неточной фиксации окончания плавления, данные 1-ой серии менее достоверны.

Данные в Таблице 7 были усреднены по 10 образцам. В последней строчке средних значений  $H_{ТВ}$ ;  $H_{ж}$ ;  $(H_{ж} - H_{ТВ})$  обозначены стандартные отклонения от средних значений; они рассчитаны по стандартной методике для надежности 0.95. Эти отклонения составляют - 1.7 %; 1.4 %; 2.6 %, соответственно. Максимальные отклонения (соответственно) - 3 %; 3.1 %; 5.2 %.

Систематическая ошибка измерения энтальпий циркония вблизи плавления:  $H_{ТВ}$ ;  $H_{Ж}$ ; ( $H_{Ж} - H_{ТВ}$ ), оценена нами в  $\pm 4\%$ . Эта оценка не включает субъективную оценку определения моментов начала и окончания плавления на представленных рисунках.

Заключительная таблица экспериментальных данных об удельной введенной энергии для точек фазовых переходов циркония

Таблица 7. Заключительные данные (регистрация области плавления велась «по электросопротивлению» и «по пирометру»).

**Таблица 7**

Порядковый номер и номер рисунка	$H_{\alpha}$ по электросопротивлению	$H_{\beta}$ по электросопротивлению	$H_{\beta} - H_{\alpha}$	$H_{ТВ}$ по пирометру	$H_{Ж}$ по пирометру	$H_{Ж}$ по электросопротивлению	$H_{Ж} - H_{ТВ}$ по пирометру
1	310	380	70	680	810-820	850-900 скруглено	130-140
2	310	380	70	695	840 с учетом роста	830	145
3	315	380	65	690	840 с учетом роста	860-880 скруглено	150
4	310	370	60	710	860	850	150
5	305	360-370	55-65	680	830 с учетом роста	835	150
6 Рис.5,6	315	380	65	700	860	860	160
7	320	380	60	700	850	820-860 неопределенно	150
8 Рис 7,8	320	380	60	710	860	840	150
9	330	390	60	725	880	860	155
10	315	375	60	705	860	840	155
11	330	390	60	720	880	850	160
Среднее	<b>317</b> Дж/г	<b>379</b> Дж/г	<b>62</b> Дж/г	<b>703±12</b> Дж/г	<b>856±12</b> Дж/г	-	<b>153±4</b> Дж/г

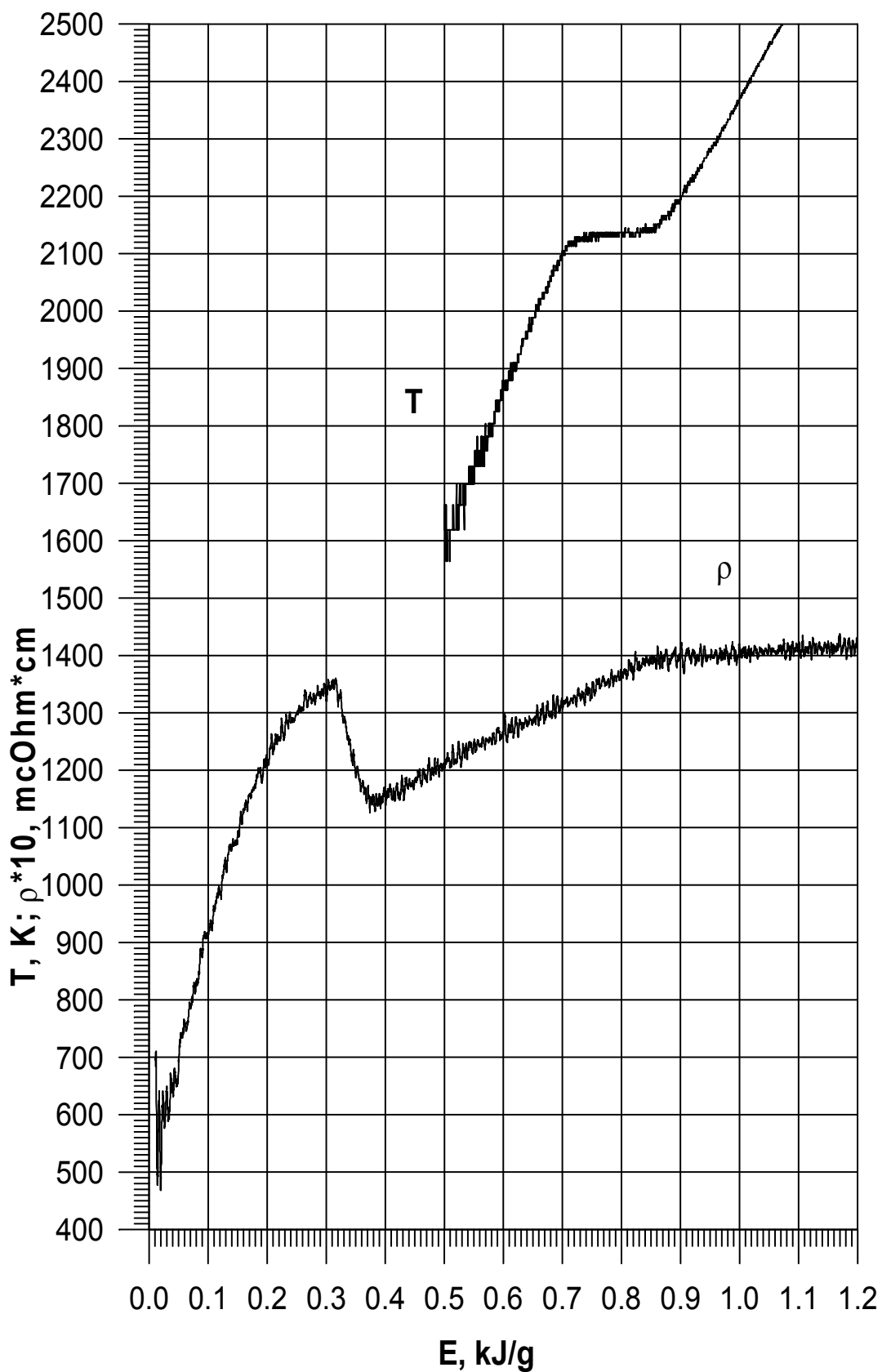


Рис.27. Температура  $T$  и электрическое сопротивление  $\rho$  циркония (производство фирмы Sundwig, Германия) для твердого и жидкого состояний в зависимости от введенной энергии (энтальпии)  $E$ .

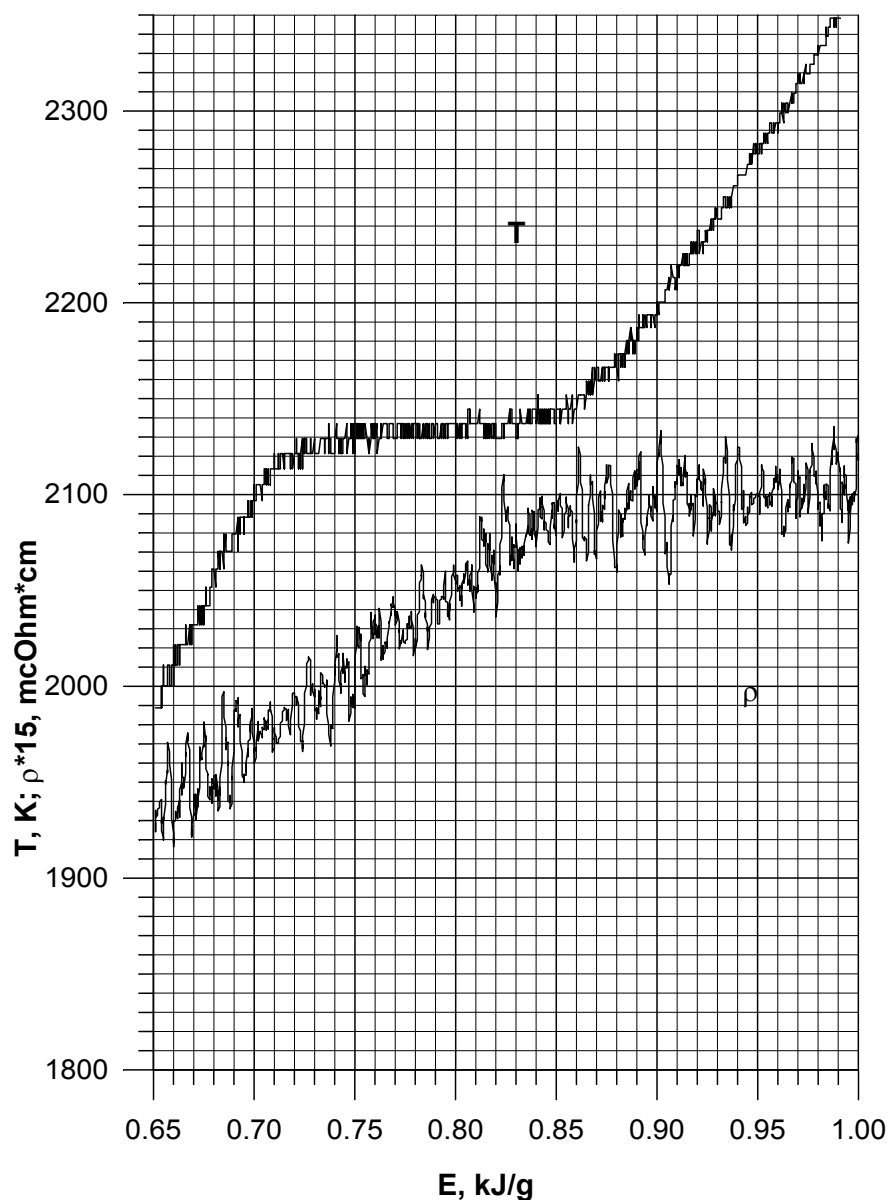


Рис.28. Температура  $T$  и электрическое сопротивление  $\rho$  циркония (производство фирмы Sundwig, Германия) для твердого и жидкого состояний в зависимости от введенной энергии (энтальпии)  $E$ . Выделена область плавления.

#### 4. Эксперимент с молибденом в точке плавления ( как с металлом сравнения)

Тепловые свойства молибден описаны более подробно в сообщении « Теплофизические свойства молибдена и его сплавов (справочник) » [58] 1990.

Основанная на данных этого справочника история измерения свойств молибдена может быть представлена следующей Таблицей 8.

Таблица 8.

Результаты экспериментальных измерений тепловых свойств молибдена в точке плавления  
( $T_{\text{плавления}} = 2896 \text{ K}$ )

год	литература	Энтальпия твердой фазы $H_{\text{ТВ}}$ (Дж/г)	Энтальпия жидкой фазы $H_{\text{Ж}}$ (Дж/г)	Теплота плавления $H_{\text{Ж}} - H_{\text{ТВ}}$ (Дж/г)	метод
1957	[59 ]	782	1199	417	импульс.
1968	[60 ]	-	-	266	смешения
1971	[61 ]	914	1295	381	левитация
1971	[62 ]	-	-	420	импульс.
1971	[63 ]	-	-	430	импульс.
1972	[34 ]	886	1282	396	импульс.
1973	[64 ]	(887) ссылка на другой справочник	1276	389	левитация
1976	[65]	-	-	415	импульс.
1977	[66 ]	907	1280	373	импульс.
1978	[67 ]	888	1392	504	импульс.
1980	[68 ]	928	1335	408	левитация
1990 справочник	[58]	<b>928</b> (отсчет от комнатных температур)	<b>1316</b> (отсчет от комнатных температур)	<b>388</b>	рекоменда- ция справочника

В ссылке [58] приведена энтальпия жидкого молибдена до 6000 К. Следует отметить, что приведенные там величины отсчитываются от 0 К, в то время как эксперимент обычно дает величины энтальпий, отсчитанные от комнатных температур. В Таблице 8 (в отличие от оригинала в [58]) приведены данные, отсчитанные от комнатных температур. Это позволяет сравнивать рекомендуемые данные с экспериментальными данными, приведенными в Таблице 9. Тепловые свойства жидкого молибдена были рассчитаны в справочнике [58] с принятыми величинами энтальпии плавления (388 Дж/г) и удельной теплоемкости для жидкого состояния  $C_p = 417 \text{ Дж/г}\cdot\text{K}$ . Ошибки вычисления энтальпии при 4000 К составляют 75 Дж/г, а для 6000 К они достигают 132 Дж/г. Авторы [58] сетуют на то, что ошибка высока, и отмечают: «Дополнительное исследование тепловых физических свойств жидкого молибдена следует рассматривать как одну из важнейших научных задач» (страница 141 в [58]). На Рис.29,30 представлены результаты эксперимента для молибдена.

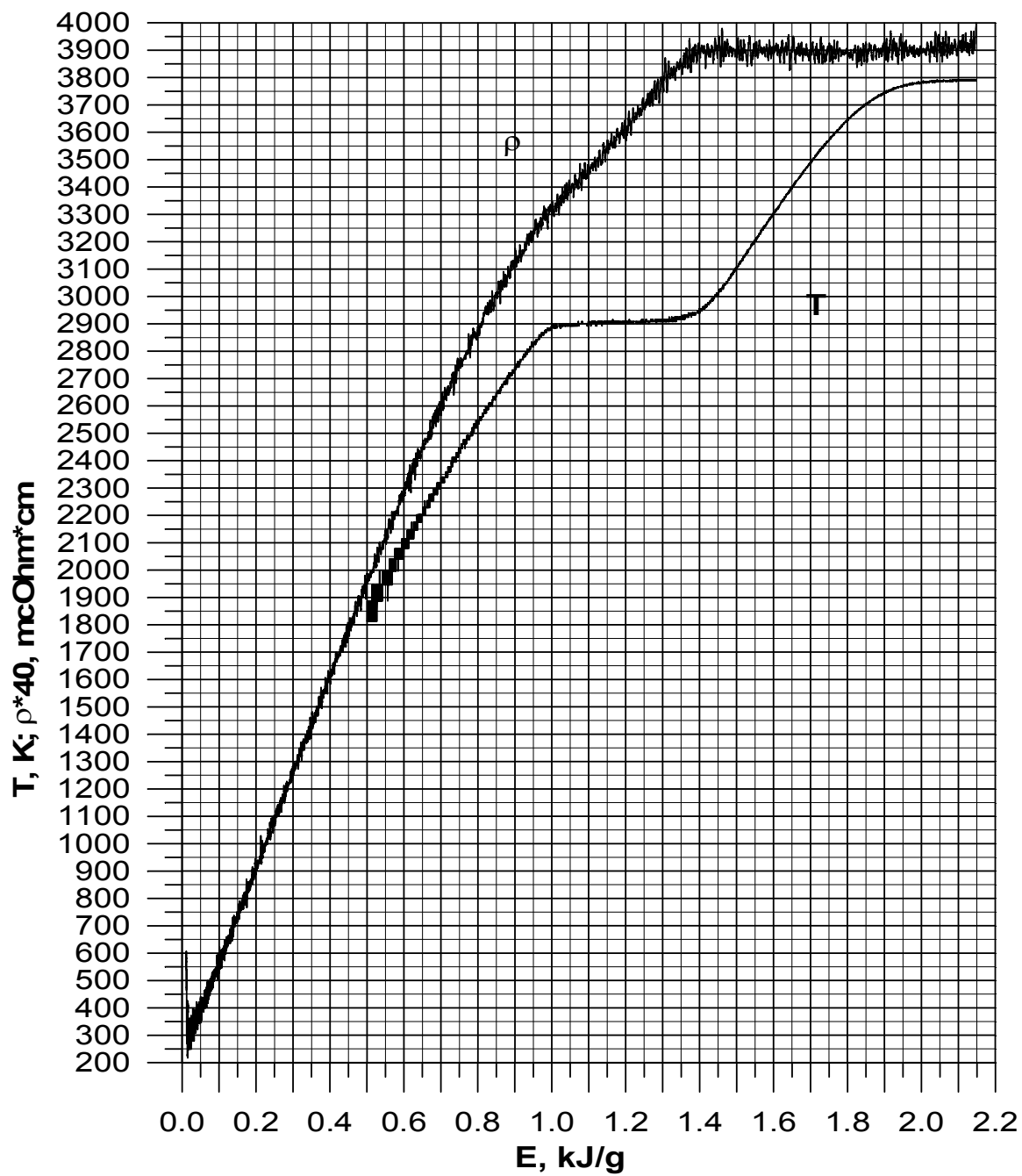
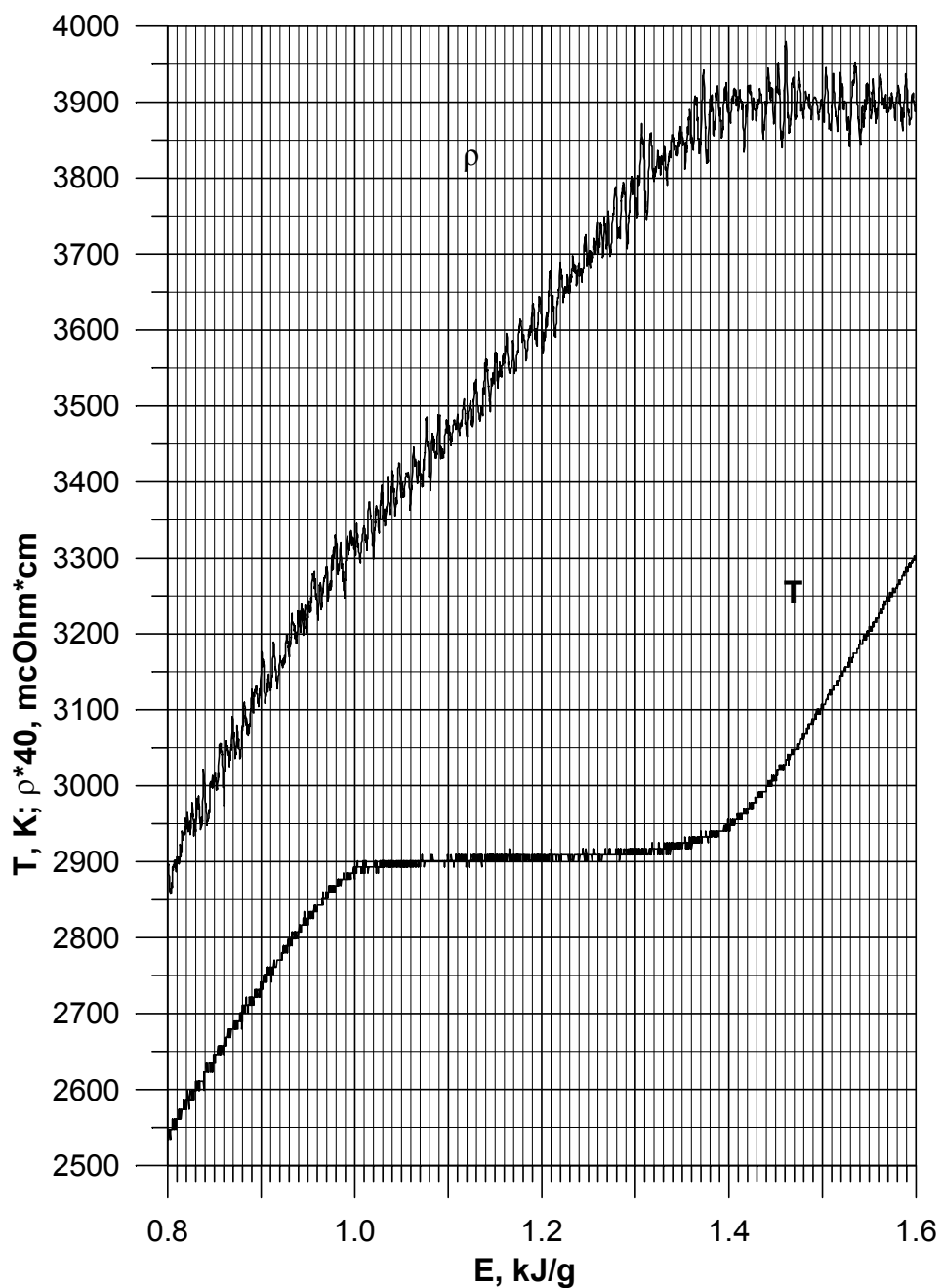


Рис.29. Температура  $T$  и электросопротивление  $\rho$  молибдена для твердого и жидкого состояний. В области плавления наблюдается температурное плато.





**Рис.30.** Температура  $T$  и электросопротивление  $\rho$  молибдена для твердого и жидкого состояний. Область плавления выделена.

**Таблица 9**

Экспериментальные результаты для молибдена (регистрация области плавления велась «по электросопротивлению» и «по пирометру»).

Порядковый №	$H_{ТВ}$ по пирометру	$H_{ТВ}$ по электросопротивлению	$H_{Ж,}$ по пирометру	$H_{Ж,}$ по электросопротивлению	Толщина фольги (микрон)	$H_{Ж} - H_{ТВ}$ по пирометру	$H_{Ж} - H_{ТВ}$ по электросопротивлению

				ю			
1	1070	~ 1000	1400	1460	20	330	460
2	1070		1400		104.6	330	
3	1070	~ 1000	1420	1460	28 Sundwig	350	460
4	-	~ 960	-	1380	Проволока, 300		420
5	1000	~ 960	1400	1370	103 полированная	400	410
6	950	~ 970	1350	1380	101 полированная	400	410
Среднее из 5,6	<b>975</b>	<b>~ 965</b>	<b>1375</b>	<b>1375</b>		<b>400</b>	<b>~ 410</b>

Необходимо обратить внимание на измерения для проволочек из Мо, которые были выполнены импульсным методом [67], в 1978 году (Таблица 8). В этой работе для Мо приведено для энтальпии жидкой фазы в точке плавления  $H_{ж} = 1392$  Дж/г, что близко к нашим данным. Авторы этой работы [67] выполнили одновременно работу и для палладия, для которого они получили хорошее согласие с равновесными данными. Поэтому, они настаивают в [67] на правильности измерения  $H_{ж} = 1392$  Дж/г для молибдена. Ошибка измерения энтальпии в [67] несколько выше 6 %.

Фольги молибдена прокатываются валками, изготовленными из твердых углеродистых сталей. Кроме того, обычно используется графитовая смазка, которая может быть причиной образования карбидов в поверхностном слое прокатанной фольги. Карбид MoC имеет температуру плавления 2973 К, а карбид Mo<sub>2</sub>C - 2945 К. Эти температуры несколько выше, чем температура плавления молибдена (2890 К). Поэтому, начало температурного плато при плавлении Мо, которое мы калибруем как 2890 К, может иметь завышенную энергию. Контрольные эксперименты на вручную полированной фольге были выполнены для проверки этого предположения. Фактически, плавление, начинающееся при введенных энергиях (1000 Дж/г и 950 Дж/г) для очищенной поверхности Мо, имеет более низкое значение, чем на неочищенных поверхностях (1070 Дж/г). Теплота плавления изменяется соответственно. Как будто, наше предположение имеет основания. Мы должны обратить внимание на различие в состояниях поверхностей полированного молибдена и циркония. В результате полировки одним и тем же карбидом кремния, поверхность молибдена изменяется от матовой до блестящей, а поверхность циркония изменяется от

блестящей до матовой.

Существенное различие в данных для  $M_o$  в зависимости от состояния поверхности, может объяснить разброс в величинах энтальпий для точки плавления  $H_{тв}$  и  $H_{ж}$ , который имеется в литературе. Чтобы получить надежные данные для этих величин, требуется дополнительная тщательная работа, сопоставимая по объему с работой, выполненной для циркония.

## 5. Электрическое сопротивление циркония вблизи точки плавления в зависимости от введенной энергии (энтальпии)

### 5.1. Литературные данные для электрического сопротивления циркония в твердом состоянии (включая точку плавления)

В 1981 в справочнике [73] были опубликованы рекомендуемые данные по удельному электрическому сопротивлению твердого циркония в температурном диапазоне 200 - 2000 К. Эти данные представлены как удельные (левая часть Таблицы 5.1); то есть тепловое расширение было учтено по данным справочника [74]. В [1] отмечается, что чистый цирконий содержит меньше 0,1 % примесей, технический цирконий – больше чем 0,1 % примесей.

В обзоре [75] 1984 года рассмотрены 23 литературных ссылки и приведены данные 43 измерений электрического сопротивления (температура от 1 от К до 2127 К) для циркония чистотой 99.8 – 99.99 %. Данные, рекомендуемые в [71] для электрического сопротивления циркония чистотой 99.95 % (начиная с 200 К), представлены в правой части Таблицы 10.

**Таблица 10**

Сравнительные данные электросопротивления циркония

Рекомендуемые в [69] данные для циркония (МПТШ-68) (с учетом расширения)			Рекомендуемые в [71] данные для поликристаллического циркония чистотой 99.95 % и выше	
Т, К [69] (МПТШ-68)	Чистый (лучше, чем 99.9 %)	Технический (хуже, чем 99.9 %)	(без учета теплового расширения)	(с учетом теплового расширения)
	$\rho$ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	$\rho$ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	$\rho$ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	$\rho$ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$
200	<b>26.8</b>	29.8	26.35	<b>26.33</b>
250	<b>35.2</b>	38.2	34.9	<b>34.9</b>
273	<b>39.0 ± 1.5</b>	42.0 ± 1.5	38.8	<b>38.8</b>
293	-	-	42.1	<b>42.1</b>
300	<b>43.5</b>	46.5	43.3	<b>43.3</b>
350	<b>51.9</b>	54.9	51.9	<b>51.9</b>

Рекомендуемые в [69] данные для циркония (МПТШ-68) (с учетом расширения)			Рекомендуемые в [71] данные для поликристаллического циркония чистотой 99.95 % и выше	
Т, К [69] (МПТШ-68)	Чистый (лучше, чем 99.9 %)	Технический (хуже, чем 99.9 %)	(без учета теплового расширения)	(с учетом теплового расширения)
	$\rho$ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	$\rho$ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	$\rho$ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	$\rho$ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$
400	<b>60.2</b>	63.1	60.3	<b>60.3</b>
450	<b>68.4</b>	71.3	-	-
500	<b>76.3</b>	79.1	76.5	<b>76.6</b>
550	<b>84.0</b>	86.6	-	-
600	<b>91.2</b>	93.7	91.5	<b>91.7</b>
650	<b>97.8</b>	100.2	-	-
700	<b>103.9</b>	106.1	104.2	<b>104.5</b>
750	<b>109.3</b>	111.3	-	-
800	<b>113.9</b>	115.8	114.9	<b>115.3</b>
850	<b>117.9</b>	119.7	-	-
900	<b>121.2</b>	123.1	123.1	<b>123.6</b>
950	<b>124.0</b>	125.9	-	-
1000	<b>126.2</b>	128.1	128.8	<b>129.4</b>
1050	<b>128.0</b>	130.1	-	-
1100	<b>129.3</b>	131.6	132.0	<b>132.8</b>
1148 [23]	<b>130.3 (<math>\alpha</math>)</b>	132.8 ( $\alpha$ )	132.6 ( $\alpha$ ) (T = 1137K. [25])	<b>133.4 (<math>\alpha</math>)</b> (T = 1137K. [25])
1148 [23]	<b>108.9 (<math>\beta</math>)</b>	111.9 ( $\beta$ )	110.8 ( $\beta$ ) (T = 1137K. [25])	<b>111.3 (<math>\beta</math>)</b> (T = 1137K. [25])
1150	-	-	111.1	<b>111.7</b>
1200	<b>110.0</b>	113.0	112.2	<b>112.8</b>
1250	<b>110.1</b>	114.1	-	-
1300	<b>112.1</b>	115.1	114.5	<b>115.2</b>
1350	<b>113.2</b>	116.2	-	-
1400	<b>114.9</b>	117.1	116.5	<b>117.3</b>
1450	<b>115.4</b>	118.4	-	-
1500	<b>116.5</b>	119.5	118.6	<b>119.6</b>

Рекомендуемые в [69] данные для циркония (МПТШ-68) (с учетом расширения)			Рекомендуемые в [71] данные для поликристаллического циркония чистотой 99.95 % и выше	
Т, К [69] (МПТШ-68)	Чистый (лучше, чем 99.9 %)	Технический (хуже, чем 99.9 %)	(без учета теплового расширения)	(с учетом теплового расширения)
	$\rho$ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	$\rho$ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	$\rho$ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	$\rho$ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$
1550	<b>117.6</b>	120.7	-	-
1600	<b>118.7</b>	121.8	120.4	<b>121.5</b>
1650	<b>119.9</b>	122.9	-	-
1700	<b>121.0</b>	124.0	122.3	<b>123.5</b>
1750	<b>122.1</b>	125.1	-	-
1800	<b>123.2</b>	126.2	124.0	<b>125.4</b>
1850	<b>124.3</b>	127.4	-	-
1900*	<b>125.5</b>	128.5	125.8	<b>127.4</b>
1950*	<b>126.6</b>	129.6	-	-
2000*	<b>127.7</b>	130.7	127.5	<b>129.3</b>
2100 [71]	-	-	129.1	<b>131.0</b>
2127 [71]	-	-	129.5 ( твердый )	<b>131.4 ( твердый )</b>
2127 [71]	-	-	-	<b>141.3 ( жидкий ) [25] (расширение не учитывалось)</b>

\* - Данные были получены, используя экстраполируемые данные температурного коэффициента линейного расширения.

Границы доверительной вероятности рекомендуемых значений [69] (левая часть Таблицы 10) изменяется от  $\pm 4.5 \%$  до  $\pm 3.5 \%$  в области  $\alpha$  - фазы (до  $T = 1148 \text{ K}$ ), и  $\pm 2.5 \%$  в области  $\beta$  - фазы (от  $1148 \text{ K}$  до  $2000 \text{ K}$ ).

Ошибка измерения электрического сопротивления дана в правой части Таблицы 10:

$\pm 2 \%$  для  $\alpha$ -фазы,  $\pm 3 \%$  для  $\beta$ -фазы, и  $\pm 4 \%$  для единственного измерения ( $141.3 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ) [72] для жидкой фазы в точке плавления. Следует отметить, что авторы [71] неправомерно включили эти данные в правую колонку (как с учетом расширения), что неверно, так как расширение не было принято во внимание в [72]. Тепловое расширение для других данных в правой части Таблицы 5-1 было принято во внимание согласно ссылке [73].

В Таблице 10, две боковых колонки выделены жирным шрифтом, они могут сравниваться

как данные, полученные с учетом расширения, и для образцов приблизительно одинаковой чистоты. Незначительный разрыв в температурных данных наблюдается для точки фазового перехода в твердом цирконии. Литература [69] дает  $T = 1148 \text{ K}$ , в то время как в [71]  $T = 1137 \text{ K}$  дается для того же самого перехода.

Должно быть отмечено, что различие в электросопротивлении, даже в точке плавления (для твердой стадии) -  $129.5$  и  $131.4 \text{ }\mu\Omega\cdot\text{см}$  (с учетом расширения и без учета), составляет по данным [71]  $\pm 1.5 \%$ , в то время как ошибка каждой из этих величин равняется  $\pm 3 \%$ .

На Рис. 31 представлена (рекомендуемая в [71]) зависимость электрического сопротивления циркония (без учета расширения) от температуры (сплошная линия).

Точки - данные различных экспериментов. В частности, для начала фазового перехода в твердом теле рекомендовано  $132 \text{ }\mu\Omega\cdot\text{см}$ , и для окончания  $\rho = 111 \text{ }\mu\Omega\cdot\text{см}$  (без учета расширения). В экспериментальной работе [74], которая была опубликована ранее, чем работа [71], были получены  $132$  и  $111.5 \text{ }\mu\Omega\cdot\text{см}$ , соответственно, (без учета расширения). Наблюдается хорошее согласие величин.

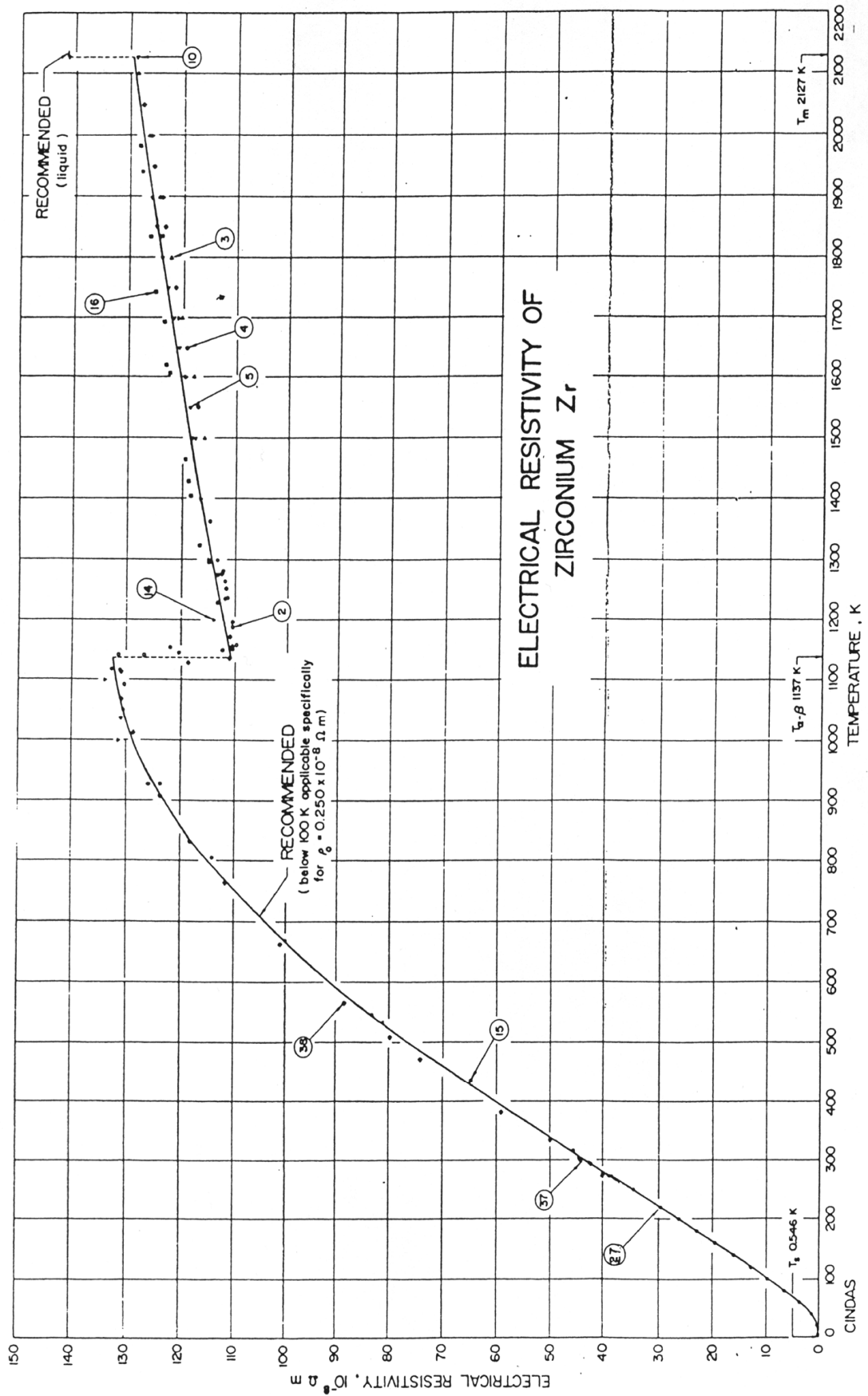


Рис. 31. Температурная зависимость (до 2127 К) электрического сопротивления циркония (отнесенного к начальным размерам) по данным работы [71].

## **5.2. Экспериментальные данные об электрическом сопротивлении циркония, полученные в стационарных измерениях**

В 1982 году, в [74], опубликованы экспериментальные данные об исследовании электрического сопротивления чистого иодидного циркония в виде проволоки.

Использовался стационарный метод нагревания в электрической печи сопротивления.

Электрическое сопротивление было измерено в диапазоне температур от комнатной до 1000 С, в динамическом масляном вакууме  $5 \cdot 10^{-5}$  мм ртутного столба. Регистрировалось напряжение на части образца длиной 70 мм (при прохождении постоянного электрического тока). Токовые (плоские) и потенциальные контакты (прижимные) были отдельными.

Образец вместе с Pt-(Pt-Rh) термопарой, припаянной вблизи центра образца, был помещен в кварцевую запаянную ампулу. Ампула нагревалась при непрерывном откачивании в лабораторной трубчатой печи. Для исключения паразитной электродвижущей силы, измерения были выполнены при двух направлениях постоянного тока.

Результаты измерения температуры при фазовом переходе чистого иодидного поликристаллического циркония представлено в Рис. 32. Здесь представлено электрическое сопротивление  $\rho$ , отнесенное к начальным размерам образца.

Температура  $\alpha$ - $\beta$  фазового перехода в цирконии, которая было определена в [74] с учетом некоторого температурного градиента по длине образца, равнялась  $865 \pm 5$  С ( $1138 \pm 5$  К).

Конец перехода гладок, приподнят в области более высокой температуры, минимум находится при 915 С (1188 К), который, согласно авторам, может объясняться загрязнением поверхностного слоя тонкого образца (диаметр 0.5 мм) остаточным кислородом и азотом.

Последний, как известно, увеличивает температуру полиморфного перехода циркония. Это предположение объясняет приподнятость кривой электрического сопротивления при охлаждении (Рис. 32). Можно видеть, что электрическое сопротивление образца увеличилось. Поверхностные слои испытывают  $\beta$ - $\alpha$  переход при более высокой температуре.

Авторы обращают внимание, что кривые совпадают для фазового перехода подповерхностного слоя образца, не загрязненного газами.

Можно видеть на Рис. 32, что электрическое сопротивление начала фазового перехода твердого циркония –  $132 \mu\Omega \cdot \text{см}$ , окончание –  $111.5 \mu\Omega \cdot \text{см}$ , в литературе [69] приводится – 132.8 и 111.9, соответственно, (технический цирконий). Может показаться, что совпадение



весьма удовлетворительно, но в последнем случае [73], тепловое расширение было принято во внимание, а в первом случае [74] - нет.

Следует отметить, что фазовый  $\alpha$ - $\beta$  переход в чистом цирконии (в течение нагревания) может быть легко установлен по зависимости электрического сопротивления от температуры. Начало этого перехода может быть определено по острому снижению электрического сопротивления. Это соответствует нашим экспериментальным данным при быстром нагревания циркония электрическим током. В отличие от этого, для сплавов циркония с ниобием, часто применяемых в ядерных установках, начало фазового перехода не может быть определено по зависимости электрического сопротивления от температуры (или от введенной энергии).

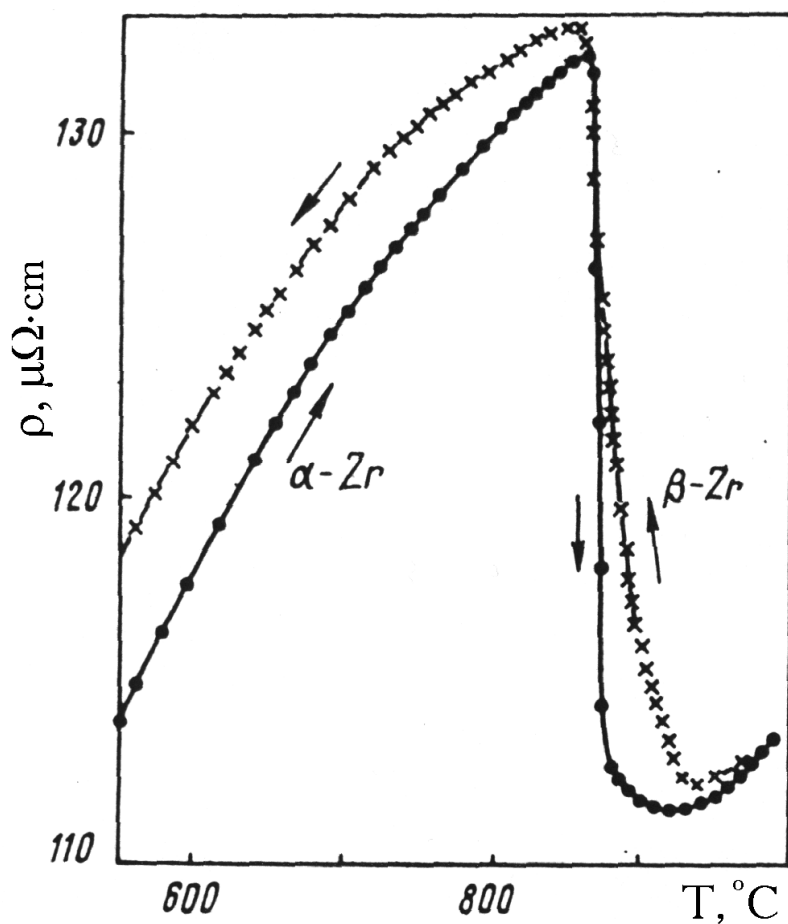


Рис. 32. Температурная зависимость (до  $\sim 1273$  К) электрического сопротивления циркония (отнесенного к начальным размерам) [74]. Точки – нагрев, кресты - охлаждение.

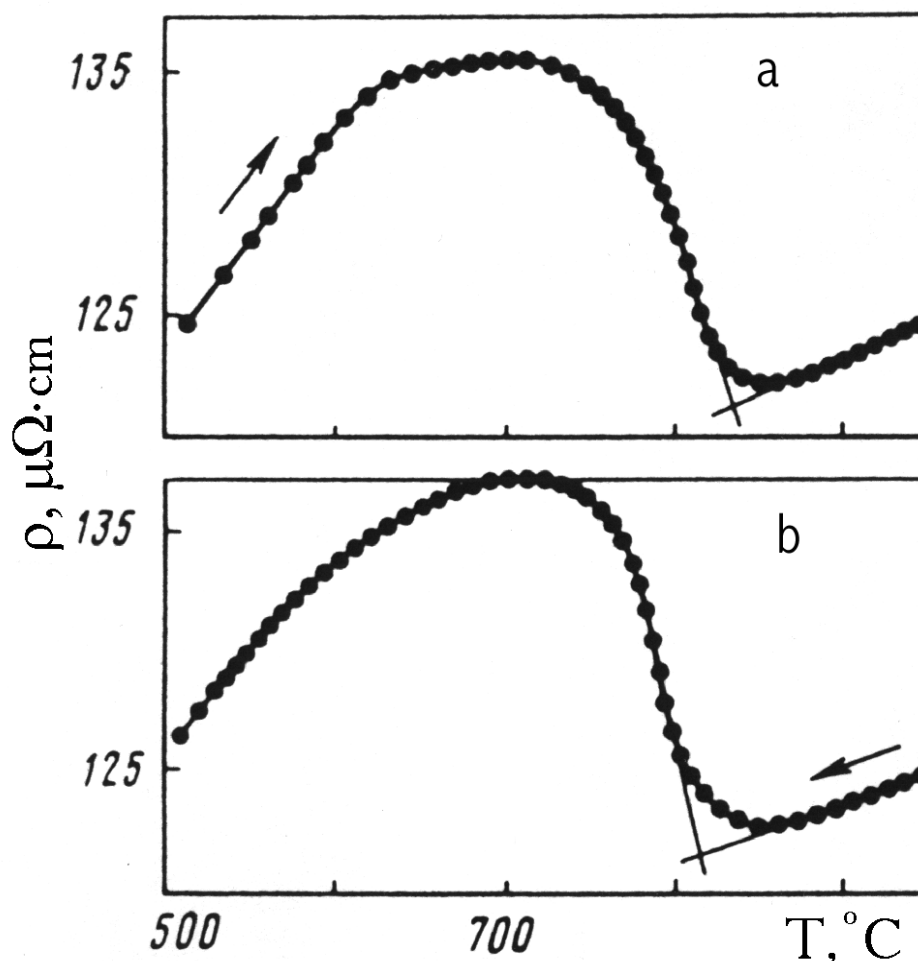


Рис. 33. Температурная зависимость (до  $\sim 1223$  К) электрического сопротивления сплава циркония (Zr + 2.5 % Nb) [74]. а - Нагревание со скоростью 2.5 градуса в минуту. б - Охлаждение со скоростью 2.0 градуса в минуту.

Для сравнения, электрическое сопротивление сплава циркония с ниобием (2.5 %) в области фазового  $\alpha$ - $\beta$  перехода приведено на рис. 33 [74]. Можно заметить, насколько трудно установить начало фазового перехода сплава по электрическому сопротивлению, из-за скругленности областей фазового перехода в отличие от чистого циркония. В результате, различные исследователи оценивают фазовый переход в сплавах циркония по-разному: некоторые из них рассматривают максимум электрического сопротивления, как начало фазового перехода, другие – приблизительное начало снижения электрического сопротивления. Здесь, вероятно, содержится причина того факта, что энергии фазового перехода для сплавов циркония, приведенные в разных литературных источниках, значительно различаются. Кроме того, фазовый переход для сплавов циркония растянут по температуре (рис. 33), в отличие от чистого циркония (Рис. 32).

### 5.3. Данные импульсных измерений удельного электрического сопротивления циркония при фазовых переходах.

В 1972 году [34], в условиях импульсного нагрева (400 микросекунд) были получены данные для электрического сопротивления циркония для фазового  $\alpha$ - $\beta$  перехода в твердом состоянии. В 1973 та же самая лаборатория опубликовала [72], данные для электрического сопротивления также для жидкой фазы циркония в точке плавления. Наконец, в 1974 [52], все предыдущие данные были опубликованы еще раз.

В 1991 году, в процессе импульсного нагревания (15 микросекунд) электрическим током авторами было получено [54] для фазового перехода в твердом цирконии:  $\rho_{\alpha} = 138 \mu\Omega\cdot\text{см}$ ,  $\rho_{\beta} = 118 \mu\Omega\cdot\text{см}$ . Для точки плавления было получено в тех же самых экспериментах:  $\rho$  (твердая стадия) =  $136.6 \mu\Omega\cdot\text{см}$ ,  $\rho$  (жидкая стадия) =  $142.5 \mu\Omega\cdot\text{см}$ . Эти данные как зависимость электрического сопротивления (без учета расширения) от введенной энергии представлены на Рис. 34. Начальное электрическое сопротивление циркония, отнесенное к комнатной температуре, равно  $45.9 \mu\Omega\cdot\text{см}$ . Ошибка измерения электрического сопротивления в [54] не была указана, но по мнению авторов данной работы, это было приблизительно 5-6 %. Следует отметить, что электрическое сопротивление жидкого циркония в точке плавления (отнесенное к начальным размерам образца) по данным [54] ( $142.5 \mu\Omega\cdot\text{см}$ ) близко к результату, полученному ранее в [72] ( $141.3 \mu\Omega\cdot\text{см}$ ) тем же самым методом нагревания. Во всех указанных экспериментальных работах импульсного нагрева использовалась аналоговая форма (не цифровая) регистрации тока и напряжения для определения электрического сопротивления. В последующие годы, с применением цифрового осциллографа, появилась возможность выполнить более точные измерения. Данные для электрического сопротивления циркония при фазовых переходах (без учета расширения) показаны в Таблице 11.

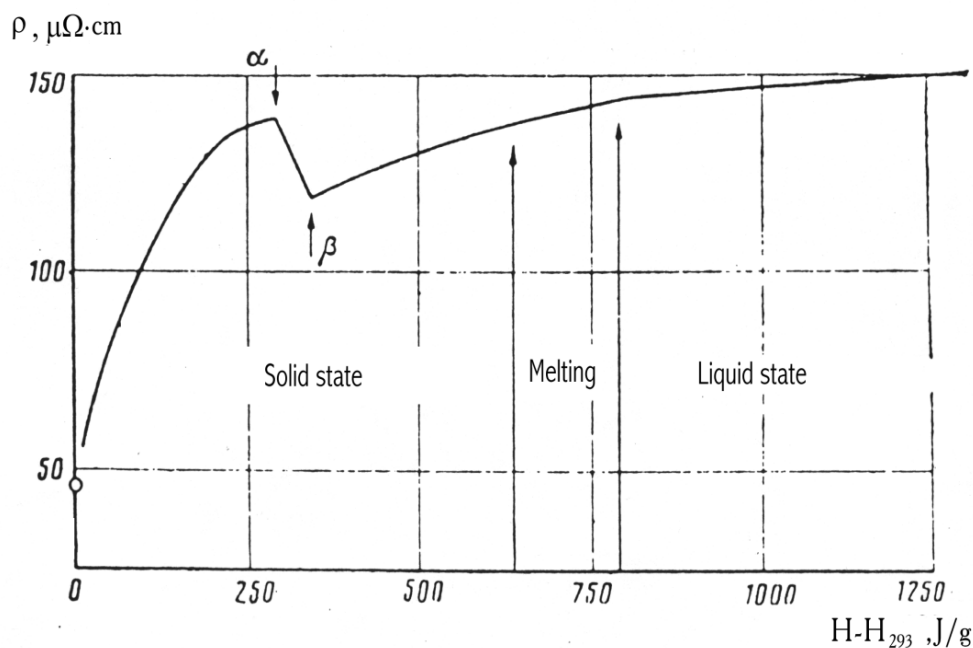


Рис. 34. Зависимость электрического сопротивления циркония (отнесенного к начальным размерам образца) от введенной удельной энергии (удельной энтальпии) [54]. Переход  $\alpha$ - $\beta$  фаз в твердом цирконии обозначен стрелками.

Электросопротивление циркония при фазовых переходах **Таблица 11**

Ссылки, год	Скорость нагрева $dT/dt$ (К/с)	Начальное электрическое сопротивление $\rho_0$ , $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , (чистота)	Электрическое сопротивление $\alpha$ -фазы $\rho(\alpha)$ , $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	Электрическое сопротивление $\beta$ -фазы $\rho(\beta)$ , $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	Электрическое сопротивление твердой фазы при плавлении $\rho$ (твердое), $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	Электрическое сопротивление жидкой фазы при плавлении $\rho$ (жидкое), $\mu\Omega\cdot\text{cm}$
1972 [34]	$5 \cdot 10^6$	47.9 (99.76%)	$135.1 \pm 4\%$	$113.0 \pm 4\%$	-	-
1973 72[76]	$5 \cdot 10^6$	47.9 (99.76%)	-	-	$128.8 \pm 4\%$	$141.3 \pm 4\%$
1974 [52]	$5 \cdot 10^6$	47.9 (99.76%). проволока	$135.1 \pm 4\%$	$113.0 \pm 4\%$	$128.8 \pm 4\%$	$141.3 \pm 4\%$
1981 [69]	справочник	(хуже, чем 99.9%)	$132.8 \pm (3.5-4.5\%)$	$111.9 \pm (2.5\%)$	-	-
1982 [74]	0,3	иодидный цирконий, (проволока)	132 точность не указана	111.5 точность не указана	-	-
1984 [71]	справочник	(99.95%)	$132.6 \pm 2\%$	$110.8 \pm 3\%$	-	-
1991 [54]	$10^8$	45.9 иодидный цирконий	$138 \pm 5\%$ (проволока)	$118 \pm 5\%$	$136.6 \pm 5\%$	$142.5 \pm 5\%$
<b>данные авторов</b>	<b><math>3 \cdot 10^8</math></b>	иодидный циркония	<b><math>136 \pm (3\%)</math></b> (фольга)	<b><math>115 \pm (3\%)</math></b>	<b><math>132 \pm (3\%)</math></b>	<b><math>139 \pm (3\%)</math></b>

В пределах ошибки эксперимента все литературные источники дают согласующиеся результаты.

#### 5.4. Энтальпия фазовых переходов в цирконии

Необходимо обратить внимание на утверждение авторов группы М.М.Мартынюка [34,72,52], что при импульсном нагреве со скоростью  $5 \cdot 10^6$  К/с, они зарегистрировали перегрев твердого циркония в области  $\alpha$ - $\beta$  перехода. Это утверждение было сделано только на основании различия измерений энтальпии начала перехода ( $334 \pm 6$  % Дж/г), который был измерен в [34,72,52] [67,76,54], от литературных данных 1963 года [75] (274 J/g). Далее, авторы [34,72,52], используя литературные данные по теплоемкости циркония, рассчитали температуру и получили «перегрев» на 150 градусов. Это различие энтальпий твердой фазы (60 J/g), которое составляет приблизительно 18 %, можно объяснить не только ошибкой измерений в [34,72,52], но также и погрешностью литературных данных [75] 1963 года. Измерения авторов данной работы при более высокой скорости нагревания ( $10^8$  К/с) [54], дали  $280 \pm 5$  % Дж/г, а при несколько более высокой скорости нагревания (в последующих измерениях при скорости нагрева  $3 \times 10^8$  К/с) измерения дали энтальпию начала перехода  $317 \pm 4$  % Дж/г.

Различие в двух последних случаях от рекомендованных данных [75] составило 2 % и 13 %. Маловероятно, что в этом случае имеется основания говорить относительно существенного «перегрева» при неизвестной ошибке рекомендованных данных [75]. Сравнение экспериментальных данных для фазового перехода в твердом теле ( $\alpha$ - $\beta$  переход) и в точке плавления представлено в Таблице 12. Для сравнения, в первой строчке указаны данные, рекомендуемые в [49] и усредненные для 13 рассмотренных литературных источников. Отличие литературных данных, относительно рекомендуемых в [49], составляет  $\pm 10$  %. Ошибка рекомендуемых данных в [49] не указана. Кроме того, для сравнения, в таблице приводятся экспериментальные данные стационарных измерений [53] магнитной левитацией для точки плавления.

**Таблица 12**

Литература, год	Скорость нагрева $dT/dt$ (К/с)	Начальное электрическое сопротивление $\rho_0$ , $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	H ( $\alpha$ ) J/g	H ( $\beta$ ) J/g	H ( $\beta$ ) - -H ( $\alpha$ ) J/g	H <sub>ТВ</sub> твердый J/g	H <sub>ж</sub> жидкий J/g	H <sub>ж</sub> - - H <sub>ТВ</sub> ) J/g
[49] 1987	-	-	274	319	45	-	-	-
[34] 1972	$5 \cdot 10^6$	47.9 (99.76%)	334±6%	384±6 %	49	657±6%	893±6%	236±6%

[72] 1973	$5 \cdot 10^6$	47.9 (99.76%)	-	-	-	657±6%	893±6%	236±6%
[52] 1974	$5 \cdot 10^6$	47.9 (99.76%) (провода)	334±6%	384±6 %	49	657±6%	893±6%	236±6%
[53] 1985	магнитная левитация	иодидный цирконий	-	-	-	658	819	161±6%
[54] 1991	$2 \cdot 10^7$ $10^8$	45.9 иодидный цирконий (провода)	273±5% 280±5%	332±5 % 335±5 %	59±10 % 53±10 %	623±5% 641±5%	761±5% 782±5%	138±10 % 141±10 %
<b>итог 1999</b>	<b><math>3 \cdot 10^8</math></b>	<b>иодидный циркония (фольга)</b>	<b>317±4%</b>	<b>379±4 %</b>	<b>62±4%</b>	<b>703±4%</b>	<b>856±4%</b>	<b>153±4%</b>

Повторяющиеся результаты в строчках 2-4 выделены наклонным шрифтом, так как представляют собой повторные публикации одних и тех же экспериментов авторов работ [34,72,52].

Необходимо напомнить, что еще в 1970 году 33[80] группа М.М.Мартынюка опубликовала данные относительно "перегрева" меди на 70 % в начале плавления (основываясь только на измерениях энтальпии). В 1989, тщательные измерения авторов данной работы [48] не подтвердили этот результат. В течение быстрого нагревания (около 50 микросекунд) начало плавления меди - только на ~ 5 % выше равновесных данных, известных в то время, - это в пределах ошибки измерений импульсной методикой.

Можно заметить (Таблица 12), что для энтальпий твердого циркония  $H_\alpha$  и  $H_\beta$  данные работ [34,72,52], также выше, чем все остальные. Ведущие теплофизики [23] категорически отвергают возможность перегрева в точке плавления. В то же самое время, подобный «перегрев», точнее сдвиг фазового перехода в твердом теле в область более высоких температур, является весьма возможным. Такое сдвиг был замечен Магличем [24], а авторы данной работы подтвердили это для фазового перехода в твердом нихrome [22]. Наличие такого сдвига говорит о диффузионном характере перехода, отсутствие - о мартенситном характере перехода. В случае для циркония, вопрос окончательно не решен. В экспериментах авторов, 1991 года и итоговых (Таблица 12) рост энтальпий  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ , также как  $H_{ТВ}$  на небольшую величину (8-9 %) наблюдался при увеличении скорости нагревания. К сожалению, измерения 1991 года и последующих лет не идентичны из-за различных условий обработки данных (аналоговые и цифровые измерения). В настоящее время, для сравнительных измерений предпочтительно использовать различные скорости нагревания в одном эксперименте, на одной и той же установке и при одной и той же обработке результатов.

### 5.5. Рассмотрение данных о расширении циркония (в твердом состоянии) и получении удельного электрического сопротивления из данных импульсного эксперимента

В работе [49] приведены данные о расширении твердого циркония вплоть до точки плавления. Таблица 13 содержит величины удельных объемов  $V$  циркония для определенных температур согласно [49]. Добавки к удельному электрическому сопротивлению были рассчитаны в процентах, также как и в абсолютных величинах электрического сопротивления. Удельное электросопротивление дается как без учета расширения (отнесенное к начальным размерам), так и с учетом расширения. Если вычислять относительный рост объема для фазового перехода, добавок для удельного электрического сопротивления составит 1/3 от объема (так как в формуле для электрического сопротивления в числителе – поперечное сечение образца, а в знаменателе – длина). Мы можем заметить, что до точки плавления добавка для твердой стадии – меньше, чем ошибки измерения. Когда появляется жидкая фаза, то увеличение удельного электрического сопротивления становится больше 3 %.

Удельное электросопротивление циркония **Таблица 13**

T, K	$V \cdot 10^7$ м <sup>3</sup> / моль [49]	Относительный рост объема (%)	Добавка в электрическое сопротивление (%)	Добавка в электрическое сопротивление ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\rho$ , $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ без учета расширения (авторы)	$\rho$ , $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ с учетом расширения (авторы)	$\rho$ , $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ с учетом расширения [71] рекомендовано
300	140	-	-	-	<b>45.9</b>	<b>45.9</b>	-
1140 K, $\alpha$ -фаза	143	2.1	0.7	1	<b>136 <math>\pm</math> 3%</b>	<b>137</b>	133.4
1140 K, $\beta$ -фаза	142	1.4	0.5	0.6	<b>115 <math>\pm</math> 3%</b>	<b>115.6</b>	111.3
2128 K, твердое состояние	146.5	4.6	1.5	2	<b>132 <math>\pm</math> 3%</b>	<b>134</b>	131.4
2128 K, жидкое состояние	153.9	9.9	3.3	4.6	<b>139.3 <math>\pm</math> 3%</b>	<b>143.9</b>	141.3 [76] без учета расширения

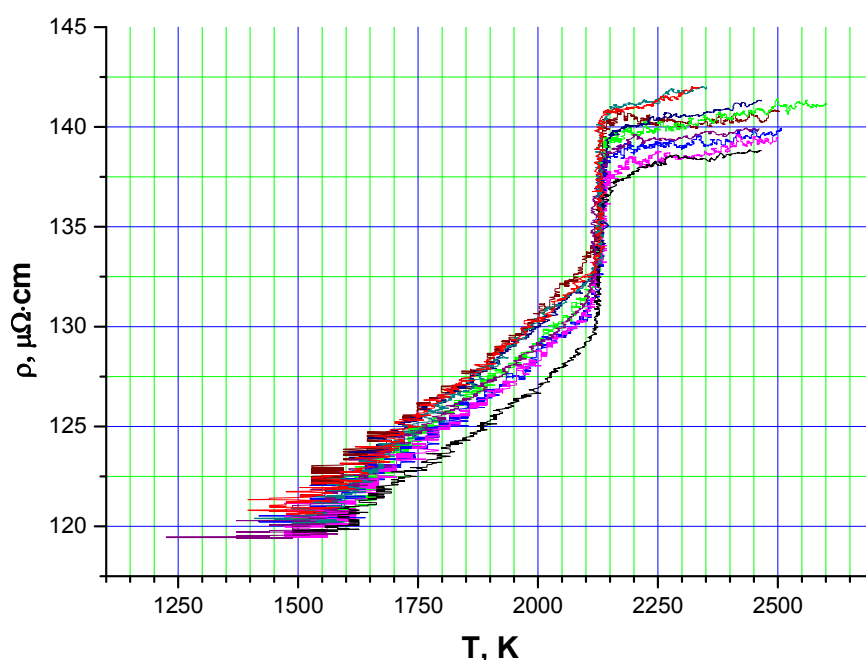
Поэтому, учет расширения в твердом состоянии приводит только к незначительным поправкам в измеренные величины. Необходимо указать (Таблица 13) на более высокие величины удельного электрического сопротивления для твердого состояния, которые были получены в данной работе, относительно рекомендуемых данных. Это различие не превышает 3 %, то есть, находится в пределах ошибки наших измерений. Однако, для жидкого состояния в работе [71], экспериментальные данные группы Мартынюка [72],

рекомендуются как удельные (т.е. с учетом расширения). Фактически же, в работе [72] расширение не было принято во внимание. Поэтому, необходимо сравнивать измерения авторов для жидкой фазы ( $139.3 \pm 3 \text{ \% } \mu\Omega\cdot\text{см}$ ) и измерения [72] ( $141.3 \mu\Omega\cdot\text{см}$ ) как выполненные без учета расширения. Можно заметить, что не имеется никаких оснований говорить относительно завышения наших данных, относительно рекомендуемых в [71].

### 5.6. Обработка данных и заключительный результат об электрическом сопротивлении циркония вблизи плавления

Здесь, авторы представят зависимость электрического сопротивления от температуры, начинающейся от 1600 К, то есть от уровня температур, который может быть зарегистрирован с помощью используемого пирометра.

Рис. 35 представляет зависимость электрического сопротивления циркония (без учета расширения) от температуры для 9 образцов. Область плавления ( $T_m = 2128 \text{ К}$ ) выглядит как вертикальный скачок на представленных зависимостях. Слева этого скачка находится твердое состояние, справа - жидкое состояние). Усредненный результат приведен на Рис. 36. Сравнение наших данных с известными из литературы показано на Рис. 37. Каких либо других данных об электросопротивлении жидкого циркония в литературе в то время (1999 год) не было, кроме авторских.



**Рис. 35.** Зависимость электрического сопротивления циркония (отнесенного к начальным размерам) от температуры вблизи точки плавления (температура плавления  $T_m = 2128 \text{ К}$ ). Экспериментальные результаты для 9 экспериментов.



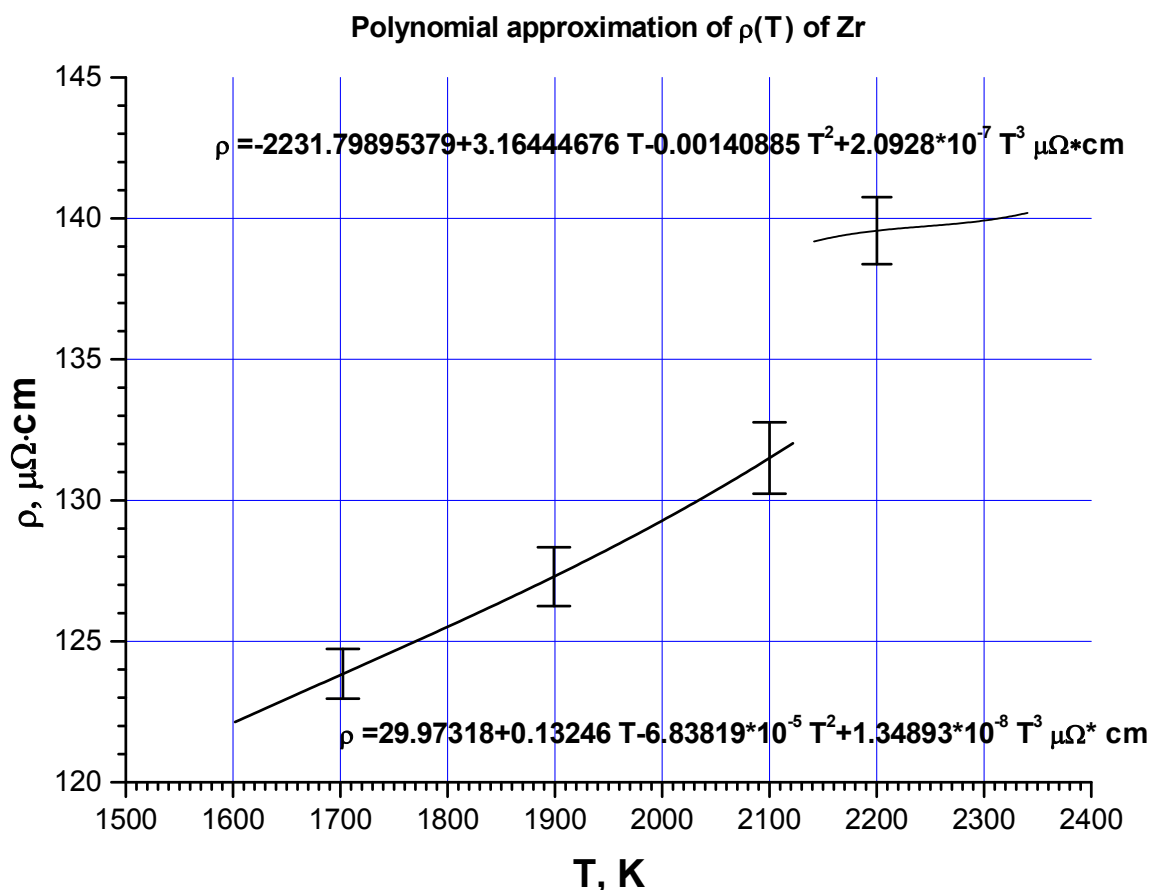


Рис. 36. Зависимость электрического сопротивления циркония (отнесенного к начальным размерам) от температуры. Указаны полиномы для твердого и жидкого состояния и стандартное отклонение (SD)

Можно сравнить данные наших измерений с данными [69] (см. Таблица 10) для технического циркония чистотой хуже, чем 99.9 масс. %. Для 1600 К, 121.8  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  приведено в [69]. В то время как мы получили 122.5  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  на Рис. 36.

Для 1700 К, в [69] дается 124.0  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ , мы имеем 124.1  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  на Рис. 36.

Для 1800 К, в [69] дается 126.2  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ , мы имеем 126  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  на Рис. 36.

Для 1900 К, в [69] приведено 128.5  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ , мы имеем 127.7  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  на Рис. 36.

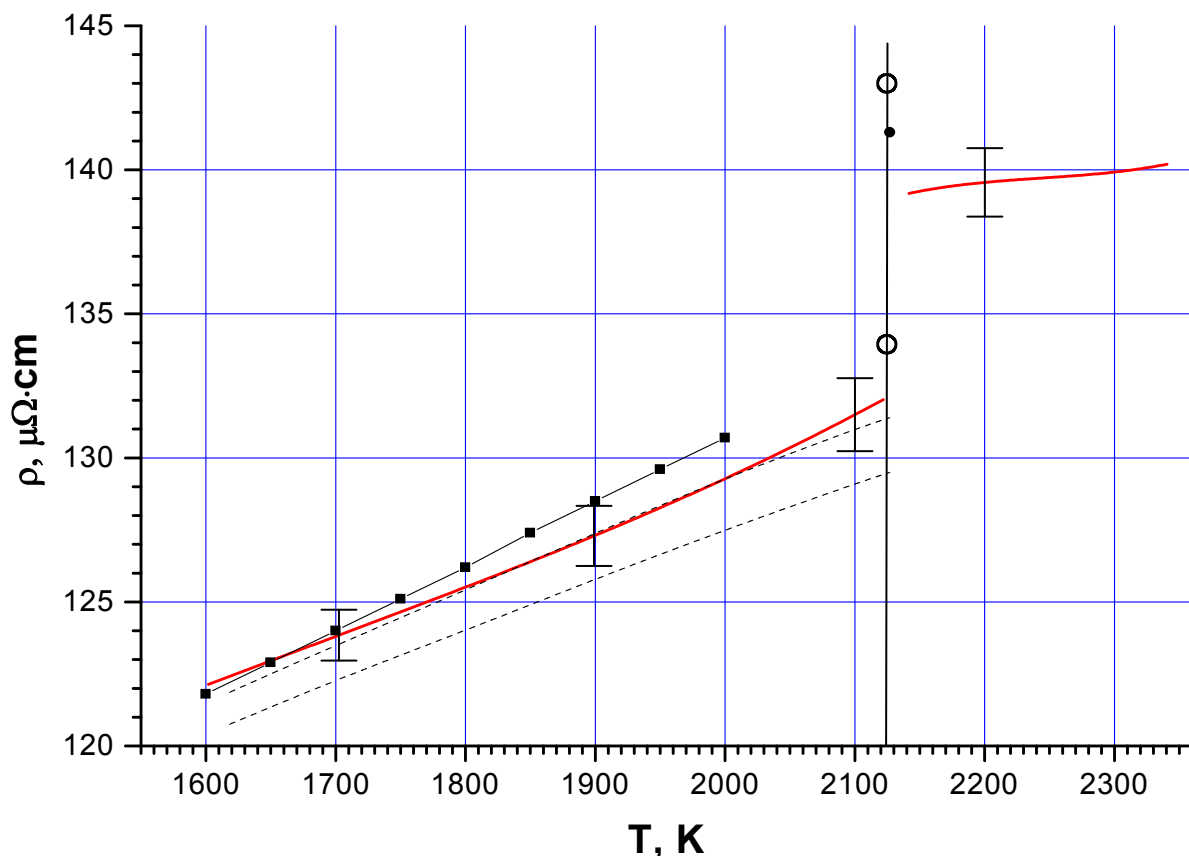
Для 2000 К, в [69] приведено 130.7  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ , мы имеем 129.7  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  на Рис. 36.

Данные для электрического сопротивления твердого циркония при высоких температурах, которые мы получили, соответствуют равновесным данным. Единственное отличие в том, что в [69] учтено тепловое расширение, что вносит незначительный вклад в электрическое сопротивление циркония в твердом состоянии.

Сравнение полученных нами данных для электросопротивления циркония в твердом и жидком состояниях приведено на Рис.37. Результат нашего эксперимента – сплошная

толстая кривая для твердого и жидкого состояний (отнесено к начальным размерам).

Указано стандартное отклонение для температур  $T = 1700; 1900; 2100; 2200$  К. Стандартное отклонение SD рассчитывалось по нижеприведенной формуле:



**Рис. 37.** Сравнение нашего экспериментального результата для электрического сопротивления  $Z_T$  с известными из литературы.

Экспериментальный результат авторов – сплошная кривая для твердого и жидкого состояний (отнесено к начальным размерам). Указаны стандартные отклонения для  $T = 1700; 1900; 2100; 2200$  К.

Нижний полный круг - электрическое сопротивление твердого  $Z_T$  в точке плавления (данные авторов) с учетом теплового расширения, взятого из [49].

Верхний полный круг - электрическое сопротивление жидкого  $Z_T$  в точке плавления (данные авторов) с учетом теплового расширения, взятого из [49].

Квадраты - данные для электрического сопротивления твердого циркония [69] с учетом теплового расширения, взятого из [70].

Нижняя пунктирная кривая - данные для электрического сопротивления твердого циркония [71] без учета теплового расширения.

Верхняя пунктирная кривая - данные для электрического сопротивления твердого циркония [71] с учетом теплового расширения.

Твердый круг для жидкого состояния при температуре плавления (2127 К) - данные [72], без учета теплового расширения.

Для Рис.37 использовалась формула стандартного отклонения, указанная ниже:

$$SD = \sqrt{(n - 1)^{-1} \sum_{i=1}^n (X_i - X_{av})^2}$$

где  $n$  - число измерений,  $X_i$  - значение, а  $X_{av}$  - среднее значение. Напомним, что границы доверительного интервала определяются как:  $SD \times s/n^{1/2}$ , где  $s$  – коэффициент Стьюдента, выбираемый для заданной надежности и числа измерений  $n$ .

## **6. Удельная теплоемкость циркония вблизи плавления, с учетом излучения поверхности.**

### **6.1. Литературные данные относительно удельной теплоемкости циркония**

В [40] удельная теплоемкость циркония вблизи плавления для твердого состояния получена методом импульсного нагрева (миллисекунды). Для температуры исследования  $T = 2100$  К удельная теплоемкость  $C_p = 0.392$  Дж/г·К.

Иодидный цирконий (99.9 vol. %) в атмосфере аргона исследовался методом магнитной левитации в работе [55]. Температура определялась по яркостной температуре поверхности. Излучательная способность жидкого циркония ( $\varepsilon = 0.377$ ) была определена в специальных измерениях. К сожалению, авторы [55] не указали длину волны измерения. Известно, что величина излучательной способности зависит от длины волны. Согласно результатам измерения в [55] яркостная температура плавления равна 1947 К. Температура плавления была взята из литературы (2130 К).

Авторы [55] дают удельную теплоемкость  $C_p = 0.425$  Дж/г·К как постоянную величину для твердого и жидкого состояний в точке плавления, также как и для жидкого циркония вплоть до 2323 К (на 193 градуса выше точки плавления).

В обзоре [40], посвященном тепловым свойствам жидких металлов и сплавов, представлены экспериментальные данные для теплоемкости циркония в жидком состоянии. В 1970 году в [77]  $C_p = 0.46$  Дж/г·К было получено для жидкого циркония в точке плавления. В 1972 году в [53], и в 1988 году в [78] (возможно, тот же самый результат), получено  $C_p = 0.446$  Дж/г·К. Для жидкого циркония выше точки плавления наблюдается рост теплоемкости при высокой температуре (для  $T = 3000$  К, удельная теплоемкость  $C_p = 0.7$  Дж/г·К).

В работе [76] отмечено, что результаты измерения энтальпий металлов, полученные методом магнитной левитации, (за исключением циркония [53]), являются линейными функциями температуры. В случае циркония, измеренные величины энтальпии выше точки плавления на 800 К, отклоняются от линейной зависимости. Таким образом, удельная

теплоемкость для высокой температуры увеличивается с ростом температуры. В случае циркония, этот рост можно объяснить либо температурными измерениями, либо ростом самой теплоемкости. Авторы [76] отмечают, что излучательная способность металлов имеет слабую зависимость от температуры при измерениях методом магнитной левитации. По их мнению, оценка ошибки измерения может давать не больше чем 2-2.5 % в конечный результат по теплоемкости. Согласно замечаниям в [76], рост теплоемкости циркония при высокой температуре (выше точки плавления) можно объяснить особенностями самой теплоемкости.

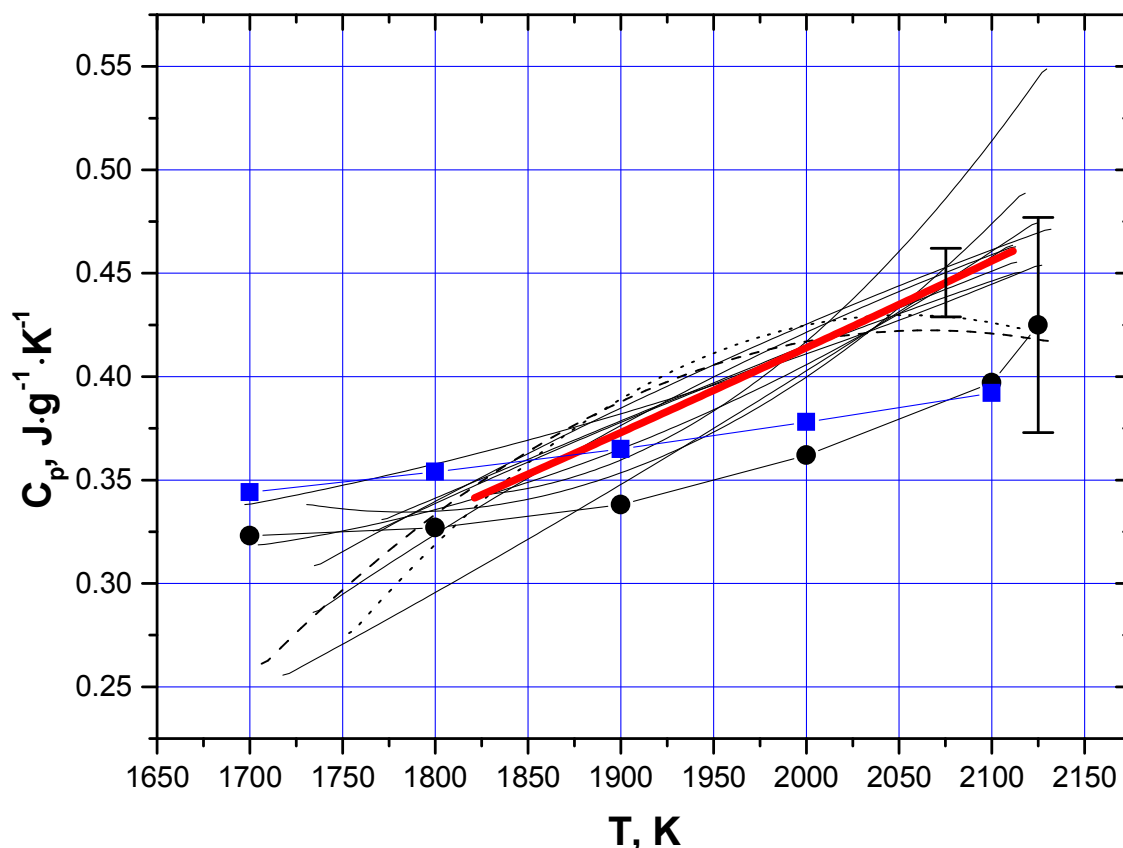
В Таблице 14 приведены литературные данные о теплоемкости твердого циркония до плавления, а также как данные измерений авторов.

Теплоемкость твердого циркония. **Таблица 14**

Температура, К	$C_p$ Дж/г·К, [40], 1974 миллисекундный импульсный нагрев	$C_p$ Дж/г·К, [55], 1985 (магнитная левитация)	$C_p$ Дж/г·К, [49], 1987 (рекомендова но)	$C_p$ Дж/г·К, Данные авторов
1600	0.336	0.322	0.335	-
1700	0.344	0.323	0.345	-
1800	0.354	0.327	0.354	<b>0.33</b>
1900	0.365	0.338	0.366	<b>0.37</b>
2000	0.378	0.362	0.379	<b>0.415</b>
2100	0.392	0.397	0.392	<b>0.465</b>
$T_{\text{плавления}} = 2128$ К (твердое состояние)	-	0.425	0.397	<b>0.47</b>

Согласно Таблице 14 наши измерения для не очень высоких температур – близки равновесным данным. Различие начинает фиксироваться около точки плавления, где стационарные методики встречают трудности при измерении температуры при измерении малых величин приращения энтальпии. Необходимо напомнить, что основной стационарный метод исследования – это «падающий» калориметр смешения. Для каждого малого изменения температуры (для одного выбранного эксперимента) регистрируется вся введенная от комнатной температуры энтальпия. Это не исключает того, что и в импульсных процессах нагрева могут быть погрешности измерений (авторы обращают внимание на различие методик). Рост теплоемкости перед плавлением (при импульсном нагреве) соответствует концепции возникновения неравновесной концентрации точечных дефектов (смотри Главу 1). Импульсный нагрев может давать повышенную теплоемкость из-за

образования неравновесных парных дефектов (вакансия + межузельный атом) вблизи плавления. Рис. 38 содержит данные, которые мы получили для зависимости теплоемкости циркония от температуры для твердого состояния до точки плавления (в температурном диапазоне от 1700 К до 2128 К).



**Рис.38.** Удельная теплоемкость твердого циркония около точки плавления ( $T_{пл} = 2128$  К) Средний результат 11 экспериментов – толстая сплошная кривая. Стандартное отклонение показано для одной температуры,  $T = 2075$  К. Кружки – данные калориметра смешения для метода магнитной левитации [57]. Граница доверительного интервала ( $\pm 12\%$ ) показана только для максимальной температуры,  $T = 2125$  К, согласно [57]. Квадраты – медленное импульсное нагревание (миллисекунды) [40].

Среднее значение теплоемкости представлено на Рис. 38 толстой сплошной линией.

Расчетная ошибка измерения теплоемкости  $\pm 3\%$ . Для  $T = 2075$  К разброс экспериментальных значений  $C_p$  составляет  $\pm 3\%$ . Однако, разброс данных для 11 экспериментов выше  $3\%$  для более высоких температур, также как и для самых низких (слева и справа на рис. 38).

На этом рисунке представлены также экспериментальные данные [57] (кружки) и [40] (квадраты). Первые данные были получены методом магнитной левитации; вторые – при

импульсном миллисекундном нагревании электрическим током. Для самой правой точки (кружки) при  $T = 2125 \text{ K}$  приведена ошибка измерения в  $[57] \pm 12.2 \%$ . Данные авторов для этой температуры подходят очень близко границам доверительного интервала цитируемой работы.

## 6.2. Экспериментальные данные импульсных измерений теплоемкости циркония в точке плавления

Заключительные литературные данные для теплоемкости циркония в точке плавления приведены в Таблице 15, где отдельные точки наших измерений даются для сравнения.

Таблица 15

Литература, (год)	Теплоемкость твердой фазы в точке плавления, $C_p$ , Дж/г·К	Теплоемкость жидкой фазы в точке плавления, $C_p$ , Дж/г·К.
[40] (1974)	0.392 (вблизи плавления $T = 2100 \text{ K}$ )	-
[55] (1985)	0.425	0.425 (константа для жидкого состояния, до $T = 2323 \text{ K}$ )
[76], ссылка [77] (1970)	-	0.46
[76], ссылка [53] (1972) и [78] (1988)	-	0.446 (в жидком состоянии растет до 0.7 при $T = 3000 \text{ K}$ )
[49] (1987)	0.395 (рекомендовано)	0.464 (рекомендовано) константа для жидкой фазы до $T = 2200 \text{ K}$
Измерения авторов	0.47 при $T = 2110 \text{ K}$	Падает от 0.78 Дж/г·К при $T = 2145 \text{ K}$ , до 0.52 Дж/г·К при $T = 2340 \text{ K}$

Данные авторов по удельной теплоемкости жидкого циркония представлены на Рис. 39 в температурном диапазоне 2128 – 2350 К. Каждая из 9 кривых для зависимостей (удельной энтальпии  $H$  от температуры  $T$ ) была интерполирована полиномом третьего порядка для температур от 2145 К до 2340 К. Затем каждая новая кривая была дифференцирована, чтобы определить  $dH/dT$ . Результат показан на Рис. 39. Рис.39 содержит данные, которые мы получили для зависимости теплоемкости циркония от температуры в жидком состоянии выше точки плавления (в температурном диапазоне от 2128 К до 2350 К). Усредненные данные 9 измерений представлены от  $T = 2145 \text{ K}$  до  $T = 2340 \text{ K}$ .

Средняя зависимость представлена на рис. 39 сплошной толстой линией. Указано

стандартное отклонение при  $T = 2210$  К. Высокая теплоемкость жидкого циркония ( $0.78$  Дж/г·К) сразу после плавления при незначительном разбросе данных в этой области обращает на себя внимание. Однако, спустя  $\sim 200$  К после плавления удельная теплоемкость уменьшается до значений ( $\sim 0.5$  Дж/г·К), сопоставимых с теплоемкостью твердой фазы в точке плавления. Наши экспериментальные данные приближаются к границе доверительного интервала ( $\pm 15.32$  %) стационарных измерений [55], выполненных методом магнитной левитации на «падающем» калориметре. Здесь следует напомнить замечание, сделанное в Главе 1 (Раздел 1.2) о возникновении дефектов по Френкелю перед плавлением быстро нагреваемого металла. Очевидно, что указанная неравновесность состояния твердой фазы, должна релаксировать при появлении жидкой фазы. Крутое спадание теплоемкости жидкого циркония (сразу после плавления) к равновесному значению подтверждает подобное предположение. В дальнейшем, можно проверить результат измерения теплоемкости жидкого циркония вблизи точки плавления, - ее уменьшение в жидком состоянии сразу после плавления. При регистрации теплоемкости на модели черного тела, результат должен быть независим от поверхностной шероховатости образца. Рекомендуемые заключительные результаты наших экспериментов по сопротивлению (в твердом и жидком состояниях), удельная теплоемкость твердого и жидкого циркония, переданная энергия при фазовых переходах приводятся в следующих Таблицах 16-19 и на Рис. 40. Здесь следует упомянуть, что в данной работе температурные измерения были выполнены согласно предположению: спектральная излучательная способность (для длины волны  $\lambda = 900$  нм) постоянна для всех наших измерений, как для твердого, так и для жидкого состояний около точки плавления.

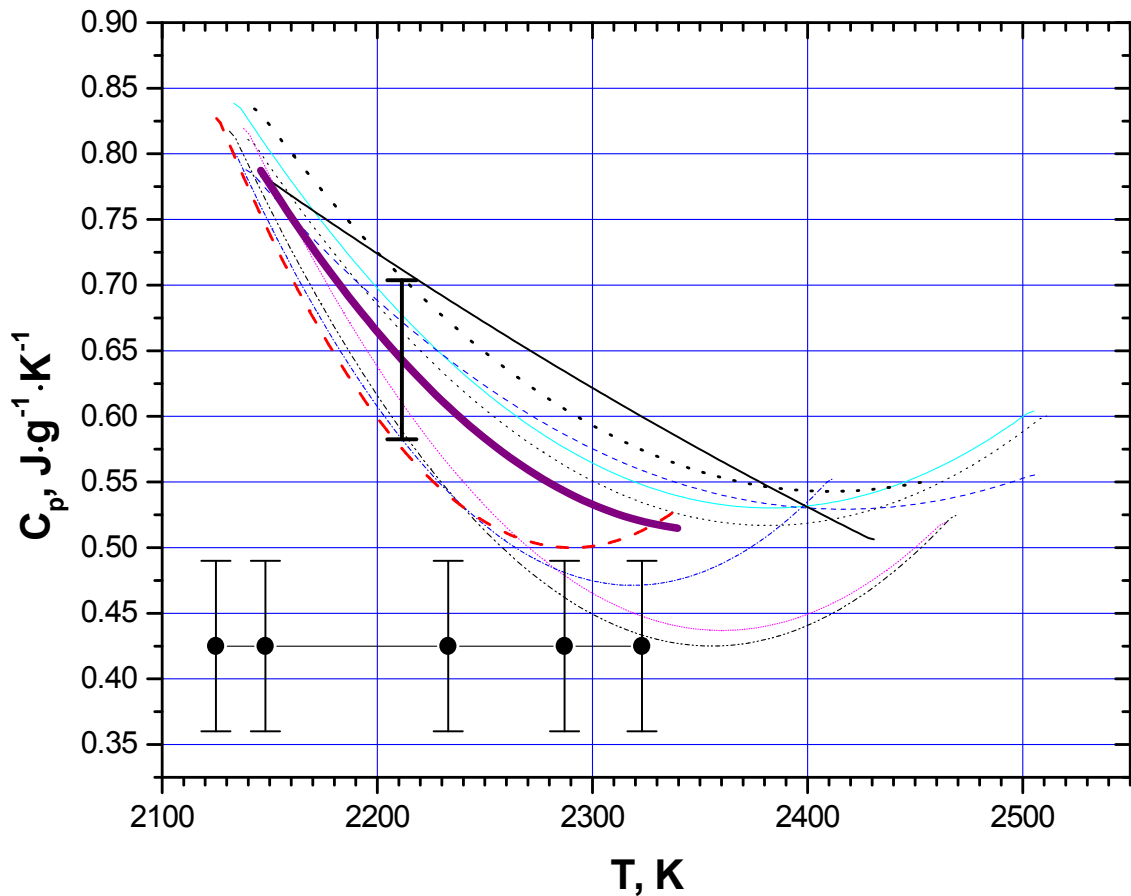


Рис.39. Неравновесная теплоемкость жидкого циркония около точки плавления (температура плавления  $T_m = 2128$  К). Средний результат 9 экспериментов – толстая сплошная кривая с указанием стандартного отклонения при  $T = 2210$  К. Кружки – результаты метода магнитной левитацией с применением «падающего» калориметра смешения [55]. Границы доверительного интервала указаны согласно [55].

Полином усреднения  $C_p(T)$  для 9 экспериментов с цирконием вблизи температуры плавления для жидкого циркония представлен на Рис. 40.



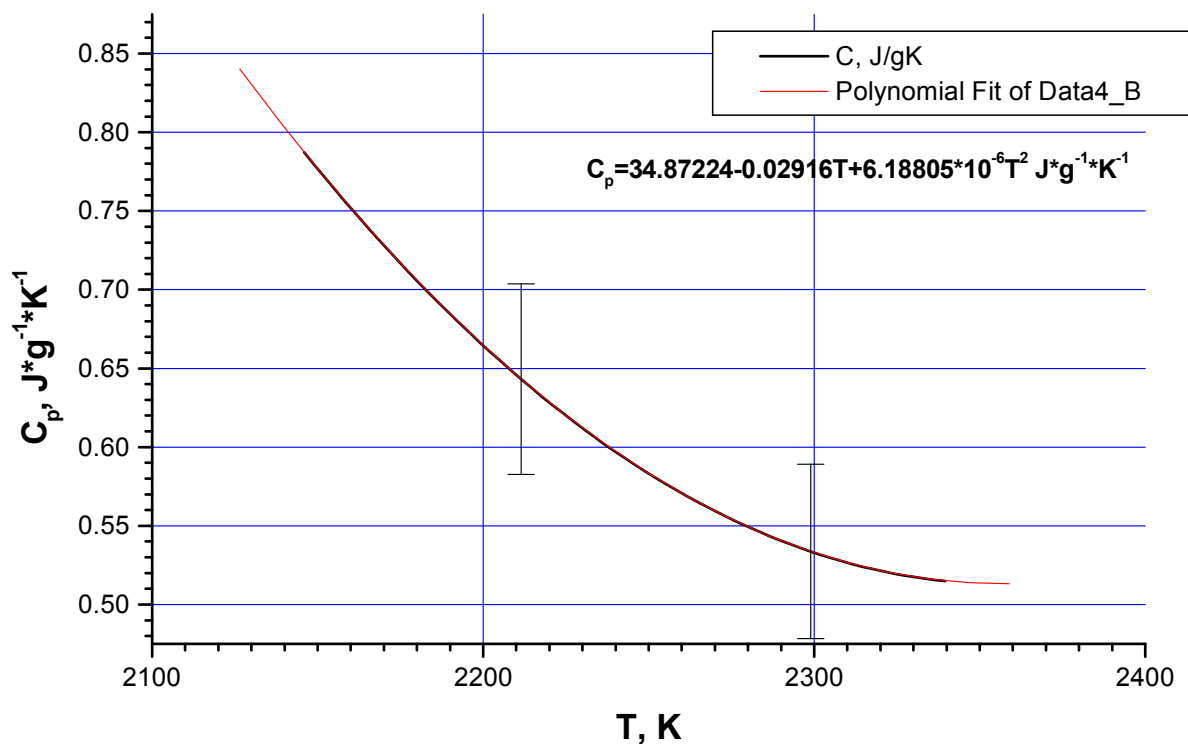


Рис. 40. Удельная теплоемкость жидкого циркония вблизи плавления. Указаны полином и стандартное отклонение (SD).

### 7. Свойства циркония вплоть до точки плавления, в случае измерения температуры по излучению поверхности.

На Рис.36 было представлено электрическое сопротивление (отнесенное к начальным размерам) для твердого и жидкого циркония, в графическом виде, с указанием полиномов для твердого и жидкого состояний. В Таблице 16 представлены те же данные в табличном виде.

Электрическое сопротивление (отнесенное к начальным размерам) для твердого и жидкого циркония. **Таблица 16.**

T, K	$\rho$ , $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	T, K	$\rho$ , $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	T, K	$\rho$ , $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	T, K	$\rho$ , $\mu\Omega\cdot\text{cm}$
1600	122.1	1780	125.2	1970	128.7	2170	139.4
1610	122.3	1790	125.3	1980	128.9	2180	139.5
1620	122.4	1800	125.5	1990	129.1	2190	139.5
1630	122.6	1810	125.7	2000	129.3	2200	139.6
1640	122.8	1820	125.9	2010	129.5	2210	139.6
1650	123.0	1830	126.0	2020	129.7	2220	139.6

1660	123.1	1840	126.2	2030	129.9	2230	139.7
1670	123.3	1850	126.4	2040	130.1	2240	139.7
1680	123.5	1860	126.6	2050	130.4	2250	139.7
1690	123.6	1870	126.8	2060	130.6	2260	139.8
1700	123.8	1880	126.9	2070	130.8	2270	139.8
1710	124.0	1890	127.1	2080	131.0	2280	139.8
1720	124.1	1900	127.3	2090	131.3	2290	139.9
1730	124.3	1910	127.5	2100	131.5	2300	139.9
1740	124.5	1920	127.7	2110	131.7	2310	140.0
1750	124.7	1930	127.9	2120	132.0	2320	140.0
1760	124.8	1950	128.3	2140	139.2	2330	140.1
1770	125.0	1960	128.5	2150	139.3	2340	140.2
				2160	139.3		

Average multiple curve (11 experiments) and approximation polynomial of  $C_p(T)$  for Zr

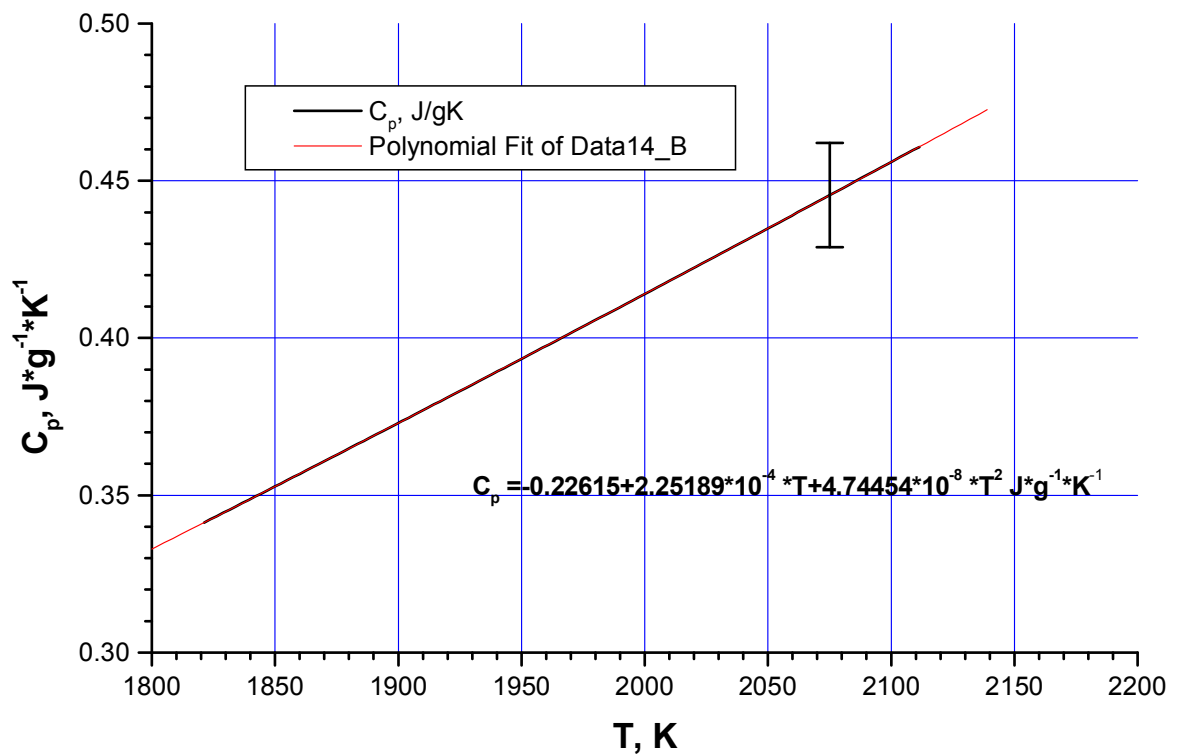


Рис.41. Удельная теплоемкость циркония в твердом состоянии  
Указаны полином и стандартное отклонение (SD).

Удельная теплоемкость циркония в твердом состоянии в зависимости от температуры, измеренной по излучению поверхности

Таблица 17

T, K	$C_p$ , Дж /г·К	T, K	$C_p$ , Дж /г·К	T, K	$C_p$ , Дж /г·К
------	-----------------	------	-----------------	------	-----------------

1820	0.341	1930	0.385	2040	0.431
1830	0.345	1940	0.389	2050	0.435
1840	0.349	1950	0.393	2060	0.439
1850	0.353	1960	0.397	2070	0.443
1860	0.357	1970	0.402	2080	0.448
1870	0.361	1980	0.406	2090	0.452
1880	0.365	1990	0.410	2100	0.456
1890	0.369	2000	0.414	2110	0.460
1900	0.373	2010	0.418		
1910	0.377	2020	0.422		
1920	0.381	2030	0.426		

Данные об удельной введенной энергии  $H$  (Дж/г) при твердофазном ( $\alpha$ - $\beta$ ) переходе, а также в точке плавления для твердого и жидкого состояний (тв.-ж.):

**Таблица 18**

	$H_{\alpha}$ По электросопротив- лению	$H_{\beta}$ По электросопротивл- ению	$H_{\beta} - H_{\alpha}$	$H_{тв}$ По пирометру	$H_{ж}$ По пирометру	$H_{ж} - H_{тв}$ По пирометру
Среднее	317 Дж/г	379 Дж/г	62 Дж/г	703±12 Дж/г	856±12 Дж/г	153±4 Дж/г

В Таблице 18 для средних значений  $H_{тв}$ ;  $H_{ж}$ ; ( $H_{ж} - H_{тв}$ ) средне-квадратичные отклонения указаны; они рассчитаны основанными по стандартной методике для надежности 0.95. Эти отклонения составляют - 1.7 %; 1.4 %; 2.6 %, соответственно. Максимальные отклонения - 3 %; 3.1 %; 5.2 %, соответственно.

Ошибки измерения энтальпии циркония около плавления -  $H_{тв}$ ,  $H_{ж}$ ,  $H_{ж} - H_{тв}$  равны  $\pm 4$  %, согласно нашей оценке. Эта оценка не включает субъективную оценку определения моментов начала и окончания плавления на рисунках.

В настоящее время, имеется объяснение высокой удельной теплоемкости жидкого циркония сразу после плавления, которая наблюдалось в наших экспериментах, и ее уменьшение в диапазоне 200 К после плавления. Напомним, что теплоемкость – не напрямую измеряемая величина, а величина расчетная. Когда расплавится поверхность металла, в объеме металла не все зерна могут быть расплавлены. При этом джоулево тепловыделение продолжается как в объеме, так и на поверхности. При этом жидкий поверхностный слой нагревается несколько выше температуры плавления. А так как теплоемкость есть производная от энергии по температуре ( $C_p = \Delta E / \Delta T$ ), то разность температур в знаменателе (вблизи плавления) снижается. Это и приводит к расчетному увеличению теплоемкости в непосредственной близости к точке плавления. Следует

отметить, что приблизительно 15 экспериментов рассматривалось, и этот эффект наблюдался во всех экспериментах при одной и той же скорости нагревания. Следующая стадия нашей работы, связанная с измерениями удельной теплоемкости жидкого циркония до 4000 К, даст возможность проверить полученные данные вблизи плавления, используя модель черного тела для жидкого состояния циркония.

В [55] имеются данные об излучательной способности жидкого циркония ( $\varepsilon = 0.377 \pm 0.014$ ) вблизи плавления, которая была измерена в специальном эксперименте авторами [55]. Излучательная способность была рассчитана в [55] при измерении радиационной температуры Zr при плавлении ( $T_p = 1947 \pm 4$  К) и известной температуре плавления ( $T_{пл} = 2130$  К). Авторы в [55] не указывают длину волны измерения  $\lambda$ , мы можем предлагать, что это было 650 нм, обычно используемая в оптических измерениях.

Радиационная температура Zr при плавлении была измерена в [79] при импульсном нагревании. Для  $\lambda = 652$  нм температура плавления  $T_p = 1941.1$  К ( $SD = 0.2$  К), и  $\varepsilon = 0.370$  для нормальной спектральной излучательной способности. В [79] авторы использовали  $T_{пл} = 2127$  К как температуру плавления циркония. Итог для жидкого циркония в эксперименте авторов представлен в Таблице 19.

**Таблица 19.**

Удельная теплоемкость жидкого циркония от температуры, измеренной по излучению поверхности

T, К	$C_p$ , Дж/г·К	T, К	$C_p$ , Дж/г·К
2145	0.790	2245	0.590
2155	0.764	2255	0.577
2165	0.740	2265	0.565
2175	0.717	2275	0.554
2185	0.695	2285	0.545
2195	0.674	2295	0.537
2205	0.655	2305	0.530
2215	0.637	2315	0.524
2225	0.620	2325	0.519
2235	0.604	2335	0.516

Измерение температуры выполнялось с поверхности для фольг различной поверхностной обработки (Рис.42).

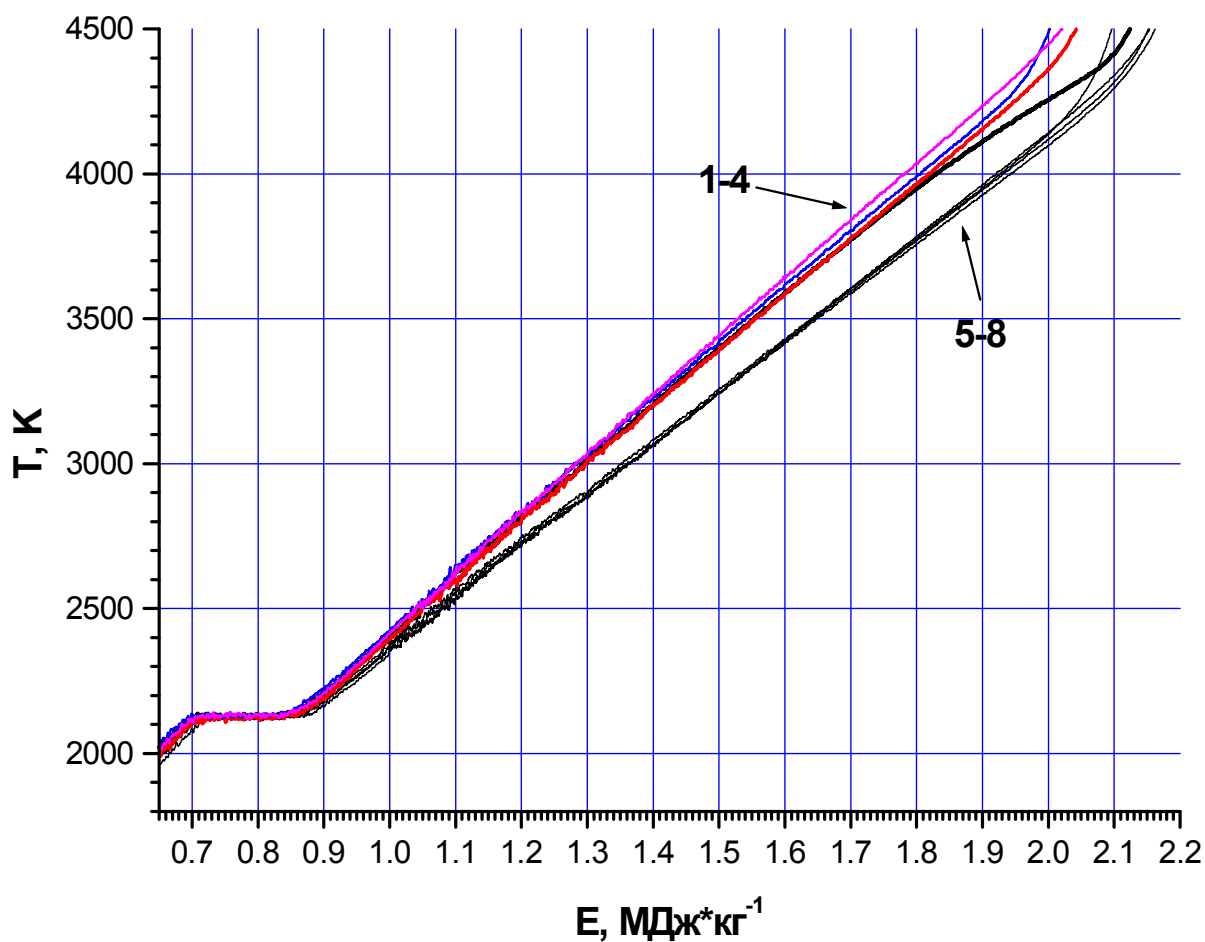


Рис.42. Зависимость температуры плоской фольги циркония от удельной энтальпии, полученная в предположении постоянства излучательной способности:

(1–4) - для четырех разных полированных образцов из фольги циркония;

(5–8) - для четырех разных не полированных образцов из фольги циркония.

Во всех случаях уровень температурного плато при плавлении считалось равным равновесной температуре плавления 2128 К.

На Рис.43 представлено уравнение, описывающее результаты наших измерений зависимости введенной энергии от температуры, по которым определялась теплоемкость жидкого циркония. Результат дифференцирования этого многочлена представлен на Рис.44 (теплоемкость жидкого циркония от 2128 К до 4000 К).

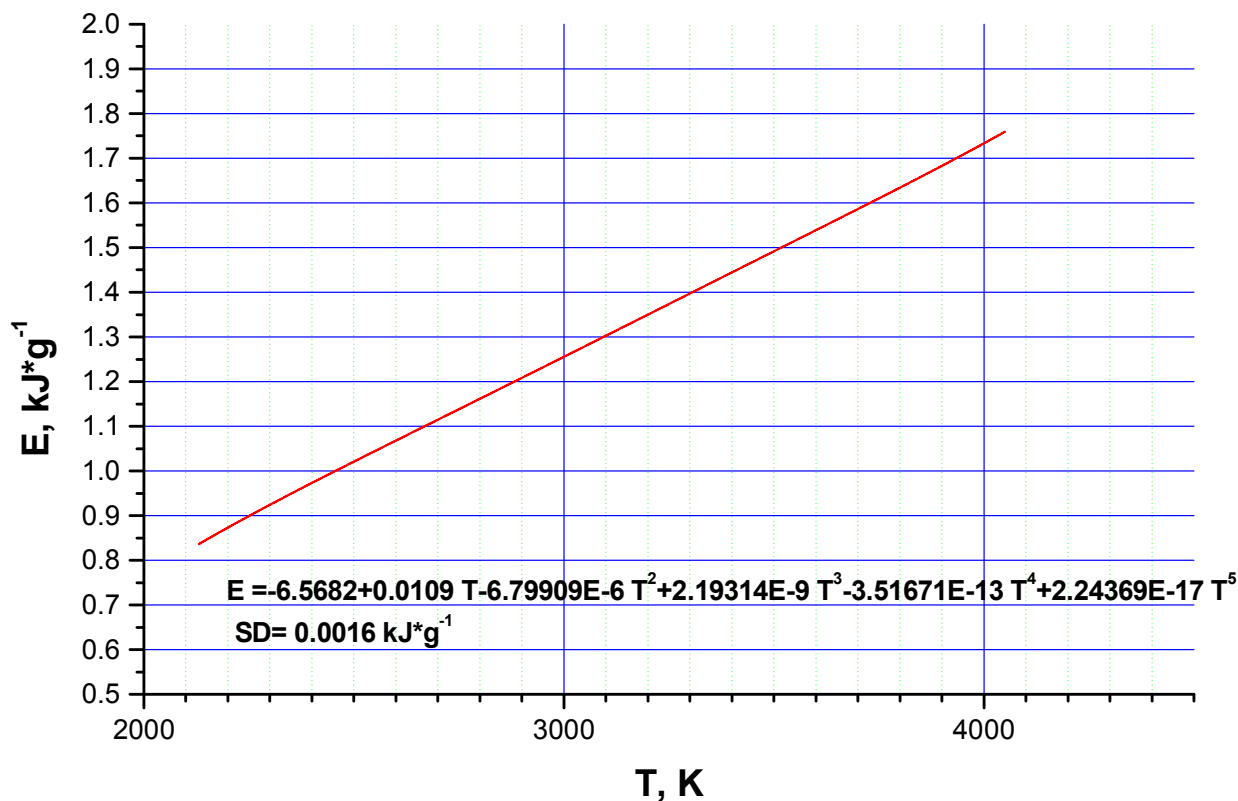
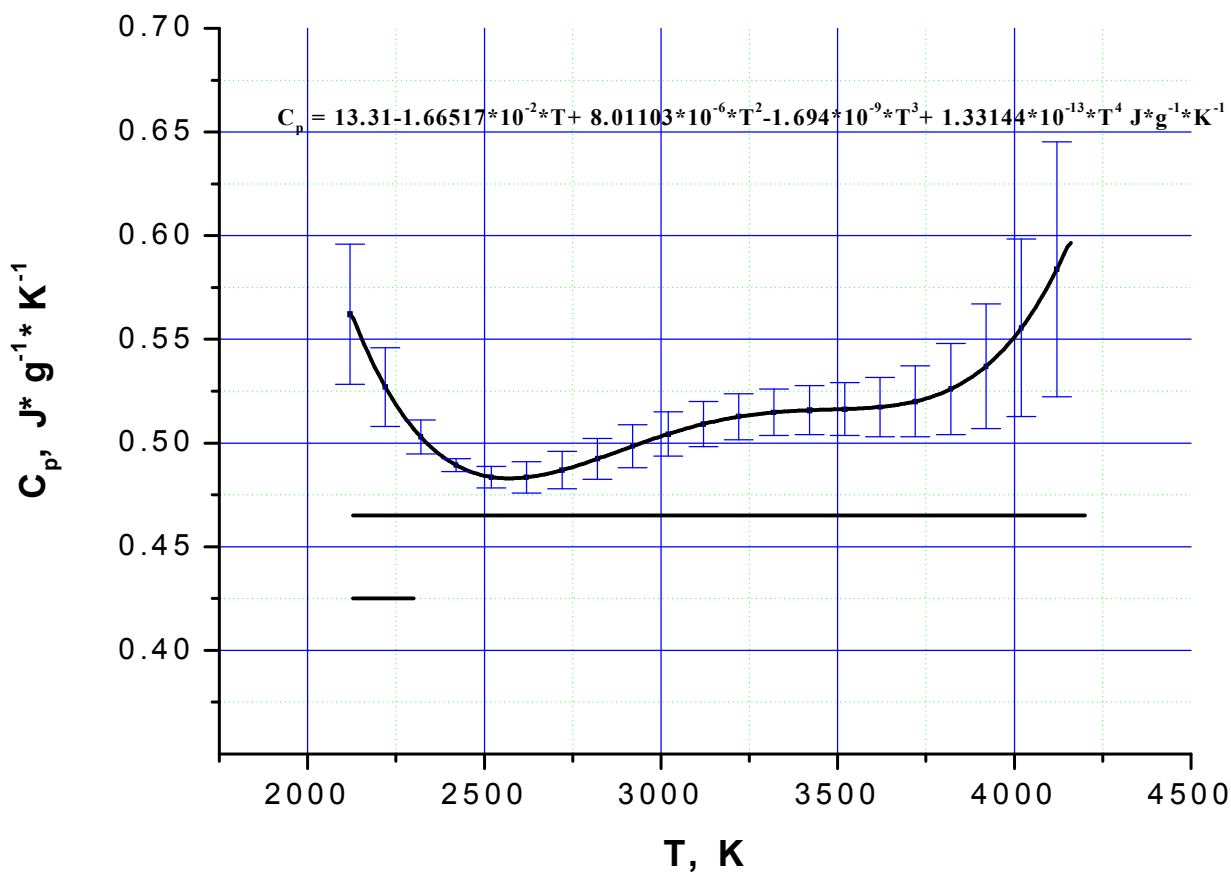


Рис.43. Зависимость введенной энергии (энтальпии) жидкого циркония от температуры. Приведен также многочлен, описывающий эту зависимость.

На Рис.44 представлены наши данные для теплоемкости жидкого циркония, начиная от точки плавления, вплоть до температуры ~ 4000 К при измерении температуры по излучению плоской поверхности. Известны данные, опубликованные J.K.Fink [80], - равные константе (~ 0,47 Дж/г\*К) до температуры  $T = 4350$  К. Результат левитационных измерений [55] теплоемкости жидкого циркония - дает 0,425 Дж/г\*К, как константу до 2320 К.



**Рис.44.** Теплоемкость жидкого циркония (сравнительные данные)

Кривая сверху – наши данные для удельной теплоемкости жидкого циркония (от 2140 К до 4140 К), рассчитанные по нормальному спектральному излучению плоской полированной поверхности циркония. Вертикальными штрихами указано стандартное отклонение от среднего значения (для указанной температуры) для 4-х исследованных образцов. Рост теплоемкости вблизи и выше 4000 К представляется нам недостаточно достоверным (возможно искажение формы модели черного тела).

Прямая в центре - рекомендованные данные [80].

Прямая внизу - данные левитационной калориметрии до 2320 К, с погрешностью  $\pm 15,32\%$  [55].

## 8. Экспериментальное исследование теплоемкости жидкого циркония с применением 4-х полосной модели черного тела

### 8.1. Создание нового пирометра

Новый пирометр обладает большим быстродействием (постоянная времени 12 нс) и меньшим уровнем электромагнитных помех. На Рис.45 представлена линейная зависимость

выходного напряжения от фототока через излучательный диод АЛ124А. В пределах этой линейной зависимости (до 1.8 мВ) и проводились измерения.

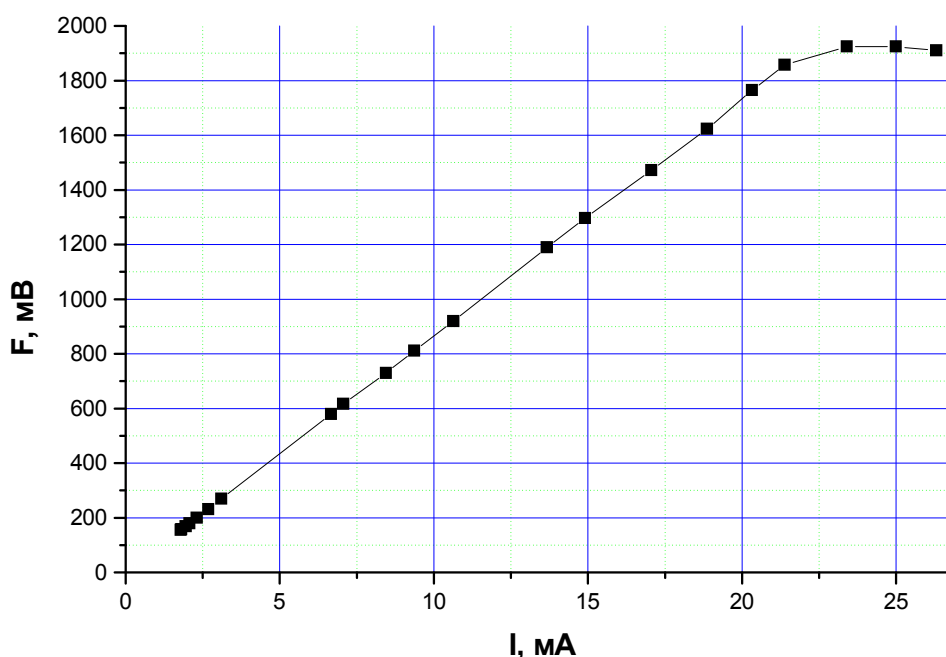


Рис.45. Зависимость выходного сигнала пирометра от тока через инфракрасный излучательный диод АЛ124А. Точки – результаты измерений, линия – линейная аппроксимация.

Для получения данных по теплоемкости требуется получить в эксперименте зависимость введенной в металл энергии (или энтальпии) от температуры. Дифференцирование этой зависимости даст нам искомую теплоемкость как функцию температуры. Вопрос измерения температуры в этом случае приобретает важное значение, так как требуется измерение истинной температуры. Ранее мы измеряли температуру плоской поверхности циркония и приравнивали ее в точке плавления истинной (температуры плавления металлов, как правило, хорошо известны). Уход выше и ниже точки плавления на 100-300 К был возможен без больших погрешностей в предположении, что излучательная способность не изменялась. При измерениях температуры жидкого циркония на 2000 К выше точки плавления (задача настоящего исследования) требуется калибровка температурной шкалы. В этом случае самым надежным способом является создание модели черного тела с коэффициентом черноты близким к 1. Хорошо известны способы создания моделей черного тела для твердых веществ. В нашем случае требуется создать модель черного тела, которая существовала бы не только в твердом, но и в жидком состоянии. Такой исторический опыт имеется.



В частности, в 1976 году Лебедевым С.В. и Можаровым Г.И. [37] предложен способ создания модели черного тела в жидком состоянии для использования в импульсных измерениях. Из фольговых заготовок длиной 60 мм сворачивались трубочки (диаметром около 1 мм), причем одна треть длины заготовок оставалась плоской, несвернутой. По форме эти модели черного тела представляли собой весло, где с одного конца есть плоская часть (лопасть весла), а с другого конца есть трубчатая часть (ручка весла). Плоская часть модели отворачивалась на 90 градусов и крепилась к электроду. С этой же стороны внутрь трубочки (вдоль образца) вводился световод. С другой стороны модели, трубчатая ее часть обжималась и представляла собой клиновидное дно полого цилиндра. Такие модели черного тела изготавливались из очень тонких металлических (Ta, Nb) фольг - 0,012 мм (12 микрон). Основным результатом экспериментальных работ Лебедева С.В. и Можарова Г.И. [37,38] сводится к тому, что для моделей черного тела тантала и ниобия получены меньшие величины теплоемкостей жидких металлов, чем при регистрации температуры с поверхности.

В случае циркония мы не имели столь тонких образцов фольги. Кроме того, нами ранее обнаружено, что использование очень тонких фольг (около 20 микрон) для циркония приводит к нестабильным результатам. Возможно потому, что цирконий не столь пластичный металл как Ta и Nb и неравномерности по толщине при изготовлении фольг циркония - выше. Поэтому минимальная толщина фольг циркония, которые мы планировали использовать - это 0,050 мм (50 микрон). Поскольку изготовление трубочек малого диаметра (около 1 мм в диаметре) из фольг циркония такой толщины затруднительно, мы предложили новую составную модель черного тела. Новизна ее состоит в том, что элементы ее изготавливаются из отдельных плоскостей, и она предназначена для исследования твердого и жидкого состояния металлов. Трубчатый образец при импульсном нагревании может использоваться для измерения температуры черного тела, как в твердом, так и в жидком состояниях металла. Причем, трубка может быть любой формы, главное при этом сохранить постоянство поперечного сечения полости вдоль образца.

Толщина фольги циркония для основных исследованных ранее образцов составляла 0.05 - 0.095мм, т.е. достаточно велика, но имеет смысл именно эти образцы использовать для модели черного тела. Поскольку изготовить цилиндрическую полость малого диаметра из толстой фольги сложно, мы искали другой вариант. Поиск другого варианта модели черного тела привел к необходимости нагревать 4 полоски циркония, сложенные так, чтобы составлять трубочку квадратного сечения. Этот вариант модели черного тела хорош еще и тем, что позволяет собрать такую модель из полосок и других металлов, а не только

циркония. Для создания шкалы истинных температур регистрировалось излучение жидкого циркония для модели черного тела вплоть до 4000 К. В качестве второго (контрольного) металла выбран молибден, излучение которого, в частности, при плавлении (2900 К) также регистрировалось в эксперименте в виде такой же составной модели черного тела.

## **8.2. Составная 4-х полосная модель черного тела для молибдена и циркония.**

Эксперименты с фольгой Мо (Глава 4) показали разброс данных, зависящий от обработки поверхности фольги. Ранее нами было показано, что шлифовка образцов молибдена позволяет получить более надежные результаты. Дело в том, что в поверхностном слое прокатанной фольги могут присутствовать карбиды молибдена. Карбид MoC имеет температуру плавления 2973 К, а карбид Mo<sub>2</sub>C - 2945 К. (Температура плавления молибдена 2900 К). Шлифовка позволяет удалить эти нежелательные примеси в поверхностных слоях фольги. В дальнейшем полоски молибдена (открытые внутрь полости) шлифовались перед опытом по регистрации излучения модели черного тела. Основное ее достоинство состоит в том, что отдельные элементы этой модели представляют собой плоскости. Это позволяет собрать точно такую же модель не только из фольг различных металлов, но и из фольг различной толщины, если потребуется. То есть отдельный образец может складываться из фольг различных толщин. В нашем случае это не потребовалось.

Полоски фольги циркония шлифовались пастой ГОИ, разведенной на масле, в течение 5 минут. Удалялись загрязнения, сульфиды и, возможно, нестехиометрические оксиды циркония ZrO<sub>1,99</sub> (непрозрачные для излучения). После такой обработки тусклая поверхность циркония приобретала яркий светлый блеск. Предполагается, что в случае циркония металл плавился при температуре плавления чистого циркония (2128 К), и излучение регистрировалось из полости покрытой изнутри тонким, прозрачным, защитным слоем стехиометрического окисла циркония (ZrO<sub>2</sub>). Обратим внимание на последнее обстоятельство, так как в этом случае за счет высокой скорости нагревания окисленная поверхность может оставаться таковой и при высокой температуре. При стационарном (или медленном импульсном) нагревании окислы циркония, как правило, удаляются с поверхности (или растворяются в металле) за счет длительного поддержания высокой температуры (речь идет о нагреве в вакууме или в инертной газовой среде).

Излучение из полости трубчатого образца может использоваться для измерения температуры черного тела, как в твердом, так и в жидком состояниях металла. Причем

трубка может иметь любую форму, но с постоянным поперечным сечением по ее длине (для однородного тепловыделения по длине образца).

Одним из вариантов модели черного тела являлась сложенная из четырех полосок циркония, длинная (30 мм) трубочка квадратного сечения ( $1.5 \times 1.5 \text{ мм}^2$ ). Использовались четыре плоские полоски циркония одинаковой толщины  $\sim 50 \text{ мкм}$  (шириной 1,5 мм каждая), которые являются стенками составной трубочки квадратного сечения. С одного торца «трубочка» крепится с помощью прижимных электродов на центральном квадратном ( $1.5 \times 1.5 \text{ мм}$ ) латунном стерженьке. По центру квадратного стерженька сверлится сквозное отверстие, в которое вставляется кварцевый световод пирометра диаметром 0.9 мм, который «смотрит» внутрь трубочки. С другого торца трубочки две противоположные плоскости сжимаются, образуя клинообразное доньшко.

В нашем случае четыре длинные плоские ленточки циркония одинаковой толщины (шириной 1,5 мм каждая) складываются вместе, образуя трубочку квадратного сечения. С одного торца две противоположные плоскости сжимаются плотно, так что две другие (перпендикулярные) остаются снаружи и прикрывают оставшийся зазор. С другого торца квадратное сечение «трубочки» крепится на центральном квадратном ( $1,5 \times 1,5 \text{ мм}$ ) латунном стерженьке прижимными электродами. По центру квадратного стерженька просверлено сквозное отверстие, в которое вставляется кварцевый световод пирометра (диаметр 0,9 мм). Ранее пирометр от плоской поверхности отдельной полоски фольги циркония давал ровное температурное плато. Первые эксперименты с составным черным телом циркония показали, что тот же пирометр регистрирует растущую температуру во время плавления четырех таких же полосок (наклонное плато), собранных как полость квадратного сечения. Создавалось впечатление, что происходит неоднородный нагрев. Он возможен потому, что в этой модели одна из полосок (диагональная) была чуть длиннее остальных трех и могла нагреваться несколько медленнее. Оптическая ось световода направлена как раз на эту полоску. Диагональная полоска имела длину гипотенузы треугольника, где два катета составляли 1,5 мм и 31 мм. Таким образом, диагональная полоска имеет длину 31,04 мм. Три остальные полоски имели длину по 31 мм. Различие в длинах невелико, но могло привести к неоднородному нагреванию, то есть к неравномерности температурного поля. Эксперимент показывает, что при плавлении составной 4-х полосной модели черного тела циркония, температурное плато имеет слабо растущий характер (масштаб рис.46 не позволяет ее заметить). При плавлении регистрируется неоднородность нагревания, связанная, по-видимому, с неодновременным плавлением различных сечений по образцу.

Сечения могут отличаться из-за некачественной прокатки. Может быть, технология прокатки циркония такова, что трудно получить постоянную толщину фольги. Пока это одно из предположений, которое может как-то объяснить рост температурного плато при плавлении модели черного тела циркония. В сходных условиях нагревания при плавлении модели черного тела молибдена роста плато не наблюдается.

Другим возможным объяснением роста температурного плато может являться сравнительно медленное исчезновение оксида циркония с внутренней поверхности полости модели черного тела. Оксид циркония не нагревается электрическим током за время импульса (5 микросекунд), а нагревается только за счет теплопроводности, и пока он не исчез с поверхности, пирометр регистрирует ослабленное излучение "черного" тела.

Таким образом, предпочтительной точкой сравнения является момент достижения образцом жидкого состояния - правая часть температурного плато. Во-первых, к этому моменту пленка оксида может исчезнуть. Во-вторых, именно для этой точки, в случае модели черного тела, наблюдается совпадение перегибов на зависимости температуры и на зависимости электросопротивления от времени. Последнее обстоятельство позволяет утверждать об однородном нагревании составной модели черного тела циркония в жидком состоянии.

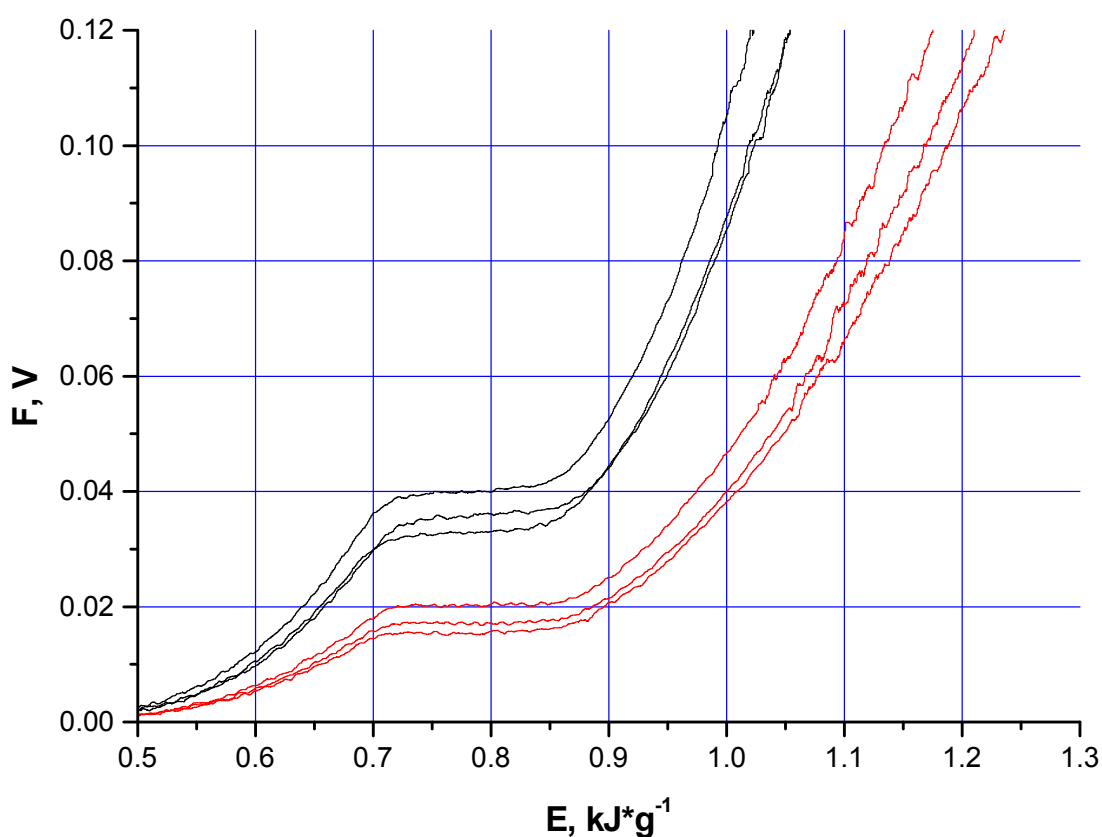


Рис.46. Регистрация плато плавления для двух случаев: излучение составных моделей черного тела для молибдена (верхние кривые) и циркония (нижние). Регистрация производилась одним и тем же пирометром (длина волны 850 нм), в одной и той же геометрии составной модели, при подаче сигнала пирометра на один и тот же канал цифрового осциллографа Tektronix TDS 754C.

Из данных, приведенных на Рис.46, можно оценить точность калибровки температурной шкалы. По литературным данным температура плавления молибдена 2900 К, а температура плавления циркония 2128 К. Разброс площадок плавления по вертикали (для каждого из металлов) связан, в основном, с различным качеством среза световода алмазным ножом.

### **8.3. Температурные зависимости, полученные с применением плоской поверхности и с применением 4-х полосной модели черного тела.**

Исходные экспериментальные данные наших измерений зависимости введенной энергии  $E$  (кДж/г) циркония от температуры черного излучателя (2-5), а также от температуры поверхности (6), приведены на Рис.47. Здесь же указаны данные (1) J.K.Fink [80] для той же зависимости. На зависимостях 3,4 вблизи температур 3300-3400 К наблюдается область ускорения роста температуры. Причина этого, по нашему мнению, заключается в возможном возникновении шунтирующего разряда снаружи модели черного тела (вдоль образца), скорее всего вблизи электродов. Известно, что все высокотемпературные материалы, в частности, тугоплавкие металлы, шунтируются разрядом при быстром нагревании электрическим током на воздухе. Например, при таком нагревании проволоки вольфрама шунтируются разрядом сразу после достижения температуры плавления (3690 К). Поэтому исследования обычно ведутся либо в воде, либо при высоком газовом давлении. Нами ранее было обнаружено, что исследования можно выполнить и на воздухе, если заранее ограничить окружающий проволоку объем каким-либо изолирующим материалом.

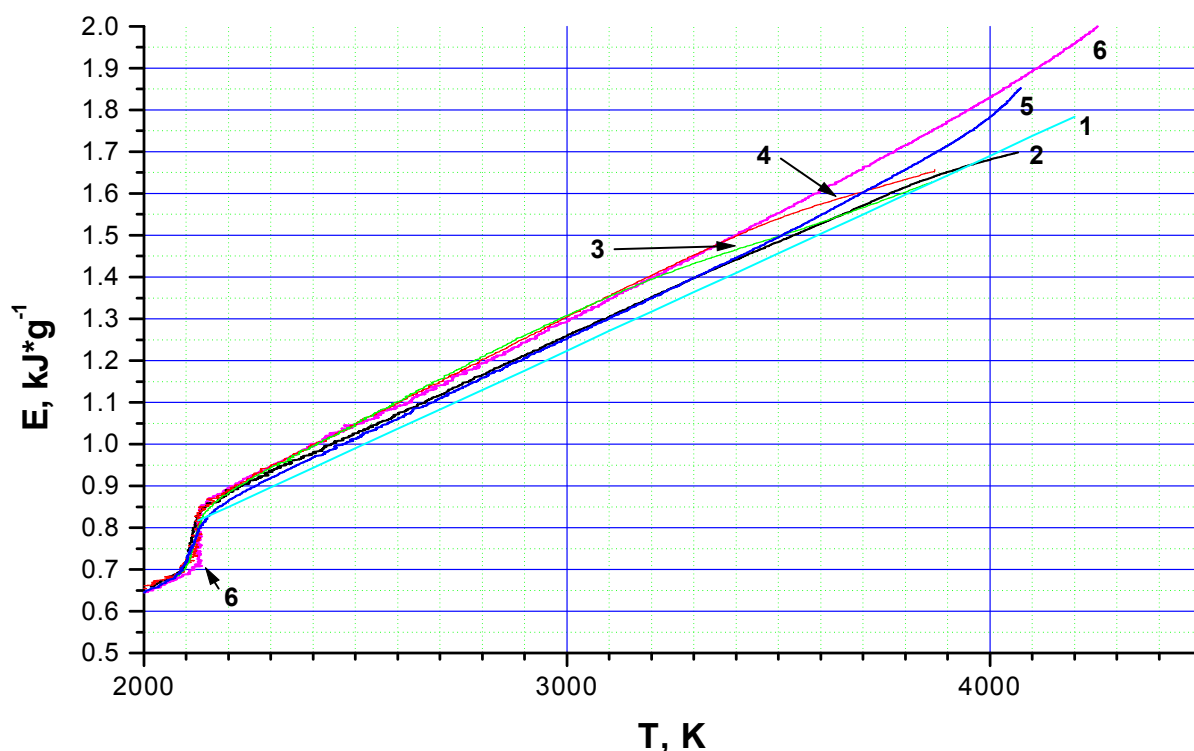


Рис.47. Зависимость введенной энергии (энтальпии) циркония от температуры:

(2-5) - для модели черного тела;

(6) - для плоской поверхности фольги.

В обоих случаях плато при плавлении приравнялось к температуре плавления 2128 К.

1 - Расчетные данные J.K.Fink [80] – несколько ниже всех остальных.

В этом случае при нагревании образца давление внутри ограничивающей полости растет на несколько атмосфер, за счет пара самого вещества, либо вещества полости. Это небольшое динамическое давление предотвращает электрический разряд. В данном случае для целей проведения исследования при давлении 1 атмосфера, мы не ограничивали объем вокруг циркониевой модели черного тела, и возникновение такого разряда снаружи модели возможно. Возникновению разряда может способствовать также то, что длины фольг, из которых собиралась модель черного тела, были чуть различны, что могло привести к падениям напряжения вблизи электродов поперек образца (для возникновения разряда достаточно 10-20 вольт). Этот разряд мог подсвечивать внутрь полости. На основании этого анализа образцы № 3 и 4 (Рис.2) были исключены из рассмотрения, усреднялись только образцы № 2 и 5.

На Рис.48 представлены данные по двум образцам модели черного тела №2 и 5, их среднее значение, а также данные J.K.Fink [80]. Различие между данными J.K.Fink [80] и авторскими средними (по введенной энергии) составляет, например, для 3000 К - около 4%,

для 4000 К - около 2,5%. В целом наши данные расположены несколько выше данных J.K.Fink [80], и имеют практически один и тот же наклон для всей области сопоставления от 2128 К до 4000 К. В наших представленных измерениях получены величины энтальпий в начале плавления (около 700 Дж/г), в конце плавления (около 850 Дж/г), а также величина теплоты плавления (около 150 Дж/г), которые совпадают с нашими прежними измерениями в пределах 1-2%.

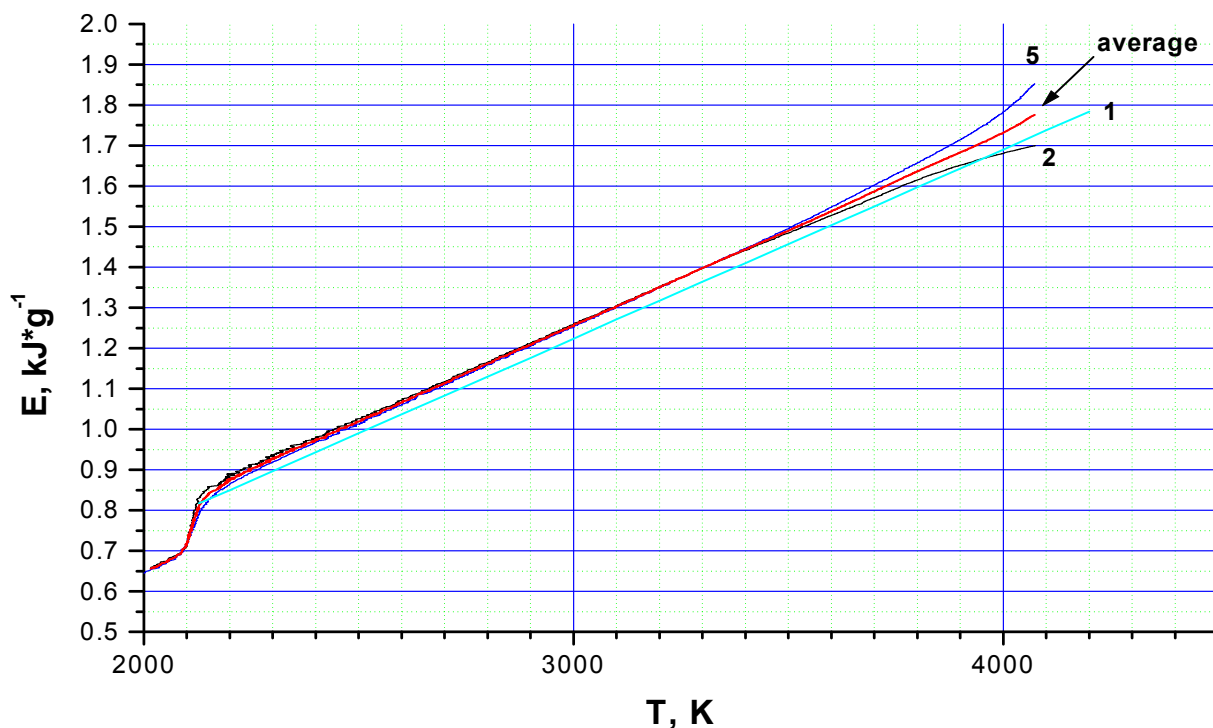


Рис.48. Зависимость введенной энергии (энтальпии) циркония от температуры: (2 и 5) - для модели черного тела, приведено также среднее значение (стрелка); (1) - данные J.K.Fink [80].

#### **8.4. Сравнение импульсных данных по теплоемкости (4-х полосная модель черного тела) жидкого циркония с литературными.**

Сначала рассмотрим экспериментальные результаты исследования теплоемкости других жидких металлов, имеющиеся в литературе. В большинстве работ получены линейные зависимости энтальпии жидкого металла с ростом температуры. Отсюда следует, что теплоемкость как производная от энтальпии по температуре, есть константа для жидкой фазы. Теплоемкость жидких металлов в большинстве случаев получена при импульсных процессах нагрева тоже как константа, даже для широкого диапазона исследуемых температур. Большинство авторов полагают зависимость энтальпии жидкого металла от температуры – линейной, и на основании этого получают постоянную теплоемкость. Здесь следует подчеркнуть, что в большинстве опубликованных в последние годы работ авторы предполагают зависимость энтальпии от температуры линейной. Например, в обстоятельной работе [81] получены зависимости энтальпии тантала (до 6200 К) и вольфрама (до 5200 К) от температуры, которые при внимательном рассмотрении не являются линейными. Тем не менее, авторы [81] приводят в итоге для теплоемкостей этих жидких металлов константы. По-видимому, дело в том, что нелинейности в масштабе энтальпий в [81] столь незначительны, что не выходят за пределы погрешностей измерения энтальпий. При этом, несмотря на незначительные величины этих нелинейностей, воздействие на теплоемкость (как производную от зависимости энтальпия-температура) может быть существенным. Тем не менее, большинство экспериментаторов при импульсном нагревании металлов дают итоговые значения теплоемкости жидкого металла как константу для всего диапазона температурных исследований. Так, например, для жидкого никеля в [82] получена константа теплоемкости (0,760 Дж/г\*К) до 2200 К, температура определялась по поверхностному свечению проволоки диаметром 0,5 мм, используя температурное плато при плавлении никеля. Для жидкой платины в [83] получена константа теплоемкости (0,2119 Дж/г\*К) до 5000 К, температура определялась по поверхностному свечению проволоки диаметром 0,76 мм, используя температурное плато при плавлении платины. Для жидкого рения в [84] получена константа теплоемкости (0,233 Дж/г\*К) почти до 7000 К, температура определялась по поверхностному свечению проволоки диаметром 1 мм. Во всех подобных опытах допускается, что излучательная способность жидкого металла равна таковой в точке плавления (калибровка температуры по плато плавления) и не изменяется при повышении температуры. Однако до сих пор это допущение не проверялось серьезным образом в импульсных экспериментах. То, что вопрос этот не лишен оснований видно из следующего примера. В работе [85] 1999 года исследована теплоемкость жидкого свинца и висмута в



диапазоне температур от 500 К до 2000 К (Рис.49). Из этого рисунка видно, что теплоемкость жидкого свинца и висмута после плавления падает на 10-15%, а затем растет. В правой части Рис.49 дана точка (треугольник), представляющая теплоемкость как константу для жидкого свинца, данные получены в импульсном эксперименте [86] в 1990 году. Причем детали эксперимента, первичные экспериментальные результаты, их разброс и тенденции, - как правило (в том числе и в [86]) - не приводятся.

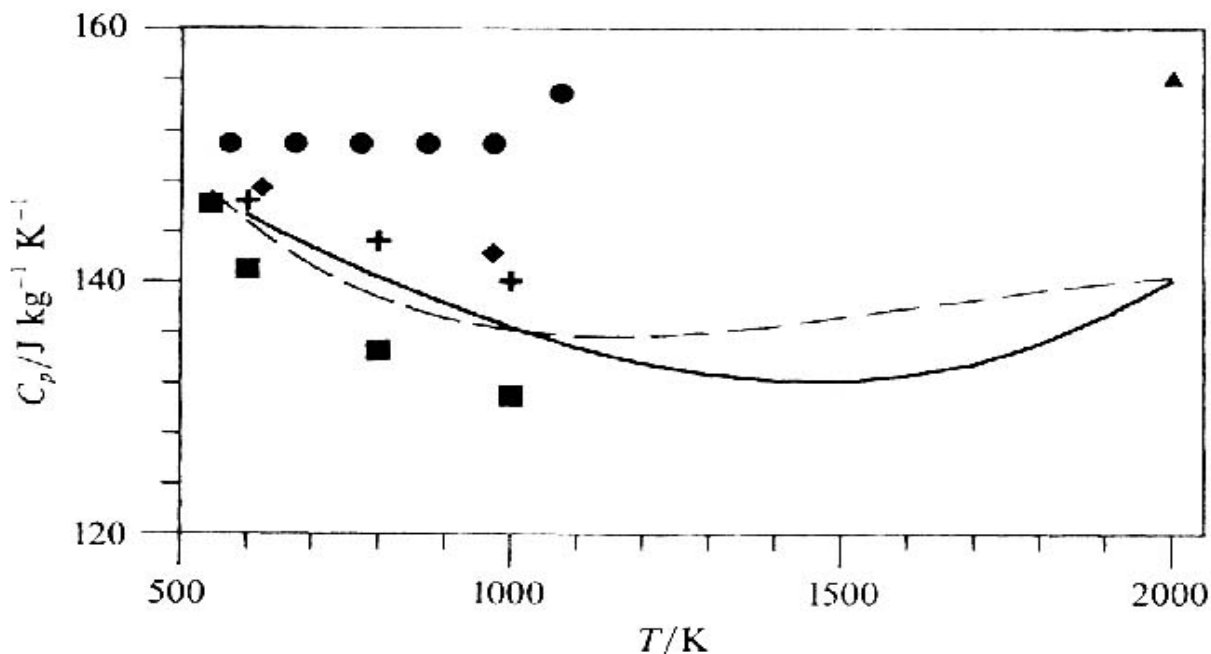


Рис.49. Данные по теплоемкости жидкого свинца (сплошная линия) и висмута (пунктирная линия) опубликованные в работе [85]. Треугольник в правой части рисунка - константа теплоемкости жидкого свинца, полученная в работе [86] импульсным методом.

Мы можем указать одну из немногих работ по импульсному нагреванию 1978 года [87], в которой такие первичные данные приведены. Из этих данных (Рис.33 на странице 120 в работе [87]), следует, что для жидкого ниобия на зависимости энтальпии от температуры наблюдается область перегиба при 4600 К (для измерений температуры использовались длины волн 650 нм и 900 нм). Выше этой температуры зависимость идет более круто, так что от 4600 К до 6000 К теплоемкость жидкого ниобия должна возрасти в 1,5 раза. Выше 6000 К зависимость энтальпии от температуры становится менее крутой, то есть теплоемкость снова падает. Автор работы [87] не ставил целью получение теплоемкости для широкой области жидкого состояния, констатируя лишь совпадение теплоемкости жидкого ниобия вблизи точки плавления с данными других измерений. Рассмотренные работы подтверждают

вывод о том, что детальное исследование теплоемкости жидких металлов при высоких температурах (с учетом характера температурных измерений) - до сих пор не проводилось.

Некоторые жидкие металлы, ранее исследованные в стационарных условиях эксперимента, показывают растущую величину теплоемкости с ростом температуры. Так, например, в работе [88] теплоемкость жидкого цезия является константой в диапазоне температур 1200 К – 1600 К, а теплоемкость жидкого олова растет по линейному закону на 15% в диапазоне температур от от 750 К до 1700 К.

Другие авторы фиксируют падение теплоемкости жидкого металла сразу после плавления. Так например, в экспериментальной работе [89] 1984 года получена теплоемкость жидкого магния от 944 К до 1600 К. Использовался импульсно-дифференциальный метод, который заключается в сравнении скоростей изменения температуры образца и эталона с известной теплоемкостью (молибден, в данном случае) при ступенчатом изменении температуры окружающей среды. Следует отметить, что данный метод не связан с дифференцированием зависимости энтальпии от температуры. Поэтому авторы [89] считают свои эксперименты - прямым измерением теплоемкости. Результаты [89] приведены на Рис.50, из рассмотрения которого следует, что теплоемкость жидкого магния сразу после плавления (от  $T = 940$  К) снижается на ~ 20%, достигая минимума при 1500 К. Как отмечают авторы [89], при дальнейшем росте температуры намечается тенденция к росту теплоемкости. Прежние измерения теплоемкости жидкого магния давали постоянное значение теплоемкости жидкого магния от температуры 940 К до 1300 К (смотри Рис.50, взятый авторами из работы [89]).

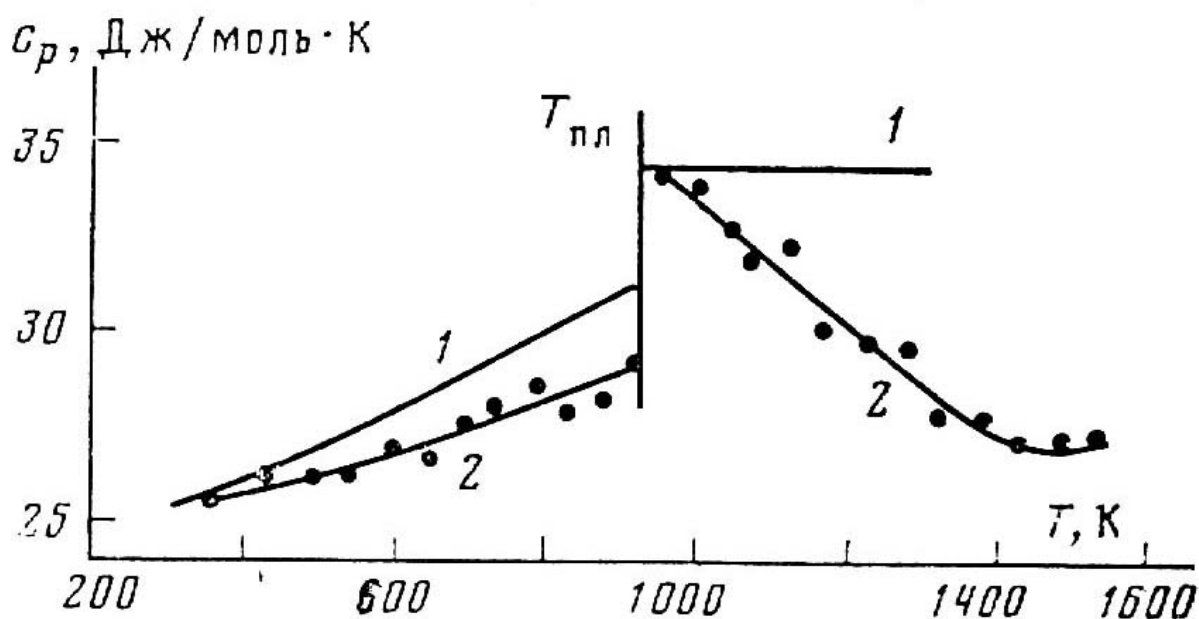


Рис.50. Теплоемкость твердого и жидкого магния [89].

- 1- (сплошная линия) - данные работы [90],
- 2- (точки и усреднение) - данные работы [89].

Результаты исследования авторов по зависимости теплоемкости жидкого циркония от температуры (до 4000 К) сводятся к следующему. Получены данные для двух случаев фиксирования температуры быстродействующим пирометром. В одном случае фиксировалось излучение плоской поверхности, в другом - излучение составной 4-х полосной модели черного тела.

1. Во- первых, следует отметить, что при регистрации излучения модели черного тела вблизи точки плавления сохранилось падение теплоемкости жидкого циркония, наблюдавшееся нами ранее (смотри прежнюю главу) при регистрации температуры поверхности плоского образца циркония. Но падение это (от 0,55 Дж/г\*К к 0,47 Дж/г\*К) для случая черного тела не столь значительное, как ранее (от 0,8 Дж/г\*К к 0,5 Дж/г\*К). Это говорит о том, что ранее наблюдавшееся падение в большей степени имеет причиной выравнивание исходной шероховатости образца после его плавления за время около 1 микросекунды. Однако падение теплоемкости (от 0,55 Дж/г\*К к 0,47 Дж/г\*К) сразу после плавления модели черного тела (как и дальнейший слабый рост после 3700 К), - есть результат, имеющий физические причины, связанные с изменением структуры жидкой фазы.
2. Результат авторов по теплоемкости жидкого циркония при высоких температурах (3000 - 4250 К) (Рис.44) не подтверждает данные (3000 К-3200 К), полученные в [53] и опубликованные в [49]. Рост теплоемкости жидкого циркония начинается по данным [53] при 2950 К, в нашем же случае при этом наблюдается едва заметное увеличение теплоемкости. В [53] при 3100 К достигается уже ~ 0,8 Дж/г\*К (наша графическая обработка двух последних экспериментальных точек зависимости энтальпии от температуры работы [53]). В нашем случае (Рис.5) теплоемкость начинает расти только при 3750 К.
3. В 1985 году в калориметре смешения методом магнитной левитации в [55] получена теплоемкость жидкого циркония (от  $T = 2130$  К до  $T = 2323$  К) как константа (0,425 Дж/г\*К  $\pm$  15,32 %). Исследовался цирконий 99,9 мас%, с содержанием гафния 0,035%. Авторы работы [55] получили для циркония теплоту плавления  $161 \pm 9,8$  Дж/г, что близко результату авторов данной книги ( $153 \pm 4$  Дж/г). Температура определялась по яркостной температуре поверхности (1947 К) и излучательной способности при известной

температуре плавления (2130 К). При этом излучательная способность жидкого циркония определялась авторами работы [55] в специальной серии измерений:  $0,377 \pm 0,014$  (длина волны не указана).

4. Тщательные измерения оптических свойств циркония в точке плавления были выполнены Ардом Цезаирлианом в 1994 году в [79]. Образцы в виде фольги (толщина 250 микрон) с содержанием циркония 99,8% нагревались в атмосфере аргона электрическим током за время 0,18-0,7 секунды. Перед нагреванием поверхность циркониевой фольги обрабатывали абразивом (!), после этого шероховатость составляла 0,15-0,5 микрона. Регистрировалось температурное плато при плавлении циркония. Температура в начале плато отличалась от температуры в конце плато не более чем на (-0,4)-(+1,9) К. Температура плато не изменялась при изменении скоростей нагрева от  $10^3$  К/с до  $7 \cdot 10^3$  К/с. Для нормальной излучательной способности ( $\epsilon$ ) циркония в точке плавления обнаружена падающая зависимость с ростом длины волны. Так для длины волны 550 нм ( $\epsilon \approx 0,38$ ), а для длины волны 900 нм ( $\epsilon \approx 0,34$ ).  
Данные Арда Цезаирлиана [79] важны тем, что при медленном импульсном нагревании (доли секунды) регистрируется постоянный уровень плато при плавлении циркония. Такое же постоянное плато регистрируется нами в случае быстрого нагревания (единицы микросекунд), плоских фольг циркония. Однако при быстром импульсном нагреве составной модели черного тела циркония регистрируется растущее плато при плавлении. Это говорит о том, что проявляется неоднородность нагревания. Неоднородность нагрева может состоять в том, что поперечные сечения модели черного тела имеют некоторый разброс (вдоль полости), и нагреваются с несколько разной скоростью. При этом пирометр регистрирует излучение всей полости, которая неравномерно нагрета. Этот неравномерный нагрев, который может давать незначительную погрешность при измерении энтальпии, фиксируется пирометром. В случае же плоских фольг тот же пирометр не фиксирует роста плато плавления, так как он регистрирует излучение очень малой площадки диаметром 0,5 мм (условно регистрируется излучение одного сечения). Выход может быть найден при использовании более толстых фольг, когда неравномерность прокатки, возможно, не так сильно сказывается на толщине фольги вдоль образца. Но, во-первых, авторы не имели широкого выбора фольг. Во-вторых, для нагрева толстых фольг, особенно для модели черного тела (четыре полоски фольги), требуется установка с более мощной энергетикой. Наша установка может нагреть более толстые образцы, но длительность нагрева увеличиться с 5 микросекунд до 20-25

микросекунд. Это приведет к дополнительной ошибке в определении величины электрического тока, так как пояс Роговского (измеритель тока) рассчитывался нами для длительностей не более 10 микросекунд.

Тем не менее, данные по теплоемкости жидкого циркония для случая фиксирования температуры поверхности и для случая фиксирования температуры составной модели черного тела - дают близкие результаты до 4000 К.

## 9. СВОЙСТВА ЦИРКОНИЯ ОТ ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ (2128 К) ДО 4100 К, полученные с использованием клиновидной (двухполосной) плавящейся модели черного тела

Для измерения истинной температуры тугоплавких металлов в жидком состоянии ранее использовалась плавящаяся модель черного тела, представляющая собой трубочку, свернутую из металлической фольги. Оптический световод пирометра был направлен внутрь модели черного тела с одного из ее торцов, второй торец был плотно сжат (Рис.51).

Экспериментальная работа по измерению истинной температуры тантала в твердом и жидком состояниях при быстром (микросекунды) нагревании была опубликована в 1976 году [37]. Измерение температуры (2200-4200 К) было проведено с использованием модели абсолютно черного тела. Модель выполнена из фольги в виде трубочки малого диаметра, в один из концов которой вставлен оптический световод.

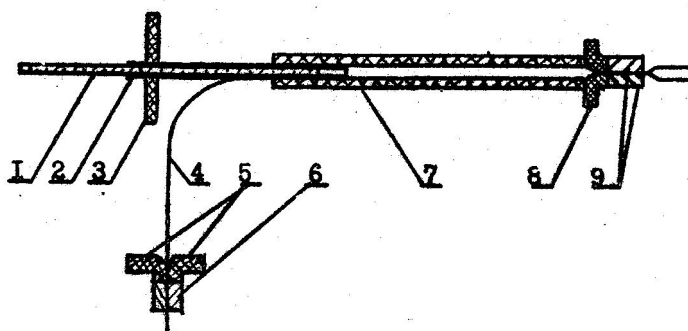


Рис.51. Модель черного тела, разработанная Г.И.Можаровым.

В дальнейшем, с помощью этой модели были получены экспериментальные данные [39] для теплоемкости ниобия в жидком состоянии до 5000 К (Рис.52).

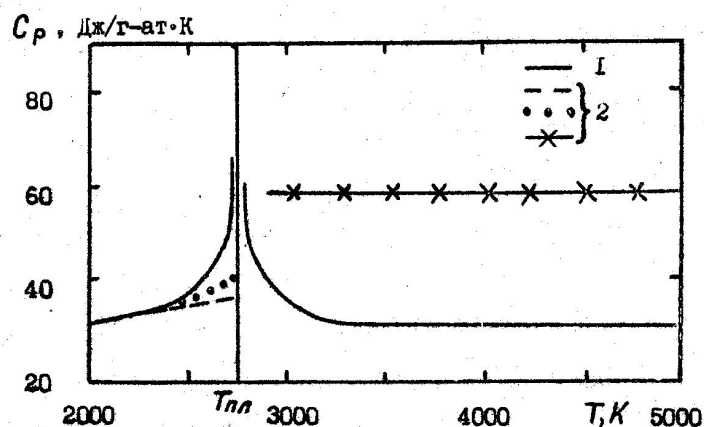


Рис.52. Теплоемкость твердого и жидкого ниобия, полученная с использованием модели черного тела в виде трубочки. Гладкие кривые – эксперимент [39]; прямая с крестиками – прежние измерения без применения модели черного тела.

Основной результат применения модели черного тела виден на Рис.52: данные без применения модели черного тела дают завышенные значения теплоемкости жидкого ниобия (прямая с крестиками). В дальнейшем была предложена более совершенная модель плавящегося черного тела (состоящая из двух ленточек фольги металла), подробно изложенная ниже.

При быстром (единицы микросекунд) импульсном нагревании электрическим током образцов из фольги циркония измерялось электрическое сопротивление, удельная введенная энергия (удельная энтальпия), а также температура с помощью быстродействующего пирометра и твердотельного световода. Получена зависимость удельной энтальпии  $E$  от температуры (2128– 4100 К) при атмосферном давлении. Изменялись зависимости спектральной плотности излучения от энтальпии на длине волны 0.855 мкм для плоских поверхностей, а также для клиновидной модели черного тела, изготовленной из фольги циркония. Клиновидная модель собиралась только из двух полосок металла (а не из 4-х, как ранее). Температура вычислялась по формуле Планка. Температурное плато на зависимости  $T$  от  $E$  при плавлении модели черного тела использовалось для калибровки, и значение температуры плато считалось равным равновесной температуре плавления 2128 К. Модель представляет собой всего две полоски циркония с вводом световода сбоку - в зазор между двумя полосками (2-х полосная модель черного тела). Работа выполнялась с целью разработки и экспериментальной проверки модели черного тела, применимой как для металлов, так и для графита, и получения температурных зависимостей теплофизических свойств жидких металлов и жидкого углерода при высоких температурах в условиях быстрого импульсного нагревания. Измерения выполнялись с применением четырехканального цифрового осциллографа Tektronix TDS 754C.

При импульсном нагреве электрическим током проволочных образцов циркония получены экспериментальные данные о зависимости плотности жидкого циркония и его удельного электросопротивления от температуры. Плотность жидкого циркония определялась с помощью лазерного флэш-метода. Подсветка образца производилась Nd-YAG лазером с модулированной добротностью (длительность вспышки - 6 нс). Для теневого фотографирования применялась ПЗС-видеокамера.

При измерениях температуры жидкого циркония от 2128 до ~ 4000 К в условиях быстрого импульсного нагревания требуется либо измерение излучательной способности

поверхности образца в зависимости от температуры, либо создание модели черного тела с излучательной способностью, близкой к единице. Хорошо известны способы создания моделей черного тела для твердых веществ. В нашем случае требуется построить модель черного тела, которая существовала бы не только в твердом, но и в жидком состоянии. Была предложена составная модель черного тела, элементы которой изготавливаются из отдельных плоскостей. Это позволяет использовать такую модель при исследовании непластичных проводящих материалов, например, закаленных сталей или графита. Отметим, что в условиях быстрого (без тепловых потерь) импульсного нагрева электрическим током в условиях постоянного внешнего давления (при временах нагрева, позволяющих реализоваться тепловому расширению), рассеянное в металле джоулево тепло  $R \times I^2 \times t$  (где  $R$  – сопротивление образца,  $I$  – ток,  $t$  – время нагрева) равно энтальпии. Для измерения температуры быстродействующим пирометром использовался быстродействующий пирометр на основе кремниевого фотодиода (время установления с точностью  $1\% < 12$  нс), малым уровнем шума и малой нелинейностью коэффициента преобразования. Спектральная плотность излучения образца фиксировалась на длине волны 855 нм пирометром с помощью кварцевого или стеклянного световодов.

Поскольку при изменении температуры от 2000К до 4000К спектральная яркость теплового излучения на длине волны 855 нм меняется в 45 раз, динамический диапазон осциллографа оказывается слишком малым, чтобы зарегистрировать сигнал пирометра с приемлемой точностью. Поэтому для его регистрации приходится использовать два канала осциллографа.

Один и тот же сигнал пирометра записывался в каналах цифрового осциллографа, Tektronix TDS754C, имеющих различную чувствительность. Чувствительность одного из каналов подбиралась так, чтобы надежно регистрировать температурное плато при плавлении циркония. Сигнал этого канала высокой чувствительности зашкаливал при температуре  $T \sim 2300$  К. Второй канал (малой чувствительности) регистрировал спектральную яркость вплоть до 4000 К и выше. При дальнейших расчетах сигналы по обоим каналам сшивались, так что получалась единая, гладкая кривая (Рис.53).



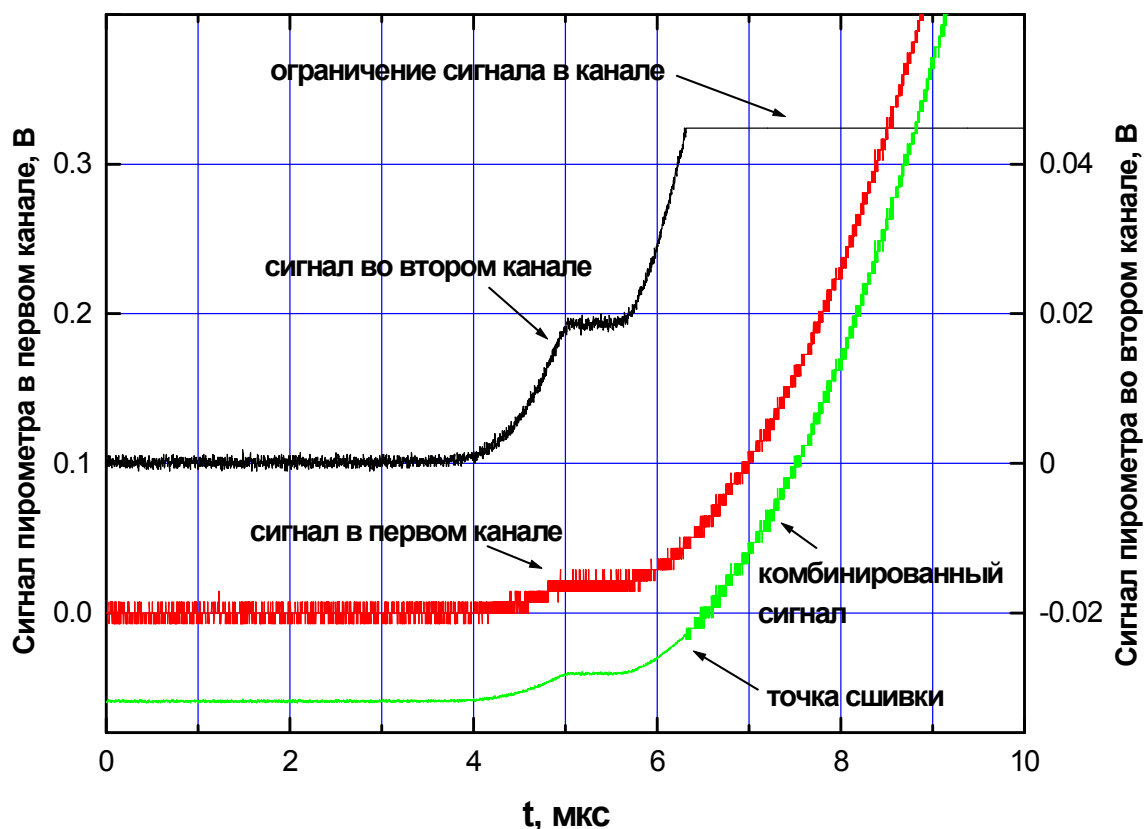


Рис.53. Спектральная (855 нм) яркость плоской фольги циркония в зависимости от времени: 1 - сигнал пирометра на менее чувствительном канале, 2 - сигнал пирометра на более чувствительном канале. Нижняя кривая - сшитый сигнал (сдвинуто по оси ординат). Точка сшивки (соответствующая определенному моменту времени) указана правой стрелкой внизу рисунка.

### 9.1. Измерение температуры жидкого циркония по излучению клиновидной (двухполосной) модели черного тела.

Экспериментальная работа по измерению температуры тантала в твердом и жидком состояниях при быстром (микросекунды) нагревании была опубликована в 1976 году [37]. При плотности греющего тока  $5 \cdot 10^{10}$  А/см<sup>2</sup> исследована температурная зависимость электрического сопротивления  $R(T)$  тантала в твердом и жидком состояниях в интервале температур 2200 – 4200 К. Измерение температуры было проведено с использованием модели абсолютно черного тела. Модель выполнена из фольги в виде трубочки малого диаметра, в один из концов которой вставлен оптический световод. Установлено, что при таком нагревании зависимость  $R(T)$  в твердом состоянии не отличается от равновесной. В жидком состоянии сравнение не проводилось в связи с отсутствием подобных результатов в литературе.

Предложена модель черного тела, которая состоит из двух полосок металла шириной  $\sim 1,5$  мм и длиной  $\sim 30$  мм. Две стороны этих полосок сжимаются по всей их длине, а две другие имеют незначительный зазор ( $\sim 60$  мкм). Этот боковой зазор используется для ввода световода (на  $0,3$  мм) внутрь. В этом случае применяется гибкий стеклянный световод, имеющий  $20\text{--}80$  волокон (диаметром  $50$  мкм каждое). Эти волокна распределяются в один слой по длине бокового зазора и вставляются внутрь образца. Отношение глубины клиновидной модели черного тела ( $1,2$  мм) к ее зазору ( $0,06$  мм) составляет  $20$ .

Ввиду важности понимания предложенной модели черного тела, повторим ее описание другими словами. Модель представляет собой две полоски фольги, шириной  $1,5$  мм, длиной  $40$  мм и толщиной  $26\text{--}100$  мкм. Эти полоски складываются вместе так, что одна плотно лежит на другой. В таком виде полоски зажимаются в плоскопараллельных токоподводящих контактах, расстояние между которыми около  $30$  мм. Получается как бы сдвоенный фольговый образец. Вдоль одной из сторон полоски разводятся на расстояние около  $100$  мкм. В образовавшуюся щель вводятся на глубину около  $0,2$  мм несколько десятков оптических волокон, каждое из которых имеет диаметр  $50$  мкм. Все волокна расположены в одной плоскости плотно одно к другому. Противоположные края полосок остаются плотно сомкнутыми. Таким образом, каждое волокно смотрит в как бы слегка приоткрытую книгу. На противоположном конце все волокна собираются в круглый пучок, и их излучение направляется в пирометр. На Рис.54 приведена фотография образца в виде этой клиновидной двухполосной модели с установленными оптическими волокнами. На Рис.55 схематически показано сечение образца с введенным внутрь световодом.

Отношение глубины клиновидной двухполосной модели черного тела ( $1,2$  мм) к ее зазору ( $0,06$  мм) составляет  $20$ , что примерно соответствует отношению длины к ширине пластинки в четырехполосной модели. Преимущество варианта двухполосной модели перед рассмотренными выше состоит в том, что в поле зрения пирометра не попадают концевые участки внутренней полости. При этом световод пирометра, помещенный в двухполосную модель черного тела, регистрирует излучение поверхностей с меньшей неоднородностью нагрева. Недостаток модели заключается в том, что с помощью простой операции скалывания трудно получить торцы высокого качества на нескольких десятках волокон. Этим, в частности, объясняется большой разброс данных при измерении излучательной способности. Эта трудность может быть устранена, если применить в пирометре

фотоприемник с лавинным фотодиодом, имеющим внутреннее усиление. В этом случае вместо десятков оптических волокон потребуется только одно.

Для оценки эффективной излучательной способности клиновидной двухполосной модели применим формулу Менденхолла из справочника [91], справедливую для излучения, выходящего вдоль оси симметрии модели:

$$\varepsilon_{\text{эфф}} = 1 - \rho^{\frac{\pi}{\theta}}$$

где  $\rho$  – коэффициент отражения поверхности полости,  $\theta$  - угол при вершине клина.

Тогда для  $\rho=0,8$  и  $\theta=0,1$  получим  $\varepsilon_{\text{эфф}} = 0,999$ . Для  $\rho < 0,8$   $\varepsilon_{\text{эфф}}$  еще меньше отличается от 1.

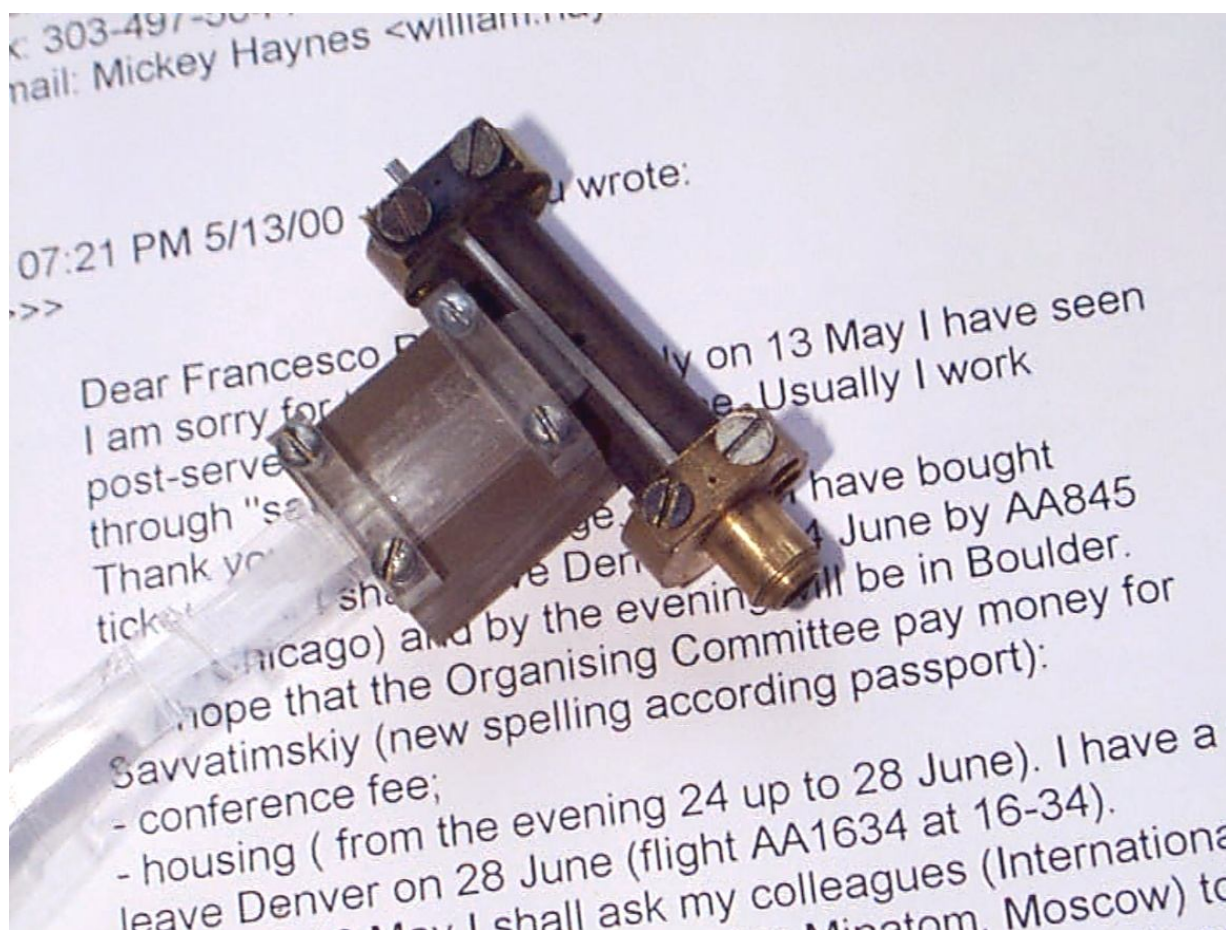


Рис. 54. Клиновидная модель черного тела (правая часть) совместно со световодом (левая часть), входящим в зазор между двумя металлическими фольгами.

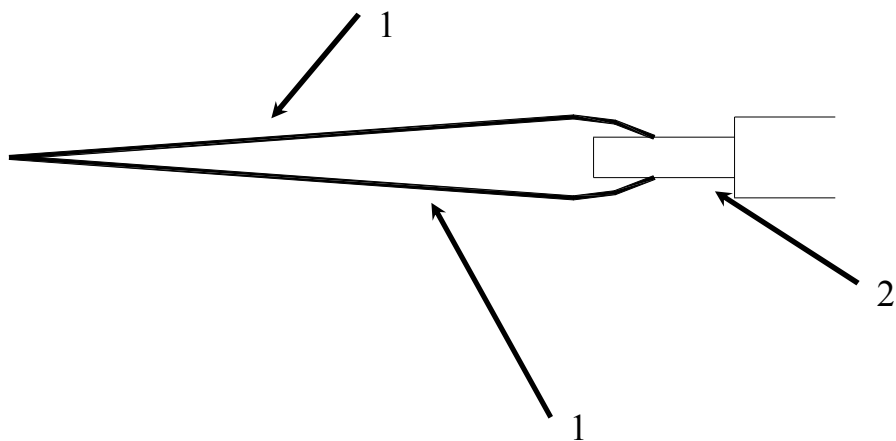


Рис.55. Общий вид и разрез клиновидной двухполосной модели черного тела.  
1 – полоски фольги. 2 – оптические волокна.

Нагревание клиновидной модели черного тела показало, что в области плавления циркония наблюдается почти постоянное температурное плато.

Клиновидная (двухполосная) модель черного тела представлена на Рис.56.

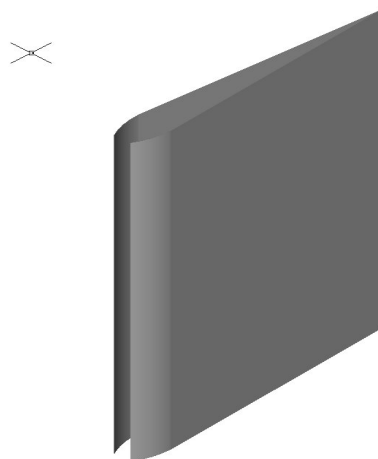


Рис. 56. Модель черного тела, состоящая из двух фольг (В.Н.Коробенко).  
Ток – сверху вниз (или снизу вверх). Наконечник световода – сбоку, вблизи зазора (0.1-0.2 мм) между фольгами (ширина 3 мм).

Удельная энтальпия вычислялась из измерений массы образца, тока через него и напряжения на образце по формуле:

$$E(t) = \frac{1}{m} \cdot \int_0^t (U(t) - L \cdot \frac{dI(t)}{dt}) \cdot I(t) \cdot dt$$

где  $m$  – масса образца,  $U(t)$  – напряжение на образце,  $L$  - индуктивность образца,  $I(t)$  – ток через образец.

Температура вычислялась из измерений выходного напряжения пирометра, пропорционального спектральной яркости теплового излучения с поверхности фольги или из полости по закону Планка:

$$T = \frac{c_2}{\lambda \ln\left(1 + \frac{U(t)}{U_m} (e^{hc/\lambda k T_m} - 1)\right)}$$

где  $c_2 = hc/k$  – вторая радиационная константа,  $\lambda$  - центральная длина волны пропускания интерференционного фильтра,  $U(t)$  – выходное напряжение пирометра,  $U_m$  – выходное напряжение пирометра на плато плавления,  $T_m = 2128\text{K}$  – температура плавления циркония.

Первые измерения энтальпии и температуры циркония были выполнены на полосках из неотожженной циркониевой фольги, толщиной 20 мкм. Они дали следующий результат (Рис.57). Видно, что кривая 1 имеет очень плохое плато плавления – изменение температуры на плато достигает 100К, отсутствуют изломы в начале и в конце плавления. Это является признаком сильно неоднородного нагрева образца. Отжиг той же самой фольги радикально улучшил ситуацию (кривая 2 на Рис.57). Однако исследование зависимости сопротивления отожженного образца от энтальпии показало, что вблизи энергии  $1,4 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$  имеется излом на зависимости сопротивления от энтальпии. Такое поведение было характерно для всех пяти исследованных образцов. Поскольку в этой области энтальпий трудно ожидать каких-либо особенностей на этой зависимости, да они отсутствуют и в литературных данных, остается предположить, что образец из фольги, толщиной 20 мкм теряет устойчивость и эта фольга не пригодна для изготовления образцов. Повторяемость результатов говорит о том, что эта неустойчивость образцов носит мелкомасштабный характер и связана, скорее всего, с тем, что шероховатость фольги сравнима с ее толщиной.

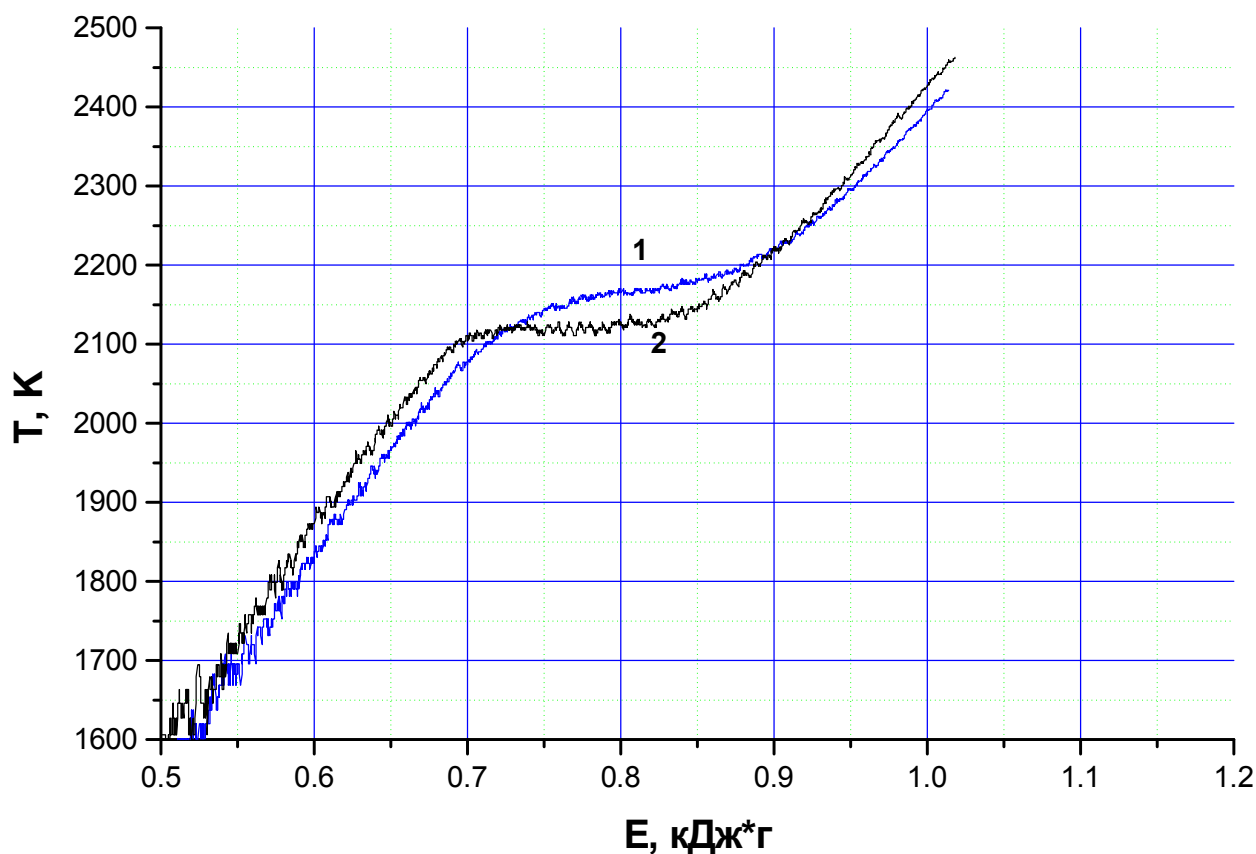


Рис.57. Зависимости температуры от удельной энтальпии, полученные в экспериментах с полосками фольги, толщиной 20 мкм.

1- неотожженная фольга

2 - отоженная фольга

Зависимости температуры от энтальпии для фольговых образцов с малой шероховатостью поверхности, толщиной 46 мкм, показаны на Рис.58. Зависимости сопротивления этих образцов от энтальпии гладкие вплоть до  $2 \text{ кДж}\cdot\text{г}^{-1}$ . Это говорит об их пригодности для исследования циркония вплоть до этих значений энтальпии. С целью выяснить влияние окисного слоя на зависимость температуры от энтальпии эта фольга была отполирована. Толщина снятого полировкой слоя не превышала 1 мкм. В результате такой операции зависимости изменились (Рис.58, кривые 1 – 4). Можно заключить, что окисный слой на поверхности действует как сток тепла, охлаждая тонкий поверхностный слой металла, в результате чего измеряемая теплоемкость оказывается завышенной. Это обстоятельство отличает быстрый импульсный нагрев от медленного нагрева, при котором такой слой успевал бы прогреться и не влиял бы столь существенно на измерения теплоемкости.

С учетом изложенного, для изготовления моделей черного тела в дальнейшем использовалась только полированная фольга фирмы Sundwig, толщиной 46 мкм.

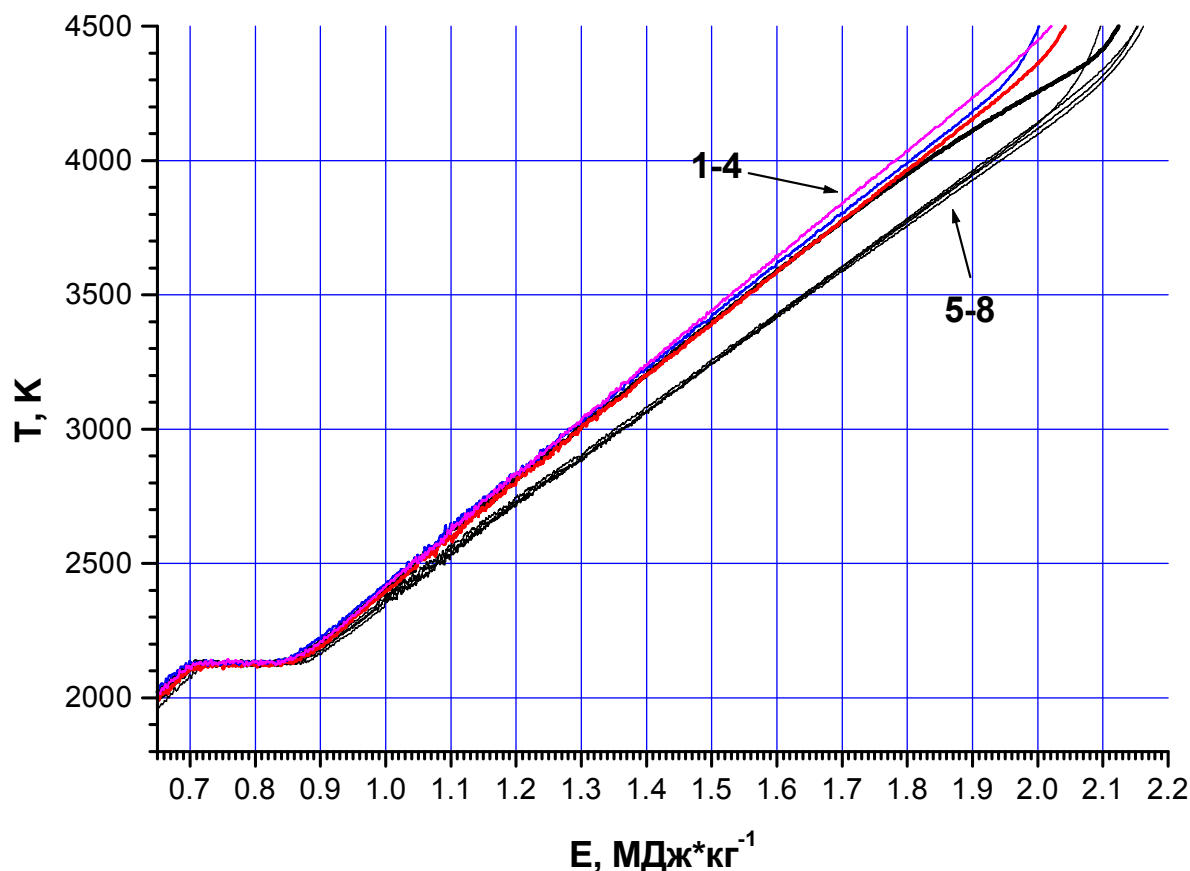


Рис.58. Зависимость температуры плоской фольги циркония от удельной энтальпии, полученная в предположении постоянства излучательной способности:

(1–4) - для четырех разных полированных образцов из фольги циркония;

(5–8) - для четырех разных не полированных образцов из фольги циркония.

Во всех случаях значение температуры при плавлении считалось равным равновесной температуре плавления 2128 К.

На Рис.59 показаны две термограммы для моделей черного тела изготовленных из этой фольги. Видно, что кривая 1, относящаяся к четырехполосной модели имеет значительный наклон плато плавления и сильно сглаженные углы в начале и конце плавления.

Подобный вид имеют и термограммы для круглых трубчатых моделей. Всего было проведено 7 экспериментов с четырехполосными и 3 с круглыми моделями, и все они дали подобные результаты. Можно предположить, что причиной такой картины является неизотермичность полости в области контактов. Клиновидная двухполосная модель устроена так, что позволяет визировать только центральную часть полости. Термограмма для этой модели показала гораздо меньший наклон в области плато и отчетливые углы в начале и

конце плавления (кривая 2 на Рис.59). Разница температур на плато в начале и в конце плавления не превышает 30К.

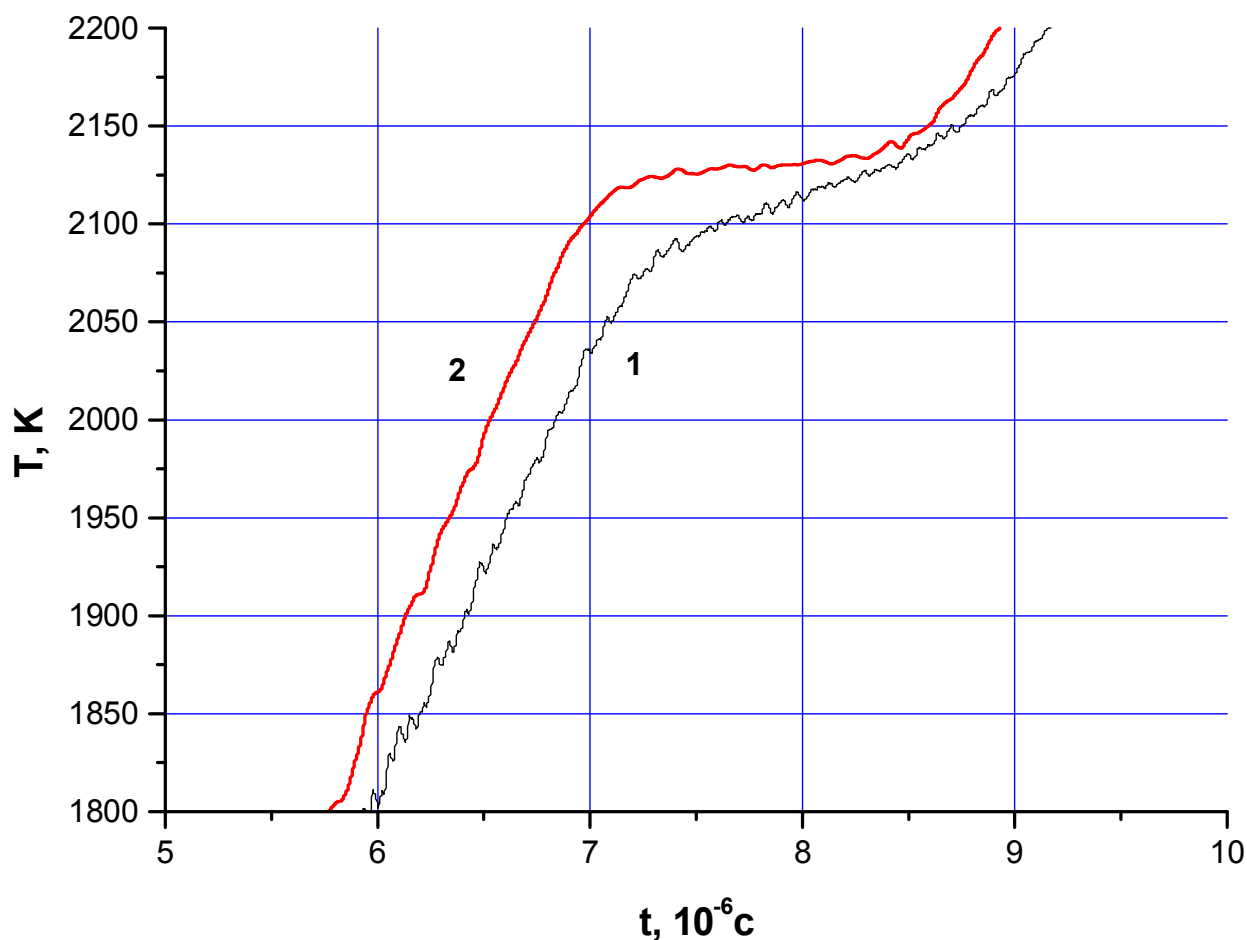


Рис.59. Зависимости температуры от времени в области плавления циркония, определенные с помощью различных моделей черного тела:

1 – модель из четырех полосок циркония с торцевым вводом одного оптического световода, с диаметром сердцевины 900 мкм.

2 – клиновидная двухполосная модель с боковым вводом 80-ти оптических волокон, диаметром 50 мкм.

На Рис.60 показана зависимости удельной энтальпии циркония  $E$  от температуры  $T$ , полученные в настоящей работе с использованием клиновидной двухполосной модели черного тела (кривая 3). Кривая 3 получена усреднением трех экспериментальных кривых. Все три эксперимента проводились в одинаковых условиях на клиновидной модели из одного и того же типа фольги. Для сравнения здесь же показан результат, полученный в экспериментах с излучением от плоских поверхностей той же самой фольги стандартным



методом (кривая 2). При этом температурное плато при плавлении приравнялось температуре плавления циркония 2128 К, а излучательная способность выше точки плавления полагалась постоянной. Эта зависимость также получена усреднением результата трех экспериментов, проведенных в одинаковых условиях.

Полученные нами данные хорошо аппроксимируются полиномом четвертой степени (кривая 2) для температур 2140–4100 К (в МДж/кг):

$$E = - 0.90499 + 0.00154T - 5.40763 \times 10^{-7}T^2 + 1.14616 \times 10^{-10}T^3 - 8.14928 \times 10^{-15}T^4, \quad (1)$$

И, наконец, кривая 1 (Рис.60) – это рекомендуемая в [80] зависимость.

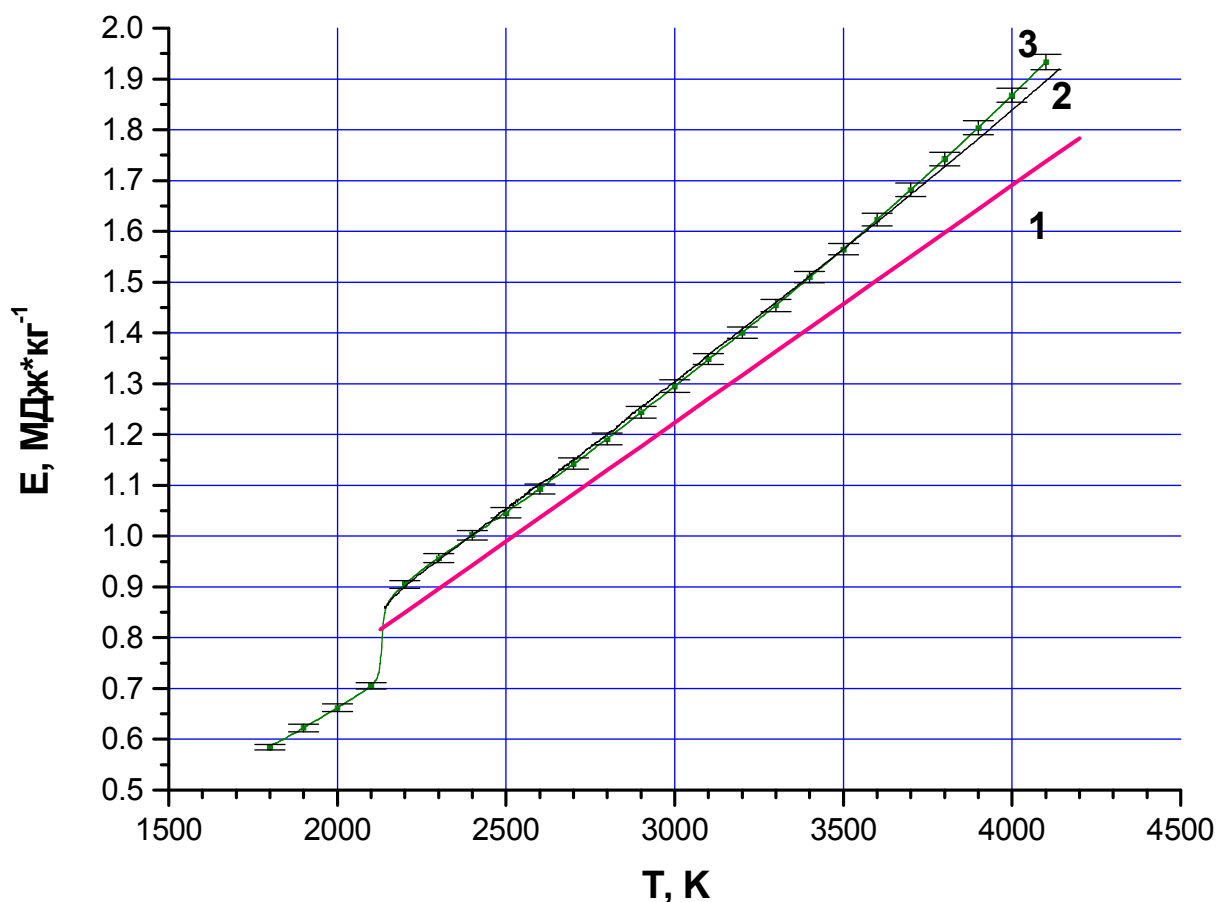


Рис.60. Зависимость удельной энтальпии от температуры для твердого и жидкого циркония. 1 –данные [80].

2 – экспериментальные данные настоящей работы, температура определялась по излучению плоских поверхностей.

3 – экспериментальные данные настоящей работы, полученные с помощью клиновидной двухполосной модели черного тела, вертикальными черточками показано стандартное отклонение от среднего для трех испытанных образцов.

Измерение температуры плавления углерода на подобной модели черного тела, сделанной из графита, привело к температуре плавления углерода  $4800 \pm 200$  К.

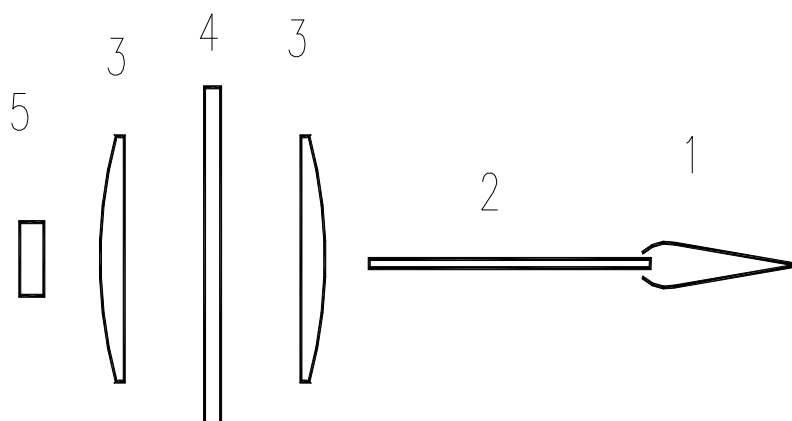


Рис.61. Схема измерения температуры на модели черного тела.

1- модель; 2- световод; 3- линза; 4 – фильтр; 5 - фотодетектор

Ток – сверху вниз (или снизу вверх). Наконечник световода – сбоку, вблизи зазора (0.1-0.2 мм) между фольгами (ширина 3 мм).

Температурные измерения несколько различны при исследовании металлов и графита. Для металлов в виде фольг, нагреваемых в воздушной среде (Al, Cu, Ni, Zr, Hf) удалось создать модель черного тела, которая работала как черное тело также и в жидком состоянии, до 4100 К.

Элементы модели черного тела изготавливаются из отдельных плоскостей. Это позволяет использовать такую модель при исследовании непластичных проводящих материалов, например, закаленных сталей или графита. Две фольги сжимались вместе вдоль одной из боковых сторон, со второй стороны фольги немного разведены, образуя узкий зазор (около 0.2 мм) вдоль сжатых фольг. В этот зазор входит плоский наконечник световода, ведущий к быстродействующему фотодиоду. Использовался быстродействующий пирометр на основе кремниевого фотодиода (время установления с точностью  $1\% < 12$  нс).

Принято считать, что плавление образца металла начинается с поверхности. В случае нагрева импульсом тока тепловыделение происходит во всем объеме образца (по закону Джоуля). В общем случае плавление начинается по границам зерен (для поликристалла). Поверхность поликристалла целиком состоит из границ зерен, - именно поэтому можно считать, что плавление образца начинается с поверхности.

## 9.2. Удельная теплоемкость жидкого циркония до 4100 К, температура измерялась по клиновидной модели черного тела.

Использование модели черного тела позволило получить свойства металлов в широкой области жидкого состояния. Сравнение различных данных для теплоемкости жидкого циркония представлено на Рис.62. Оценка максимальной систематической погрешности измерения удельной теплоемкости  $C_p$  при импульсном нагреве для циркония дает 6.9% при 4000 К.

Для получения данных по теплоемкости требуется получить в эксперименте зависимость введенной в металл удельной энергии от температуры. Дифференцирование этой зависимости даст нам искомую теплоемкость как функцию температуры. При измерениях температуры жидкого циркония на 2000 К выше точки плавления требуется калибровка температурной шкалы. В этом случае самым надежным способом является создание модели черного тела с излучательной способностью близкой к 1.

Эта модель представляла собой всего две полоски циркония с вводом плоского световода сбоку - в зазор 60 микрон между двумя полосками. Было проведено два способа обработки результатов экспериментов.

В первом случае для каждого из 3-х измерений температуры 2-х полосной модели черного тела определялась теплоемкость, затем данные трех расчетов теплоемкости усреднялись. Во втором случае сначала определялось среднее из трех измерений зависимости удельной энергии от температуры  $E(T)$ , затем средняя зависимость  $E(T)$  дифференцировалась. Оба результата дали практически совпадающий результат, который представлен на Рис.62. На Рис.62 наблюдаются два участка с существенно различными зависимостями теплоемкости от температуры. На первом участке, в узком диапазоне температур 2150 - 2400 К (сразу после плавления) наблюдается резкое падение теплоемкости от значения  $\sim 0,65 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  к значению  $\sim 0,43 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . На втором участке, в широком диапазоне температур 2400 - 4100 К, наблюдается монотонный рост теплоемкости от  $\sim 0,43 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  к более высокому значению  $\sim 0,62 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  при 4100 К. На Рис.62 17 разброс экспериментальных данных для трех исследованных образцов 2-х полосной модели черного тела вблизи 4000 К не превышает  $\pm 5\%$ .

В эксперименте пирометр регистрирует наклонное температурное плато при плавлении (температура в конце плато на 20 К выше, чем в начале). Из этого следует, что температура тонкого слоя на поверхности образца после плавления на 20 К выше, чем в целом по

образцу. Оценки показали, что за время плавления образца теплопроводность не успевает обеспечить выравнивание температуры поверхностного слоя. За время порядка 1 микросекунды это выравнивание температуры выглядит как повышенная теплоемкость (сразу после плавления).

На Рис.63 представлена аппроксимация полиномом экспериментальных данных для правой (высокотемпературной) части теплоемкости от 2400 К до 4100 К. Измерения авторов для теплоемкости жидкого циркония при высоких температурах не подтверждают данные о росте теплоемкости при 3000 К-3200 К, полученные в [53] и опубликованные в [49]. В [53] при 3100 К достигается уже  $\sim 0,8$  Дж/г\*К (наша графическая обработка двух последних экспериментальных точек зависимости энтальпии от температуры по работе [53]).

В 1985 году в калориметре смешения методом магнитной левитации в [55] получена теплоемкость жидкого циркония (от  $T = 2130$  К до  $T = 2323$  К) как константа ( $0,425$  Дж/г\*К  $\pm 15,32$  %). При этом излучательная способность жидкого циркония определялась авторами в специальной серии измерений и равна  $0,377 \pm 0,014$  (длина волны не указана). Слабое, но заметное (Рис.62) снижение теплоемкости жидкого циркония (от 2128 К до 2200 К) зарегистрировано в [92] тем же методом магнитной левитации.

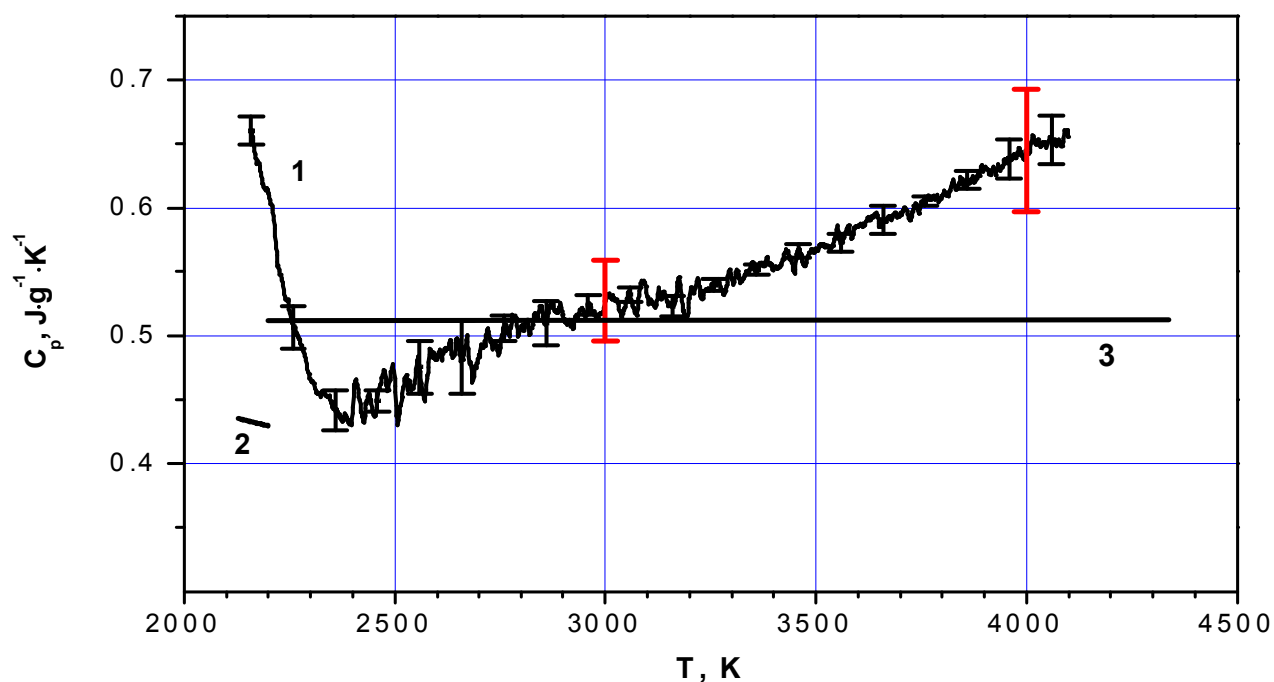
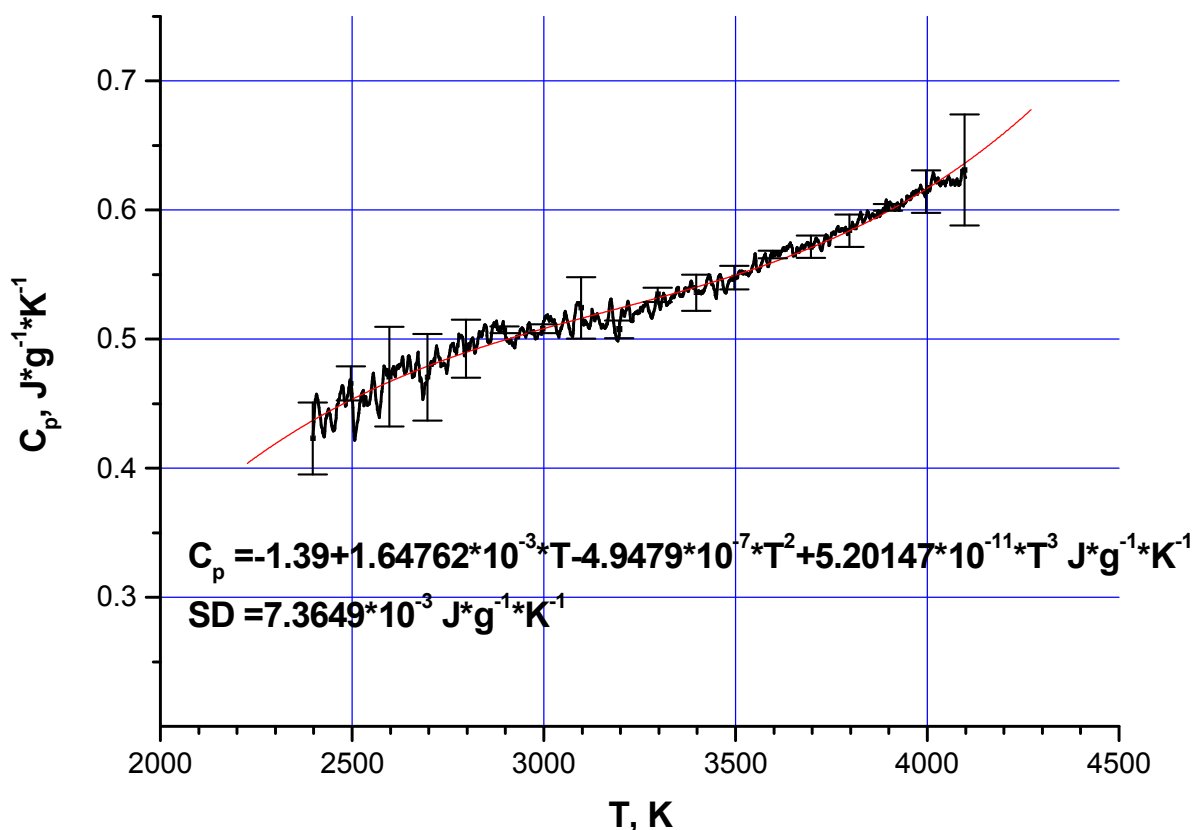


Рис.62. Теплоемкость жидкого циркония в различных экспериментах.  
1 –Результат авторов от 2150 К до 4100 К для 2-х полосной модели черного тела.

На зависимости указано стандартное отклонение от среднего для трех исследованных образцов. Для температур 3000 и 4000 К указана суммарная погрешность измерений.  
 2 – Эксперимент [55] в диапазоне температур 2128-2200 К, левитационный метод.  
 3 – данные [80].

Дальнейшая обработка полученного результата для теплоемкости жидкого циркония позволила получить расчетный многочлен, отражающий экспериментальный результат (Рис.63).



**Рис.63. Удельная теплоемкость жидкого циркония (2400 К - 4100 К) при 1 атм. по экспериментальным данным для клиновидной (2-х полосной) модели черного тела**  
 Для усредненных экспериментальных данных (толстая линия) приведены стандартные отклонения. Экспериментальные данные аппроксимированы полиномом (тонкая линия).  
 Внизу рисунка приведен полином с указанием стандартного отклонения аппроксимации.

Ознакомление с опубликованными в литературе работами (Глава 8) позволяет сделать вывод о том, что теплоемкость жидких металлов зависит от температуры, и может, как расти, так и снижаться с ростом температуры. Поэтому детальные исследования теплоемкости жидких металлов, на новом уровне импульсных цифровых измерений, - желательны.

Максимальная систематическая погрешность измерения удельной энтальпии составляет  $\pm 6\%$  по всей исследованной области жидкого состояния. Погрешность измерения температуры, в основном обусловлена ростом температуры в точке плавления, и составляет 0.4% вблизи плавления, а для температуры  $\sim 4000\text{ K}$  – не более 0,8%. Другие источники погрешностей дают суммарный вклад не более чем 0.5%.

Погрешность импульсных измерений теплоемкости включает погрешность измерения массы ( $\pm 0,5\%$ ), мощности ( $\pm 5\%$ ), а также температурную составляющую погрешности (от 1,6% в начале жидкого состояния (2200 K), до 3% при 4000 K). Ошибка измерения мощности может быть снижена (до 3,5%) за счет учета дрейфа нулевой линии осциллографа TDS 754C.

Оценка максимальной систематической погрешности измерения удельной теплоемкости дает 7-8% при температуре 4000 K. Случайная погрешность (стандартное отклонение от среднего) указана на Рис. 62 .

Для проверки надежности результатов, полученных с использованием клиновидной двухполосной модели черного тела, аналогичные измерения были проведены также и на моделях, изготовленных из молибдена и вольфрама. На Рис.64 показана зависимость температуры от удельной энтальпии вольфрама, полученная в настоящей работе и также данные, полученные разными методами в других работах.

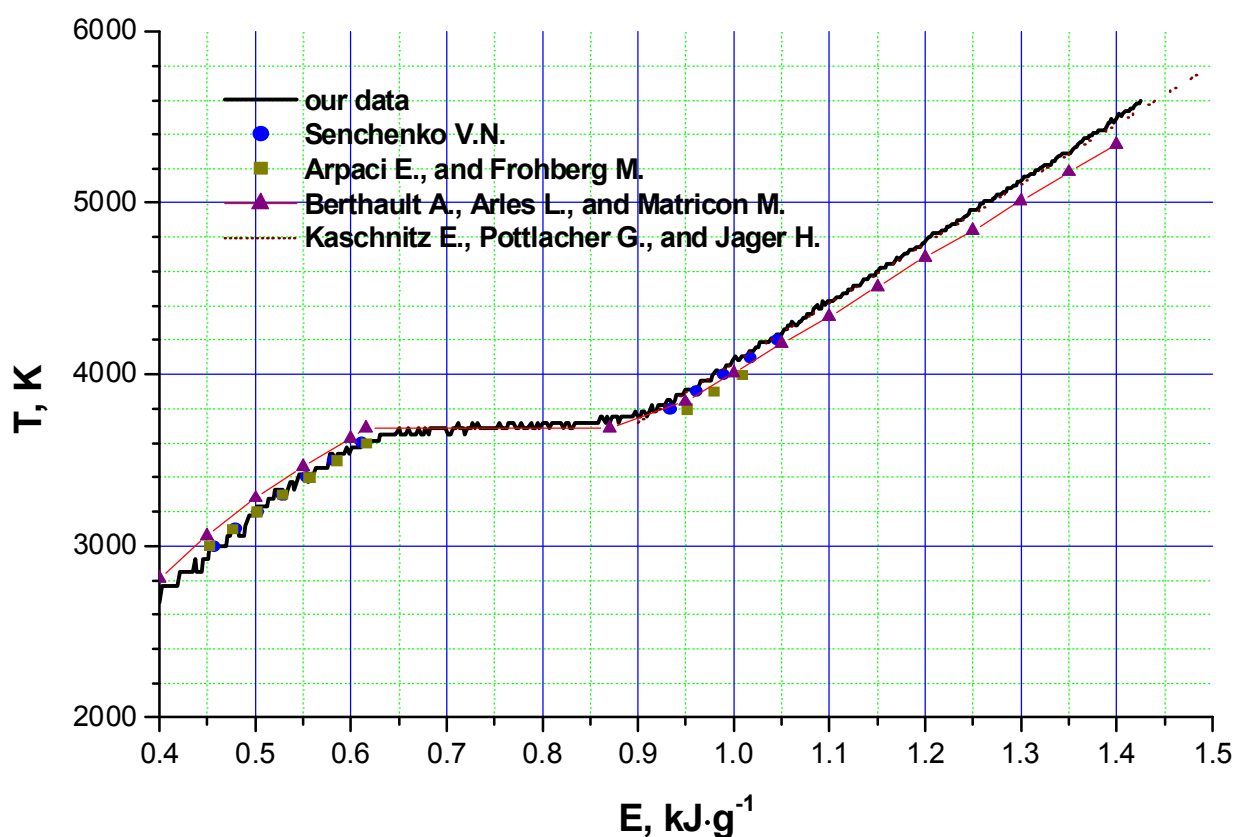


Рис.64. Зависимость температуры от удельной энтальпии для твердого и жидкого вольфрама: 1 (сплошная линия)–экспериментальные данные настоящей работы, полученные с помощью клиновидной двухполосной модели черного тела.

2-й сверху – экспериментальные данные [93], температура определялась по излучению поверхности проволоочного образца в предположении постоянства излучательной способности; нагрев электрическим током за 1мс в аргоне под давлением 2 кбар.

3-й сверху – левитационный нагрев [94].

4-й сверху – экспериментальные данные [81], температура определялась по излучению поверхности проволоочного образца в предположении постоянства излучательной способности; нагрев электрическим током за 100 мкс в аргоне под давлением 2 кбар.

Видно, что имеется хорошее согласие всех зависимостей в широкой температурной области. Интересно отметить, что для жидкого вольфрама, в отличие от циркония, эта зависимость линейна с очень высокой точностью практически до точки кипения. Время нагрева до температуры 5600К составило в нашем эксперименте около 1,2 мкс. В то же время данные 2 (Рис.64) получены при времени нагревания около 1 мс. Несмотря на такое различие в скорости нагревания, наблюдается превосходное согласие между этими зависимостями.

В отличие от циркония теплоемкость жидкого вольфрама, полученная при такой же скорости нагрева (Рис.65), - не растет в широком диапазоне роста температуры, т.е. рост теплоемкости, наблюдаемый для циркония, не есть результат возможной ошибки, - это есть характеристика данного металла.

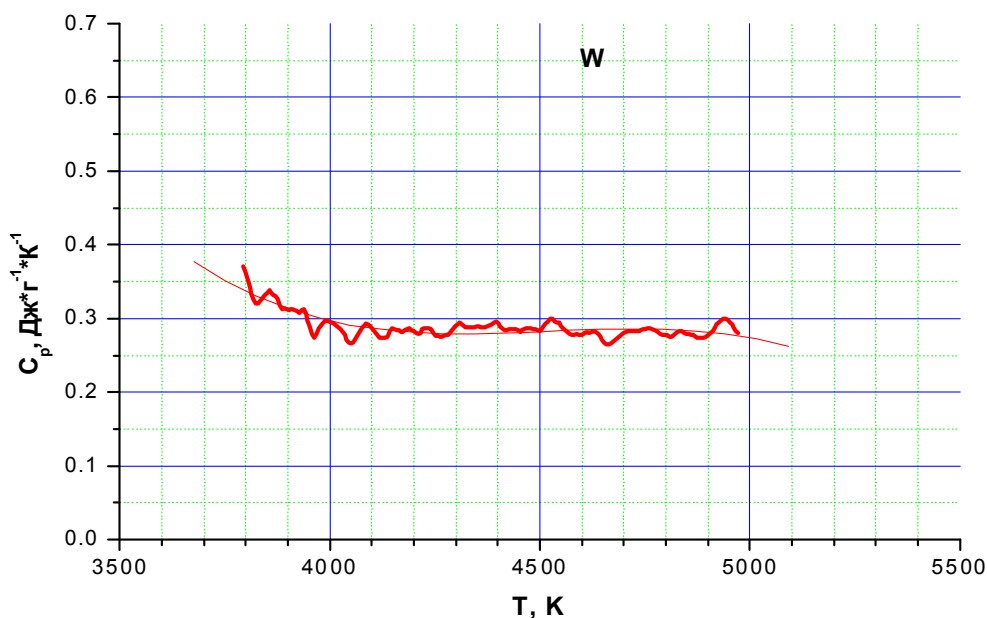


Рис.65. Данные авторов о теплоемкости  $C_p$  жидкого вольфрама вплоть до 5000 К [95].

### 9.3. Зависимость нормальной спектральной излучательной способности (на длине волны 855 нм) циркония от температуры

Рассмотрим результаты измерения излучательной способности циркония при импульсном нагреве. Зависимости выходных сигналов пирометра от удельной энтальпии для образцов циркония показаны на Рис.66. Эти зависимости были получены в шести экспериментах с образцами из одинаковой фольги. Нагрев производился с одинаковой скоростью. Три нижних кривых – излучение с поверхности фольгового образца. Три верхних кривых – излучение из полости клиновидной двухполосной модели черного тела. Поскольку сигнал пирометра пропорционален спектральной яркости, то отношение сигналов пирометра для излучения с поверхности образца и из полости модели черного тела равно излучательной способности поверхности, при условии, что эффективная излучательная способность полости равна 1. Из шести зависимостей можно, таким образом получить девять, как показано на Рис.67, на котором видно, что разброс этих кривых довольно большой. Этот разброс в аналогичных экспериментах с четырехполосными моделями черного тела значительно ниже. Напомним, что в качестве световода в последнем случае использовался одноволоконный световод с диаметром сердцевины 0,9 мм, как для измерения излучения с поверхности, так и из полости. Поскольку после каждого эксперимента торец световода портится продуктами разрушения образца, то световод на длине 0,5 см от торца приходится скалывать. Для этого световода очень легко получить скол высокого качества, используя специальное заводское устройство. Соответственно, и коэффициент передачи оптического тракта пирометра оставался практически постоянным после каждого скола.



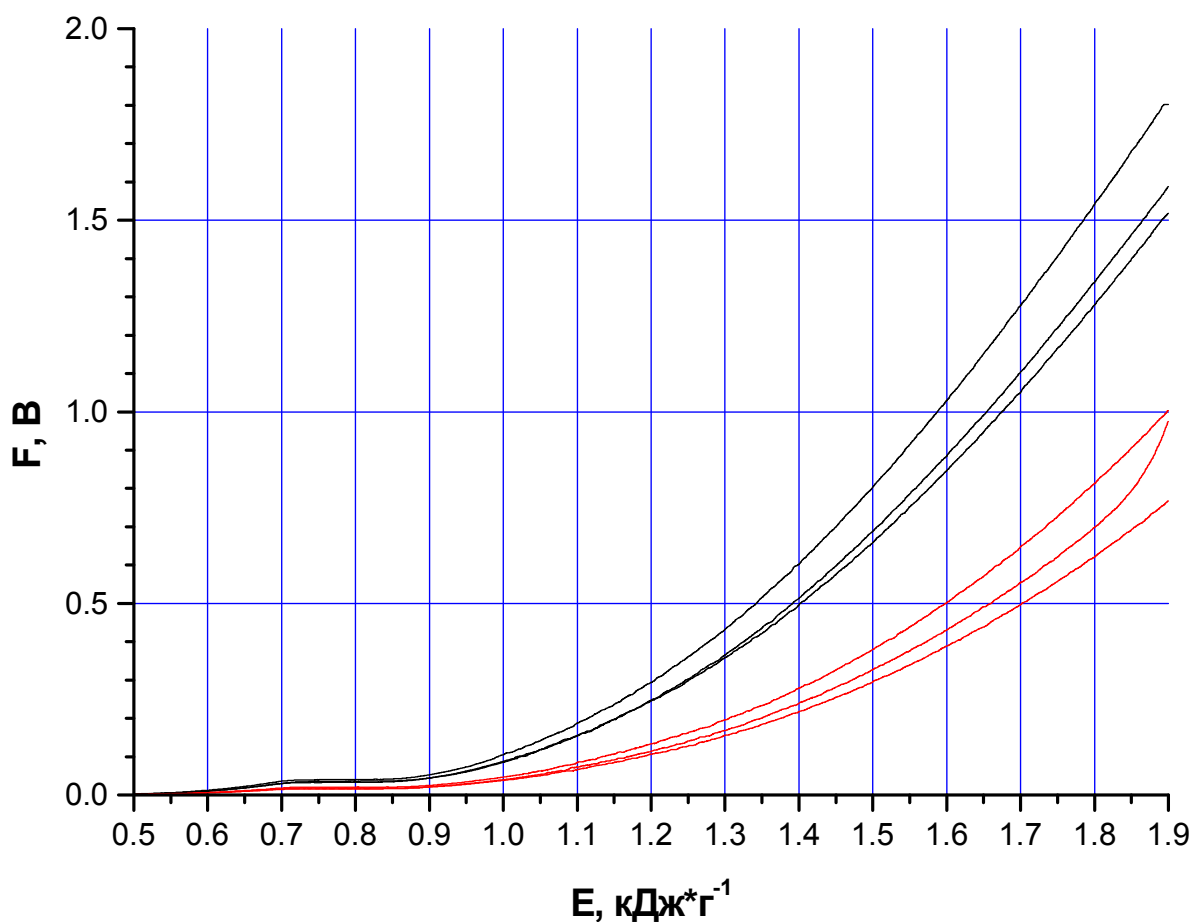


Рис.66. Зависимости выходных сигналов пирометра от удельной энтальпии для образцов циркония.  
 Три нижних кривых – излучение с поверхности фольгового образца.  
 Три верхних кривых – излучение из полости клиновидной (двухполосной) модели черного тела.

Авторы выполнили измерения нормальной спектральной излучательной способности плоской поверхности, используя стеклянный световод. Кончик стеклянного световода придвигался почти вплотную к поверхности. Наибольшая апертура стеклянного световода составляет 60 градусов. Таким образом, регистрируемое излучение было не вполне «нормальным», а было усреднено по этому углу. Поэтому спектральная яркость, регистрируемая стеклянным световодом с поверхности образца, могла быть выше «нормальной», что могло привести к завышению измеряемой излучательной способности (Рис.67). На Рис.68 показана усредненная зависимость нормальной спектральной излучательной способности поверхности циркония от температуры и среднее стандартное отклонение. Для примера приведены результаты работы [96] для длины волны 650 нм, полученные при нагреве электрическим током трубки циркония за сотни миллисекунд.

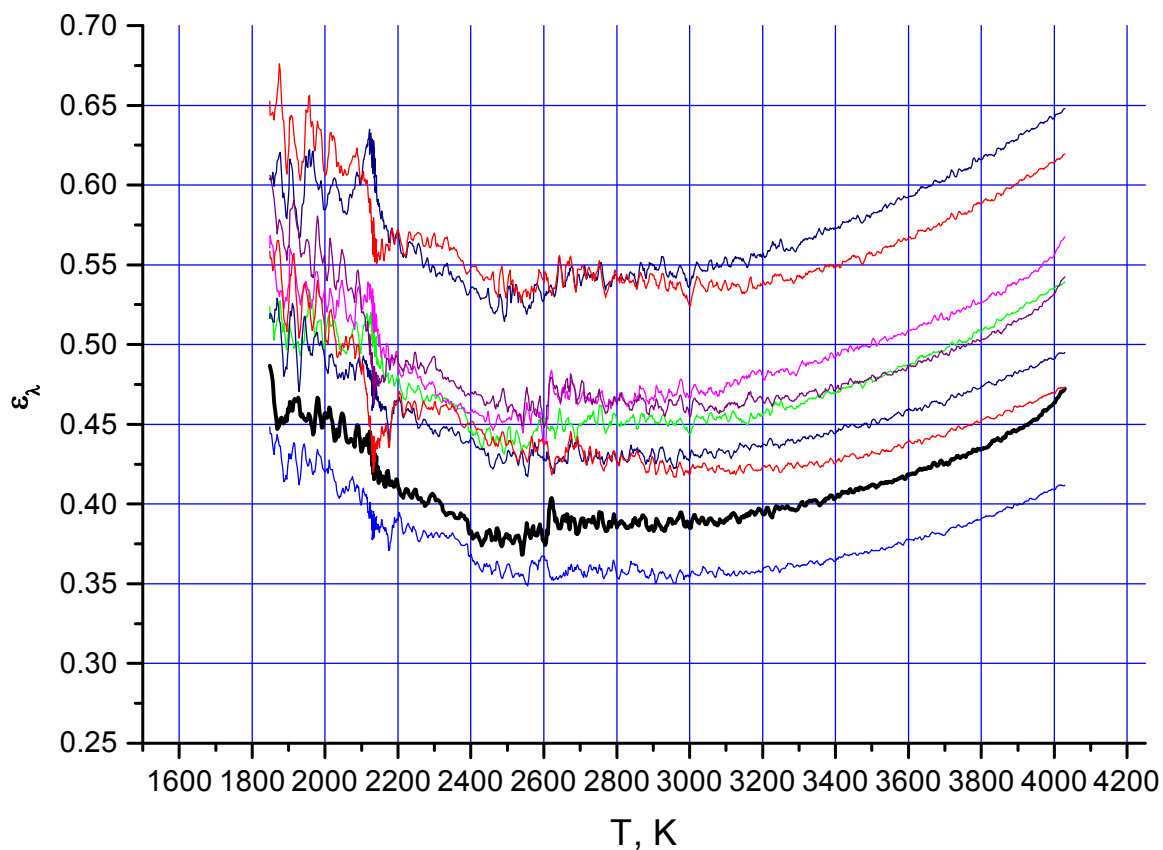


Рис.67. Зависимости нормальной спектральной излучательной способности ( $\epsilon_\lambda$ ) поверхности циркония на длине волны 855 нм от температуры (данные авторов).

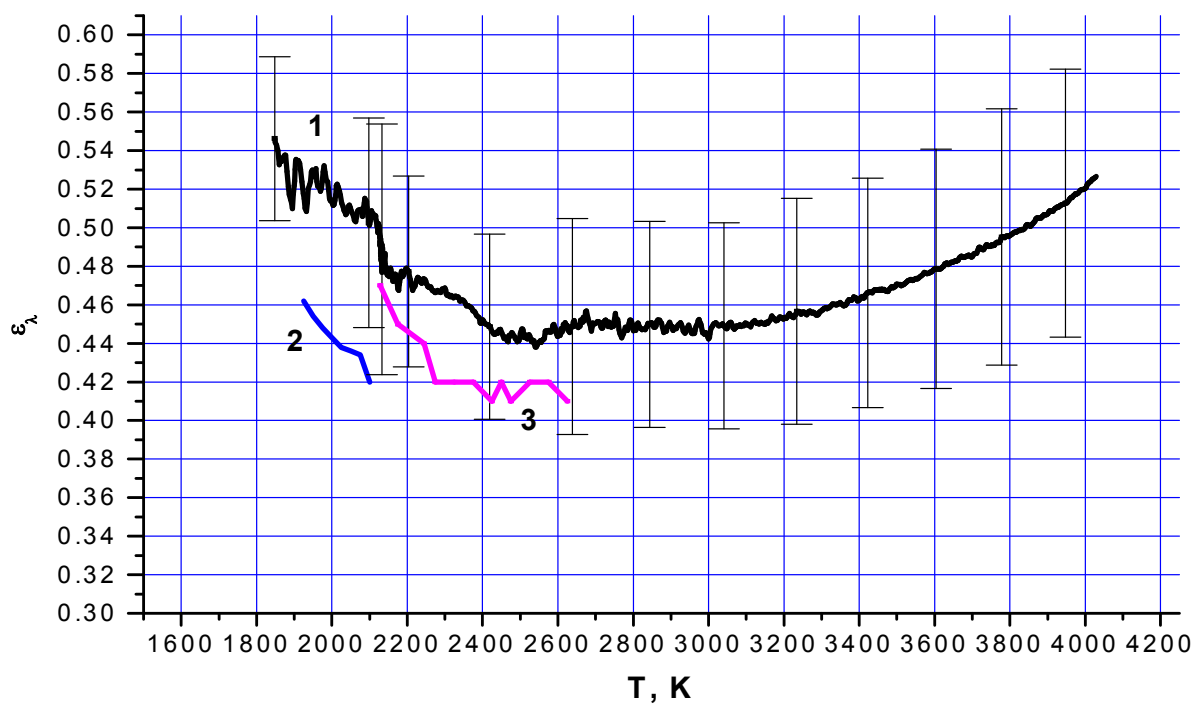


Рис.68. Нормальная (в пределах апертуры световода в 60 градусов !) спектральная излучательная способность ( $\epsilon_\lambda$ ) твердого и жидкого циркония в зависимости от температуры

1 - Экспериментальные результаты авторов для нормальной (в пределах угла  $\varphi = 30^\circ$  относительно нормали) излучательной способности в температурном диапазоне (от 1800 К до 4000 К) для длины волны излучения  $\lambda = 855$  нм.

(Среднее отношение спектральной плотности излучения трех плоских образцов к спектральной плотности излучения трех образцов модели черного тела). На рисунке указано стандартное отклонение.

2 - Экспериментальные данные [96] для сплава Zr + 1% Nb в твердом состоянии (1920-2100 К) для длины волны  $\lambda = 650$  нм. Использовался медленный (доли секунды) импульсный нагрев электрическим током.

3 - Экспериментальные данные стационарных измерений [97] для жидкого циркония (2128-2640 К), для длины волны  $\lambda = 658$  нм.

Следует обратить внимание на указанную (Рис. 68) погрешность измерений. Несмотря на то, что она имеет значительную величину, приведенная погрешность указывает на то, что измерения могут «гулять» по вертикали на величину этой погрешности (не меняя формы кривой). В данном случае погрешность – методическая, она связана с тем, что апертура приемного оптического кабеля составляла 60 градусов, то есть фиксируемое излучение не являлось нормальным. В то же время сравнение на Рис. 68 ведется с экспериментом, выполненным для нормального излучения. Наблюдается лишь смещение сравниваемых кривых, сами они подобны друг другу.

С многожильным световодом, применяемым для клиновидных двухполосных моделей ситуация хуже, и хорошего качества скол получить не удастся, так как скол многих жил производился вручную. Таким образом, главная причина столь большого разброса – непостоянство коэффициента передачи оптического тракта.

На Рис.69 показано сравнение с экспериментальными данными стационарных исследований излучательной способности ( $\epsilon_\lambda$ ) циркония [97], полученными для жидкой фазы циркония на длине волны 658 нм.

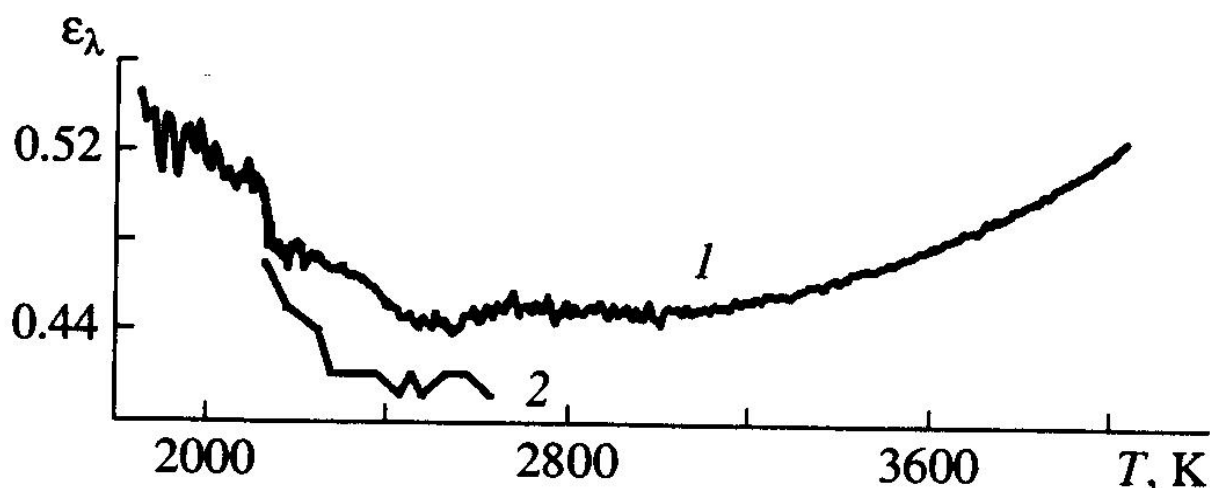


Рис.69. Спектральная излучательная способность ( $\epsilon_\lambda$ ) поверхности циркония на определенной длине волны от температуры.

1 – усредненные экспериментальные результаты авторов для длины волны  $\lambda = 855$  нм; 2 – стационарные экспериментальные данные [97] для жидкого циркония (2128-2640 К) при  $\lambda = 658$  нм.

Согласно экспериментальным данным, нормальная спектральная излучательная способность ( $\epsilon_\lambda$ ) жидкого циркония при высоких температурах слабо зависит от температуры в интервале 1800 – 4000 К для длины волны  $\lambda = 855$  нм (Рис.69). Средняя величина нормальной (в пределах апертуры 60 градусов) излучательной способности в твердом состоянии снижается от 0.54 до 0.48 (1800-2120 К). Затем в жидком состоянии величина ( $\epsilon_\lambda$ ) продолжает слабо снижаться до  $\sim 0.45$  (2500 К). Наблюдается область почти постоянного значения ( $\epsilon_\lambda \sim 0.45$ ) при 2500 – 3100 К. Начиная с 3100 К, наблюдается слабый рост  $\epsilon_\lambda$  вплоть до 0.52 при 4000 К.

#### 9.4. Оценка систематических погрешностей измеряемых величин

Производитель осциллографа TDS754C, с помощью которого измерялись ток через образец и напряжение на образце, дает формулу для вычисления погрешности измерения прибора. Основные составляющие этой погрешности – дрейф нулевой линии и дрейф коэффициента передачи усилителя. Погрешность измерения оказывается зависящей от значения измеряемого напряжения. Поскольку в процессе эксперимента ток и напряжение меняются, то меняется и погрешность их измерения. А значит, меняется и погрешность определения выделяемой в образце мощности, энергии, сопротивления образца. То же относится и к измерениям температуры и излучательной способности. Для построения зависимости погрешности определения, например, мощности за счет погрешности измерения напряжения от времени нагрева вычислялась величина

$$\frac{\Delta P(t)}{P(t)} = \frac{P(U(t) + \Delta U(t)) - P(U(t))}{P(U(t))}$$

Таким же образом вычислялась погрешность и за счет погрешности измерения тока. Подобным образом определялась погрешность от погрешности измерения всех других величин. После этого можно построить зависимость погрешности от времени или, поскольку имеется зависимость удельной энтальпии от времени, от удельной энтальпии. На Рис.71 приведена подобная зависимость для определения удельной энтальпии. Там же приведена и зависимость суммарной погрешности от удельной энтальпии.

Максимальная систематическая погрешность измерения удельной энтальпии составляет приблизительно  $\pm 6\%$  по всей исследованной области жидкого состояния.

Погрешность измерения температуры, в основном обусловлена ростом температуры на плато плавления и составляет  $0.4\%$  вблизи плавления, а для температуры  $\sim 4000\text{ К}$  – не более  $0,8\%$  (Рис.70). Другие источники погрешностей дают суммарный вклад не более чем  $0.5\%$ .

На Рис.71 и Рис.72 показаны зависимости погрешности определения удельной теплоемкости от удельной энтальпии и температуры, соответственно.

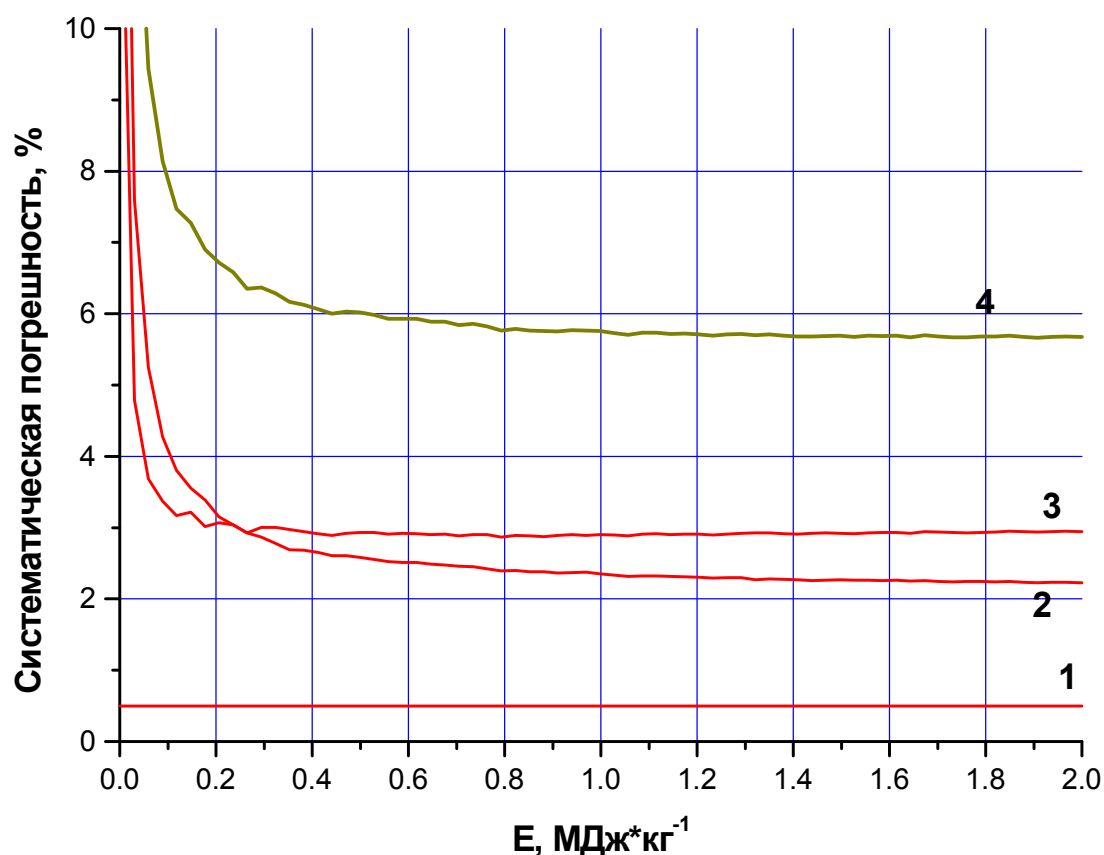


Рис.70. Максимальные систематические погрешности определения удельной энтальпии циркония:

- 1 – за счет погрешности измерения массы образца,
- 2 – за счет погрешности измерения напряжения,
- 3 – за счет погрешности измерения тока,
- 4 – суммарная систематическая погрешность.

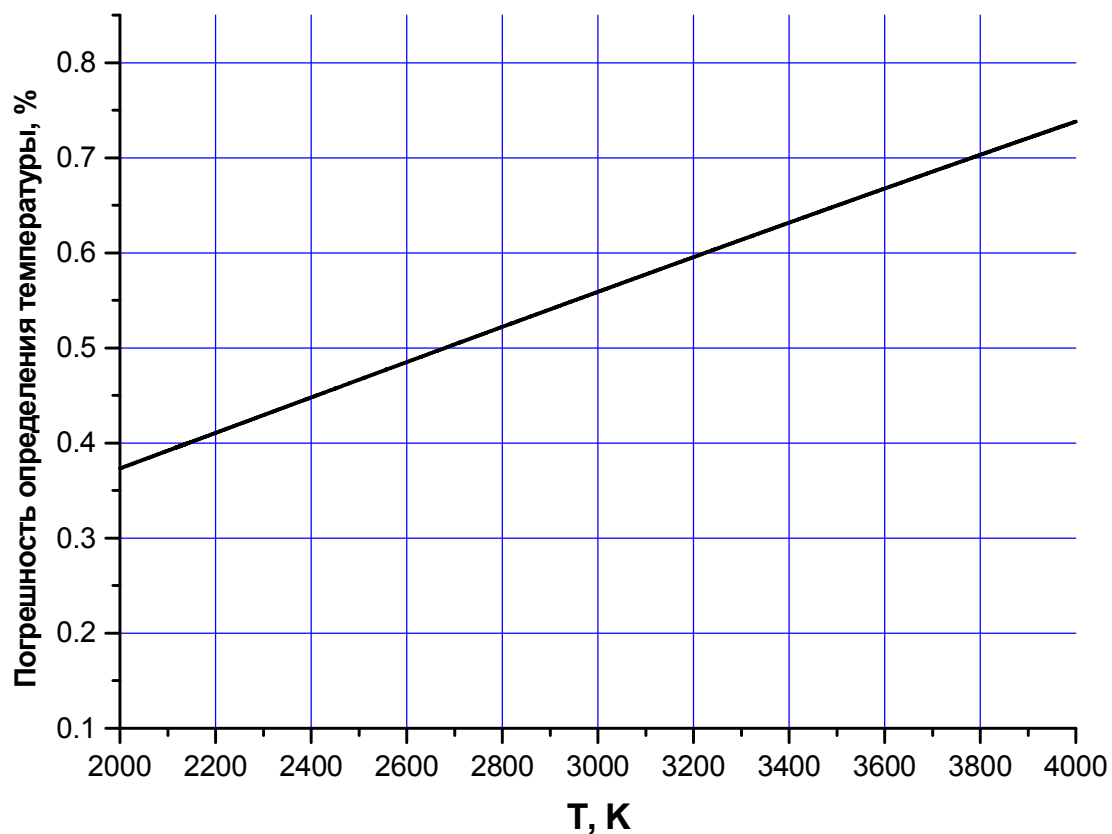
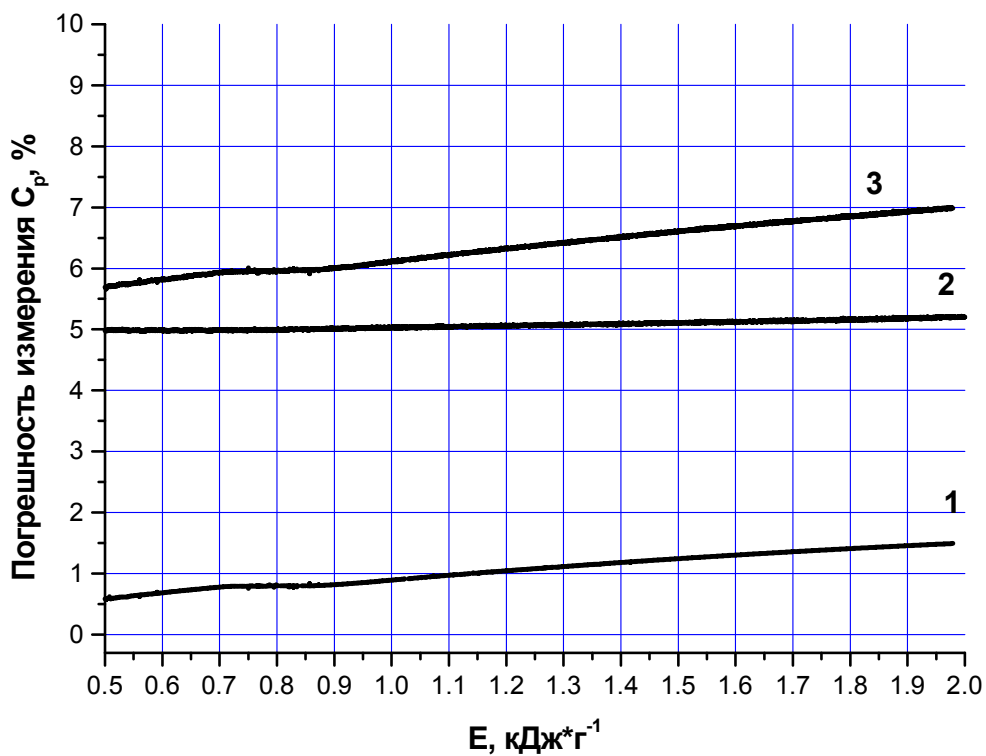
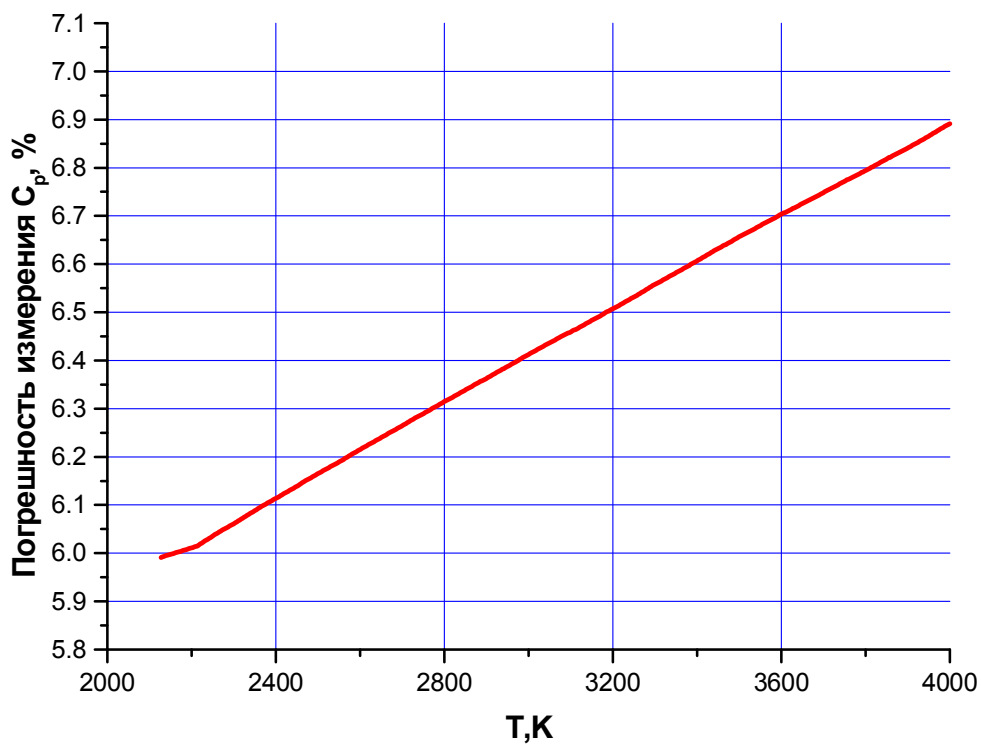


Рис.71. Максимальная систематическая погрешность при измерении температуры жидкого циркония вследствие роста температуры в области плавления при использовании клиновидной двухполосной модели черного тела.



**Рис.72.** Максимальная систематическая погрешность измерения удельной теплоемкости  $C_p$ , в зависимости от удельной энтальпии.

- 1 – из-за погрешности определения производной температуры по времени,
- 2 – из-за погрешности в измерении мощности,
- 3 – суммарная систематическая погрешность.



**Рис.73.** Максимальная систематическая погрешность измерения удельной теплоемкости  $C_p$ , в зависимости от температуры. Рекомендуемая зависимость удельной энтальпии циркония от температуры при давлении 1 атм.

Связь введенной энтальпии и температуры (для клиновидной модели черного тела) **Таблица 20**

T, K	E, кДж*г <sup>-1</sup>	T, K	E, кДж*г <sup>-1</sup>	T, K	E, кДж*г <sup>-1</sup>
2150	0.868	2825	1.204	3500	1.565
2175	0.890	2850	1.217	3525	1.580
2200	0.905	2875	1.231	3550	1.594
2225	0.919	2900	1.244	3575	1.609
2250	0.933	2925	1.257	3600	1.623
2275	0.945	2950	1.269	3625	1.638
2300	0.957	2975	1.282	3650	1.652
2325	0.969	3000	1.295	3675	1.668
2350	0.980	3025	1.308	3700	1.682
2375	0.991	3050	1.321	3725	1.697
2400	1.002	3075	1.335	3750	1.712
2425	1.012	3100	1.348	3775	1.727
2450	1.023	3125	1.361	3800	1.742
2475	1.035	3150	1.375	3825	1.758
2500	1.046	3175	1.387	3850	1.773
2525	1.059	3200	1.400	3875	1.789
2550	1.070	3225	1.414	3900	1.804
2575	1.081	3250	1.427	3925	1.820
2600	1.093	3275	1.441	3950	1.836
2625	1.105	3300	1.454	3975	1.852
2650	1.118	3325	1.468	4000	1.868
2675	1.130	3350	1.482	4025	1.884
2700	1.143	3375	1.496	4050	1.900
2725	1.154	3400	1.510	4075	1.917
2750	1.167	3425	1.524	4100	1.933
2775	1.180	3450	1.537		
2800	1.191	3475	1.552		

Рекомендуемая зависимость теплоемкости циркония от температуры при давлении 1 атм

**Таблица 21**

T, K	$C_p$ , Дж*г <sup>-1</sup> *К <sup>-1</sup>	T, K	$C_p$ , Дж*г <sup>-1</sup> *К <sup>-1</sup>	T, K	$C_p$ , Дж*г <sup>-1</sup> *К <sup>-1</sup>
2350	0.436	2950	0.517	3550	0.574
2375	0.441	2975	0.519	3575	0.577
2400	0.445	3000	0.522	3600	0.580
2425	0.450	3025	0.524	3625	0.583
2450	0.454	3050	0.526	3650	0.586
2475	0.458	3075	0.528	3675	0.590



2500	0.462	3100	0.531	3700	0.593
2525	0.466	3125	0.533	3725	0.597
2550	0.470	3150	0.535	3750	0.600
2575	0.474	3175	0.537	3775	0.604
2600	0.477	3200	0.539	3800	0.608
2625	0.480	3225	0.542	3825	0.612
2650	0.484	3250	0.544	3850	0.616
2675	0.487	3275	0.546	3875	0.620
2700	0.490	3300	0.548	3900	0.625
2725	0.493	3325	0.551	3925	0.630
2750	0.496	3350	0.553	3950	0.634
2775	0.499	3375	0.556	3975	0.639
2800	0.502	3400	0.558	4000	0.644
2825	0.504	3425	0.561	4025	0.650
2850	0.507	3450	0.563	4050	0.655
2875	0.510	3475	0.566	4075	0.661
2900	0.512	3500	0.568	4100	0.667
2925	0.514	3525	0.571		

Рекомендуемая зависимость нормальной спектральной излучательной способности на длине волны 855 нм циркония от температуры

**Таблица22**

Т, К	$\epsilon_\lambda$	Т, К	$\epsilon_\lambda$	Т, К	$\epsilon_\lambda$
1900	0.527	2625	0.449	3350	0.461
1925	0.525	2650	0.449	3375	0.462
1950	0.522	2675	0.450	3400	0.464
1975	0.520	2700	0.451	3425	0.466
2000	0.518	2725	0.450	3450	0.467
2025	0.514	2750	0.450	3475	0.469
2050	0.511	2775	0.449	3500	0.470
2075	0.509	2800	0.449	3525	0.472
2100	0.506	2825	0.449	3550	0.474
2125	0.496	2850	0.449	3575	0.476
2150	0.477	2875	0.449	3600	0.478
2175	0.475	2900	0.449	3625	0.480
2200	0.474	2925	0.448	3650	0.482
2225	0.472	2950	0.447	3675	0.484
2250	0.470	2975	0.447	3700	0.487
2275	0.468	3000	0.448	3725	0.489
2300	0.466	3025	0.448	3750	0.491
2325	0.463	3050	0.449	3775	0.494
2350	0.460	3075	0.449	3800	0.496
2375	0.456	3100	0.450	3825	0.499
2400	0.452	3125	0.451	3850	0.502

2425	0.449	3150	0.451	3875	0.504
2450	0.446	3175	0.452	3900	0.507
2475	0.444	3200	0.454	3925	0.510
2500	0.443	3225	0.455	3950	0.514
2525	0.443	3250	0.455	3975	0.517
2550	0.444	3275	0.456	4000	0.520
2575	0.445	3300	0.458		
2600	0.446	3325	0.459		

Тщательные измерения оптических свойств циркония в точке плавления были выполнены Цезарлианом в 1994 году в [79].

Образцы в виде фольги (толщина 250 микрон) с содержанием циркония 99,8% нагревались в атмосфере аргона электрическим током за время 0,18-0,7 секунды. Перед нагреванием поверхность циркониевой фольги обрабатывали абразивом, после этого шероховатость составляла 0,15-0,5 микрона. Регистрировалось температурное плато при плавлении циркония. Температура в начале плато отличалась от температуры в конце плато не более чем на (-0,4)- (+1,9) К. Температура на плато не изменялась при изменении скоростей нагрева от  $10^3$  К/с до  $7 \cdot 10^3$  К/с. Для нормальной излучательной способности ( $\epsilon_\lambda$ ) циркония в точке плавления обнаружена падающая с ростом длины волны зависимость (Таблица 23).

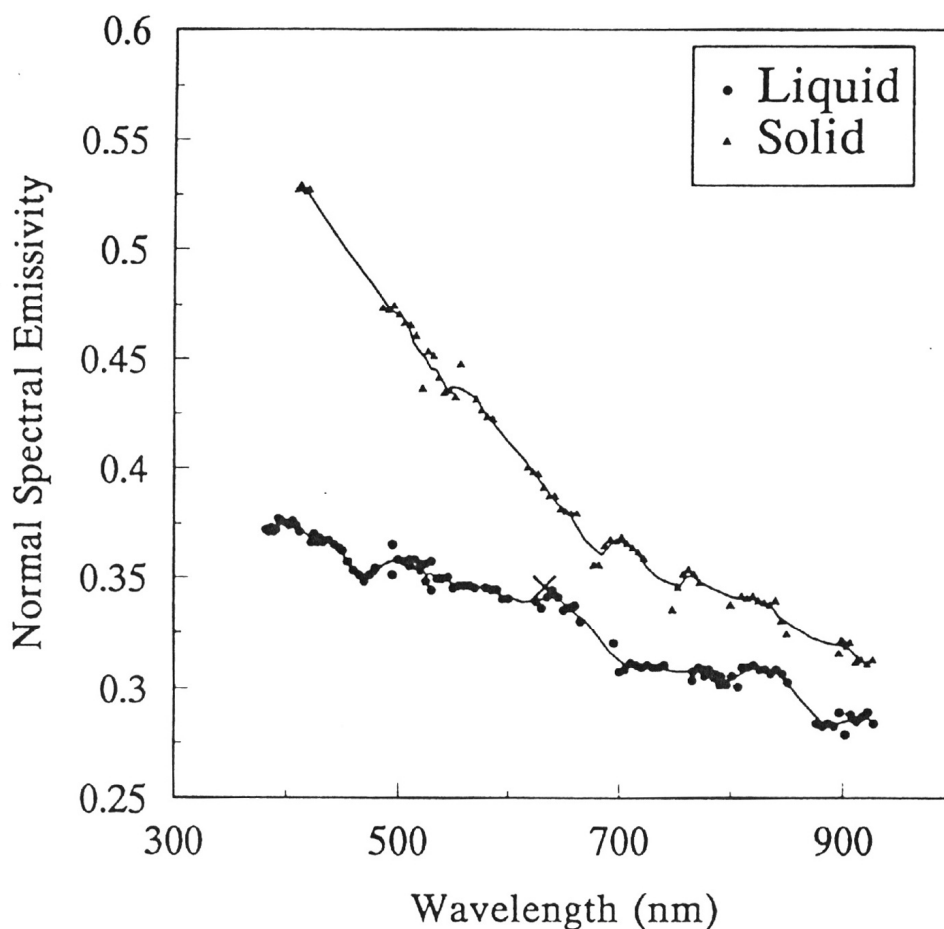
**Таблица 23**

Длина волны излучения, нм	526	622	652	715	810	906
$\epsilon_\lambda$ (в точке плавления)	0,389	0,374	0,370	0,362	0,349	0,337

Данные Цезарлиана [79] интересны тем, что при медленном импульсном нагревании (доли секунды) на плоских поверхностях регистрируется постоянный уровень плато при плавлении циркония. Постоянный уровень плато регистрировался в настоящей работе на плоских фольгах циркония при гораздо более высокой скорости нагревания (время нагрева образца – несколько микросекунд).

В [98] исследовались оптические свойства твердого и жидкого циркония при нагревании левитационным методом с применением лазерной эллипсометрии. Использовался цирконий высокой исходной чистоты – меньше 10 частей металлических примесей (включая гафний) на миллион ( $< 10$  ppm). После плавления (2125 К) температура повышалась до 2400 К, для удаления нитридов и окислов. Эксперимент проводился в чистом аргоне (давление  $\sim 0,4$  бар). Измерения, в основном, проводились при 2335 К, а для отдельных длин волн при 1850-2600

К, включая измерения на переохлажденной жидкости. После нагревания и остывания образца шероховатость застывшей поверхности составляла 50-200 нанометров (!) для разных участков поверхности образца. На следующем рисунке (Рис.74) приведены данные из [98] для изменения нормальной излучательной способности ( $\epsilon_\lambda$ ) твердого (при комнатной температуре) и жидкого (при 2335 К) циркония. С ростом длины волны от 400 нм до 900 нм ( $\epsilon_\lambda$ ) для твердого циркония (при комнатной температуре) падает от  $\sim 0,52$  до  $\sim 0,32$ . С ростом длины волны от 400 нм до 900 нм ( $\epsilon_\lambda$ ) для жидкого циркония падает от  $\sim 0,375$  до  $\sim 0,28$ . Здесь следует отметить, что для жидкого циркония в [98] наблюдались наиболее низкие значения ( $\epsilon_\lambda$ ), из рассмотренных литературных данных, по-видимому, за счет предварительной специальной очистки поверхности в квазистационарных условиях эксперимента и длительной выдержки при высокой температуре. Для сравнения напомним, что в условиях нашего быстрого (единицы микросекунд) нагрева, состояние поверхности близко к исходному состоянию при комнатных температурах. Такой очистки поверхности, как в [98], во время нашего быстрого эксперимента не происходит.



**Рис.74** [98]). Нормальная спектральная излучательная способность  $\varepsilon_\lambda$  в зависимости от длины волны для жидкого (при 2335 К) и твердого циркония (при комнатной температуре). Сплошные кривые – усреднение по 4-м точкам. До проведения опытов образцы предварительно подвергались высокотемпературной очистке (обезгаживанию) при 2400 К.

Рассмотрим условия плавления образца при быстром нагреве. Часто публикуемая точка зрения, что фронт плавления движется от поверхности к центру – является лишь удобной имитацией. Когда поверхность покрывается жидкой пленкой (расплавятся границы зерен на всей поверхности), в объеме образца плавление самих зерен еще может не успеть закончиться. За время плавления зерен поверхностная жидкая пленка (в которой по-прежнему происходит тепловыделение) может нагреться чуть выше средней температуры образца (при условии, что контактный теплообмен не успевает выравнять температуру).

И когда образец целиком расплавится, то температура поверхностной пленки может быть несколько выше внутренних слоев (например, на 10-30 К). Однако это не имеет никакого отношения к термодинамическому перегреву. Это есть неравномерность нагрева, которая должна быстро выравняться. При расчете теплоемкости эта неравномерность проявит себя как выброс теплоемкости, поскольку теплоемкость есть производная,  $C_p = dE/dT$  (что мы и наблюдаем на Рис.62 в самом начале кривой).

## **10. Измерение теплового расширения металлов (твердых и жидких) при импульсном нагреве. Результаты по плотности и удельному электросопротивлению.**

### **10.1. Капиллярная методика измерения плотности жидких металлов при высоких температурах.**

Капиллярные трубки позволили измерить расширение жидких металлов (алюминия, меди, тантала, молибдена, вольфрама) при высоких температурах. На Рис.75 показан результат такого измерения для тантала. Сравнение с методикой измерения при лазерной подсветке диаметра проволоки показывает близкие результаты (Рис.75). Контроль этих измерений выполнялся прямым способом: рядом с расширяющимся металлическим цилиндром фиксировались стальные бритвы, в момент касания бритв, сигнал записывался осциллографом [99]. Сравнение со стационарными равновесными измерениями для легкоплавких металлов показало правомерность импульсной методики.

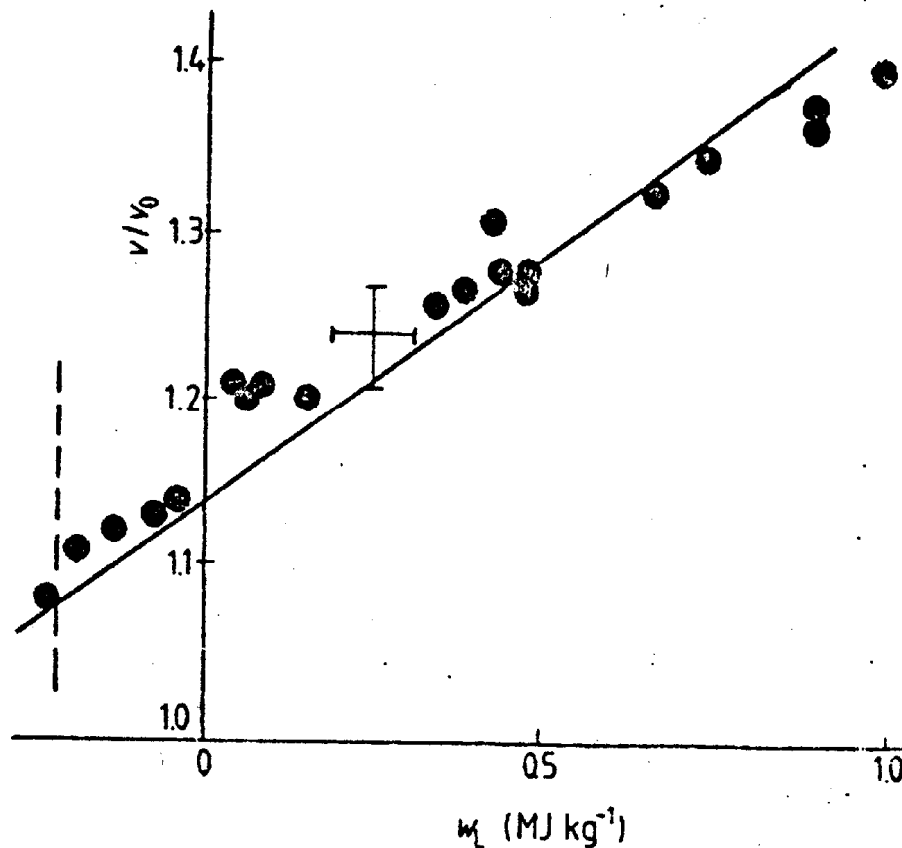


Рис.75. Измерение теплового расширения жидкого тантала [99]. Точки – [99]. Сплошная линия - [66]. Пунктирная линия – начало плавления тантала. Вертикальная ось – завершение плавления. Пунктир – начало плавления.

В дальнейшем, расширение жидких металлов измерялось авторами по теневой фотографии расширяющейся проволоки с использованием лазерной подсветки. Проволока расширялась во временном диапазоне – несколько микросекунд, а лазерная подсветка длилась не более 10 наносекунд. Таким образом, реализовалась «моментальная» фотография расширяющегося жидкого цилиндра. Набор таких фотографий, полученных при последовательных пусках для нескольких отрезков проволок, позволил получить всю картину расширения (например, жидкого циркония и жидкого гафния) вплоть до температуры их кипения при атмосферном давлении. Еще одно преимущество, которое мы наблюдаем при быстром нагреве: за счет кратковременности процесса нагрева не происходит «отравления» жидких циркония и гафния окружающими газами. Несмотря на то, что в обычных условиях цирконий и гафний являются активными поглотителями газов при высоких температурах, импульсный

кратковременный процесс нагрева позволяет исследовать эти жидкие металлы в чистом виде, что крайне сложно в стационарных условиях нагрева.

## **10.2. Методика импульсной подсветки нагреваемого и расширяющегося проволочного образца (флэш-метод).**

При исследованиях кинетики высокоскоростных процессов движения вещества, возникающих при импульсном нагреве, ударном сжатии, тепловом взрыве и т.п., наиболее широко применяются прямые методы измерений путём временной развёртки оптического изображения объекта. В зависимости от условий поставленной задачи для этих измерений применяются механические и электронно-оптические камеры с щелевой или покадровой временной развёрткой оптического изображения, методики «многокадрового фотографирования» с импульсной подсветкой каждого кадра и временной задержкой относительно друг друга. Для записи временной развёртки или кадров изображений используется фотоплёнка или цифровая видеокамера с ПЗС-матрицей (CCD-camera) с высоким пространственным разрешением.

Если необходимо проводить подобные измерения малых изменений размеров объекта (меньше длины волны зондирующего импульса излучения), не разрешаемых оптической системой, то измерение линейных размеров теневого изображения, проецируемого на вход CCD-камеры, может проводиться с помощью программы математической обработки дифракционной картины края свет – тень. Это позволяет измерять изменение линейных размеров на входе CCD-камеры с точностью много меньшей длины волны.

Измерение временной зависимости величины теплового расширения жидкого металла выполнялось при импульсном электрическом нагреве проволочных образцов до температур выше температуры плавления. Способ получения жидкого металла заключается в нагреве импульсом электрического тока длительностью 5-7 мкс цилиндрического стержня (проволоки) диаметром 100-200 мкм. ( $d \gg l$ , где  $l$  – длина проволоки, то есть за время нагрева металла в жидкой фазе происходит расширение поперечных размеров проволоки, а вдоль она не расширяется, так как была зажата с торцов).

Основная проблема в подобных измерениях – погрешность определения изменения диаметра стержня при тепловом расширении. Именно она будет определять шаг измерений по шкале времени (или температуры, вложенной энергии). Действительно, при величине линейного коэффициента теплового расширения  $10^{-5} \text{ K}^{-1}$  изменение температуры на 100 К приведёт к расширению диаметра на доли процента, а при диаметре  $\sim 100$  мкм величина

расширения будет меньше 1 мкм. Таким образом, погрешность измерения величины расширения определяет шаг измерений по шкале времени (или по шкале температуры, или по шкале вложенной энергии).

В рамках данной задачи применение электронно-оптической камеры с непрерывной или кадровой развёрткой во времени для проведения подобных измерений – малоэффективно, вследствие недостаточного пространственного разрешения ( $\approx 100$  мкм, что при увеличении  $10^x$  соответствует величине  $\approx 10$  мкм на объекте исследований).

Поэтому для решения данной задачи был разработан метод, сущность которого заключается в следующем. Временная зависимость теневой картины плоскости диаметра стержня измеряется с помощью цифровых видеокамер (CCD – камер) при подсветке исследуемой области коротким лазерным импульсом с переменной величиной времени задержки относительно начала нагревающего токового импульса. Длительность лазерного импульса подсветки  $\tau_p$  при измерениях с помощью цифровых видеокамер определяется минимальным температурным интервалом измерений и скоростью роста температуры ( в нашем случае скорость роста температуры  $\approx 10^{10}$  К·с<sup>-1</sup>, отсюда  $\tau_p \approx 10$  нс соответствует интервалу температур 10 К ). Измерение линейных размеров теневого изображения, проецируемого на вход CCD-камеры, может проводиться с помощью программы математической обработки дифракционной картины края свет – тень, что позволяет измерять изменение линейных размеров на входе CCD-камеры с точностью 0,1 пикселя. Пиксел – элемент разрешения матрицы CCD-камеры. Если коэффициент увеличения изображения  $10^x$ , размер пикселя 6 мкм, то предельная погрешность измерений составляет величину 0,06 мкм на объекте. В данной задаче достаточно выполнить измерения с погрешностью  $\approx 1-2$  мкм на объекте.

Подсветка исследуемой области осуществляется импульсом второй гармоники Nd:YAG лазера с длиной волны излучения  $\lambda = 530$  нм и длительностью  $\tau \approx 6$  нс. Объектом исследований являлась проволока (сталь, цирконий) диаметром 200 мкм (сталь) и 180 мкм (Zr), длиной 30 мм, нагрев которой осуществлялся импульсом электрического тока длительностью 5-7 мкс. Теневое изображение отрезка проволоки проектировалось на вход цифровой CCD-видеокамеры с увеличением  $10^x$ . Тепловое излучение нагретой проволоки подавлялось с помощью узкополосного интерференционного фильтра и набора цветных и нейтральных светофильтров. Блок синхронизации осуществлял синхронизацию импульсов тока и лазера с работой CCD-камеры и компьютера, обеспечивал переменную временную задержку лазерного импульса подсветки относительно нагревающего импульса тока.

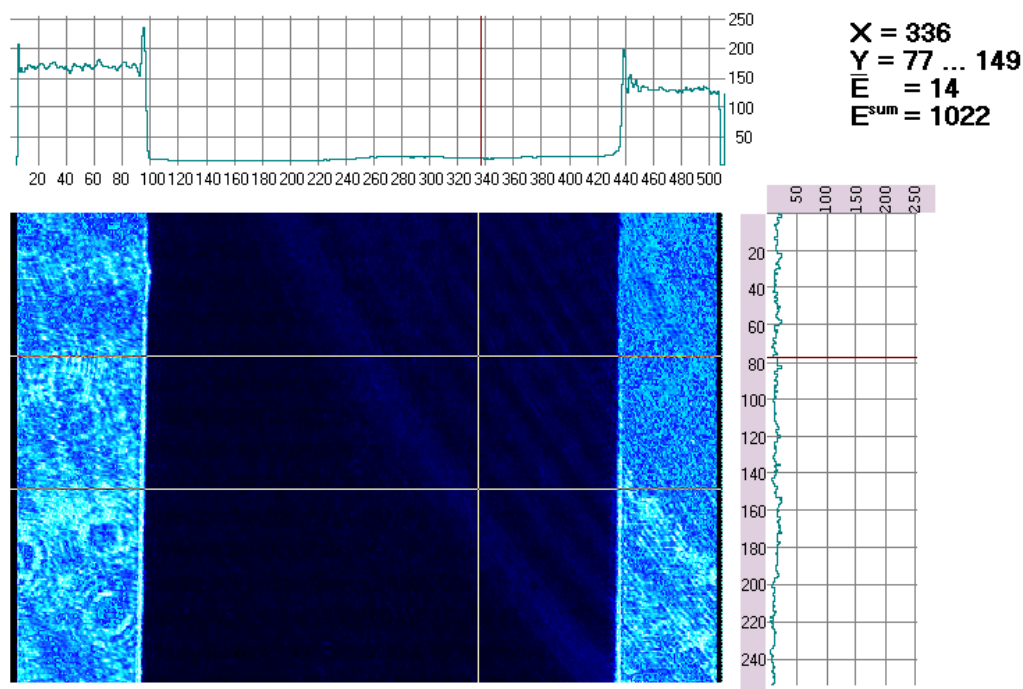


Рис.76. Изображение диаметра проволоки (0.2 мм, горизонтальная ось), на CCD –камере. По верхней шкале можно определить диаметр проволоки в пикселях.

На рис.76 приведена характерная картина изображения, получаемая с помощью цифровой видеокамеры. Пространственное разрешение видеокамеры по оси абсцисс (поперечные размеры проволоки) составляет величину 6 мкм (размер пикселя). Так как коэффициент увеличения –  $10^x$ , то пространственное разрешение на объекте составляет величину  $\approx 0,6$  мкм, что больше длины волны лазерного импульса подсветки и может быть разрешено оптической системой. Результаты оценки показали, что с погрешностью 1 мкм можно проводить обработку размеров изображения, не прибегая к помощи программы математической обработки дифракционной картины края свет – тень, позволяющей увеличить точность измерений ещё на порядок.

### 10.3. Обзор литературы по тепловому расширению циркония

Напомним, что линейный коэффициент теплового расширения  $\alpha$  циркония в твердом состоянии меньше, чем у многих других переходных металлов. Если для большинства переходных металлов в твердом состоянии температурный коэффициент линейного



расширения ( $\alpha$ ) до плавления составляет около  $\alpha \cong 20 \times 10^{-6}$  град $^{-1}$ , то для циркония (при 1000 К)  $\alpha = (8-9) \times 10^{-6}$  град $^{-1}$  [100, стр.155].

Согласно [101] в 1956 году [110] было предложено приближенное уравнение для расчета плотности  $\gamma$  жидкого циркония "при различной температуре":

$$\gamma = 6,0 - (T - 2123) \times 10^{-3} \text{ (г/см}^3\text{)}$$

Очевидно, что по этой формуле плотность жидкого циркония в точке плавления равна 6,0 г/см $^3$ . В [101] не указано - до каких температур справедлива эта зависимость.

В справочнике 1980 года [103], для точки плавления циркония приводится плотность: 6,45 г/см $^3$  (твердая фаза) и 6,09 г/см $^3$  (жидкая фаза). Приведена ссылка на данные 1977 года. Обратим внимание на то, что в твердой фазе в точке плавления плотность почти не изменилась (исходная плотность циркония обычно считается равной 6,52 г/см $^3$ ). Очевидно, здесь либо ошибка, либо проявилась нехватка экспериментальных данных о расширении циркония в твердом состоянии.

В 1979 году в [101] приведен результат измерения плотности жидкого циркония, как указывают авторы, "при температуре близкой к температуре плавления", для циркония, содержащего 0,5% углерода: 6,06-6,08 г/см $^3$ . Авторы [101] приводят в качестве расчетных данных для плотности жидкого циркония - 5,8 г/см $^3$ , а как результат собственных измерений (по вычислению объема свободно летящей капли в вакууме) - 5,6 г/см $^3$ . Последние данные сами авторы [101] считают заниженными, так как цирконий нагревался, по крайней мере, на 50 градусов выше температуры плавления. В [101] приведена расчетная зависимость (Рис.77) плотности жидкого циркония (в г/см $^3$ ) от температуры. Отметим, что согласно этой зависимости плотность жидкого циркония в точке плавления равна  $\sim 6,10$  г/см $^3$ .

Таким образом, в точке плавления плотность жидкого циркония приводится в литературе с большим разбросом, от 5,6 (явно занижено) до 6,10 г/см $^3$ .

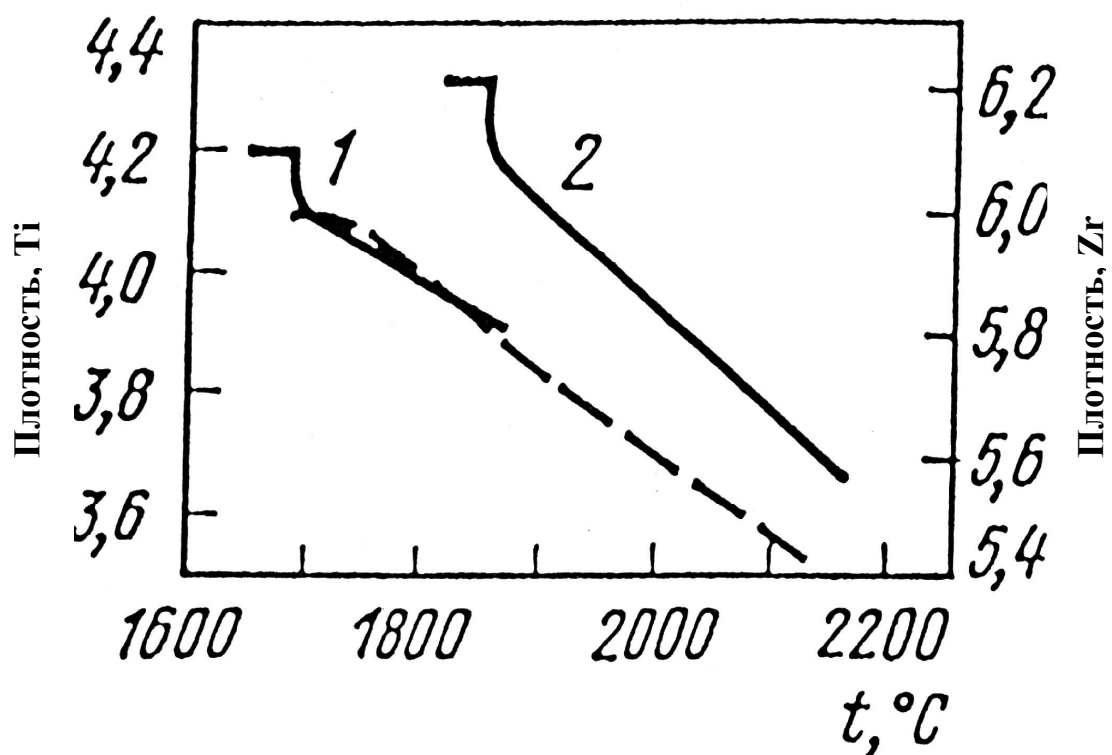


Рис.77. [101] Расчетная плотность (в г/см<sup>3</sup>) титана (кривая 1) и циркония (кривая 2).

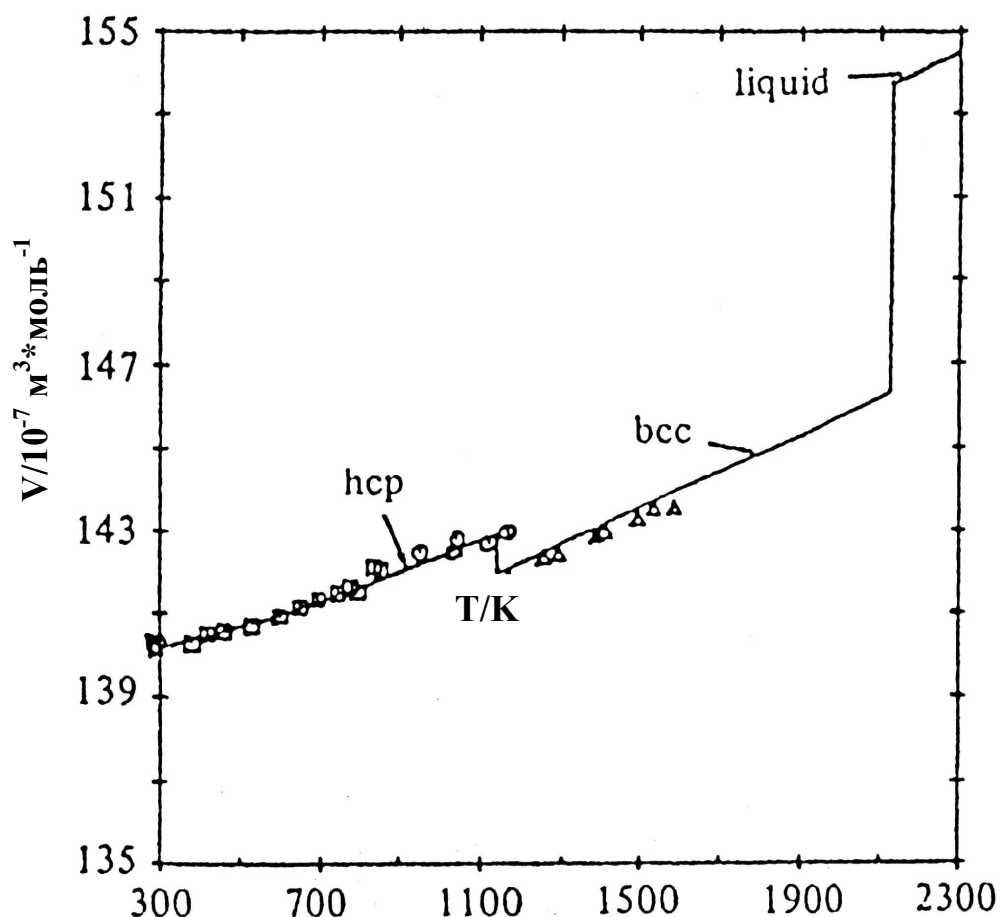


Рис.78. Зависимость удельного объема циркония от температуры [49].

В обзорной работе 1987 года [49] приведена зависимость удельного объема циркония от температуры вплоть до жидкого состояния. Эти данные даны на Рис.78 для объема, отнесенного к одному молю вещества. Из двух экспериментальных данных (2,9-9,4%), приведенных в [49] для увеличения объема при плавлении и четырех оценок (3,5-13,3%), автором выбрано значение 5% как рекомендуемое относительное увеличение объема при плавлении. По рекомендации [49] плотность жидкого циркония в точке плавления равна  $5,95 \text{ г/см}^3$ . Фактически - это среднее значение из имеющихся в литературе оценок и редких измерений за 1949 - 1975 годы.

В 1983 году в импульсном процессе нагрева в [104] измерено расширение жидкого циркония и представлено электросопротивление до высоких значений введенной энергии (Рис. 79).

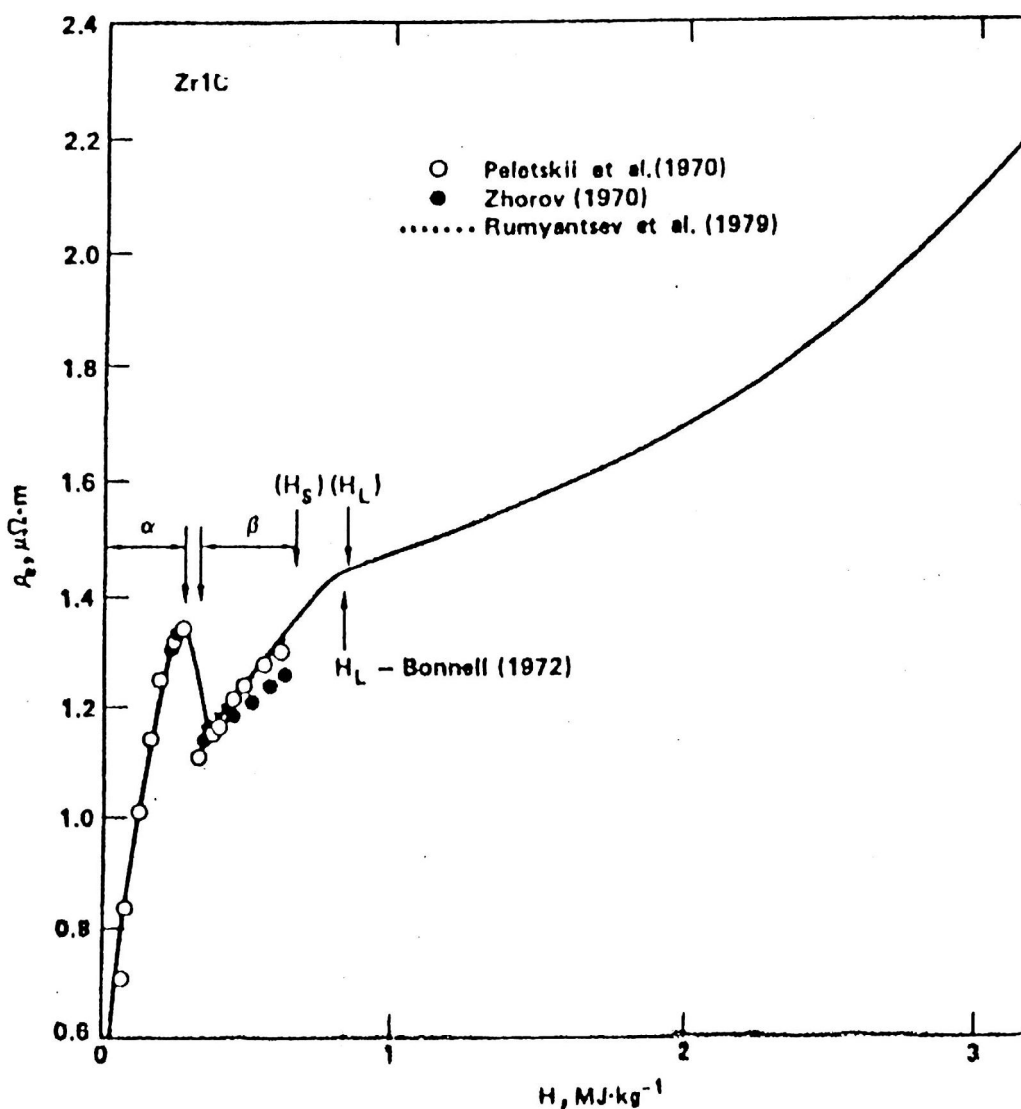


Рис.79. Зависимость электросопротивления циркония от введенной энергии согласно [104]. Сплошная кривая – единичный эксперимент [104]. Жидкое состояние начинается в конце плавления  $H_L$  [55].  $H$  – вводимая энергия (отсчитывалась от 293 К).

Автор [104] называет эти измерения - предварительными. Работа выполнялась по контракту (W-7405-Eng-48) Ливерморской лабораторией (Lawrence Livermore National Laboratory) по заданию Министерства энергетики США.

Использовалась циркониевая проволока диаметром 1 мм. Чистота материала соответствовала 99,8 % по данным изготовителя (Goodfellow Metals). Проволока была заметно зернистой (grany) с поверхности. Начальная плотность была принята равной  $6,53 \text{ г/см}^3$ . Измерения выполнялись в сосуде высокого давления (3 кбар). Состав атмосферы не указан. Следует напомнить, что при таком давлении инертные газы достигают плотности воды. Метод измерений - подсветка лазером, или искрой, или рентгеном не указан.

Подробности этих измерений также не указаны. Для единичного эксперимента получена зависимость объемного расширения циркония от удельной введенной энергии и зависимость удельного электрического сопротивления от удельной введенной энергии. Данные [104] получены до значительных введенных энергий (более 3 кДж/г). Это связано с тем, что при высоком давлении точка кипения достигается при гораздо более высоких введенных энергиях, чем при 1 атмосфере. Поэтому есть возможность исследовать жидкое состояние до гораздо более высоких температур (и введенных энергий), чем при нормальных условиях.

В [104] достигаются относительные объемы расширения до 1,6 при вводе энергии до 3,5 кДж/г. В начальной части этой зависимости наблюдается качественное согласие данных [104] с литературными, хотя данные [104] несколько выше литературных.

Удельное электросопротивление жидкого циркония в точке плавления составляет по данным [104] около 142 мкОм·см. Измерения авторов (с учетом расширения по литературным данным) давали 143 мкОм·см.

В 1986 году автор работы [104] публикует, данные, по-видимому, той же работы по цирконию при давлении 3 кбар в своем обзоре [41]. При введенных удельных энергиях  $E$  от 0,84 МДж/кг до 3,4 МДж/кг в [41, стр.379] дана формула для расчета удельного объема циркония  $V$  ( $\text{м}^3/\text{кг}$ ):

$$V(E) = 1,4425 \times 10^{-4} + 2,5923 \times 10^{-5} E + 5,3111 \times 10^{-6} E^2 + 1,8505 \times 10^{-6} E^3$$

Для энергии  $E = 0,84$  МДж/кг (начало жидкого состояния) расширение по приведенной формуле составит  $1,7087 \times 10^{-4}$   $\text{м}^3/\text{кг}$ . То есть плотность равна  $5,852$   $\text{г}/\text{см}^3$ . Тогда  $\gamma/\gamma_0 = 6,53/5,852 = 1,116$ . Плотность в точке плавления для жидкой фазы уменьшится на 11,6% относительно исходной плотности, либо объем увеличится на 11,6%. Этот результат не совпадает с Рис.32, на котором представлена зависимость из [41], где относительное расширение составит всего 7% для данной введенной энергии 0,84 МДж/кг.

Возможно в обзоре [41] допущена случайная ошибка при наборе формулы. Будем считать оригинальные данные [104] основными для сравнения с нашим результатом.

В справочнике 1989 года [105] представлены данные по плотности циркония (до 1136 К), удельной теплоемкости (до 2200 К), удельному электросопротивлению (до  $T$  плавления = 2127 К). Приведем эти данные в следующей Таблице 24.

Таблица 24 [105]

T, K	$\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	$C_p$ , Дж /г·К	$\rho$ , $\mu\Omega\cdot\text{см}$ , (с учетом расширения)	$\rho$ , $\mu\Omega\cdot\text{см}$ , (с учетом расширения)
100	-	-	9,78	13
200	-	-	26,3	29
300	6,47*	0,279	43,3	46
400	6,46	0,295	60,3	-
500	6,45	0,309	76,6	79
600	6,43	0,321	91,7	-
700	6,42	0,333	104,5	105
800	6,40	0,345	115,3	-
900	6,39	0,356	123,6	123
1000	6,37	0,367	129,4	-
1136 ( $\alpha$ )	6,36	0,383	133,4	134 (1100 K)
1136 ( $\beta$ )	-	0,312	111,3	-
1200	-	0,314	112,8	-
1300	-	-	-	116
1400	-	0,325	117,3	-
1500	-	-	-	127
1600	-	0,341	121,5	-
1700	-	-	-	139
1800	-	0,360	125,4	-
2000	-	0,381	129,3	-
2133 (твёрдый)	-	0,392	131,1**	-
2133 (жидкий)	-	0,467	141,3**	-
2200	-	0,467	-	-

\* по данным 1997 года [106] при 293 K плотность циркония составляет 6,49-6,53 г/см<sup>3</sup> (для  $\alpha$ -циркония) и 6,40 г/см<sup>3</sup> (для  $\beta$ -циркония).

\*\* приведены значения при температуре плавления принятой 2127 K.

Обратим внимание на то, что данные по плотности жидкого циркония отсутствуют в Таблице 6, несмотря на то, что [105] - это одна из основных теплофизических монографий последних лет в России по свойствам металлов при высоких температурах.

Для твердой фазы циркония по данным этой Таблицы 6, линейный коэффициент расширения  $\alpha = 7,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (средний, в диапазоне температур 300-1000 K). По данным другого справочника 1997 года [106], температурный линейный коэффициент расширения  $\alpha = 8,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $T = 593-1093 \text{ K}$ ). Для близких температурных диапазонов справочники [105,106] дают близкие величины  $\alpha$ :  $(7,5-8) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Для более высоких температур ( $T =$

1173-1593 К) в справочнике [106] приведено неожиданно очень высокое значение линейного коэффициента расширения  $\alpha = 95 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Конечно, возможна ошибка при печати, и следует читать не 95, а 9,5, что было бы логично. Тем более, что на рисунке в монографии [105], стр.226, для циркония вблизи температуры 1600 К -  $\alpha$  не превышает  $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

---

#### 10.4. Результаты измерений теплового расширения циркония

Проволока циркония диаметром 0,18 мм изготавливалась в Государственном институте редких металлов (ГИРЕДМЕТ) из иодидного циркония. Ее состав в массовых процентах по данным изготовителя:

Fe, Hf, O<sub>2</sub> - 0,05% каждый,

Nb, C, - 0,03%, каждый,

Al, Si, Ti, Cu - 0,005%, каждый,

N<sub>2</sub> - 0,01%.

Никаких воздействий на полученную проволоку (шлифовка, очистка) - не проводилось.

Поверхность проволоки (диаметр 0,18 мм) имела неровности, видимые только в оптический микроскоп. По нашей оценке шероховатость составляла ~ 5 мкм. Для сравнения мы приобрели проволоку циркония диаметром 0,5 мм. Эта проволока была изготовлена также ГИРЕДМЕТ-ом специально для получения оксидов циркония ZrO<sub>2</sub> методом электровзрыва. Она имела довольно неровную поверхность. Пробные эксперименты с проволокой циркония большого диаметра (0,5мм) показали, что результаты по расширению гораздо менее стабильны, чем с тонкой проволокой.

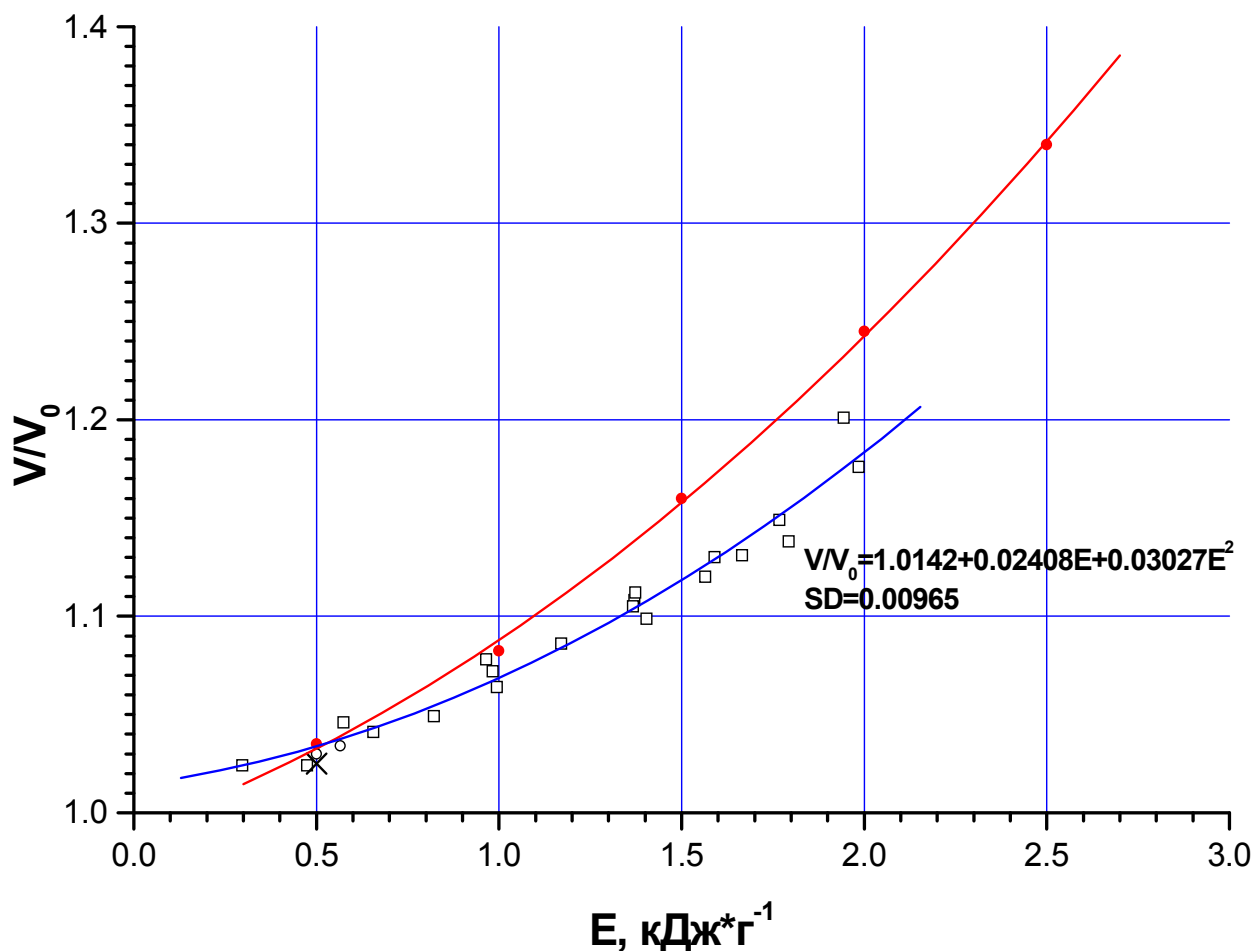
Метровый отрезок проволоки взвешивался на аналитических весах ВЛР-200 с максимальной погрешностью 0,15мг. Образец длиной 100,25 см весил 0,1649 г. Затем этот образец подвешивался на медной нити (диаметр 0,05 мм) и взвешивался вместе с нитью: 0,16755 г. Далее образец вместе с медной нитью взвешивался в кипяченой воде: 0,14210 г. Разница (0,16755 - 0,14210) давала вес вытесненной воды: 0,02545 г. Это соответствует удельному объему 0,02545 см<sup>3</sup> (при плотности воды 1 г/см<sup>3</sup>), из которого следует вычесть объем медной нити. Окончательный объем циркониевого образца (длиной 100,25 см ) составил 0,02535 см<sup>3</sup>. При известной длине, его сечение равно  $25,287 \times 10^{-5} \text{ см}^2$ , откуда получаем диаметр проволоки 0,1795 мм. Для определения плотности циркониевой проволоки вес ее образца (0,1649 г) делим на полученный ранее объем (0,02535 см<sup>3</sup>). Получаем 6,505 г/см<sup>3</sup>. Имеется незначительное отличие (доли процента) от обычно используемой в литературе плотности циркония (6,52-6,53 г/см<sup>3</sup>).

Измерения, выполненные нами нашей методикой для жидкого циркония (аналогично измерениям для жидкого железа), дали следующий результат (Рис.80). На Рис.80 представлена зависимость отношения удельного объема к исходному удельному объему  $V/V_0$  циркония от удельной энтальпии  $E$ . Квадратные полые точки и аппроксимирующая кривая – данные авторов. Круглые сплошные точки и аппроксимирующая кривая - часть данных из [104]. Две круглые полые точки в начале графика - [73]. Крестик при введенной энергии 0,5 кДж/г – [107]. В целом, полученная нами кривая идет значительно ниже, чем данные [104].

По данным авторов (Рис.80) в начале жидкого состояния ( $E \cong 0,85$  кДж/г) расширение составляет  $\sim 5,5\%$ , по данным [73] -  $9\%$ , по данным [104] -  $7\%$ . Оценим расширение при плавлении по нашим данным (Рис.80) для  $E_2 - E_1$  ( $E_1 \cong 700$  Дж/г и  $E_2 \cong 850$  Дж/г). При плавлении объем по нашим экспериментальным данным растет всего на  $1,2\%$ , тогда как в обзоре [73] рекомендуется  $5\%$ . Для сравнения напомним, что расширение железа при плавлении составляет  $2,8\%$  по данным авторов, полученными той же методикой. Литературные данные дают для железа в точке плавления от  $1$  до  $3,5\%$ .

Измерения, выполненные нами нашей методикой для жидкого циркония (аналогично измерениям для жидкого железа), дали следующий результат (Рис.80). На Рис.80 представлена зависимость отношения удельного объема к исходному удельному объему  $V/V_0$  циркония от удельной энтальпии  $E$ . Квадратные полые точки и аппроксимирующая кривая - наши данные. Круглые сплошные точки и аппроксимирующая кривая - часть данных из [104]. Две круглые полые точки в начале графика – [73]. Крестик при введенной энергии 0,5 кДж/г - [107]. В целом, полученная нами кривая идет значительно ниже, чем данные [104]. Напомним, что авторы нагревают за 5 микросекунд цирконий в воздухе при давлении 1 бар, в [104] - в газе при давлении 3 кбар. Однако подробности эксперимента в [104] не сообщаются. Не указаны в [104]: ни длительность процесса нагрева, ни род используемого газа. Поэтому оценить роль рефракции в экспериментах [104], при прохождении световых лучей в плотной среде не представляется возможным.





**Рис.80.**  $V/V_0$  циркония как функция удельной введенной энергии  $E$ . Квадраты и аппроксимация – наши данные. Закрашенные кружки и аппроксимация по ним – [104]. Два пустых кружка вблизи  $E = 0.5-0.6$  кДж/г [73]. Крестик при  $E = 0.5$  кДж/г [107].

### 10.5. Плотность жидкого циркония в зависимости от введенной энергии (энтальпии)

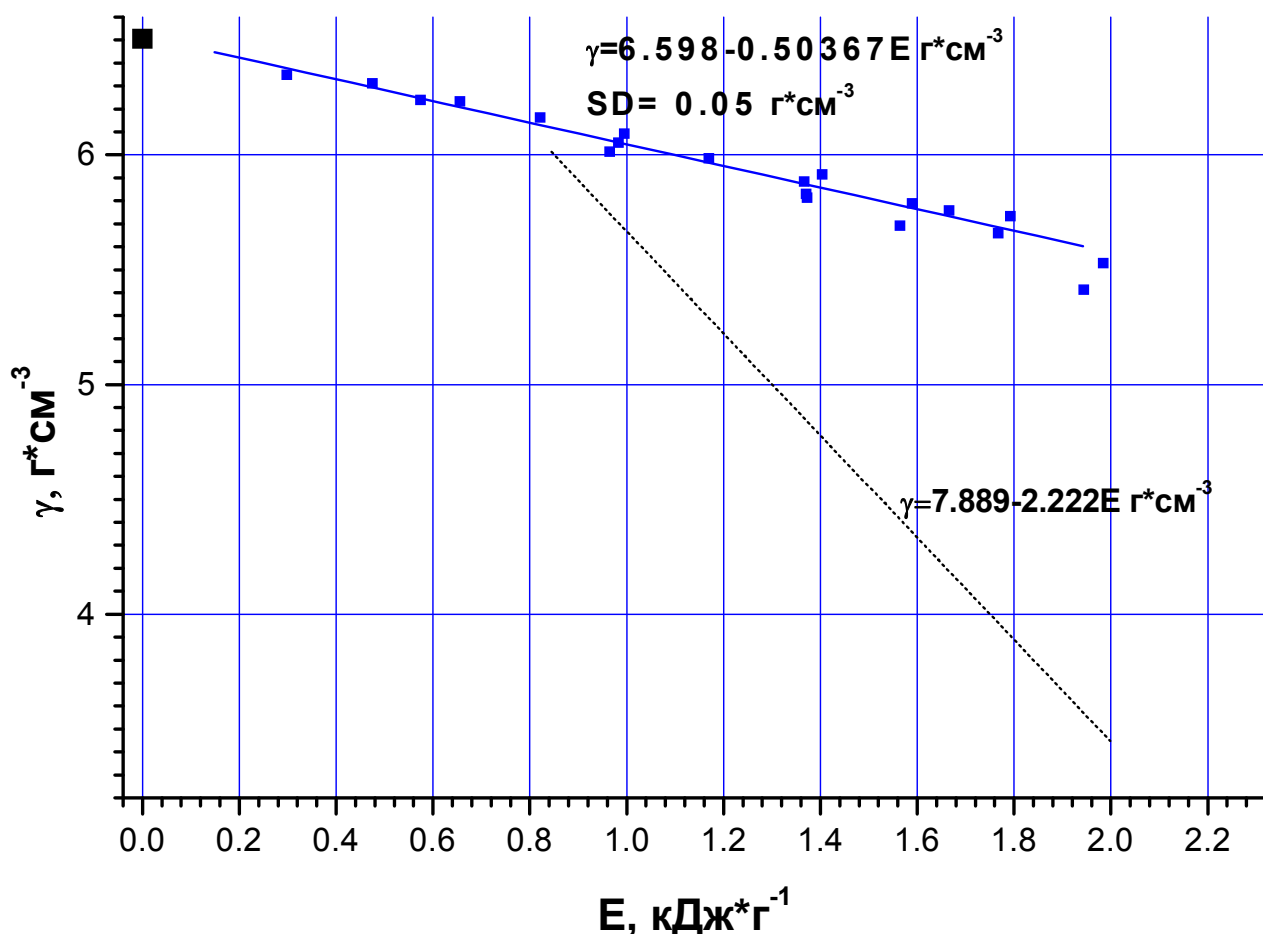
В импульсном эксперименте исследовано 19 образцов проволоки и 7 образцов из фольги циркония с целью получения зависимостей плотности и удельного сопротивления жидкого циркония от температуры при атмосферном давлении. Используемая скорость нагрева позволяла за время опыта проволоке свободно расширяться в направлении радиуса, а фольге – в направлении малой толщины. При отсутствии тепловых потерь, рассеянное в этих образцах джоулево тепло, равнялось изменению энтальпии  $E$  (давление было близко к атмосферному). Используя полученные ранее [108] на проволочных образцах из того же материала зависимости плотности жидкого циркония от удельной энтальпии, были

построены зависимости плотности и удельного сопротивления от температуры [109].

Температура измерялась на образцах из фольг, изготовленных в виде клиновидной модели черного тела.

**Образцы.** В данной работе исследовались как фольга, так и проволока из иодидного циркония. Проволока из иодидного циркония диаметром 0.18 мм изготавливалась в Государственном институте редких металлов (ГИРЕДМЕТ). Основные примеси в массовых процентах по данным изготовителя составляют: Fe, Hf, O<sub>2</sub> – по 0.05% каждый; Nb, C, - по 0.03%, каждый; Al, Si, Ti, Cu – по 0.005%, каждый; N<sub>2</sub> – 0.01%. Поверхность проволоки имела неровности, видимые только в оптический микроскоп. Отрезок проволоки в 1м взвешивался в воздухе и в кипяченой воде на аналитических весах ВЛР-200 с погрешностью 0.15 мг. На основе этих измерений получено значение начальной плотности проволоки циркония: 6505 кг/м<sup>3</sup>. Наряду с проволокой использовалась фольга высокого качества производства фирмы Sundwig (Германия) толщиной около 50 мкм. Ее плотность, измеренная тем же способом, что и плотность проволоки, составила 6490 кг/м<sup>3</sup>.

На Рис.81 представлены данные авторов [108] для циркония в координатах: плотность - введенная удельная энергия. Представлены экспериментальные точки и результат линейной аппроксимации (сплошная кривая). Указано стандартное отклонение аппроксимации. Для двух рассмотренных выше точек ( $E = 0,85$  кДж/г и  $E = 2,0$  кДж/г) плотность жидкого циркония составляет соответственно 6,15 г/см<sup>3</sup> и 5,59 г/см<sup>3</sup>. Данные авторов для плотности жидкого циркония в точке плавления (6,15 г/см<sup>3</sup>) являются подтверждением расчетных данных [101] в точке плавления, представленными на Рис.77 (кривая 2). Пунктирная кривая для жидкого циркония на Рис.81 – оценка из [101,102].



**Рис.81.** Плотность циркония в зависимости от удельной энтальпии:

1 – данные авторов [108]. Сплошная кривая – линейная аппроксимация без учета начальной точки  $\gamma = 6.598 - 0.50367 E$ , г/см<sup>3</sup>. SD = 0.05 г/см<sup>3</sup>. Пунктирная кривая – оценка [101,102]  $\gamma = 7.889 - 2.222E$  (пунктир).

Окончание плавления – при пересечении двух прямых (сплошной и пунктирной).

Следует остановиться на особенностях теплового расширения при импульсном нагреве электрическим током. По оценкам авторов, состояние проволоки из Zr (диаметр 0,18 мм и длина 31 мм), нагреваемой электрическим током за время ~7 мкс до  $E \sim 2$  МДж/кг меняется следующим образом. Заметим, что время нагревания образца до плавления составляет 3 мкс. По мере нагрева в образце появляются термические напряжения, которые исчезают в направлении радиуса проволоки за время ~ 25 нс, так как радиус проволоки очень мал (0,09 мм) и скорость звука обеспечивает разгрузку по радиусу. В осевом направлении скорость звука обеспечивает время прохождения звуковой волны от центра проволоки до ее концов (~ 8 мм) за 4 мкс, что превышает время нагрева до плавления. Поэтому проволока сжимается в осевом направлении. Оценка осевых напряжений, которые могут возникнуть к моменту, когда в Zr введена энергия 0.5 МДж/кг (т.е. еще в твердом состоянии), дает

величину порядка 10-30 кБар, которая превышает предел текучести для Zr (~2.8 кБар). Поэтому металл пластически деформируется в осевом направлении, расширяясь только по радиусу проволоки. Такое поведение нагреваемой проволоки позволяет измерить удельный объем как твердого, так и жидкого Zr, измеряя только диаметр проволоки. Очевидно, что цилиндрическая форма образца при такой деформации может искажаться, что может привести к неоднородному нагреву металла и ошибкам измерения сопротивления и энергии.

Степень неоднородности температуры будет порядка неравномерности сечения проволоки. Описанная картина деформации будет наблюдаться в случае отсутствия деформации изгиба. Деформация изгиба должна приводить к разному смещению границ теневой фотографии диаметра проволоки относительно ее центральной оси. Во всех 19 экспериментах [108], кроме одного, смещение границ было одинаковым. В этом единственном эксперименте при энергии 1.67 МДж/кг разность смещения составила 1-2 мкм при исходном диаметре 180 мкм. Это подтверждает предположение, что в условиях проведенных опытов и при данной скорости нагревания деформации изгиба или отсутствуют, или они незначительны.

#### **10.6. Оценка изменения плотности жидкого циркония вплоть до точки кипения.**

По данным авторов (Рис.80) для удельной введенной энергии  $E = 2,0$  кДж/г относительное расширение циркония  $V/V_0$  не превышает 17%. Для перехода к температуре воспользуемся данными для теплоемкости жидкого циркония 55[57] и измерениями авторов ( $C_p \sim 0,45$  Дж/г·К). Тогда для введенной энергии (энтальпии)  $E = 2$  кДж/г температура составит 4680 К, что близко к температуре кипения циркония (4688 К [110]) при нормальных условиях. Для контроля расчетов воспользуемся данными J.K.Fink для циркония [109]: энтальпия (H) = 162.7 кДж/моль для температуры  $T = 4200$  К. По этим данным для температуры кипения циркония 4688 К следует ожидать: 1,99 кДж/г, что близко к цифре 2 кДж/г, по которой мы ведем расчет.

Для этой температуры (4688 К) по нашим экспериментальным данным 1999 года плотность жидкого циркония равна  $5,59$  г/см<sup>3</sup>. Таким образом, падение плотности в диапазоне от точки плавления до точки кипения составит  $6,15/5,59 = 1,10$ , т.е. всего 10%. По приведенным данным можно рассчитать средний объемный температурный коэффициент расширения жидкого циркония (от точки плавления до точки кипения). В нашем эксперименте он оказался равным  $\beta = 66 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

#### **Сравнение с жидким титаном.**

Рассмотрим ситуацию с титаном как сходным с цирконием металлом. По данным [103, с.74] 1980 года, падение плотности жидкого титана от точки плавления (1941 К) до температуры  $T = 2373$  К составит 2,4%. По справочным данным 1975 года [112] изменение объема жидкого титана от точки плавления (1941 К) до точки кипения (3533 К) составляет 7%. По справочным данным 1985 года [113] уменьшение плотности жидкого титана от точки плавления (1944 К) до точки кипения (3533 К) составляет 19%. При выводе формулы расчета изменения плотности в [113] использовались экспериментальные данные импульсных измерений [113]. Эти оценки (от 7-19 %) для жидкого титана численно близки нашему экспериментальному результату (10%) для жидкого циркония.

В работе [75] представлены экспериментальные данные для удельной плотности жидкого титана в зависимости от температуры (от 1985 К до 2385 К). По этим данным средний объемный коэффициент расширения  $\beta$  для титана в жидком состоянии равен  $55,8 \times 10^{-6}, \text{ K}^{-1}$ . Напомним, что в нашем эксперименте для жидкого циркония получено:  $\beta = 66 \times 10^{-6}, \text{ K}^{-1}$  (среднее значение, в диапазоне от точки плавления до точки кипения). Наблюдаются близкие значения  $\beta$  для жидких металлов одной и той же подгруппы (титан и цирконий).

#### **Сравнение с железом.**

По данным монографии [105] для железа, температурный коэффициент линейного расширения (твердая фаза)  $\alpha$  составляет  $\sim 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  перед плавлением. По литературным данным [105] для циркония  $\alpha$  составляет  $\sim 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при 1600 К. При экстраполяции в температуру плавления циркония (2128 К)  $\alpha \sim 15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . То есть, железо как в твердом состоянии (по литературным данным), так и в жидком (по экспериментальным данным авторов), имеет более высокие значения  $\alpha$  и, соответственно,  $\beta$ . Данных о плотности жидкого железа (как и жидкого циркония) выше точки плавления в [105] не имеется.

Сравним полученные нами данные для жидкого циркония и жидкого железа. От точки плавления (1810 К) до точки кипения (3148 К) плотность жидкого железа падает на 13,6 % (падение от  $7,1 \text{ г/см}^3$  до  $6,25 \text{ г/см}^3$ ), а для жидкого циркония это падение плотности от 2128 К (точка плавления) до 4680 К (точка кипения) составит 10% (падение от  $6,15 \text{ г/см}^3$  до  $5,59 \text{ г/см}^3$ ).

В настоящее время авторы не видят оснований сомневаться в достоверности полученных результатов для циркония, так как эти данные получены при прямых измерениях плотности (фотографии расширенной проволоки) и разумно согласуются с литературными данными для других металлов с близкой температурой плавления.

### Сравнение с легкоплавкими металлами.

Обратимся к справочным данным 1991 года для легкоплавких металлов, для которых данные об объемном коэффициенте расширения  $\beta$  в жидком состоянии имеются в [115].

Литературные данные о линейном  $\alpha$  и объемном  $\beta$  температурном коэффициенте расширения твердых и жидких легкоплавких металлов **Таблица 25**

Металл	T плавления, К	$\alpha \times 10^6 \text{ K}^{-1}$ (средний в указанном диапазоне температур), [78] .	$\beta \times 10^6 \text{ K}^{-1}$ (средний в указанном диапазоне температур), [107].
Sn	505	35 (=) 500 К 15 ( $\perp$ )	106 (505-673, К)
Al	933,6	32 (800 К)	113 (935-1373, К)
Pb	600,6	30 (550 К)	120 (601-1098, К)
Zn	692,7	40 (=) 600 К 20 ( $\perp$ )	147 (693-816, К)
K	336,8	85 (300 К)	280 (373, К)
Mg	923	35 (700 К)	380 (923-1073, К)

Как мы видим легкоплавкие металлы имеют более высокие значения коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$ , чем тугоплавкие.

По приближенным расчетным данным 1956 года [102] для  $T = 4680 \text{ K}$  плотность жидкого циркония равна  $3,44 \text{ г/см}^3$ . В этом случае падение плотности в указанном диапазоне для циркония составит 78% (эти данные даны пунктиром на Рис.81). В этом случае авторы [102] предполагают, что объемный температурный коэффициент расширения  $\beta \cong 300 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для жидкого циркония. Эта величина характерна для легкоплавких металлов (смотри, например, калий в Табл.2). Разумеется, приближенные расчеты авторов публикации [102], - ошибочны, в чем нас убеждают измерения импульсным методом и сравнение с другими надежными экспериментальными данными (Рис.84).

### 10.7. Плотность твердого и жидкого циркония в зависимости от температуры.

На Рис.80 представлена экспериментальная зависимость объема жидкого циркония от удельной энтальпии и аппроксимационная формула. При температуре 4688 К, по нашим экспериментальным данным, плотность ( $\gamma$ ) жидкого циркония равна  $5590 \text{ кг/м}^3$ . Таким образом, уменьшение плотности от точки плавления до точки кипения составит  $6107/5590 = 1.09$ , т.е. 9%. Для зависимости плотности жидкого циркония от температуры согласно нашим

экспериментальным данным средний изобарный коэффициент объемного расширения жидкого циркония  $\alpha_p$  равен  $\approx 39 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

На Рис.82 представлено сравнение результатов разных авторов по плотности жидкого циркония в зависимости от температуры. Результаты авторов данной работы, приведены на Рис.82, при использовании зависимости плотности от удельной введенной энтальпии  $\gamma(E)$  [108] и зависимости энтальпии от температуры  $E(T)$  [107].

Аппроксимационное уравнение, обобщающее результаты авторов, имеет вид (в  $\text{кг/м}^3$ ):  
$$\gamma = 6844.51 - 0.609898 \times T + 2.05008 \times 10^{-4} \times T^2 - 4.47829 \times 10^{-8} \times T^3 + 3.26469 \times 10^{-12} \times T^4 \quad (3)$$
, причем стандартное отклонение равно  $SD = 0.938549 \text{ кг/м}^3$ .

На Рис.82 представлено сравнение результатов импульсного нагрева и стационарных данных для циркония в твердой и жидкой фазах.

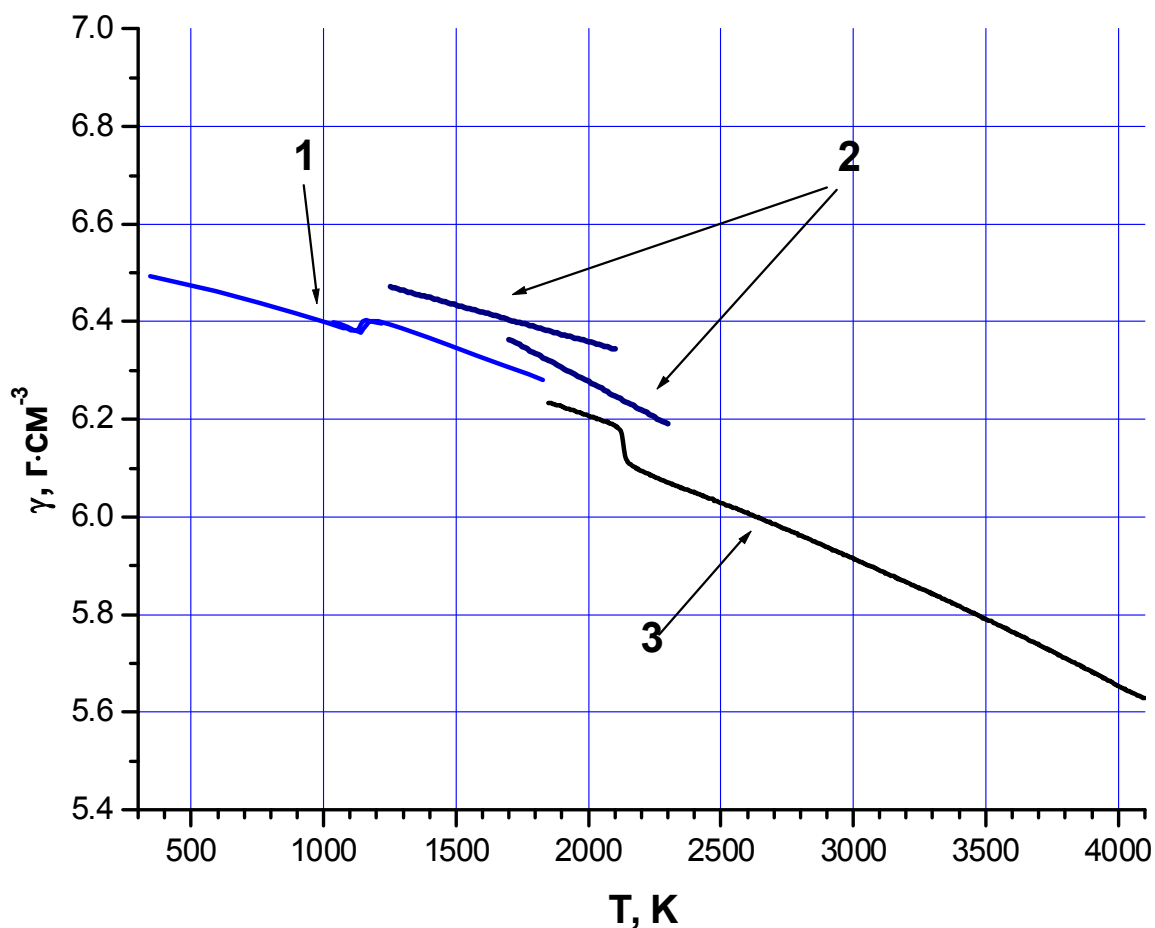


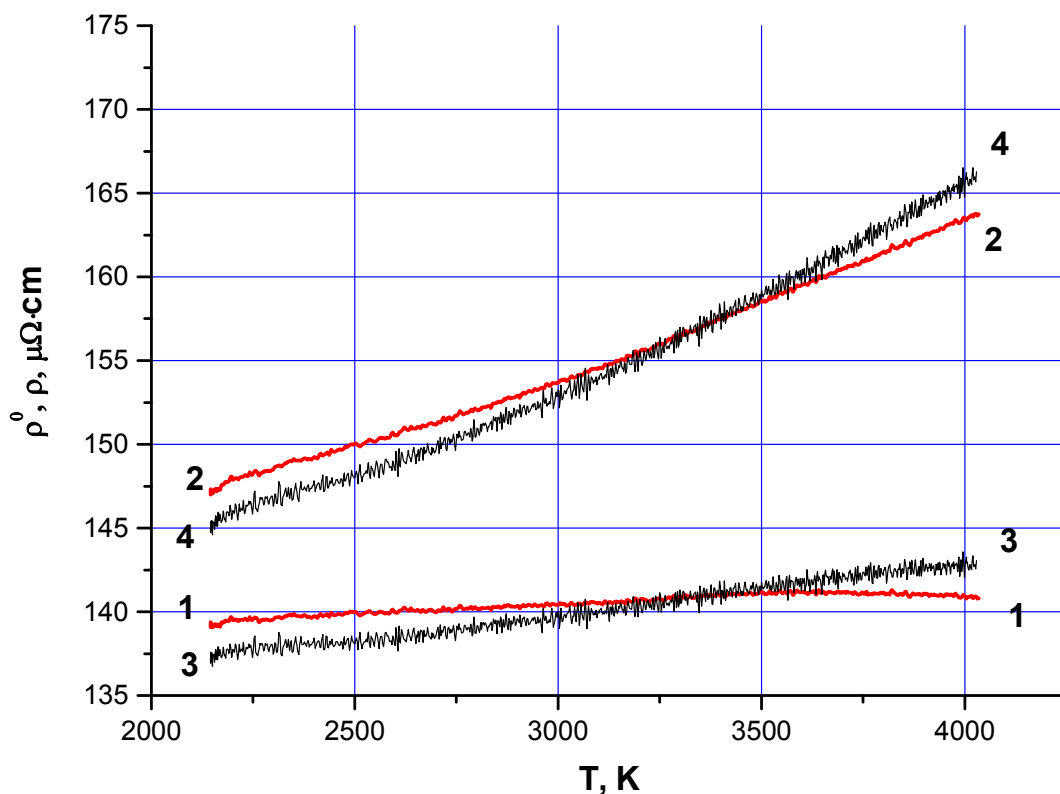
Рис.82. Сравнение результатов по плотности циркония в твердой и жидкой фазах [116]. 1- Стационарные данные [117]); 2 – Paradis, Rhim [92] ; 3 – импульсный нагрев [116].

Отметим, что несовпадение кривых 1 и 3 по плотности в твердой фазе (при стыковке) – менее 5%. Причем, измерения выполнены как в стационарных условиях [117], так и в импульсном процессе нагрева [116].

Температура определялась по клиновидной (двухполосной) модели черного тела в соответствии с [109]. Отметим, что зависимость плотности жидкого циркония от введенной энергии  $\gamma(E)$  является линейной (Рис.81), а зависимость плотности от температуры  $\gamma(T)$  – нелинейной (Рис.82). Из наших измерений следует, что уменьшение плотности при плавлении циркония составляет  $\sim 1.1\%$ . По порядку величины это значение совпадает с  $1.6\%$  из [118], где измерения проводились стационарным методом при просвечивании образца гамма-излучением.

### 10.8. Электросопротивление $\rho^0$ (отнесенное к начальным размерам) и удельное электросопротивление $\rho$ (с учетом теплового расширения) жидкого циркония в зависимости от удельной энтальпии.

На Рис.83 представлены средние значения удельного электросопротивления жидкого циркония для проволок и образцов из фольги в зависимости от температуры (с использованием зависимости введенной энергии от температуры  $E(T)$ , полученной в [109]). Приведено электрическое сопротивление  $\rho^0$ , отнесенное к начальным размерам, а также удельное  $\rho$  электрическое сопротивление с учетом теплового расширения.





**Рис.83. Удельное электросопротивление жидкого циркония для проволок и образцов из фольги в зависимости от температуры:**

1,2 - средние значения для 19 проволок; 3,4 – для 7 образцов из фольги.

1,3 –электрическое сопротивление  $\rho^0$ , отнесенное к начальным размерам (тепловое расширение не учитывалось).

2,4 – удельное  $\rho$  электрическое сопротивление, тепловое расширение учитывалось.

Вблизи температуры 3300 К наблюдается совпадение значений  $\rho$ , а при 4000 К наблюдается небольшое различие для образцов из проволоки (163 мкОм·см) и из фольги (166 мкОм·см). Максимальное отличие не превышает 2%, что находится в пределах погрешности измерений электросопротивления. Однако наклон зависимостей для образцов из проволоки и фольги несколько отличается. Еще раз отметим, что результаты по удельному электросопротивлению жидкого циркония, полученные в данной работе (Рис.83 б) для проволок (кривая 2) представляются нам более надежными, чем для образцов из фольги (кривая 4), поскольку для образцов из проволоки наблюдается симметричное тепловое расширение.

Эксперимент по определению  $\rho^0$  как функции энтальпии, был выполнен на 7 образцах из фольги и 19 проволочных образцах. Можно отметить, что экспериментальные данные для образцов из фольги имеют больший разброс при максимальных введенных энергиях, чем экспериментальные данные для проволок. Также отметим, что для проволочных образцов наклон зависимости электросопротивления от удельной введенной энергии, более пологий. Уравнение (как для проволок, так и для фольги), для перевода удельного сопротивления  $\rho^0$ , отнесенного к начальным размерам, в удельное электросопротивление  $\rho$ , с учетом расширения, имеет вид

$$\rho = \rho^0 \times (1.0142 + 0.02408E + 0.03027E^2). \quad (2)$$

Здесь используется, полученная в [108] зависимость  $V/V_0 = 1.0142 + 0.02408E + 0.03027E^2$ , где  $V$  – объем нагреваемой проволоки,  $V_0$  – начальный объем проволоки.

На Рис.84 представлены сравнительные данные: авторов данной работы, а также [104,41], полученные также в импульсном процессе нагрева. Следует отметить, что на Рис.84 наблюдается хорошее совпадение наших результатов для фольги циркония (кривая 4) с результатами, полученными в [104] и [41] для проволок (кривые 5,6). Можно отметить, что экспериментальные данные для фольг (Рис.84) имеют больший разброс при максимальных температурах, чем экспериментальные данные для проволок (Рис.84).

Тем не менее, результаты, полученные авторами для проволок, кривая 2 (а не для фольг), являются более точными. Это связано с тем, что для проволок получены более стабильные

результаты с меньшим разбросом. Тепловое расширение проволок (уже в жидком состоянии) происходило симметрично относительно оси и контролировалось фотографиями при лазерной подсветке [108]. В отличие от этого, тепловое расширение образцов из фольги было осесимметричным, из-за различных условия расширения по разным осям.

На рисунке 84 приведены экспериментальные данные для удельного электросопротивления жидкого циркония, в частности, опубликованные Гэзерсом в статье [104] и в обзоре [41]. В верхней части Рис.84 дано уравнение (как для проволок, так и для фольг), для расчета удельного электросопротивления.

Следует отметить хорошее совпадение наших результатов для фольг циркония (Рис.84, кривая 4) с результатами, полученными для проволок Гэзерсом (Рис.84, кривые 5,6). Тем не менее, результаты, полученные авторами для проволок (кривая 2), представляются нам более надежными. Это связано с тем, что для проволок получены более стабильные результаты, с меньшим разбросом. Тепловое расширение проволок контролировалось фотографиями лазерной подсветки. В отличие от проволок, тепловое расширение фольг не контролировалось.

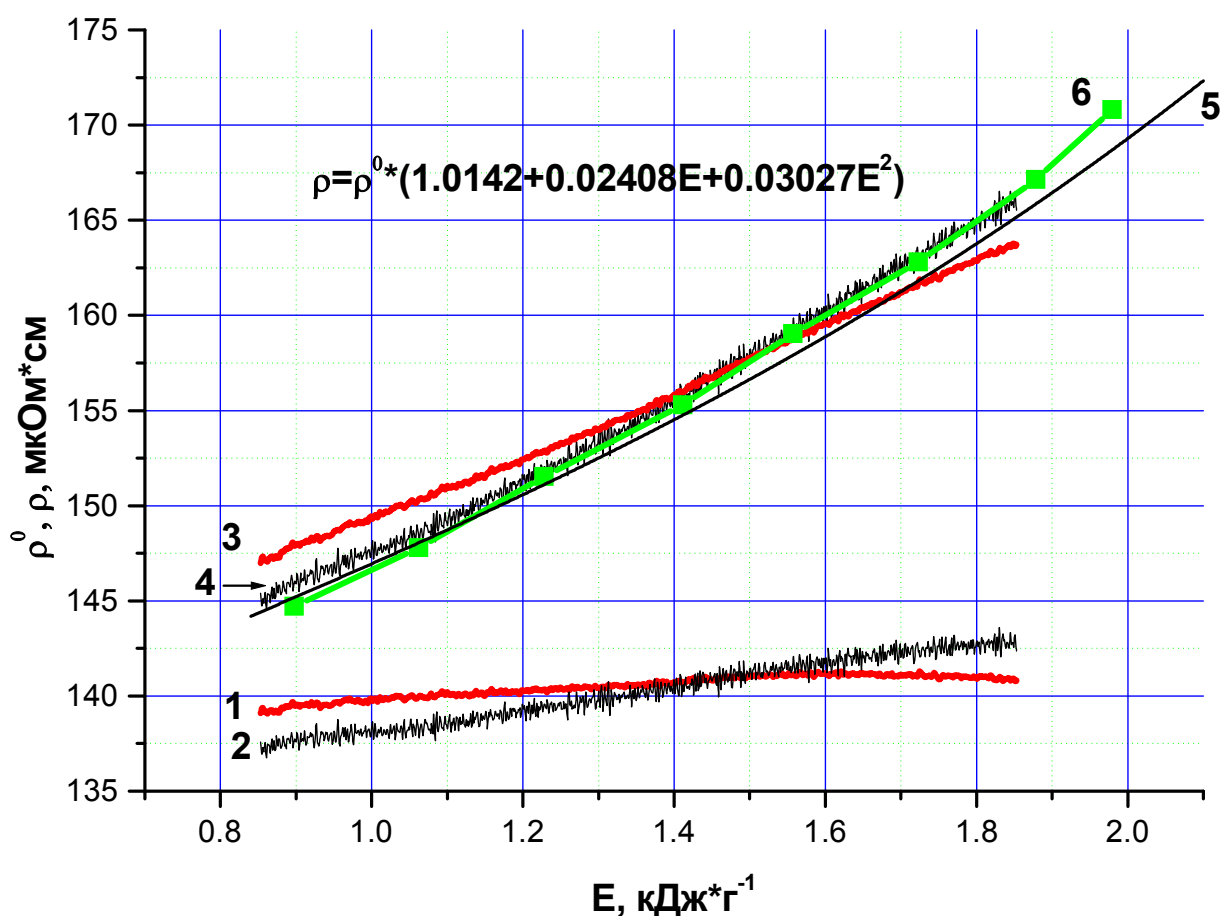


Рис.84. Удельное электросопротивление жидкого циркония ( $\rho^0$  - без учета расширения,  $\rho$  - с учетом расширения) в зависимости от удельной введенной энергии.

1 - проволока,  $\rho^0$  (среднее для 19 исследованных образцов).

2 - фольга,  $\rho^0$  (среднее для 7 исследованных образцов).

3 - проволока,  $\rho$  (с учетом расширения).

4 - фольга,  $\rho$  (с учетом расширения).

Вверху рисунка приведено уравнение для расчета  $\rho$  для проволок и для фольг.

5 - эксперимент Гэзерса [104].

6 - обзор Гэзерса [41].

На Рис.85 показана зависимость удельного электросопротивления жидкого циркония от температуры. Она получена с использованием полученной авторами зависимости удельной энтальпии от температуры (Рис.60, кривая 3) и зависимости удельного сопротивления от энтальпии (Рис.84, кривая 3). Измерения выполнены от точки плавления до 4100 К.

Температура определялась оптическим пирометром с помощью световода на клиновидной (двухполосной) модели черного тела из циркония, состоящей из двух пластинок фольги (световод вводился сбоку образца [109]). На Рис.85 представлены средние стандартные отклонения от кривой. Аппроксимация производилась полиномом следующего вида:

$$\rho = 65.63192 + 0.10319 \times T - 5.0937 \times 10^{-5} \times T^2 + 1.16791 \times 10^{-8} \times T^3 - 9.64305 \times 10^{-13} \times T^4,$$

со стандартным отклонением аппроксимации  $SD = 0.096$  мкОм·см.

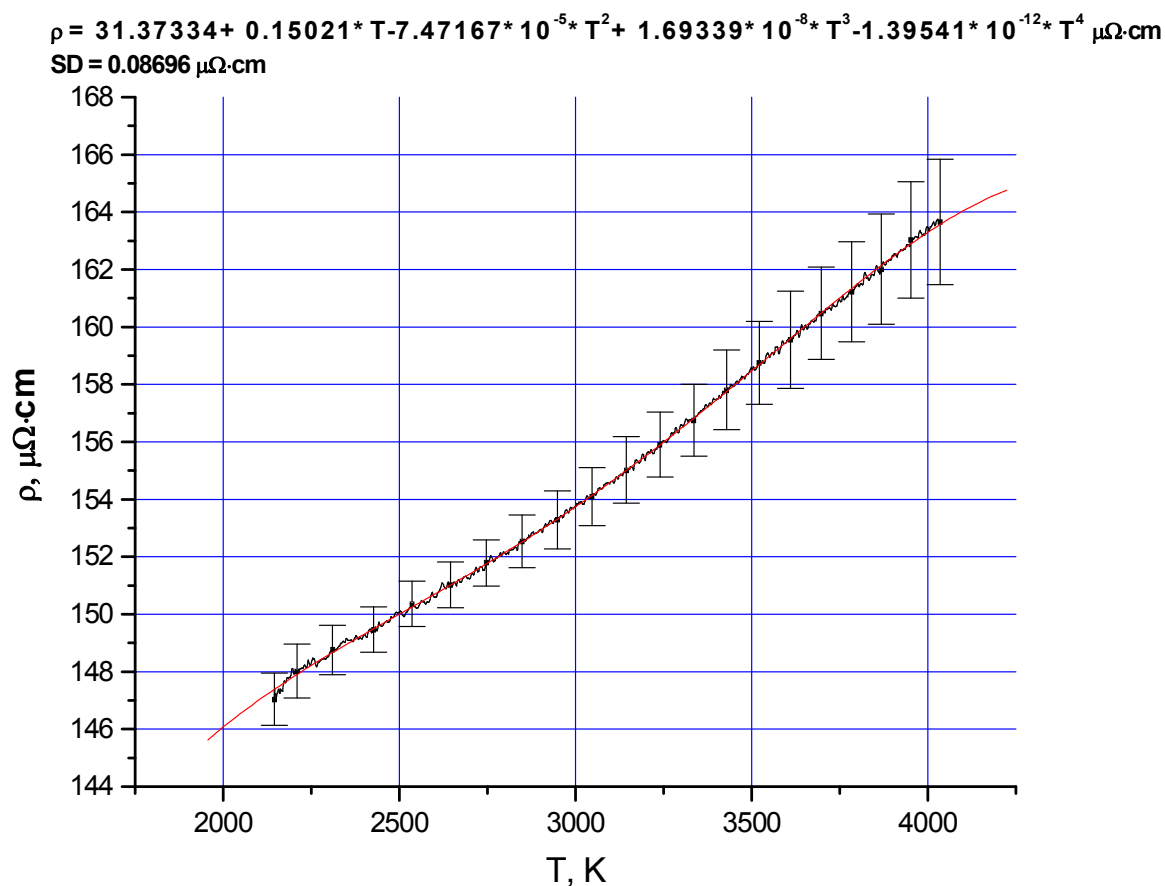


Рис.85. Удельное электросопротивление (с учетом теплового расширения) жидкого циркония в зависимости от температуры.

На Рис.86 приведена систематическая погрешность измерений удельного электросопротивления жидкого циркония (и ее составляющие) в зависимости от температуры [109].

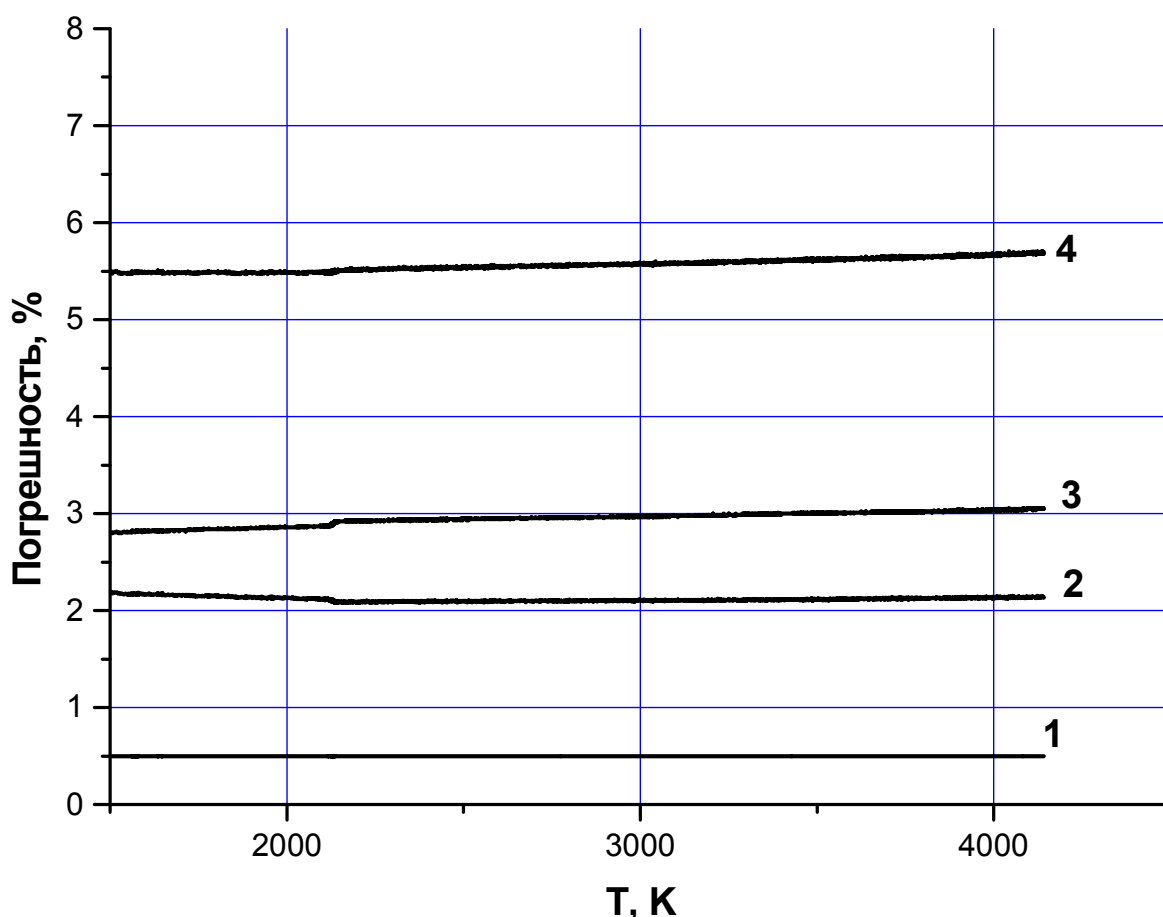


Рис.86. Систематическая погрешность определения удельного электросопротивления жидкого циркония как функция температуры:

1 – погрешность измерения сечения проволоки, 2 – погрешность измерения тока, 3 – погрешность измерения напряжения, 4 – суммарная систематическая погрешность.

**10.9. Заключение для главы 10.** Для жидкого циркония при атмосферном давлении от точки плавления до точки кипения получено среднее значение изобарного коэффициента объемного расширения  $\alpha_p \approx 39 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Выполненные эксперименты, в части измерения температуры, базировались на предположении о равенстве начала плато плавления (фиксируемого пирометром при быстром нагревании) равновесной температуре плавления 2128 К, что по-видимому, является справедливым, поскольку перегрева чистого металла в

точке плавления выше равновесной температуры плавления (при нагревании в микросекундном диапазоне времени) не следует ожидать [23].

В завершающих измерениях авторов [116], полученных на клиновидной модели черного тела, состоящей из двух полосок циркония, величины удельных введенных энергий в начале плавления (~ 0.7 МДж/кг), в конце плавления (~0.85 МДж/кг), а также значение теплоты плавления (~ 0.15 МДж/кг), совпадают с прежними результатами авторов на плоских фольгах [119] в пределах 2%.

Итоги применения модели черного тела при импульсном нагреве можно сформулировать следующим образом.

- Метод быстрого (микросекунды) импульсного нагревания позволяет измерять различные удельные теплофизические свойства твердых и жидких металлов до высоких температур в едином акте нагревания (т.е. для одного и того же образца).
- Получены экспериментальные результаты по электросопротивлению тугоплавких металлов, а также сплавов (свыше 20, на основе меди и железа) в точке плавления и в жидком состоянии (без измерения температуры).
- Универсальная двухполосная (клиновидная) модель абсолютно-черного тела была разработана и протестирована на измерениях температуры жидкого циркония с целью использования этой модели в дальнейших экспериментах по исследованию теплофизических свойств жидких гафния и углерода.
- Получены экспериментальные результаты по плотности, электросопротивлению, теплоемкости (в зависимости от температуры) для жидкого циркония (до 4100 К) [116]; для жидких гафния [120] и вольфрама [95], (для обоих последних металлов до 5000 К).

## **11. О тенденциозном подходе к вопросу о термодинамическом перегреве металлов в точке плавления.**

Во всех случаях, иногда публикуемых в литературе о температурном перегреве твердой фазы металлов в точке плавления при быстром нагревании, судят о «перегреве» на основании измерений только энтальпии. Такой «перегрев» имеет причиной, как правило, неточные измерения энтальпии, причем результаты сравниваются с табличными данными прежних лет, имеющими свою скрытую погрешность.

Принято считать, что плавление образца металла начинается с поверхности. В случае нагрева импульсом тока тепловыделение происходит во всем объеме образца (по закону Джоуля). В общем случае плавление начинается по границам зерен (для поликристалла).

Поверхность поликристалла целиком состоит из границ зерен, - именно поэтому можно считать, что плавление образца начинается с поверхности. Поскольку границы зерен пронизывают весь объем, то плавление фактически происходит по всему объему. Часто принимаемая точка зрения, что фронт плавления движется от поверхности к центру – является лишь удобной имитацией. Когда поверхность покрывается жидкой пленкой (расплавятся границы зерен на всей поверхности), в объеме образца плавление самих зерен еще может не успеть закончиться. За время плавления зерен поверхностная жидкая пленка (в которой по-прежнему происходит тепловыделение) может нагреться чуть выше средней температуры образца (при условии, что контактный теплообмен не успевает выравнять температуру). И когда образец целиком расплавится, то температура поверхностной пленки может быть несколько выше внутренних слоев (например, на 20-30 К). Однако это не имеет никакого отношения к термодинамическому перегреву. Это есть неравномерность нагрева, которая должна быстро выравниваться. При расчете теплоемкости эта неравномерность проявит себя как выброс теплоемкости, (поскольку теплоемкость есть производная,  $C_p = dE/dT$ ), что мы и наблюдаем в эксперименте в самом начале кривой для жидкого циркония (в пределах 150-200 градусов выше температуры плавления).

В 2008 году опубликован препринт [121], в котором рассматривается вопрос о перегреве металлов в точке плавления при импульсном нагревании. Причем, не «перегреву» в том смысле как его понимают металлурги, т.е. нагреву выше точки плавления, а термодинамическому перегреву (поскольку существует переохлаждение, почему бы не существовать и перегреву). В 2009 году опубликована работа [122], которая фактически повторяет все положения работы [121]. В [121] и [122] рассматривается большое количество работ импульсного нагрева, многие из которых не подвергаются анализу на достоверность. Создается впечатление, что ведущая идея этой публикации возникла до написания препринта: найти в литературе подтверждения перегреву металлов, в частности, в точке плавления. Поэтому авторы [121] приводят большое число ссылок, без их критического анализа. Идея авторов состоит в том, что *«использование интенсивных динамических режимов в принципе означает уход от равновесных термодинамических условий»* [121, с.2]. Под эту идею подобраны различные экспериментальные и расчетные данные, в том числе, и недостоверные, отвергнутые надежными экспериментами (задолго до публикации [121]).

В качестве базовых данных авторы принимают, недостоверные результаты о «перегреве» металлов в точке плавления, полученные коллективом под руководством

М.М.Мартынюка [33,34] (на 70 % перегрев меди в точке плавления, на 18% для свинца, и т.д.). Собственных измерений по возможному перегреву металлов авторы [121] не имеют. В качестве конкретного примера авторы работы [121] приводят рисунок из работы [123] (Рис.87).

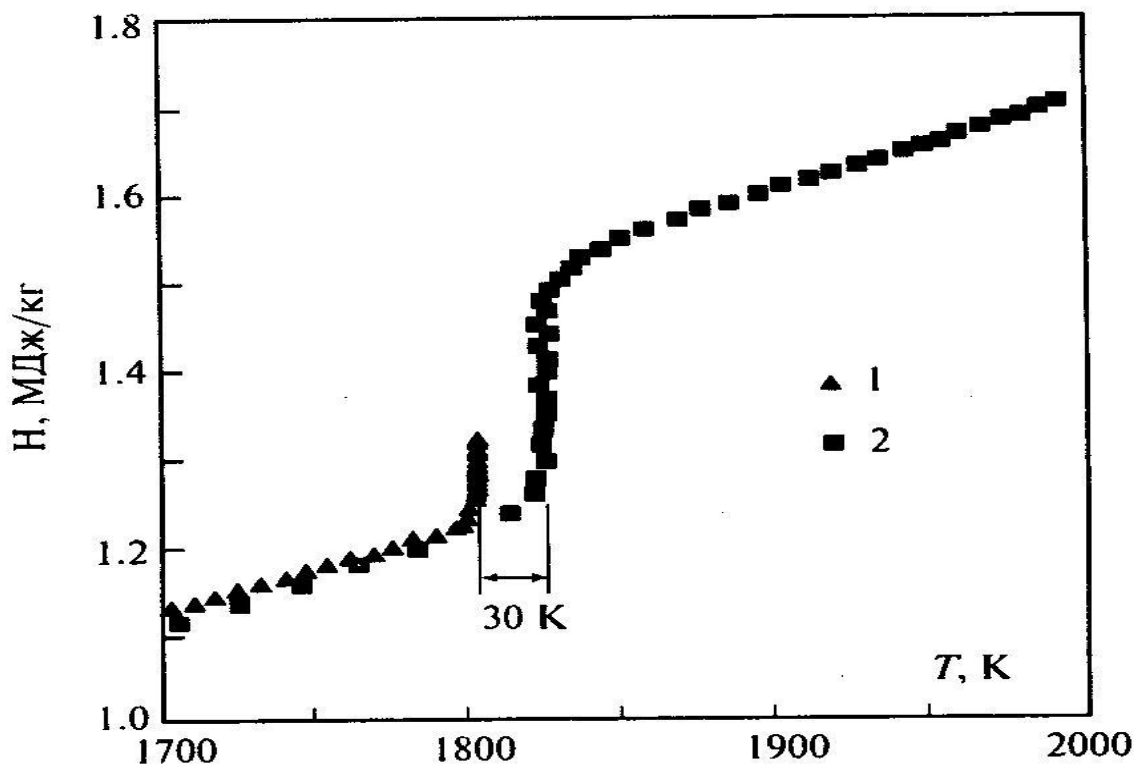


Рис.87. Зависимость яркостной температуры титанового сплава 90Ti-6Al-4V от энтальпии: скорость нагрева 3000 K/c (1) и  $10^7$  K/c (2).

На основании приведенного рисунка авторы [121] отмечают, что «*перегрев начала плавления сплава при скорости нагревания  $10^7$  K/c составлял 25-30 K*». Однако, во-первых, нами еще в 1996 году [22] было показано (для нихрома), что диффузионные переходы при импульсном нагреве смещаются в область более высоких температур. И могут, в принципе, достигать области плавления. Во-вторых, приведенный авторами [121] сплав относится к сплавам титана, которые могут проявлять необычные свойства. Например, твердофазный переход в чистом титане, согласно Рис.88, имеет различие в 20 K при нагреве и охлаждении (Рис.88 приведен из работы [124]). Причем, этот эффект наблюдается при очень медленном нагреве, от долей секунды до секунд. Поэтому приводить пример сложного диффузионного сплава, и делать обобщенный вывод о перегреве чистых металлов при быстром нагреве, - нет оснований.

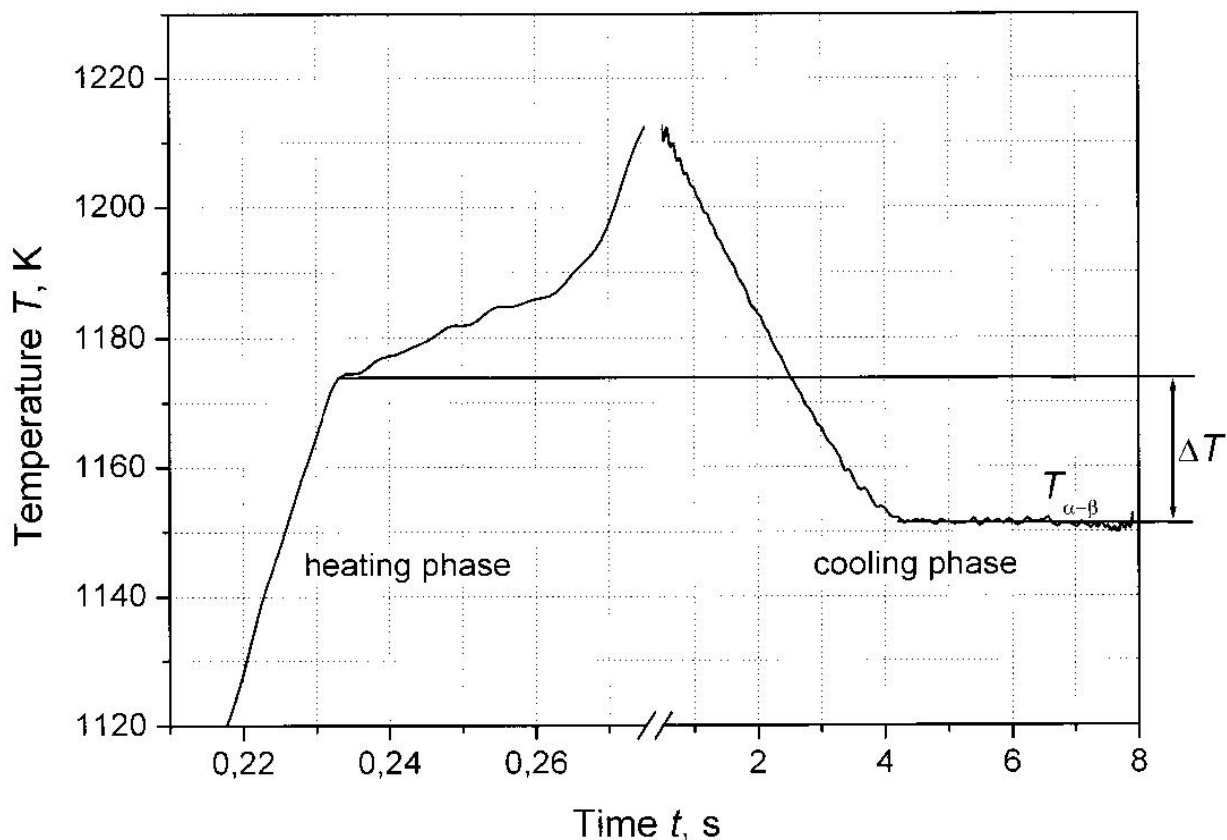


Рис. 88. Температура образца титана  $T$  в зависимости от времени (типичный эксперимент нагрева и охлаждения с различием в 20 К). Температура перехода  $T_{\alpha-\beta}$  получена из фазы охлаждения [124]).

В отличие от титана, для твердофазного перехода в чистом цирконии при стационарном нагреве не наблюдается смещения максимума электросопротивления при медленном нагреве и охлаждении (Рис.89). При быстром микросекундном нагреве мы не обнаружили значительного отличия положения этого перехода от равновесного состояния (в пределах погрешности измерений введенной энергии в 5%). Можно предположить, что те фазовые переходы, которые не показывают изменения при нагреве и охлаждении в стационарных условиях, не будут претерпевать изменений при быстром нагреве.



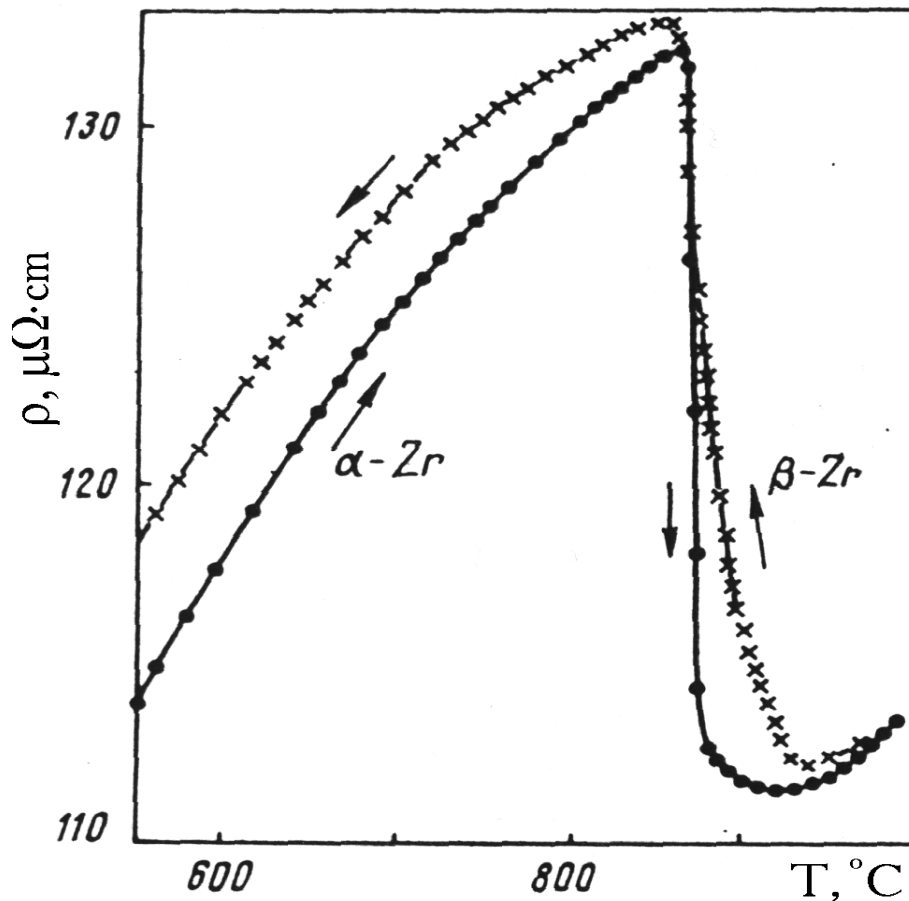


Рис.89. Отсутствие смещения по температуре максимума пика твердофазного перехода в цирконии при стационарном нагреве [78].

Авторы [121] делают обобщенный вывод: «температура плавления металла в импульсном методе из-за перегрева начала плавления может на сотни градусов превышать равновесную температуру плавления» [121,С.27].

Еще раз напомним, что в 1970-1974 годах группа М.М.Мартынюка [3,4] опубликовали данные относительно «перегрева» меди [33] на 70 % в начале плавления и о перегреве циркония [34] (основываясь только на измерениях энтальпии). Фактически авторы измеряли только ток и напряжение, что позволило им рассчитать энтальпию до момента начала плавления (если этот момент был четко виден на осциллограммах напряжения). Далее, необходимо было найти в литературе достоверные данные для теплоемкости металла во всем диапазоне твердой фазы. Эта теплоемкость, как правило, имеет растущий характер. Авторы указанных статей брали из справочников усредненное (по всему широкому диапазону температуры от 298 К до температуры плавления) значение теплоемкости  $C_p$ , и рассчитывали «перегрев» как  $\Delta T = H / C_p$ . Такая формула и приведена в работе [121,С.13],

демонстрируя солидарность с позицией авторов [33,34]. В таком расчете скрыто несколько источников ошибок литературных данных, помимо измерений в импульсном процессе нагрева. Прямых измерений температуры, как и теплоемкости, авторы указанных выше статей ( как [33,34], так и [121]) не проводили.

В 1989, измерения авторов (совместно с коллегами) при использовании импульсной методики [48] не подтвердили факт перегрева для меди. В этих последних опытах фиксировалось также световое излучение металлов; температурная полка во время плавления совпала с изломами на кривой сопротивления при плавлении. Совпадение объемных свойств (электросопротивление) и поверхностных (свечение) может свидетельствовать об однородном нагреве. В пределах погрешности импульсных измерений энтальпии (5%) результаты импульсных измерений для меди совпали с данными стационарных измерений. Для примера на Рис.90 [48,22] приведена область плавления сплава меди: медь плюс малые добавки никеля и марганца (копель). Наблюдается совпадение моментов начала и окончания плавления по электросопротивлению (стрелки) и по свечению металла (плато свечения).

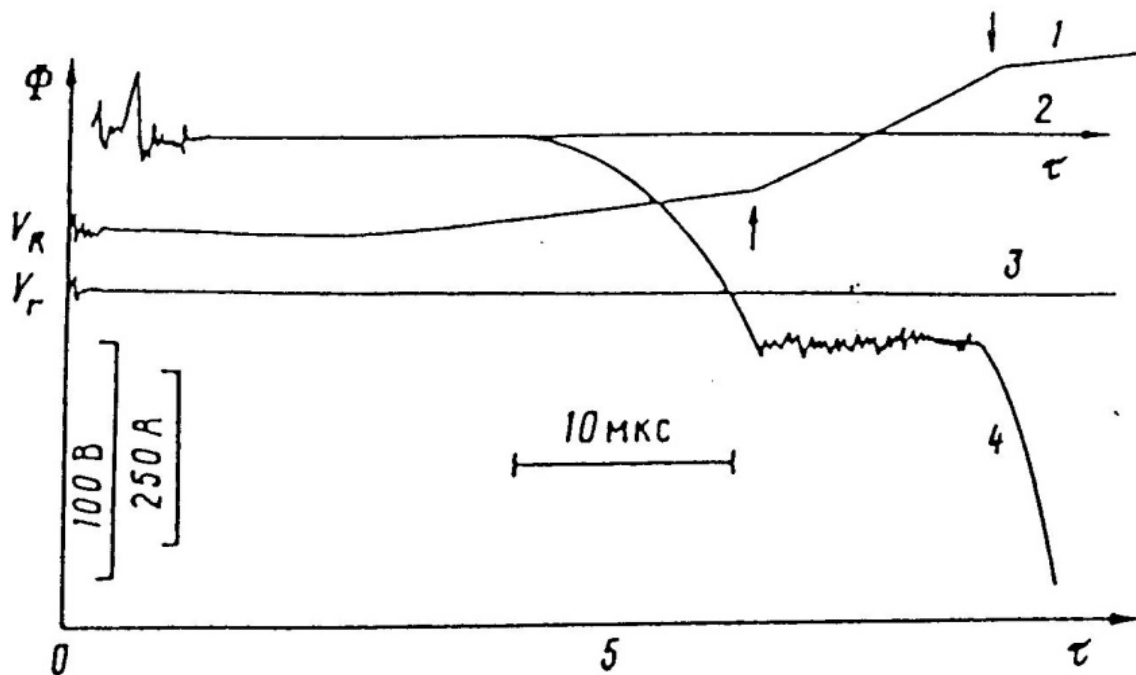


Рис.90 . Осциллограммы при нагревании и расплавлении копейки МНМц43-0.5 (Cu +Ni +Mn): 0 – начало нагревания от комнатной температуры; начало плавления указано левой стрелкой на осциллограмме напряжения  $V_R$ , окончание плавления указано правой стрелкой на осциллограмме  $V_R$ . 1 – напряжение  $V_R$  (проволока длиной 20.4 мм); 2 – нулевая линия для свечения  $\Phi$  (отклонение вниз); 3 – напряжение на стандартном сопротивлении  $V_T$  (фактически ток  $i$ ); 4 – свечение  $\Phi$  (фотоумножитель ФЭУ-62); 5 – нулевая линия для  $V_R$  и  $V_T$  (отклонение вверх).

Перегрев свинца не подтвердился в микросекундном эксперименте американских ученых, в том же году (1972), в котором «перегрев» был заявлен группой М.М.Мартынюка. Американские ученые так завершают свою статью: «Полученные экспериментальные данные для свинца хорошо согласуются с существующими данными для равновесных состояний» [32, С.49]. Причем, в работе [32] специально исследовали свинец с различными размерами исходных кристаллитов, - отличия в результатах не было обнаружено.

Авторы [121], не имея собственных измерений, перечисляют предполагаемые недостатки импульсного нагрева, в том числе, предупреждают о возможности влияния размеров кристаллитов при импульсном нагреве веществ. В работе [125], специально посвященной роли размеров кристаллитов на результаты импульсного нагрева сплава Nb+47mass%Ti, получен результат о выходе на одну и ту же температуру плавления сплава (2190 К) для скоростей импульсного нагрева от  $10^2$  до  $10^4$  К/с (Рис.91). Таким образом, можно считать, что в целом (при имеющемся недостатке экспериментальных данных), размер кристаллитов (от 40 до 167 микрон) слабо влияет на температуру плавления вещества при импульсном нагреве.

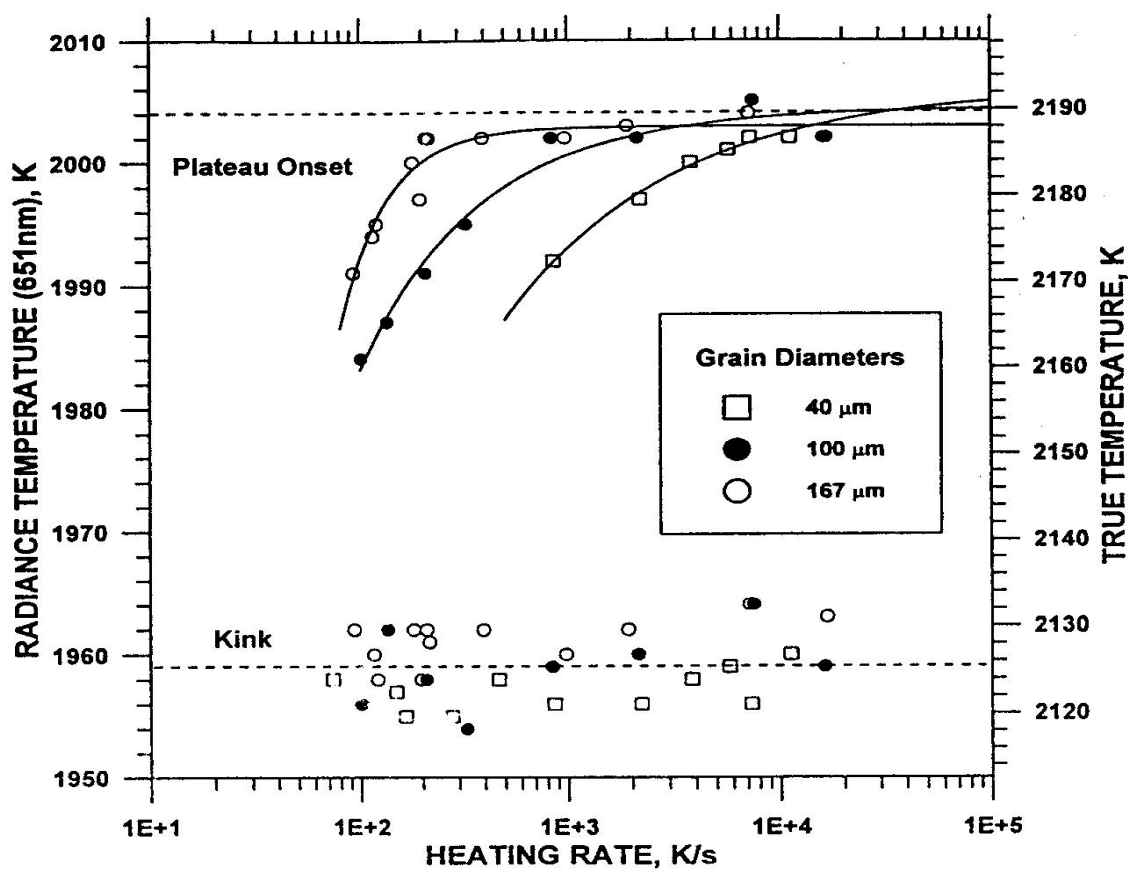


Рис.91. Выход сигнала пирометра на температурную полку при плавлении сплава [125]. Nb+47mass%Ti при относительно медленном процессе импульсного нагрева (от  $10^2$  до  $10^4$  К/с). Зависимость дана для сплава с различными размерами зерен (от 40 до 167 микрон).

Рассуждая о «перегреве», авторы [121] приходят к следующему умозаключению: *«надо полагать, что перегрев твердого тела в начале плавления на (0.2-0.3)Tпл, вероятно, является наиболее близким к действительности.»* [121, С.16]. Все оценки и умозаключения в работе [121], не имея надежной экспериментальной базы, носят вероятностный характер.

Авторы [121] в выводах своей работы призывают к *«учету влияния разности температур электронов и решетки при скорости нагрева выше  $10^9$  К/с.»* [121, С.31]. Известно, что время передачи энергии от электронной подсистемы к решетке металла составляет ~ 1 пикосекунду (теоретические оценки [126] совпали с экспериментом [127]). По данным прямого эксперимента, это время составляет  $10^{-12}$  с. Микросекундный диапазон (да и наносекундный) гораздо медленнее указанного времени, что говорит об отсутствии разрыва температуры электронной и ионной подсистем, о чем неоднократно указывалось авторами данной работы ранее (смотри, например, [128]).

Публикация [121] фактически отвергает достоверность широкого класса надежных импульсных исследований, в том числе ударно-волновых экспериментов, в которых задействованы большие коллективы ученых. Авторы [121] ни слова не говорят о локальном термодинамическом равновесии, которое, как правило, имеет место в динамических экспериментах. В частности, оценки показывают (согласно заявлению авторов работы [9]), что при электрическом взрыве проводников *«в каждый момент времени вещество находится в локальном термодинамическом равновесии»* ([9], стр. 2028).

Авторы [122, стр.372] утверждают, что *«температура начала плавления может превышать равновесную температуру плавления на сотни градусов»*, и снова приводят в доказательство ссылки на недостоверные работы М.М.Мартынюка и, в том числе на свою публикацию [121]. Не имея собственных экспериментальных работ по исследованию «перегрева», авторы [122] приводят схемы расчетов ошибки измерения температуры (достигающих 1800 К). При этом в эту схему оценки ошибок включена ошибка за счет предполагаемого перегрева (!). В целом, в публикациях [121] и [122] нет ясного понимания проблем импульсного нагрева. Например, аномальный рост теплоемкости перед плавлением, наблюдаемый в экспериментах при импульсном нагреве (смотри главу 6), по мнению [122] *«противоречит представлениям о роли вакансий в энергетике теплового возбуждения металлов»* [122, С.376]. В то же время, образование точечных дефектов по Френкелю

(парный дефект: межузельный атом плюс вакансия), которое имеет место при импульсном нагреве - авторами работ [121,122] даже не упоминается. А ведь именно образование парных дефектов по Френкелю может объяснить происхождение аномалий теплоемкости и электронной эмиссии при импульсном нагреве, о чем неоднократно публиковалось ранее. В результате, можно сделать окончательный вывод: опора на некачественные измерения группы М.М.Мартынюка [33,34] приводит к появлению надуманных публикаций [121] и [122], по «перегреву» металлов в точке плавления.

Оппоненты импульсного нагрева иногда пытаются доказать, что импульсный нагрев недостоверен, так как измерения температуры, как правило, выполняются с поверхности образца. Поверхностное излучение в этом случае может внести искажения в температурные измерения за счет поверхностных загрязнений и незавершенных химических процессов за короткое время эксперимента. Это могло бы исказить не только температурные кривые, но и привести к отличиям при измерении введенных энергий при фазовых переходах. Измерения на клиновидной (2-х полосной) модели черного тела, позволили получить удельную введенную энергию в начале плавления (около 700 Дж/г), в конце плавления (около 850 Дж/г), а также теплоту плавления (около 150 Дж/г). Напомним, что измеренные (по модели черного тела) величины совпали с прежними измерениями авторов на плоских фольгах в пределах 2%. То есть, аккуратный эксперимент, даже без измерения температуры по черному телу, дает положительный результат. Таким образом, рассматривая импульсный нагрев, говорить о значительных ошибках при грамотной постановке эксперимента – нет оснований. Метод быстрого (микросекунды) импульсного нагревания позволяет измерять удельные теплофизические свойства твердых и жидких металлов до высоких температур в едином акте нагревания. Универсальная клиновидная модель абсолютно-черного тела была разработана и протестирована на измерениях температуры жидкого циркония с целью использования в дальнейших экспериментах по исследованию теплофизических свойств жидкого углерода, первые существенные результаты, по изучению которого были представлены в [129,45]. Что касается плавления графита, то авторами (с использованием модели черного тела) получена температура плавления графита  $4800 \pm 200$  К при скорости нагрева  $10^9$  К/с. Такая же величина ( $4800 \pm 100$  К) получена при лазерном миллисекундном нагреве графита с поверхности при скорости нагрева  $10^4$  К/с [130]. Причем в последнем случае получена та же температура при затвердевании углерода (4800 К), что говорит о равновесности процесса при импульсном нагреве.

Укажем (может быть, на единственную) работу, в которой была предпринята попытка получить данные из эксперимента о перегреве металла выше нормальной точки плавления. В 1939 году С.Э.Хайкин и Н.П.Бенэ [131] нагревали оловянные стержни постоянным током 300-400 А, при интенсивном обдуве стержней воздухом и без него. Использовались стержни диаметром 8-10 мм, длиной 100-120 мм. Предполагалось, что при обдуве температура внутри стержня будет выше, чем на его поверхности. Поликристаллические стержни показали: жидкое олово появлялось путем взрыва твердых стенок стержня. Этот взрыв, по мнению авторов [131], обусловлен гидростатическим давлением жидкого олова, расширяющегося при плавлении.

Монокристаллические стержни дали картину оплавления снаружи. Явления взрыва не наблюдалось, предполагалось, что температура внутри была больше, чем снаружи. Установлено, что при высверливании монокристаллического стержня по оси, плавление происходило в этом отверстии, причем утверждается, что дело не в неоднородности стержней по сечению. Скорость процесса вблизи температуры плавления замедляли (1 градус за 10-15 с), чтоб не было «бурных процессов».

Перегрев монокристаллических стержней рассчитывался (!) из условия разности мощностей с обдувом и без него, и составил 1.2 – 1.5 градусов (в некоторых случаях 2 градуса). Даже в этом ключевом эксперименте – не регистрируется перегрев по температурным измерениям, а только по разности мощностей, что требует учета тепловых потерь. Таким образом, в литературе существуют только косвенные оценки термодинамического перегрева. Этот «перегрев», как правило, укладывается в погрешности измерения температуры. Недостаток надежных экспериментальных данных позволяет некоторым авторам [121, 122] фантазировать при выполнении оценок «перегрева». Авторы надеются, что читатель может составить собственное суждение о проблеме перегрева, ознакомившись с приведенными публикациями более детально.

## **12. Плотность жидкого гафния от точки плавления до точки кипения (импульсный нагрев проволок и фольг)**

PACS 65.20+w, 06.30.Dr УДК 546.832:532.14

Основной областью применения гафния является атомная энергетика. У чистого циркония сечение захвата тепловых нейтронов равно 0.18 , а у чистого гафния – 120 барн. Это свойство гафния как поглотителя нейтронов, позволяет использовать его в качестве регулирующих стержней в атомных энергетических установках, в том числе в атомных

подводных ракетносцах зарубежного производства. Эффективность гафниевых стержней со временем почти не меняется, а высокая тугоплавкость гафния позволяет использовать его и при высоких температурах. Гафний обладает хорошей механической прочностью и исключительной коррозионной стойкостью, что немаловажно для атомной промышленности [132].

Другими областями применения гафния являются металлургия и ракетная техника. Сплав тантала с 8% вольфрама и 2% гафния имеет высокую прочность в широком диапазоне температур, от близких к абсолютному нулю, до 2000°C [133]. Он допускает как механическую обработку, так и сварку. Сплав предназначен для изготовления камер сгорания ракетных двигателей, каркаса и обшивки ракет.

Несмотря на широкое применение гафния как в чистом виде, так и в виде сплавов, его теплофизические свойства при высоких температурах известны только для твердой фазы, до ~ 2000 К [113, 125] (температура плавления 2504 К). В справочнике [134] для жидкой фазы гафния, в отсутствие экспериментальных данных, указана константа для удельной теплоемкости в диапазоне температур от точки плавления до 6000 К ( $44 \pm 4$  Дж/К·моль), сведения о зависимости плотности жидкого гафния от температуры отсутствуют. Целью авторов было измерение плотности жидкого гафния при температурах от точки плавления (2504 К) до точки кипения (4875 К) при атмосферном давлении. Для проведения таких измерений использовался однократный нагрев фольговых и проволочных образцов гафния импульсом электрического тока за время ~ 2 микросекунды при атмосферном давлении. За счет большой скорости нагрева взаимодействие гафния при высокой температуре с кислородом воздуха предполагалось незначительным.

Методика измерения плотности жидкого металла состоит в быстром нагреве проволочного образца однократным импульсом электрического тока и подсветке расширяющегося по радиусу металла короткой (< 10 нс) лазерной вспышкой. Теневая фотография регистрируется ПЗС-видеокамерой (CCD-camera) для определения текущего диаметра проволоки.

Традиционная методика протяжки металла в фильерах с применением графита приводит к загрязнению поверхности углеродом. Проволока гафния изготавливалась из иодидного гафния при протяжке в алмазных фильерах с применением касторового масла. Это позволило сохранить чистоту поверхности (что существенно при пирометрических измерениях температуры) и надеяться на получение конечного результата для относительно чистого иодидного гафния. Содержание примесей (мас.%) в исследуемом проволочном

образце гафния приведено в таблице 26 (верхний ряд). Для сравнения в нижнем ряду приведено содержание примесей для иодидного гафния по ГОСТ 22517-77.

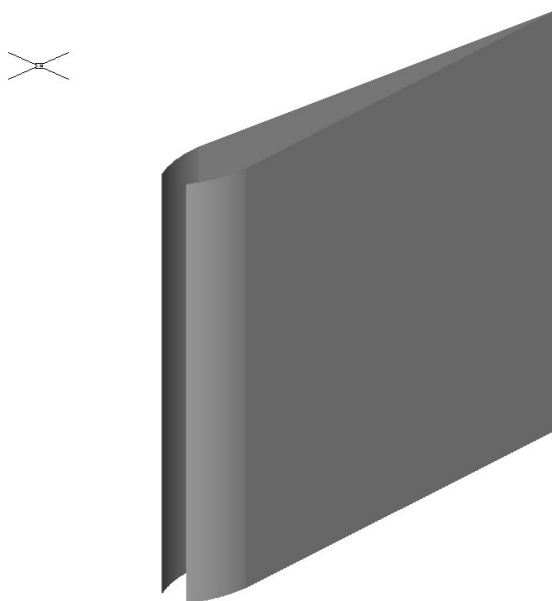
Содержание примесей в проволочном образце гафния **Таблица 26**

Zr	Mo	Ni	Fe	Al	Cr	Mg	Mn
<b>0.7</b>	<b>0.04</b>	<b>0.001</b>	<b>0.026</b>	<b>0.002</b>	<b>0.0014</b>	<b>0.0001</b>	<b>0.0001</b>
1.0	0.1	0.05	0.04	0.005	0.003	0.004	0.0005

После изготовления проволока отжигалась при  $900^{\circ}\text{C}$  в течение одного часа. Удельное электросопротивление отожженной проволоки при комнатной температуре составило  $37.6\text{ мкОм}\cdot\text{см}$  (до отжига  $43\text{ мкОм}\cdot\text{см}$ ). Начальная объемная плотность (при измерении веса и геометрических размеров образца) –  $13.09\text{ г/см}^3$ . Следует отметить, что объемная плотность исходных металлов не отражает в полной мере истинную (структурную) плотность, так как объем исходного образца определяется температурной и механической обработкой исходного сырья. Содержание растворенных в исходном образце газов и пористости в данной работе не определялось.

### 12.1. Методика температурных измерений (на фольгах)

Температура гафния измерялась с помощью клиновидной модели черного тела, которая была специально разработана для исследования температурной зависимости свойств жидкого циркония [117] и жидкого углерода [95]. Клиновидная модель черного тела состоит из двух полосок металла (толщиной около  $50\text{ мкм}$ ), наложенных одна на другую. Вдоль одной стороны полоски чуть разведены ("приоткрытая книга") и формируют узкий зазор (рис. 92).





**Рис.92.** Модель черного тела, состоящая из двух фольг (вырезана средняя часть длинных фольг, расположенных вертикально).

Ток – сверху вниз (или снизу вверх). Наконечник световода – сбоку, вблизи зазора между фольгами.

Твердотельный световод принимает излучение из зазора между фольгами и передает его на быстродействующий (12 нс) PIN-фотодиод. Чтобы увеличить ресурс модели (возникающее за счет тока импульсное давление пытается их сжать), обе полоски фольг выгнуты наружу. В этом случае при используемой скорости нагревания работоспособность модели обеспечивается до  $\sim 5000$  К.

Температура плавления является температурой калибровки излучения модели черного тела в области плавления металла. Излучательная способность может быть определена при сравнении спектральных плотностей излучения клиновидной модели черного тела и отдельно взятой полоски того же материала, как было сделано ранее при исследовании циркония (в твердом и жидком состояниях) в [116] при температурах от 1800 до 4100 К.

Время установления сигнала на выходе пирометра с точностью 1% составляло 12 нс. Процедура калибровки пирометра, линейности сигнала и сшивка сигналов различных каналов для получения широкого динамического диапазона, подробно иложены в Главе 9. Калибровка сигнала пирометра по температуре производилась в процессе измерения. Температура начала плато при плавлении образца из металла с известной температурой плавления использовалась как реперная точка при калибровке изменений температур выше точки плавления. Истинная температура рассчитывалась по закону Планка. Волокно световода вводилось вовнутрь полости на  $\sim 0.5$  мм, но не контактировало с металлической фольгой.

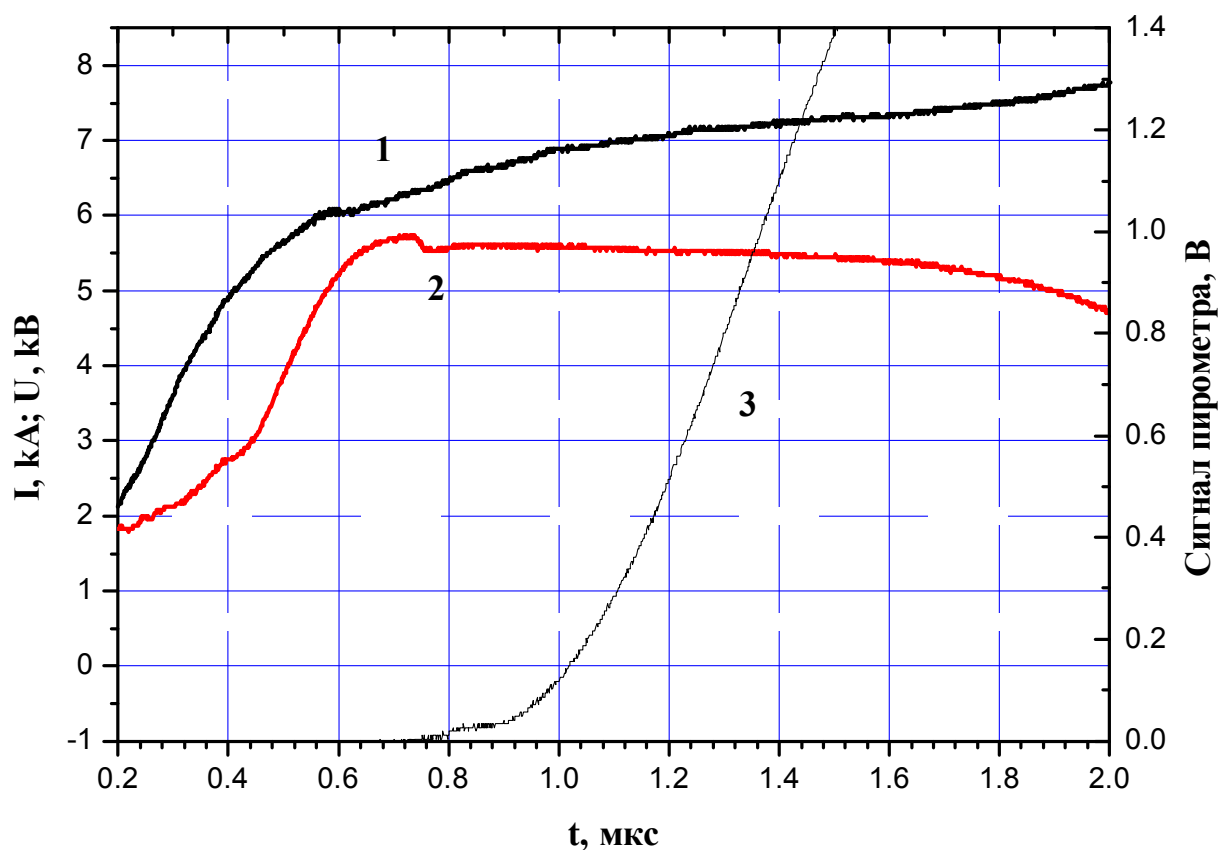
## **12.2. Характеристика образцов гафния (в виде фольг)**

Использовался гафний марки ГФЭ-1 в виде фольги толщиной около 55 микрон. Фольга отжигалась в вакууме в течение одного часа при температуре 900 С. Из этой фольги изготавливалась модель черного тела для измерения температуры в процессе ее нагрева импульсом электрического тока. Нагреваемая модель плавилась и далее нагревалась в жидком состоянии, не теряя формы за время нагрева  $\sim 1-2$  микросекунды. Использовался гафний плотностью  $13.28$  г/см<sup>3</sup> с содержанием циркония 0.14мас.%, что является минимальным содержанием циркония для марок гафния, производящихся в России. В таблице 27 указано содержание примесей в фольге гафния ГФЭ-1 (в масс.%).

Zr	W	Mo	Cr	Ca	Ti	Mg	Mn
0.14	менее 0.001	0.001	менее 0.001	менее 0.003	менее 0.001	менее 0.001	менее 0.001
Fe	Cu	Nb	Al	Si	C	O	N
0.006	0.0011	0.003	0.001	0.002	0.013	0.04	0.004

### 12.3. Результаты импульсного эксперимента с гафнием.

Осциллограммы тока и напряжения на проволоке гафния представлены на рис.93.



**Рис. 93.** Временные зависимости тока (1) напряжения (2) и сигнала пирометра (3) для гафния. На сигнале пирометра (кривая 3) внизу заметно плато плавления [135].

При быстром нагревании проволока (расширяясь по радиусу) не удлиняется вдоль оси, так как зажата с торцов массивными электродами. Еще до плавления в проволоке возникают осевые напряжения, превышающие предел текучести металла. Таким образом, осевое расширение преобразуется в радиальное и для измерения объемного расширения металла достаточно фиксировать увеличение диаметра проволоки.

На рис. 94 представлена результаты пирометрии, - фиксирование твердофазного перехода и области плавления гафния.

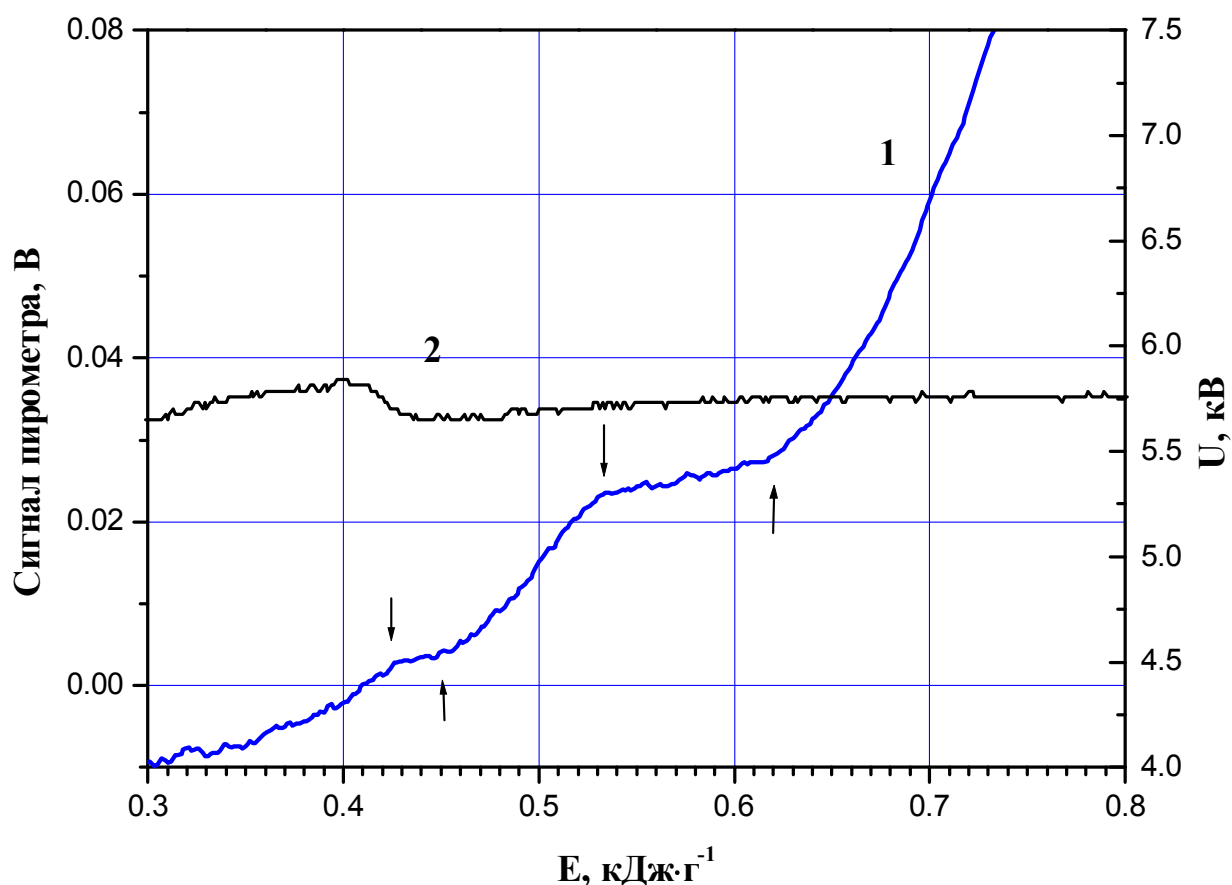
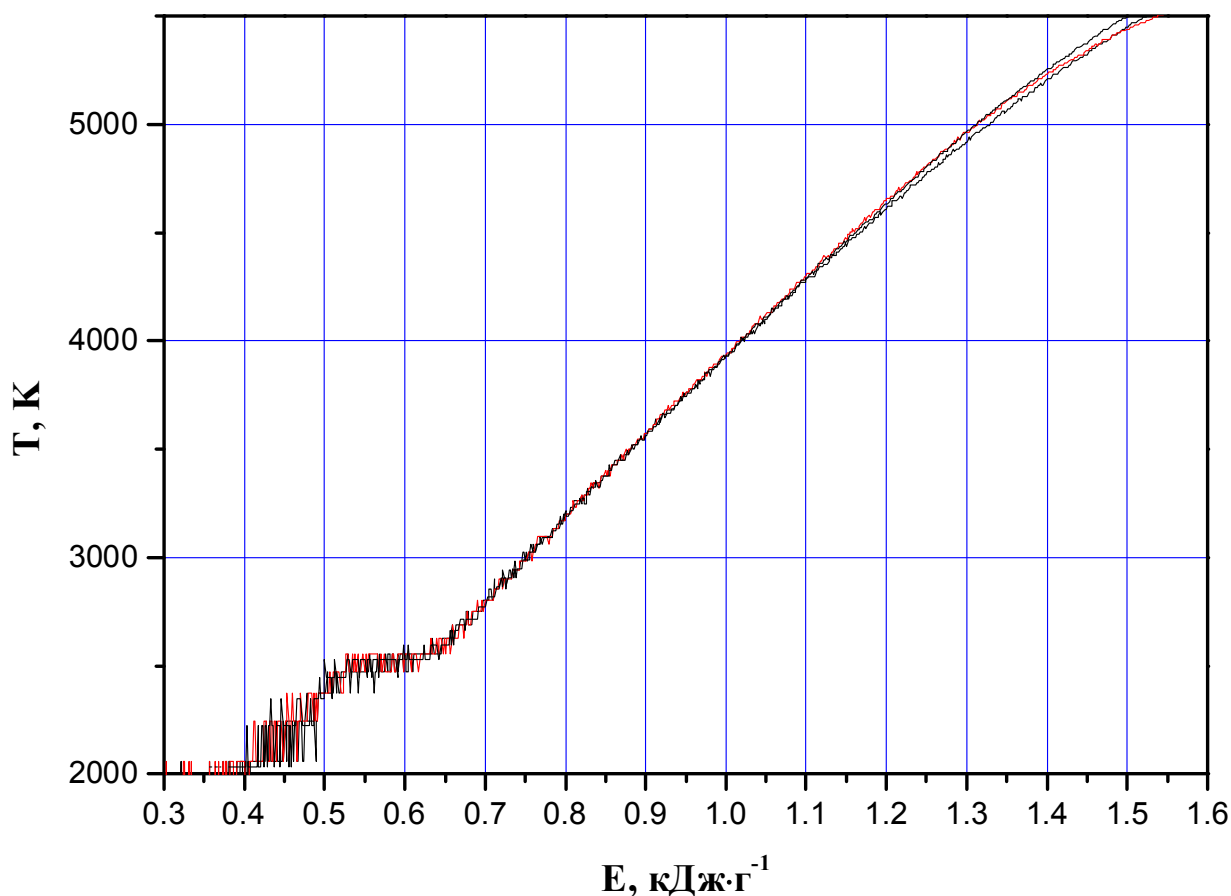


Рис. 94. Регистрация излучения поверхности (кривая 1) фольги гафния быстродействующим пирометром (начальная фаза нагрева не указана) [135].

Левые стрелки указывают на твердофазный переход, правые – на область плавления гафния. Поскольку авторы не исследовали подробно твердотельный фазовый переход в гафнии, то левые стрелки показаны условно. Кривая 2 представляет напряжение, характеризующее электрическое сопротивление. На кривой напряжения (2) начало и окончание плавления (вблизи правых стрелок) совершенно незаметны, что вынуждает экспериментаторов использовать только кривую свечения для регистрации области плавления.

Для измерения температуры гафния использовалась модель черного тела (рис. 92), состоящая из двух полосок фольги с зазором между ними вдоль одной из сторон (подробное описание модели содержится в работах [95, 116]). Оптический световод вставляется в этот зазор расходуемым наконечником, который срезается алмазным ножом после каждого импульса для подготовки к следующему опыту. Зависимости температуры от удельной введенной энергии, полученные в [135] (для трех испытанных образцов) даны на Рис. 95, их практическое совпадение демонстрирует высокую степень воспроизводимости результатов.



**Рис.95.** [135]. Зависимость температуры, измеренной по модели черного тела (для гафния) от удельной энтальпии. Приведены кривые для трех образцов, демонстрируя хорошую воспроизводимость результатов. Область плавления выглядит как температурное плато при  $T = 2504$  К.

Нелинейность зависимости  $T(E)$  отражает рост теплоемкости  $C_p = E/dT$  с ростом температуры [135]. Эти зависимости, полученные в [135] используются в данной работе для перехода от удельной введенной энергии  $E$  к истинной температуре  $T$  для исследуемых проволочных образцов гафния. В результате можно получить зависимость как теплоемкости, так и расширяющегося диаметра проволоки, а следовательно, и плотности жидкого гафния от истинной температуры.

Теплоемкость жидкого гафния представлена на Рис.96. От температуры 2504 К ( $C_p = 0.235$  Дж/г·К) теплоемкость жидкого гафния до температуры 4500 К ( $C_p = 0.285$  Дж/г·К) теплоемкость жидкого гафния может быть хорошо аппроксимирована линейной растущей функцией от температуры (Рис.96). Выше температуры 4500 К начинается ускоренный рост теплоемкости, возможно связанный с испарением примесей, растворенных в основном металле. При температуре кипения гафния 4875 К, теплоемкость, полученная на данных образцах с содержанием примесей 0.22 мас.%, составляет 0.33 Дж/г·К. В широком

диапазоне температур теплоемкость аппроксимировалась уравнением  $C_p = 0.17303 + 2.67735 \times 10^{-5} T$  (Дж/г·К). Теплота плавления гафния, измеренная в данных опытах, составила 90 Дж/г, что близко к измеренному значению  $\sim 85$  Дж/г, которое было получено для гафния с примесью циркония 3 мас.% в [136].

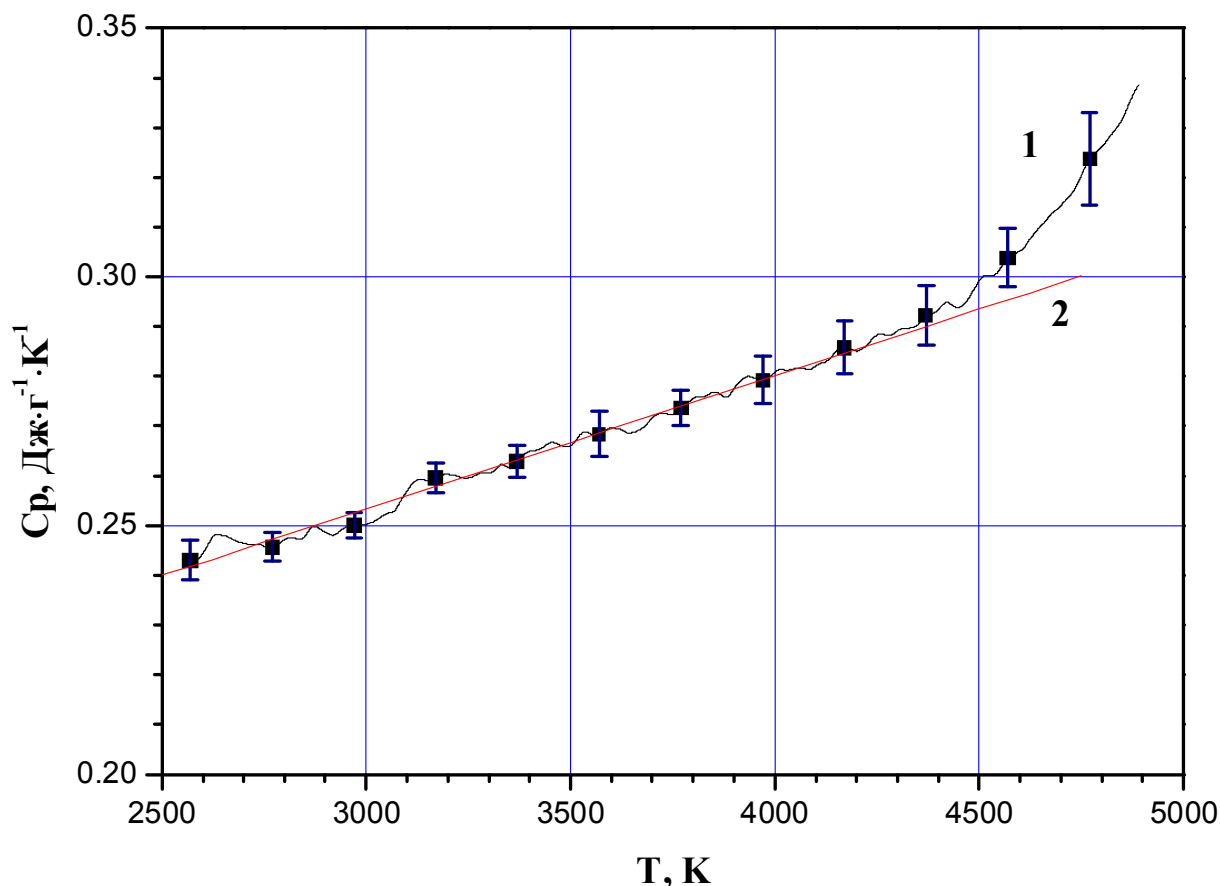


Рис.96. [136]. Удельная теплоемкость жидкого гафния в зависимости от истинной температуры при давлении 1 бар. 1 – среднее значение для трех исследованных образцов; 2 – точки – средние расчетные значения для конкретных температур, для которых указано стандартное отклонение. 2 – линейная аппроксимация в диапазоне от 2504 до 4500 К ( $T_{пл} = 2504$  К).

Установка (запасенная энергия 20 кДж) формирует импульс электрического тока от 10 до 100 кА в зависимости от исследуемой нагрузки. На время пуска электропитание цифрового четырех-канального осциллографа переключается от сети на аккумулятор (бесперебойный источник питания). На установке методом импульсного нагрева могут быть измерены теплофизические свойства (плотность, удельное электросопротивление, энтальпия, теплоты фазовых переходов, теплоемкость, излучательная способность) металлов и сплавов при температурах от  $\sim 1500$  К до точек их кипения при атмосферном давлении.

Для исследования жидкого состояния гафния применялся быстрый нагрев (за 1 – 5 мкс), в течение которого образец не успевает изменить исходную форму. Из-за непродолжительного времени эксперимента тепловые потери практически отсутствуют, что позволяет с высокой точностью (около 4%) определять введенную энергию (энтальпию) по измеренным току и напряжению для известной исходной массы образца.

Как для циркония, так и для гафния в жидком состоянии наблюдается увеличение теплоемкости на ~ 40% от точки плавления до точки кипения (при атмосферном давлении). Рост теплоемкости для обоих металлов в относительных величинах одинаков. Этот факт может свидетельствовать либо об изменении структуры ближнего порядка, например, о переходе от координационного числа 8 к 12 (подобно железу [137]). Этот переход возможно размыт в широком температурном диапазоне, либо он характеризует изменение электронной структуры с ростом температуры. Не исключено влияние растворенного кислорода.

В таких же условиях быстрого нагревания и при том же способе измерения температуры на клиновидной модели черного тела для жидкого вольфрама получено постоянное значение теплоемкости, в широком температурном диапазоне 3800- 5500 К [95]. Это говорит о том, что рост теплоемкости циркония и гафния является свойством указанных металлов, и измерения авторов не содержат значительных методических ошибок.

#### **12.4. Оценка систематических ошибок измерений**

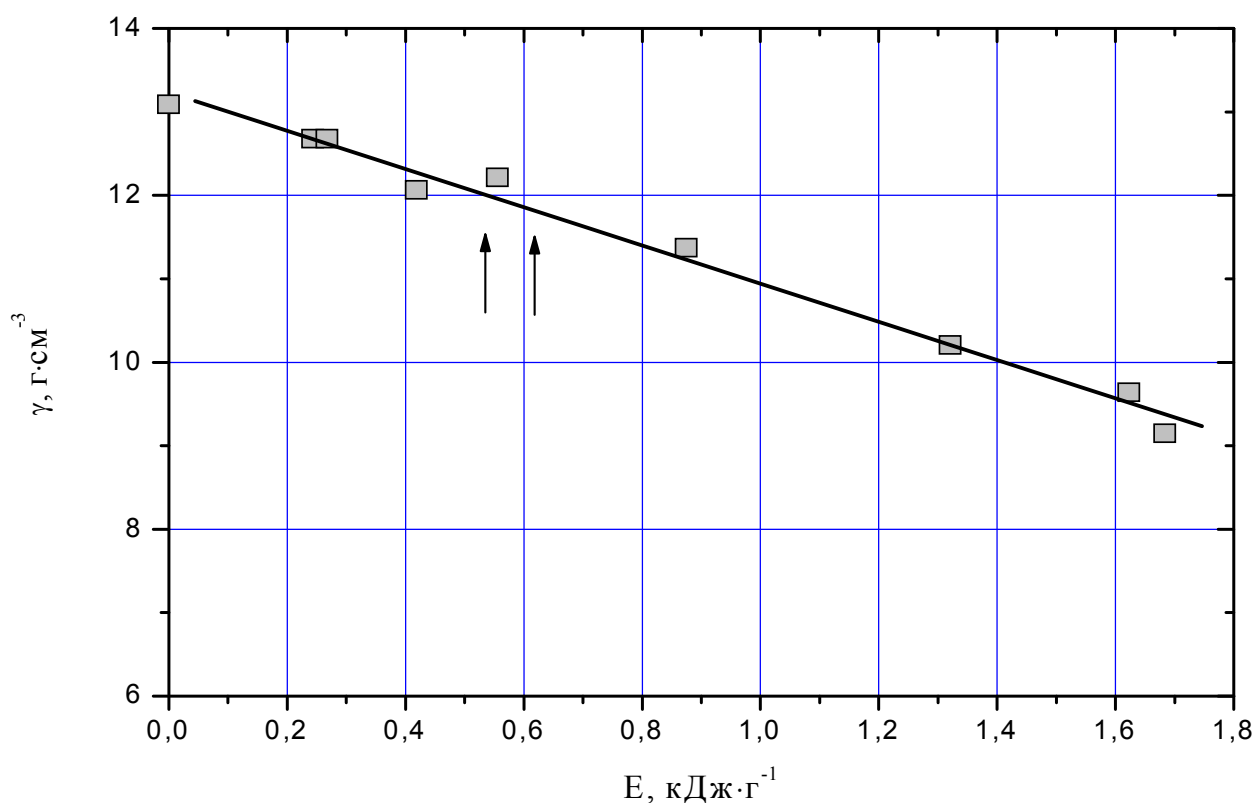
Максимальная систематическая ошибка измерения удельной введенной энергии включает: ошибки измерения электрического тока (2 %), напряжения (2 – 3 %), а также массы (0. 4%) и составляет около 6 % во всем диапазоне введения энергии в жидком состоянии. (Эта ошибка может быть снижена до 3.5 % при учете положения нулевой линии в зависимости от времени для цифрового осциллографа).

Максимальная систематическая ошибка температурных измерений для жидкого гафния из-за наклона температурного плато, соответствующего плавлению (клиновидная модель черного тела), составляет 0.4 % при 2200 К и приближается к 1 % при температуре 4000 К. Другие источники ошибок вместе дают не более 0.5 %. Таким образом, суммарная ошибка температурных измерений составляет ~ 1.5 % при 4000 К (2% при 5000). Во всех экспериментах считалось справедливым утверждение о том, что начало температурного плато (регистрируемое пирометром при быстром нагревании) соответствует равновесной температуре плавления, полученной ранее из стационарных экспериментов. Предполагается, что плавление гафния начинается на границах зерен, формирующих поверхность образца. За

время плавления всего образца джоулево тепловыделение происходит во всем объеме, в том числе и на расплавленной вначале поверхности. Поэтому после расплавления всего образца тонкий поверхностный слой согласно экспериментальным данным о тепловом излучении образца, нагрет на  $\sim 20$  К выше температуры плавления. Это обусловлено конечной теплопроводностью металла по радиусу проволоки, которая не успевает выравнять температуру за короткое время эксперимента.

### 12.5. Результаты о плотности гафния с ростом температуры до 4875 К

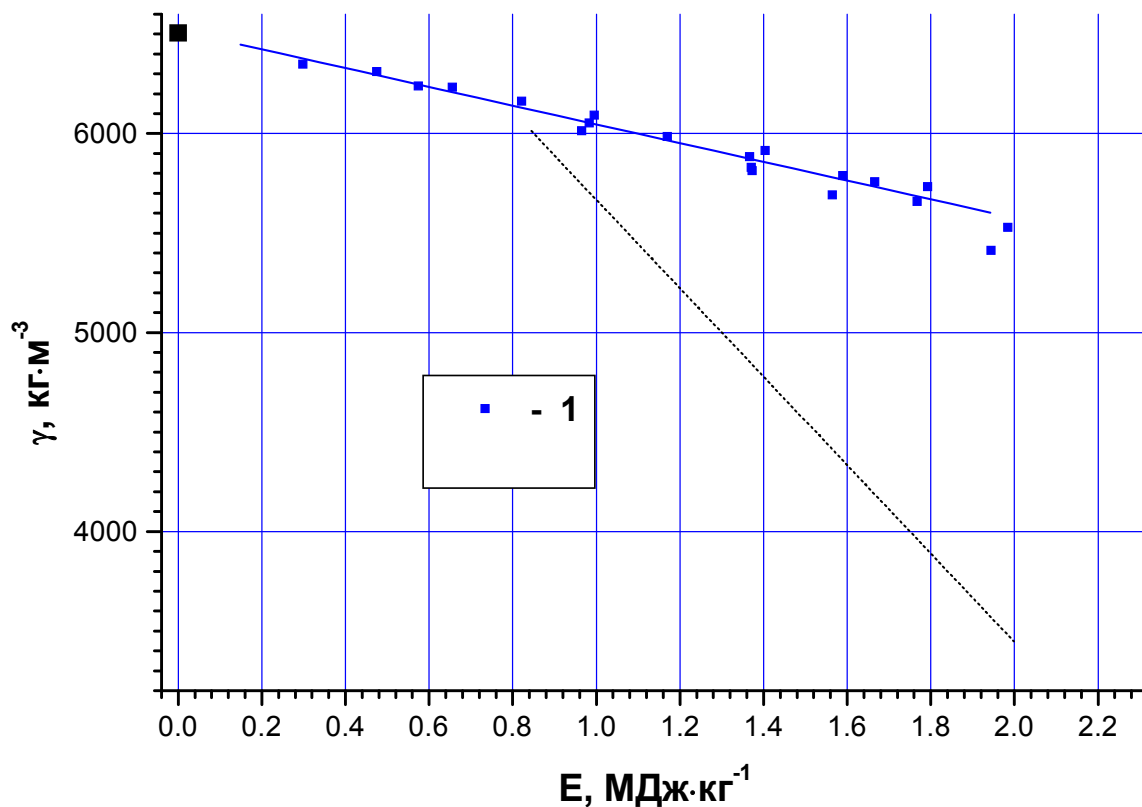
В результате проведения ряда экспериментов получены данные по плотности гафния в зависимости от удельной введенной энергии, представленные на рис. 97 [120].



**Рис. 97.** Плотность твердого и жидкого гафния  $\gamma$  в зависимости от удельной введенной энергии  $E$ . Комнатной температуре соответствует  $E = 0$  и исходная плотность  $13,09$  г/см<sup>3</sup>. Остальные точки - результаты импульсных экспериментов. Стрелки указывают область плавления.

Для сравнения на рис. 98 приведены аналогичные данные для циркония. Линейная аппроксимация  $\gamma = 6,517 - 0,471E$  показана сплошной прямой. Стандартное отклонение для нее составляет  $0,05$  г/см<sup>3</sup>. Зависимость плотности от удельной введенной энергии (удельной энтальпии) для двух металлов оказалась линейной как для твердого, так и для

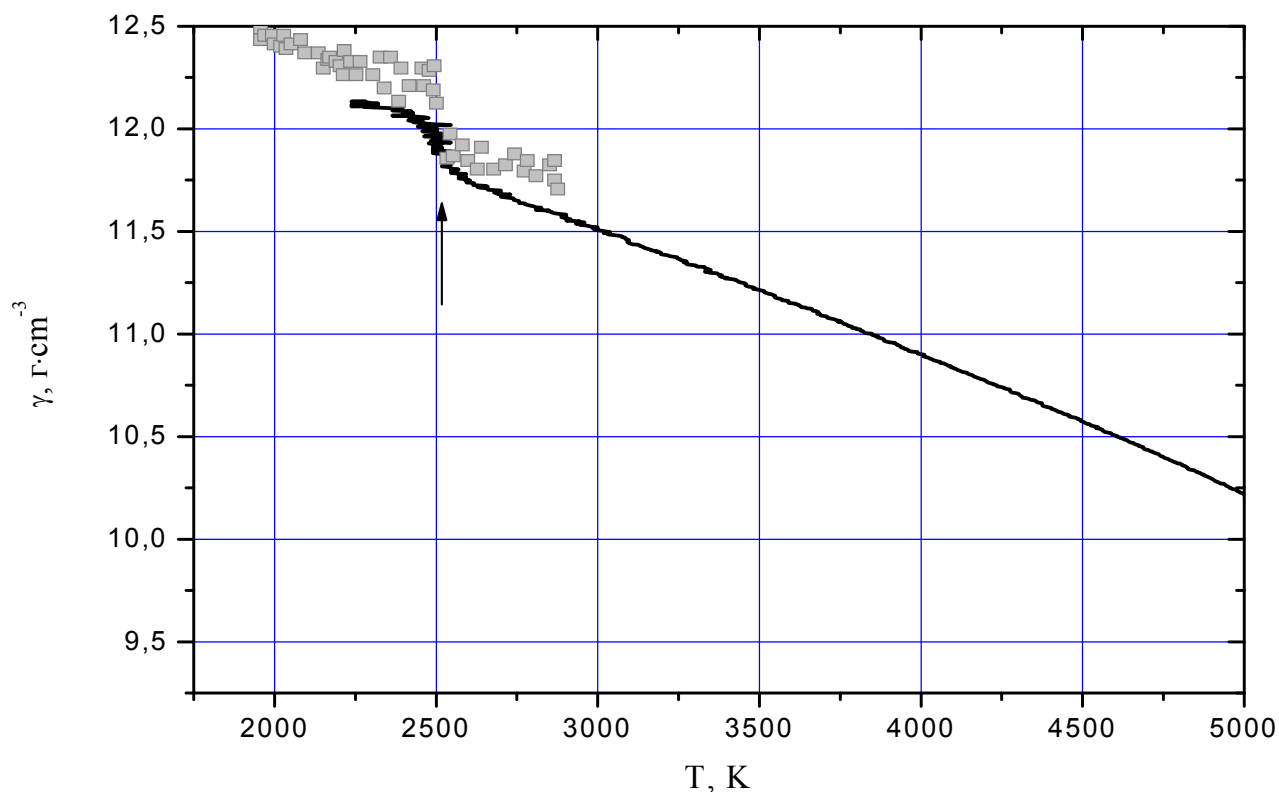
жидкого (практически до точки кипения) состояний. Однако зависимость плотности от температуры не будет линейной как будет показано ниже.



**Рис.98.** Плотность циркония в зависимости от удельной энтальпии [108]: точки – эксперимент [116]. Сплошная прямая – линейная аппроксимация без учета начальной точки. Пунктир – оценка 1979 г [101] при отсутствии в литературе экспериментальных данных.

Экспериментальные результаты по зависимости плотности жидкого гафния от истинной температуры представлены на рис.99.



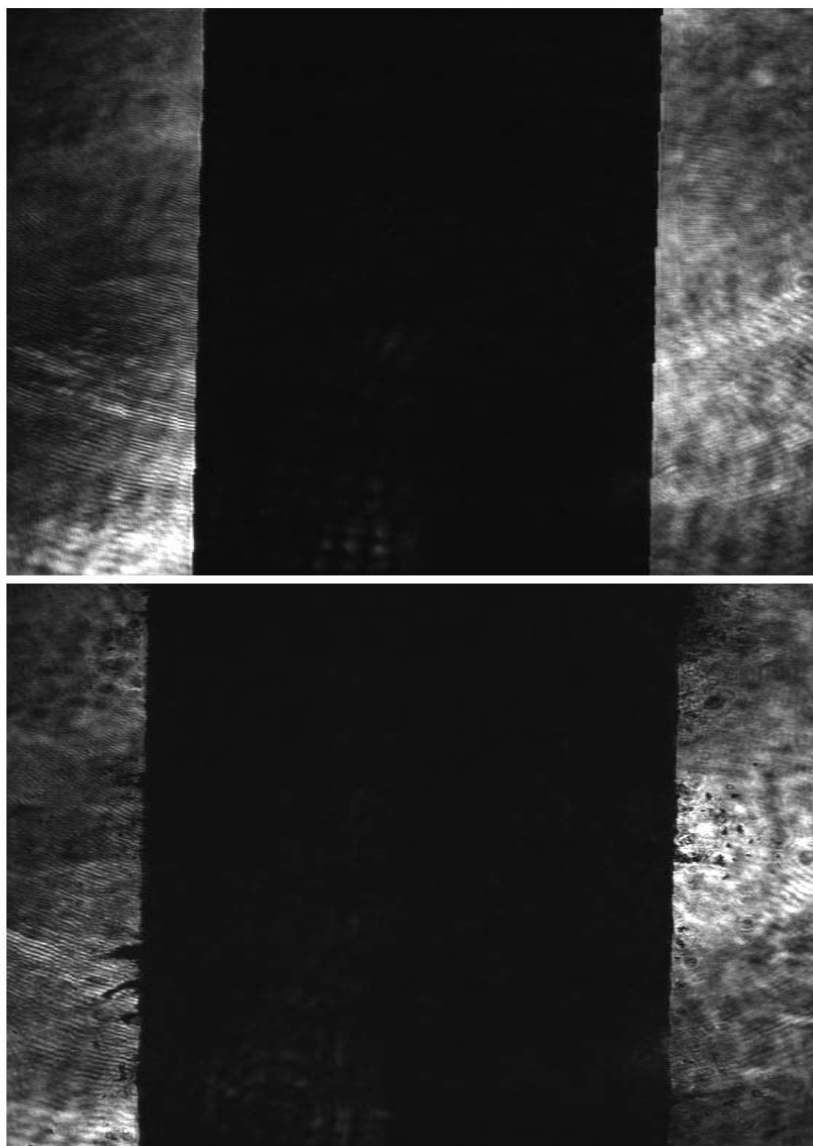


**Рис. 99.** Плотность жидкого гафния  $\gamma$  в зависимости от температуры. Кривая – данные авторов [120], стрелкой указана температура плавления 2504 К; квадраты – экспериментальные данные [136] для твердого гафния (с 3% примесью циркония) и жидкого гафния до температуры около 2800 К.

По данным авторов снижение плотности за время плавления составляет всего 3%. К этому значению близка оценка 2.5 % [127], сделанная задолго до проведения данных экспериментов. Согласно рис.99 средний изобарный коэффициент объемного расширения жидкого гафния  $\alpha_3$  (от 2504 К до 5000 К) составляет  $\sim 58.5 \times 10^{-6}$  1/К.

## 12.6. Обсуждение результатов эксперимента с гафнием

Интересной особенностью быстрого нагрева является возможность получения кипящих образцов, не теряющих исходной формы. На рис.100 представлена одна из фотографий, полученная при нагреве проволоки до высокой температуры (5750 К), превышающей температуру кипения гафния при атмосферном давлении (стационарное значение температуры кипения 4875 К).



**Рис. 100.** Тепловое расширение жидкого гафния при  $\sim 5000$  К [120].

Фотографии одного и того же проволочного образца, полученные лазерной подсветкой (в течение 7 нс). В исходном состоянии, т.е. до нагрева (верхнее фото). Во время нагрева (нижнее фото), при удельной введенной энергии 1.62 кДж/г, что соответствует температуре 5750 К.

Благодаря быстрому нагреву инерционные свойства вещества не позволяют сместиться образцу (центральная ось проволоки остается неизменной). Цилиндричность образца и отсутствие осевого смещения очевидны (Рис.100). Тем не менее, на нижней части рисунка, справа, видны капли (или пузырьки), а слева - струйки (жидкие или паровые) кипящего металла, покидающие поверхность. Возникает вопрос о том, какие силы являются определяющими для сохранения образцом исходной формы, кроме сил инерции. Можно предположить, что пинч-эффект ответственен за сохранение формы, так как он приводит к

сжатию образца (кроме поверхностных слоев). Если условно принять, что весь ток сосредоточен на поверхности проволоки, то максимальное давление за счет пинч-эффекта в приповерхностных слоях проволоки составит не более 1 кбар (предельно-высокое расчетное давление). При равномерном распределении электрического тока по сечению образца, что имеет место в данном случае, "пинчевое" давление максимально в центре проволоки, а на поверхности оно равно нулю и не препятствует испарению. Вероятнее всего, именно инерционные силы сохраняют исходную форму образца. Поэтому в данных экспериментах используется такая скорость нагрева, при которой форма образца сохраняется, а тепловое расширение образца в конденсированном состоянии успевает реализоваться по радиусу проволоки (либо по толщине фольги).

Полученные результаты по изменению плотности жидкого гафния с ростом температуры до точки кипения (4875 К) пока являются единственными. Имеющиеся в литературе данные [136] для жидкого гафния с примесью циркония 3 % ат. получены для температур всего на 370 градусов выше точки плавления. Для этой конечной температуры в [136] отклонение плотности от полученной в данной работе (для той же температуры) не превышает 2% (рис. 99).

В данной работе изменение плотности жидкого гафния регистрировалось при температурах более чем на 2000 градусов выше точки плавления, что стало возможным в результате применения импульсной методики быстрого ( $\sim 2$  мкс) объемного нагрева электрическим током.

Авторы благодарны Сергею Юрьевичу Осипову за качественное изготовление образцов Zr и Hf.

### **13. Методика измерения свойств жидкого железа при импульсном нагреве электрическим током**

#### **13.1. Обзор экспериментальных работ по высокотемпературным свойствам железа и сталей**

В 1973 году опубликовано описание установки для измерения плотности расплавов тугоплавких металлов [138]. Образец металла нагревается электронным лучом, и фотографируется падающая капелька расплава. В качестве примера авторы приводят данные измерений плотности ванадия (V) и ниобия (Nb) при температурах плавления (соответственно  $5,39$  г/см<sup>3</sup> и  $7,57$  г/см<sup>3</sup>). Данные выше точек плавления отсутствуют.

В 1974 году опубликованы данные [139] стационарных измерений для электросопротивления жидкой стали марки ЭИ347 как для электродуговой плавки (ЭП), так и для электрошлакового переплава (ЭШП). Оказалось, что электросопротивления эквидистантны (для электрошлакового переплава идут ниже, примерно на 4%). Данные приведены в диапазоне температур от 1300 С до 1800 С. Скачок электросопротивления при плавлении (~ 1450 С) около 2%, абсолютная величина электросопротивления в точке плавления для жидкой фазы составляет 130 мкОм см ( ЭШП), и 135 мкОм см ( для электродуговой плавки). Авторы [139] обращают внимание на то, что от способа выплавки зависит плотность жидкой стали.

Импульсные методы исследований, как более перспективные для исследований в далекой жидкой области, стремительно развивались, и в 1977 году появилась экспериментальная работа [36]. Время нагрева составляло порядка одной микросекунды. Чистота используемого железа - 99,99%. Перечень примесей приведен. Железная проволока начальным диаметром 0,25 мм быстро нагревалась в воде. Для измерения расширения использовались оптические фотографии. Обратим внимание на то, что оптические фотографии были получены при прохождении оптических лучей сквозь окружающую проволоку воду. Вода вблизи нагретой проволоки (в тонком слое) может изменить показатель преломления, что может изменить размер изображения проволоки.

В [36] представлены графики зависимости удельного электросопротивления железа от удельной введенной энергии, как без учета расширения, так и с учетом расширения. Из этих графиков можно вычислить, - насколько расширилось жидкое железо при нагревании до максимальной введенной энергии 2500 Дж/г. Отношение электросопротивлений при введенной энергии 2500 Дж/г даст искомое изменение объема:  $(142/133 = 1,07)$ , т.е. - 7%. Основание к такому заключению состоит в том, что при быстром импульсном нагреве расширение жидкого столба металла происходит только по радиусу. Расширение по оси столба не реализуется, так как значительная масса металла не может быть сдвинута по оси из-за короткого интервала времени. Итак, при нагревании от комнатных температур до введенной энергии 2500 Дж/г, объем увеличился всего на 7%, причем сюда вошло и увеличение объема твердого железа. Увеличение объема железа в твердом состоянии может быть рассчитано аналогично по приведенному в [36] рисунку  $(126/123 = 1,024)$ . Таким образом, в жидком состоянии в диапазоне введенных энергий 1100 Дж/г - 2500 Дж/г. Согласно [36] объем увеличился на  $(7\% - 2,4\% = 4,6\%)$ , то есть очень незначительно.

В [36] приведена также зависимость удельного электросопротивления от температуры в диапазоне температур 1810 К - 3000 К. Используя формулу  $V = V_0(1+\beta\Delta T)$ , где  $\beta$ - температурный коэффициент объемного расширения, получим из этих данных значение  $\beta$ , которое оказалось равным  $21 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Данная величина представляется весьма малой, поскольку температурный коэффициент линейного расширения  $\alpha$  для твердой фазы вблизи плавления составляет  $\alpha = 22 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  [140]. Приближенно можно считать, что  $\beta = 3\alpha$ . Для металлов фазовый переход твердое-жидкое характеризуется, как правило, увеличением  $\alpha$  (для жидкой фазы) примерно вдвое. Покажем это, в дальнейшем, на примере никеля.

В обзоре [141], опубликованном в 1988 году, приведены данные по температурному коэффициенту линейного расширения  $\alpha$  железа и никеля почти до точки плавления. По данным [140,141] большинство металлов имеют  $\alpha$  перед плавлением около  $(24-40) \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Для щелочных больше, - до  $(50-70) \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Тугоплавкие металлы характеризуются меньшими величинами (правда, при относительно меньших температурах), например для Мо, при 2200 К (т.е. за 700 К до точки плавления),  $\alpha = 10 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , а при 2700 К (т.е. за 200 К до точки плавления),  $\alpha = 16 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  [141].

В известной работе Вилсона [110] температурный коэффициент объемного расширения для жидкой фазы железа в 3,3 раза больше, чем для твердой фазы (в точке плавления). В этой же работе для удельного электросопротивления жидкого железа в точке плавления приведено 138,6 мкОм см. Теплоемкость жидкого железа  $C_p = 0,786 \text{ Дж/г}\cdot\text{К}$ .

В справочнике [142] 1977 года приведены многочисленные данные о плотности жидких сталей в зависимости от содержания углерода. С увеличением содержания углерода плотность уменьшается. Например, для сталей с содержанием углерода от 0,001% до 0,2% углерода плотность жидких сталей составляет от 7,08 до 6,9 г/см<sup>3</sup>. Для 0,2 - 1 % углерода, - плотность составляет 6,9 - 6,7 г/см<sup>3</sup>. Теплоемкость жидкого железа по данным [142] равна 0,703 Дж/г·К перед плавлением и 0,795-0,837 Дж/г·К для  $T = 1873 \text{ К}$ , т.е. выше точки плавления. В этой работе также приведены данные разных авторов об изменении плотности жидкого железа и жидких сталей с ростом температуры. Например, для чистого железа в жидком состоянии температурный, объемный коэффициент расширения  $\beta$ , составляет [142]:

$184 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  (Германия, 1964 год);

$126,6 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  (Япония, 1969 год);

$116,5 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  (Россия, 1971 год).

Для стали с содержанием углерода 0,08% приводится  $\beta = 133,7 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , а с содержанием углерода 0,12%,  $\beta = 115,1 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . В [142] приведены также данные для удельного электросопротивления жидких сталей в диапазоне температур 1810 - 1923 К. Например, для жидкой стали с содержанием углерода 0,13 % приведены две формулы расчета удельного электросопротивления до температуры 1923 К:

$$\rho = 135,1[1+2,88 \cdot 10^{-4}(T-1810\text{K})]; \rho = 145,5[1+3,14 \cdot 10^{-4}(T-1810\text{K})];$$

Очевидно, что для одной и той же жидкой стали удельное электрическое сопротивление в точке плавления может составлять (по данным [142]) как 135,1 мкОм·см, так и 145,5 мкОм·см. По-видимому, этот разброс характеризует погрешность стационарных измерений электросопротивления жидких сталей.

В известной классической работе Регеля А.Р. и Глазова В.М. [103] отмечается, что ход температурной зависимости плотности расплавленного железа до конца не ясен, но большинство исследователей приходят к заключению, что эта зависимость нелинейна. Это объясняется ими тем, что при температурах 1873-1900 происходит структурный переход, о наличии которого при указанных температурах есть данные рентгеноструктурных исследований. В [103] приведены результаты для железа без указания погрешностей измерений. Для твердой фазы в точке плавления плотность твердой фазы в точке плавления,  $\gamma_{\text{тв}} = 7,22 \text{ г/см}^3$ , теплоемкость 0,763 Дж/г·К. Для жидкой фазы в точке плавления плотность,  $\gamma_{\text{ж}} = 7,05 \text{ г/см}^3$ , теплоемкость 0,786 Дж/г·К. Удельное электросопротивление жидкого железа в точке плавления по данным [103] - 138,6 мкОм·см.

Как мы видим последние данные справочников 1980 года [103] для точки плавления железа не отличаются от тех, что приведены ранее, в 1972 [110].

В 1981 году опубликованы экспериментальные данные [143] по плотности жидкого железа до 2300 К, полученные с помощью гамма-денситометрии. В диапазоне температур 1810 -2300 К плотность жидкого железа оказалась линейной функцией температуры. В точке плавления (температура плавления 1811 К) плотность железа по данным [143] составляет около 7 г/см<sup>3</sup>, для температуры 2300 К - около 6,7 г/см<sup>3</sup>. Из этих данных можно получить коэффициент термического объемного расширения  $\beta = 91,5 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  для жидкого железа.

Таким образом, для жидкого железа средний температурный коэффициент объемного расширения  $\beta$ , по-видимому, находится в диапазоне  $90-120 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ , а значение  $21 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  [36], полученное в 1977 году при быстром нагреве импульсом тока, является ошибкой.

### 13.2. Импульсный нагрев и измерение величины вложенной энергии (для железа).

Образцы металла в виде отрезков проволоки размещались в плоскопараллельных зажимах из латуни таким образом, что каждый эксперимент выполнялся с одной и той же длиной проволоки (около 30 мм). Конденсаторная батарея с запасенной энергией 25 кДж разряжалась на исследуемый проводник и, расположенные последовательно с ним, балластные сопротивления. Последние использовались для формирования импульса тока. Для измерения полного тока, текущего через образец, использовался пояс Роговского (трансформатор тока). Процедура калибровки пояса Роговского заключалась в регистрации импульсного тока (амплитудой до 10 кА), текущего через токовый шунт известных параметров (сопротивление 0,03 Ома, индуктивность 0,12 нГ) и сравнением сигналов токового шунта и пояса Роговского с помощью цифрового осциллографа Tektronix754С. Отклонение коэффициента трансформации от константы для пояса Роговского не превышало 5% в области, где скорость нарастания тока была максимальной ( $10^{10}$  А/с) и не превышало 1,5 % в области, где скорость изменения тока не превышала  $5 \cdot 10^9$  А/с, в течение 10 микросекунд во время прохождения тока.

Для измерения напряжения на образце используется делитель напряжения. Коэффициент трансформации определялся с точностью 0,1% на постоянном токе. Время нарастания делителя составляло 5 нс.

Для фиксирования лазерного импульса применялся оптический пирометр. Основные компоненты пирометра: кремниевый PIN-фотодиод, интерференционный светофильтр с полушириной пропускания 16 нм на длину волны 0,9 мкм, две линзы, диафрагма, трансимпедансный усилитель и кварц-кварцевое оптическое волокно. Время нарастания пирометра менее 10 нс, динамический диапазон 600 в области частот 0-50 МГц. Максимальное отклонение от линейной зависимости выходного сигнала напряжения от входного сигнала излучения - 5%.

Масса металлического образца может быть измерена с точностью около 0,2 %. Объем образца определялся по известной плотности, либо по взвешиванию в воде с ошибкой около 3%. Длина отрезка проволоки, длиной около 1 метра, определялась с возможной ошибкой около 0,1%.

Электрическое сопротивление металлического образца определялось по формуле:

$$R(t) = [ U(t) - L(dI/dt) ] / I(t),$$

где  $U$  - напряжение на образце,  $L$  - индуктивность образца,  $I$  - ток, текущий через образец. Расчет индуктивности образца  $L$  дает величину, изменяющуюся в пределах 13% , когда

объем образца увеличивается в 2 раза. Принимая во внимание все эти источники ошибок, общая величина ошибки определения  $R$  составит 5% для случая когда  $dI/dt \leq 10^{10}$  А/с, и составит 3% для случая, когда  $dI/dt \leq 10^9$  А/с. Удельное электрическое сопротивление металла рассчитывается по формуле:

$$\rho(t) = R(t)S/l,$$

где  $S$  - поперечное сечение расширяющегося образца,  $l$  - длина образца. Величина энергии, поглощенной на единицу массы металла составит (интеграл от 0 до  $t$ ):

$$E(t) = \int_0^t [I^2(t) \cdot R(t)/m] dt$$

где  $m$  - масса образца. Расчетная возможная ошибка определения  $E$  - около 4%.

Абсолютная погрешность измерений диаметра ( $d$ ) нагретой проволоки на камере CCD составляла величину 1 мкм. На графиках результатов измерений расширения эта погрешность указана с учётом того, что объём пропорционален  $d^2$  (как было упомянуто выше), т.е. погрешность измерения диаметра (объема) расширенного образца составит 1,4 мкм.

### 13.3. Измерение диаметра и начальной плотности проволоки.

Исследовались образцы железной проволоки (сталь с содержанием углерода 0.1%). Так как измерения веса более точны, чем измерения малых диаметров, то начальный диаметр проволоки и начальная объемная плотность определялись следующим образом. Отрезок проволоки длиной 1 метр взвешивался на аналитических весах с погрешностью 0.15 мг, сначала в воздухе, а затем в дегазированной воде. Разность этих измерений давала вес вытесненной воды, плотность которой известна ( $1 \text{ г/см}^3$ ). Поскольку объём вытесненной воды равен объёму проволоки, то деление разности весов на плотность воды дает объём проволоки. Теперь по измеренному ранее весу проволоки и измеренному объёму можно определить начальную плотность железа ( $7.87 \text{ г/см}^3$ ). При этом диаметр проволоки оказался равным 0.20 мм. Длина исследуемого отрезка проволоки составляла 30 мм с погрешностью 50 микрон.

### 13.4. Стационарные исследования тепловых свойств жидкого железа

Приведем результаты стационарных исследований [137], где приведен рисунок зависимости энтальпии от температуры для жидкого железа (Рис.101). По результатам этой работы зависимость энтальпии от температуры линейная. Это свидетельствует о том, что теплоемкость жидкого железа является константой. Для стадии охлаждения (13 пустых



кружков) средняя теплоемкость как производная этой зависимости (до 1950 С) составляет 0,87 Дж/г\*К. Выше температуры в 2000 С не удалось найти экспериментальных данных стационарных исследований, может быть потому, что (по данным [137]), - жидкое железо растворяет все известные металлы и сплавы, что приводит к его загрязнению растворенными примесями. Таким образом, исследование электросопротивления чистого железа в стационарных условиях (при наличии тигля), - проблематично.

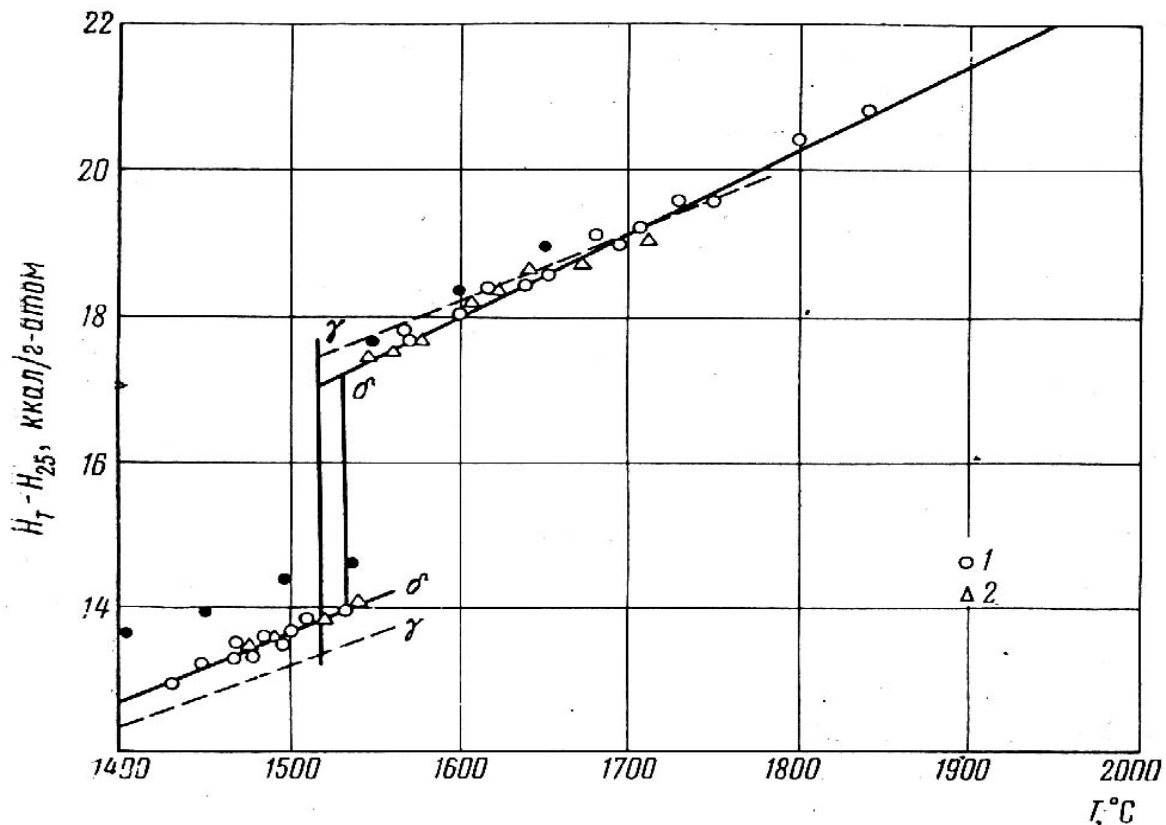


Рис.101. Зависимость энтальпии (H) от температуры (T,С), полученная в стационарных экспериментах [137].

### 13.5. Экспериментальные данные по тепловому расширению железа при импульсном нагреве.

Измерение диаметра расширяющейся проволоки производилось по «мгновенной» фотографии диаметра при подсветке коротким лазерным импульсом. Методика изложена в Главе 9. На Рис.102 приведены две фотографии образца железа, полученные в эксперименте.

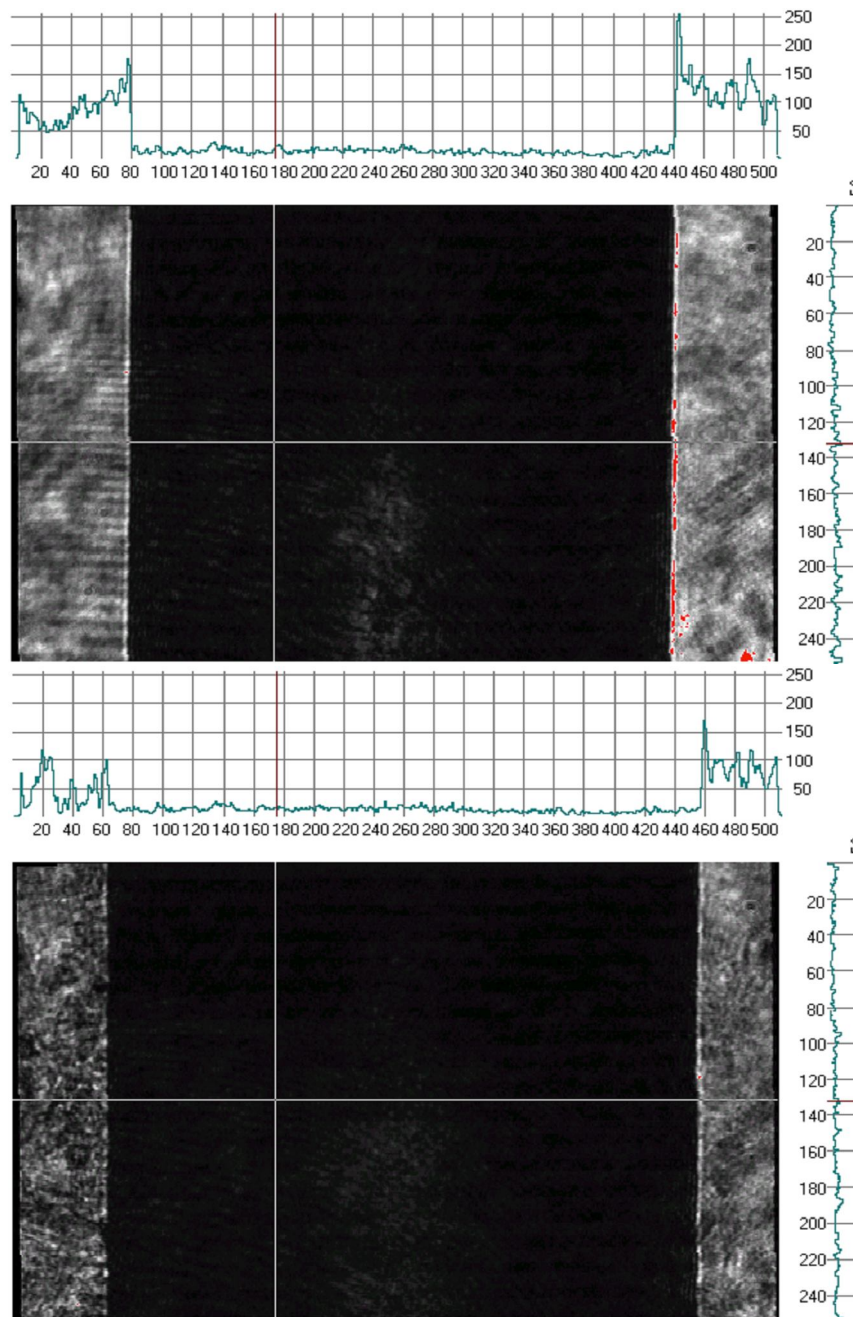


Рис.102. Измерение теплового расширения жидкого железа [108].

Изображение (с фотометрической шкалой) диаметра железной проволоки (с содержанием 0.1% углерода) – горизонтальная ось. Вверху – начальный диаметр (0.2 мм) железной проволоки.

Внизу – расширенный диаметр той же самой проволоки во время импульсного эксперимента (при введенной энергии 2.05 кДж/г, что соответствует температуре 2500 К, т.е. уже для жидкого состояния).

В качестве дополнительных примеров на Рис.103 приведены теневые фотографии железной проволоки, которые использовались при расчете теплового расширения (всего исследовано 16 образцов). Данные Рис.103 убеждают в надежности методики измерения объемного теплового расширения металла при импульсном нагреве (ввиду четкости границы расширяющегося столба жидкого металла).

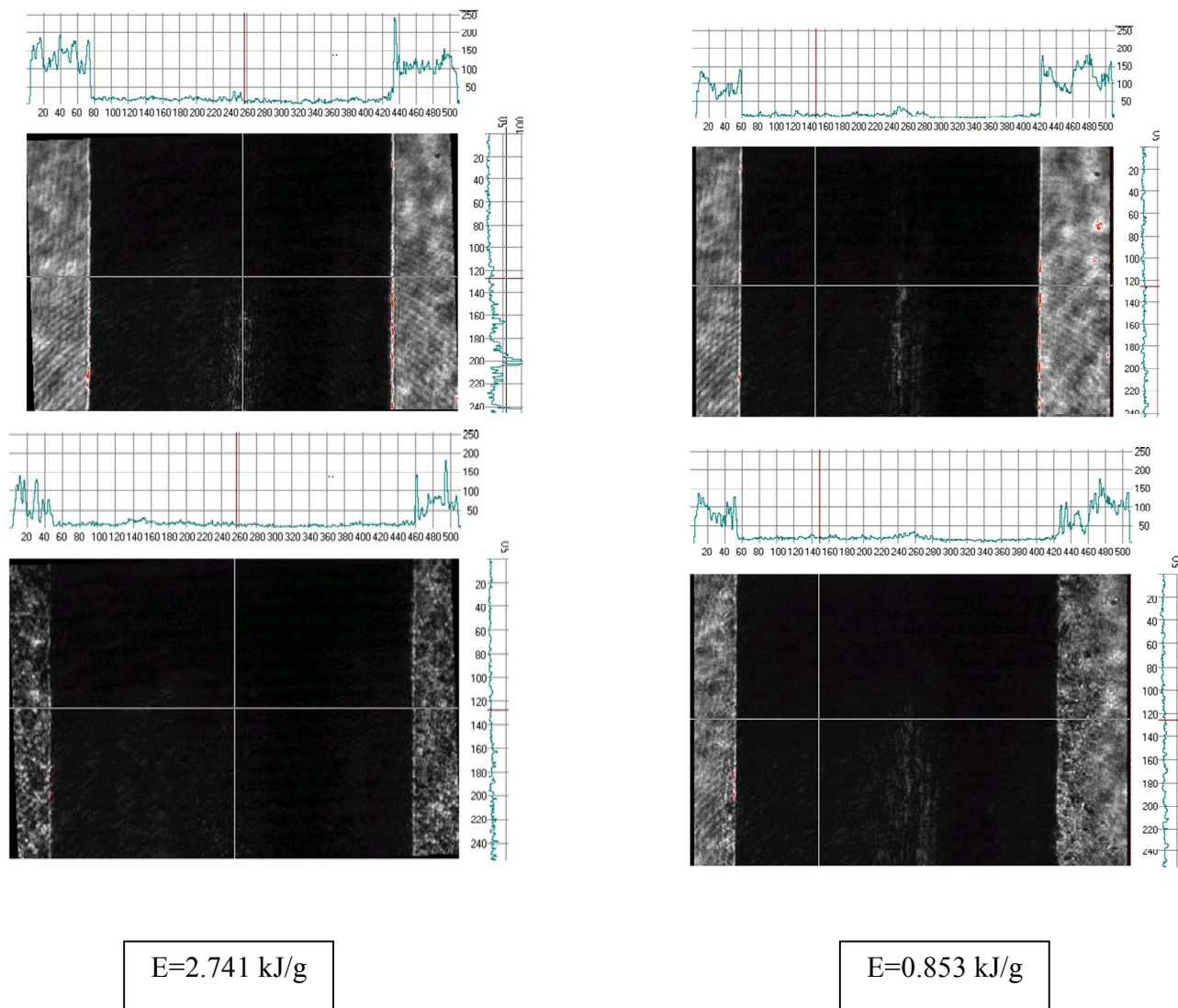


Рис.103. Примеры регистрации диаметра проволоки железа для разных введенных энергий  $E$ . Верхние снимки – исходный диаметр, нижние – расширенный, при указанной введенной энергии  $E$ . На правом нижнем снимке проволока находится еще в твердом состоянии,  $E = 0.853 \text{ кДж/г}$ , что меньше, чем в начале плавления ( $1.06 \text{ кДж/г}$ ). На этих примерах можно оценить погрешность измерений диаметра проволоки (истинный размер  $0.20 \text{ мм}$ , по абсциссам верхних фотографий).

Детальное описание эксперимента приведено на рисунках 104-106 для одного из образцов. На Рис.104 представлены: импульс тока (I), импульс напряжения на образце железа (U), зондирующий, наносекундный импульс лазера (F). Общее время нагрева не превышало 8 микросекунд.

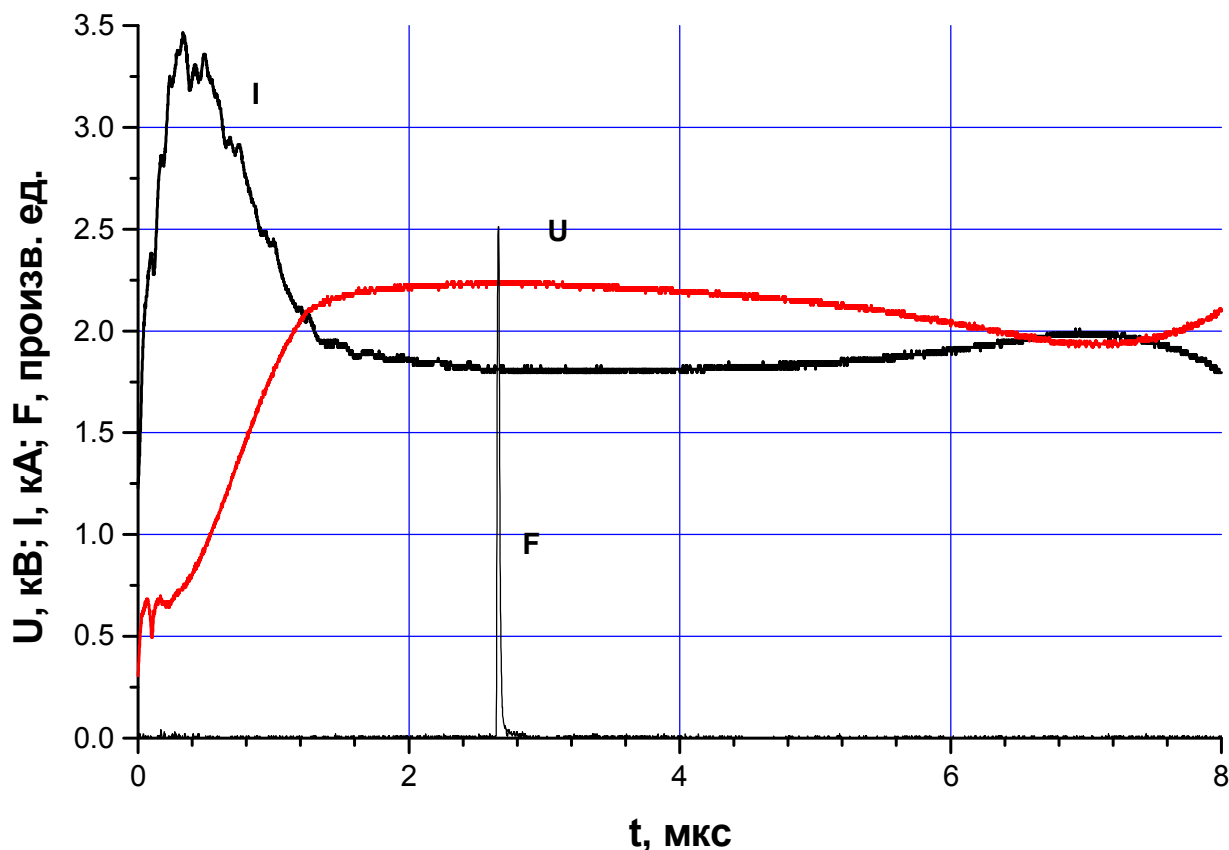


Рис.104. Импульсный нагрев проволоки железа: (I) – ток; (U) - напряжение; (F) - наносекундный лазерный импульс при окончании плавления, который дает «моментальную» фотографию.

На Рисунке 105 представлено электросопротивление в зависимости от введенной энергии  $E$ . Электросопротивление указано как приведенное ( $\rho^0$ ), т.е. отнесенное к исходным размерам при комнатной температуре, так и истинное ( $\rho$ ), т.е. с учетом расширения в жидкой области состояния. Для окончания плавления (лазерный импульс при  $E = 1.33$  кДж /г) указано приведенное электросопротивление ( $\rho^0 = 126$  мкОм·см), так и истинное, с учетом расширения ( $\rho = 143$  мкОм·см). Правее лазерного импульса приведено слабо растущее удельное электросопротивление жидкого железа  $\rho = \rho^0 \times V/V_0$ .

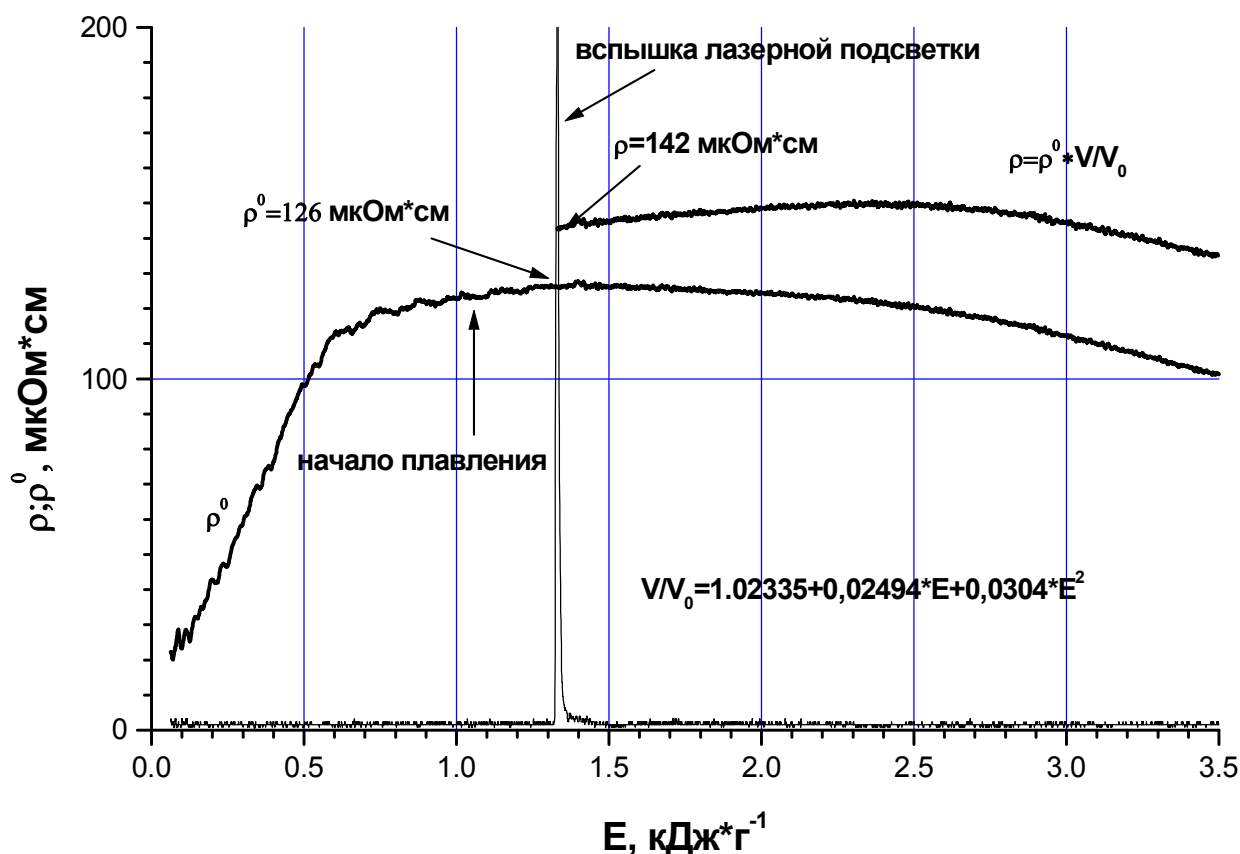


Рис. 105. Электросопротивление в зависимости от введенной энергии  $E$ . Электросопротивление указано как приведенное ( $\rho^0$ ), т.е. отнесенное к исходным размерам при комнатной температуре, так и истинное ( $\rho$ ), т.е. с учетом расширения в жидкой области состояния. Лазерный наносекундный импульс указан точно в момент окончания плавления. Зависимость относительного объема  $V/V_0$  от введенной энергии (энтальпии) - указана на рисунке.

Для начала жидкой фазы на Рис.106 приведены две точки (по данным [142]), которые, по-видимому, характеризуют разброс стационарных измерений удельного электросопротивления жидкого железа (содержание углерода 0,13%) в точке плавления (135,1 и 145,5 мкОм·см). Указана также точка кипения (3148 К), как оценка из [110].

Обращает на себя внимание возможность регистрации данной методикой расширения металла при введенных энергиях, превышающих нормальную точку кипения. На фотографии полученной для максимальной введенной энергии в нашем опыте (3,5 кДж/г), наблюдалась несколько неровная граница, однако контраст изображения оставался высоким. Оценка температуры дает для этой энергии - 4500 К, что значительно выше точки кипения при нормальном давлении.

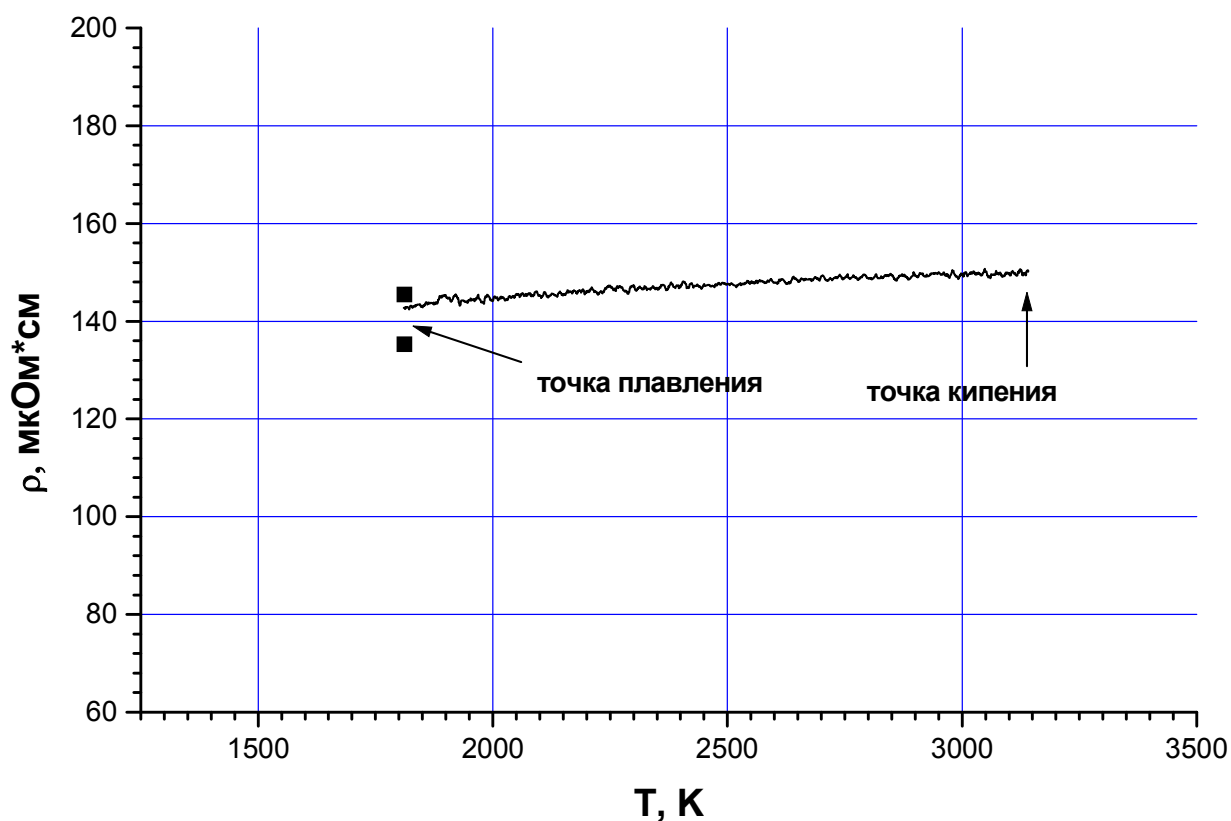


Рис.106. Удельное электросопротивление железа в широком температурном диапазоне. Точка плавления ( $T = 1810 \text{ K}$ ) и точка кипения ( $T = 3148 \text{ K}$ ) согласно оценке [110]. Окончание плавления железа для двух экспериментов [142] обозначено двумя квадратными точками.

На Рис.107 представлено относительное расширение железа ( $V/V_0$ ) в зависимости от введенной энергии  $E$  для 16 исследованных образцов. В центре представлено линейное сглаживание экспериментальных точек (черные квадраты) по 10 ближайшим точкам. Пунктиром представлен полином для всех экспериментальных точек, включая твердое и жидкое состояния. Стрелки для энергий 1.06 и 1.33 кДж/г указывают моменты начала и окончания плавления (согласно публикации [144]).

Согласно приведенным данным (рис. 107) средний коэффициент объемного расширения  $\beta$  жидкого железа от точки плавления,  $T = 1810 \text{ K}$ . до точки кипения, ( $T_{\text{кип}} = 3148 \text{ K}$  [110]) (при  $\sim 2.5 \text{ кДж/г}$ ) составил  $\beta \sim 102 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ . Полученный результат близок к экспериментальным результатам [143] ( $\beta \sim 91.5 \times 10^{-6}$ , линейная зависимость до 2300 K) и [142] ( $\beta \sim 115.1 \times 10^{-6}$ , для жидкой стали с содержанием углерода 0.12%).

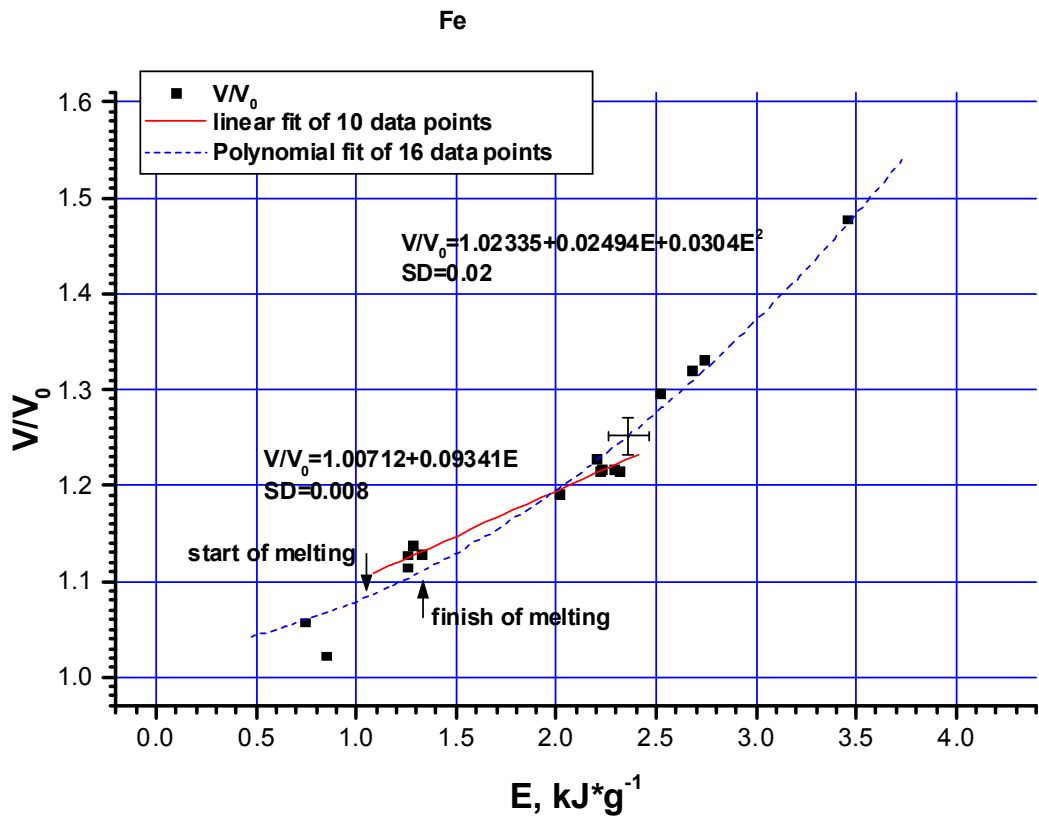


Рис. 107. Относительное расширение жидкого железа (начиная от твердого состояния) в зависимости от введенной энергии  $E$ . Темные квадраты – данные авторов работы [108]. Погрешность измерений приведена для энергии  $E$ , близкой к  $2.5 \text{ кДж/г}$ .

Возникает вопрос: насколько тепловое расширение, фиксируемое в быстром процессе нагрева, соответствует равновесному расширению. Это можно оценить при следующих параметрах: примем скорость звука в жидком железе порядка  $1 \text{ км/с}$  (как для большинства жидких металлов); время нагрева  $5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ ; диаметр проволоки  $0.2 \text{ мм}$ . Расчет дает, что за время нагрева  $5 \text{ микросекунд}$  обеспечивается прохождение звуковой волны по диаметру образца  $25$  раз. То есть, инерционной задержки расширения железа по радиусу не имеется. Таким образом, импульсный микросекундный нагрев проволоки металла при подсветке наносекундным лазером должен дать равновесное тепловое расширение.

Итоговый результат по изменению плотности железа с вводом энергии (энтальпии) приведен на Рис.108. Здесь же дано сравнение с результатами других импульсных экспериментов.

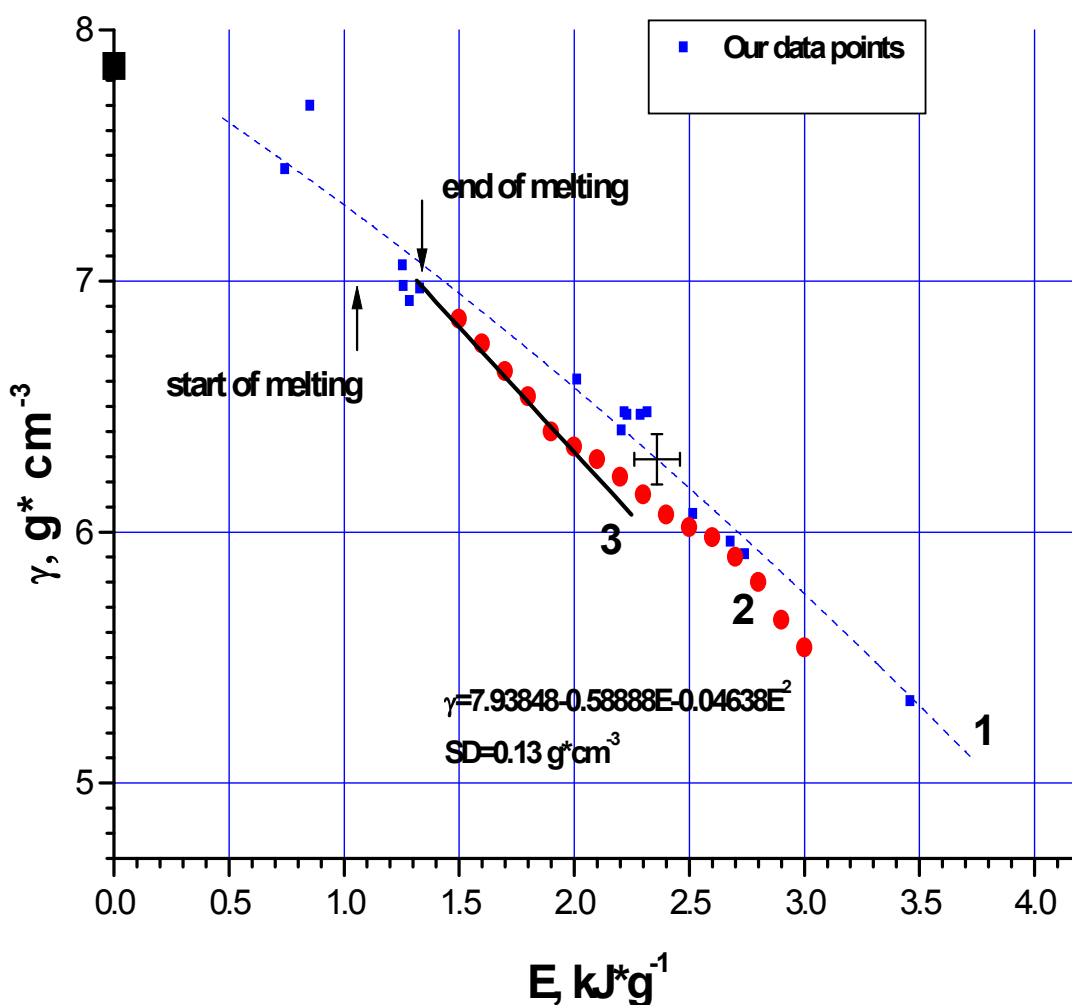


Рис.108. Сравнение экспериментальных данных о плотности  $\gamma$  жидкого железа в зависимости от введенной удельной энергии (энтальпии)  $E$  [108].

Начало (1.06 kJ/g) и окончание (1.33 kJ/g) плавления железа указаны стрелками согласно импульсному эксперименту [144]. Пунктирная кривая 1 – сглаженная кривая по 16 экспериментальным точкам авторов. Начальная плотность указана при  $E = 0$ .

Квадраты – данные авторов. Пунктирная кривая 1 – полином для всех квадратов; кривая приведена как для твердого состояния, так и для жидкого при атмосферном давлении.

Ошибка в измерении плотности и удельной введенной энергии  $E$  указана вблизи  $E = 2.5$  kJ/g. Кружки 2 из работы [145], (аргон при 2 кбар) Прямая линия 3 – данные [146] для жидкого железа, полученные в воде высокого давления (вплоть до 3.8 кбар).

Отличие данных авторов от других литературных (Рис.108), полученных также в импульсных процессах нагрева - не более 6%. Согласно [145]  $E = 3$  кДж /г соответствует температуре 3950 К. В то же время авторы работы [146] (полное время нагрева в эксперименте составляло 55 микросекунд) предполагают, что  $E = 3$  кДж /г соответствует температуре 3861 К, а  $E = 3.75$  кДж/г соответствует  $T = 4770$  К. Напомним, что точка кипения железа составляет 3148 К (справочник [110]). Таким образом, на рисунке108



представлены данные для жидкой фазы железа при температурах, превышающих температуру кипения при атмосферном давлении. Следует заметить, что импульсный нагрев в воде при высоком давлении (кривая 3) не случайно ограничен по величине введенной энергии. Как оказалось совсем недавно, в экспериментах тех же авторов с ниобием и нихромом [147], результаты расширения в воде оказались выше, чем при расширении в газообразном азоте. Этот неожиданный факт объясняется авторами [147] возникновением, при нагреве в воде высокого давления, своеобразной линзы, приводящей к завышению данных по расширению (соответственно к более крутому снижению плотности). Этот эффект может распространяться на эксперименты с любыми металлами в воде (даже при внешнем давлении выше критического).

### 13.6. Оценка зависимости плотности жидкого железа от температуры.

Можно оценить зависимость плотности жидкого железа от температуры, используя литературные данные для теплоемкости. Для жидкого железа вблизи плавления по данным стационарных исследований (Рис. 101)  $C_p \sim 0,87$  Дж/г·К, а по данным [110]  $C_p \sim 0,786$  Дж/г·К. Среднее значение для стационарного нагрева составит 0.828 Дж/г·К.

Согласно [145] при импульсном нагреве теплоемкость  $C_p$  для жидкого железа равна 0.815 Дж/г·К. Для введенной энергии  $E = 3.0$  кДж/г авторы [145] приводят температуру  $T = 3950$  К. Согласно [146] (импульсный нагрев) теплоемкость  $C_p$  для жидкого железа равна 0.825 кДж/г·К. Для введенной энергии  $E = 2.25$  кДж/г авторы [146] приводят температуру  $T = 2952$  К. Среднее значение для импульсного нагрева составит 0.82 Дж/г·К, что практически совпадает со средними данными стационарных исследований. Используя это среднее значение теплоемкости для жидкого железа ( $C_p \sim 0.82$  Дж/г·К), можно построить зависимость плотности жидкого железа от температуры:  $E_2 - E_1 = C_p (T_2 - T_1)$ . Результаты приведены в таблице 28, в предположении, что теплоемкость жидкого железа постоянна до самых высоких температур, и равна средней по нескольким измерениям ( $C_p \sim 0.82$  Дж/г·К). В таблице 28 также указаны температуры, которые приведены в литературе для данных величин  $E$  (для сравнения с оценкой авторов).

Данные о плотности жидкого железа (оценка авторов) в зависимости от температуры  $T$  и от введенной энергии  $E$  (энтальпии). **Таблица 28.**

$E,$ кДж/г	Введенная энергия (измерения авторов)	1.33	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	3.75
---------------	--	------	-----	-----	-----	-----	-----	------

$\gamma, \text{ г/см}^3$	Плотность (измерения авторов)	7.1	6.9	6.6	6.2	5.75	5.3	5.1
T, K	Оценка авторов	<b>1810</b> Температура плавления	<b>2017</b>	<b>2627</b>	<b>3237</b>	<b>3847</b>	<b>4456</b>	<b>4761</b>
T, K	Литератур ные данные	1810 [110]				3861 [146] 3950 [145]		4770 [146]

На Рис.109 приведен график зависимости плотности жидкого железа  $\gamma(T)$ , полученный на основе этой таблицы. Очевидно, что этот график представляет собой качественный вид зависимости  $\gamma(T)$ , так как теплоемкость принималась равной константе. Практика показывает, что теплоемкость жидких металлов может иметь как растущее значение, так и падающее (с вводом энергии). Та же практика позволяет использовать постоянное значение теплоемкости, в случае отсутствия экспериментальных данных при высоких температурах.

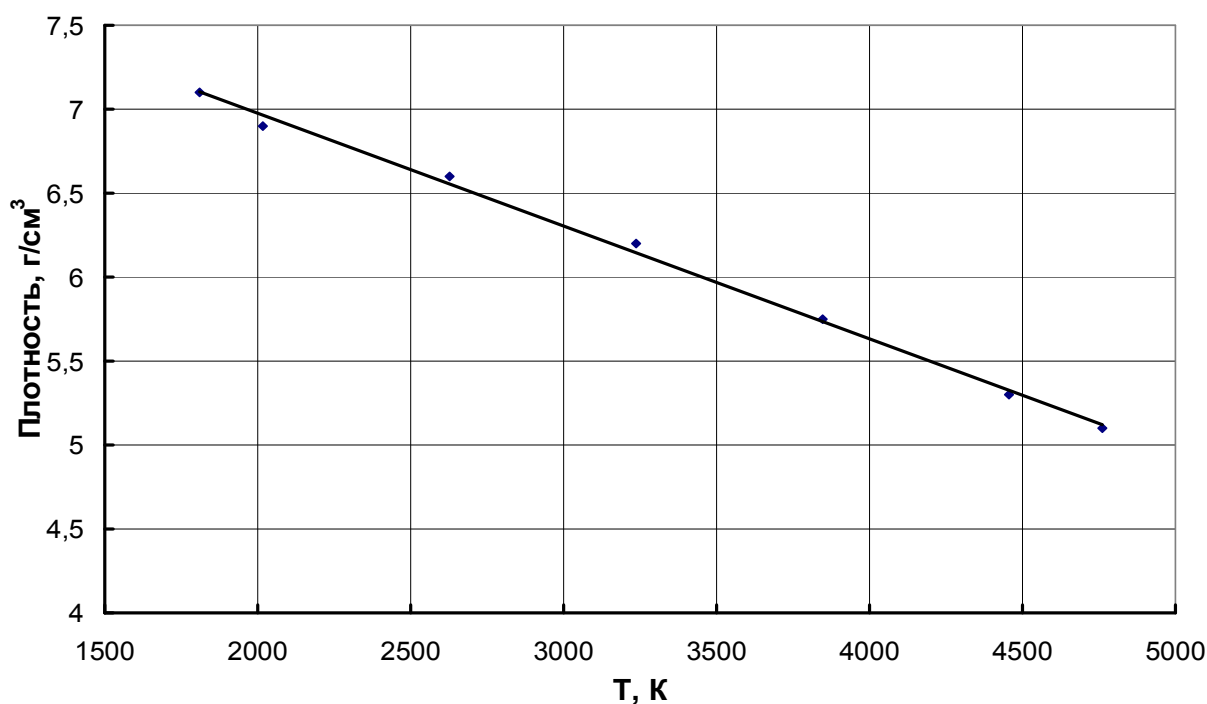


Рис.109. Плотность жидкого железа в зависимости от температуры (начиная от температуры плавления 1810 K), в предположении о постоянстве теплоемкости жидкого железа во всем диапазоне приведенных температур. Точки – расчетные данные (таблица 1), прямая – линейное сглаживание экспериментальных точек. Оценка точки кипения [110] дает температуру 3148 K.

Сопоставить полученные нами результаты (в широком температурном диапазоне) с другими не предоставляется возможным, ввиду отсутствия иных экспериментальных данных. Это не случайно, так как, высокая агрессивность жидкого железа препятствует его исследованию в стационарных условиях. Имеются данные о плотности жидкого железа 1962 года, опубликованные в [148] при незначительном превышении температуры над точкой плавления железа (Рис.110).

На Рис. 110 представлены весьма скромные экспериментальные данные для плотности жидкого железа, полученные методом магнитной левитации [148] (точки). Согласно Рис.110 при 2000 С (2273 К) плотность составит 6.6 г/см<sup>3</sup>, тогда как расчеты авторов данной книги (рис.109) дают 6.7-6.75 г/см<sup>3</sup> для той же температуры. Отличие не превышает 2%.

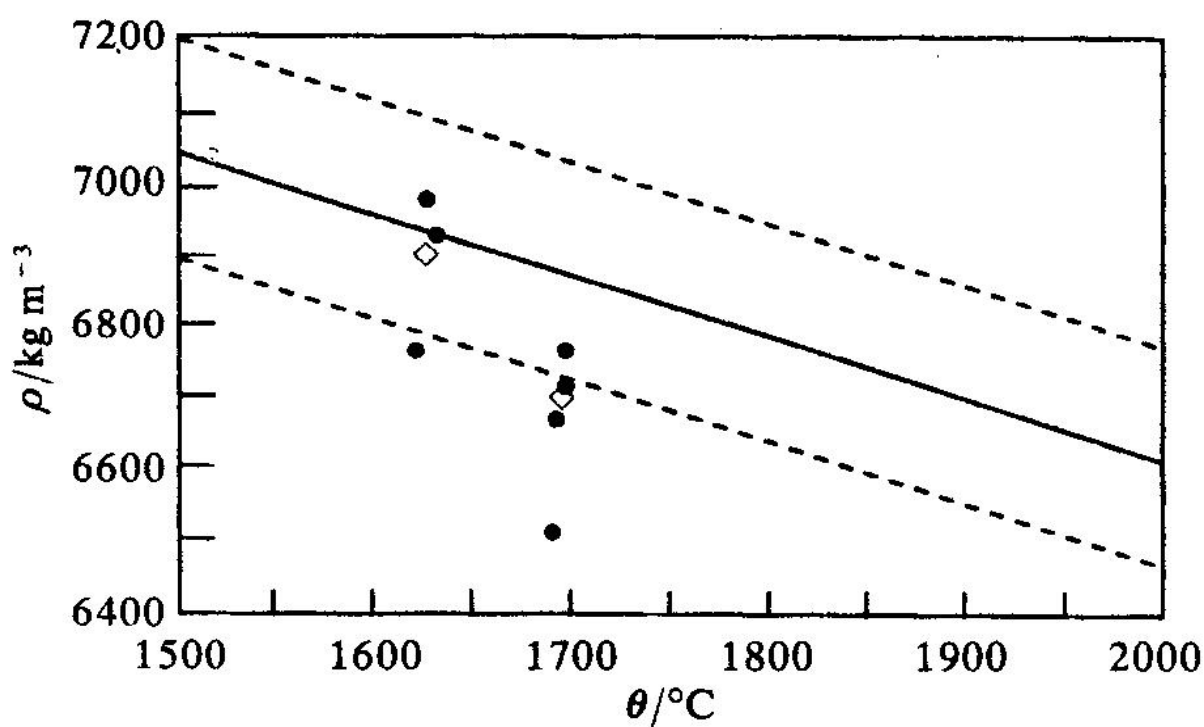


Рис.110. Плотность жидкого железа в зависимости от температуры  $\theta$  [148]. Сплошные точки – измерения авторов работы [148], ромбы – средние значения в серии. Прямая до 2000 С (с погрешностью метода Архимеда  $\pm 2\%$ , указанной пунктиром) – измерения 1962 года [149].

### 13.7. Исследование сверхкритических состояний железа импульсной методикой

Используя развитую ранее экспериментальную методику однородного импульсного нагрева металлических фольг, были выполнены эксперименты по прямым измерениям

электропроводности и термодинамических функций железа в области перехода из конденсированного состояния в газ (плотную плазму) при сверхкритических давлениях. Речь идет о процессе, при котором образец железа, нагреваемый импульсом электрического тока, испытывает 5 – 10 кратное тепловое расширение при растущем давлении (которое достигает значений 60 – 110 кбар). Детальное описание измерения давления в импульсном эксперименте будет изложено в главе 14 (заключение). Набор измеряемых в таких экспериментах величин позволяет напрямую определять две функциональные зависимости для этого процесса: удельное сопротивление и давление как функции плотности и удельной внутренней энергии.

Были проведены измерения при высоких давлениях (от 50 до 110 кбар). Используя эти результаты совместно с данными, полученными при умеренных давлениях (до 50 кбар), уточнена характерная плотность перехода расширенного железа в диэлектрическое состояние.

Как показал эксперимент (Рис. 111), жидкое железо переходит в неметаллическое состояние при плотности в 5 раз ниже нормальной. При этой плотности наклон зависимости удельного сопротивления от внутренней энергии на изохоре становится отрицательным, как это имеет место у полупроводников и частично ионизованной плазмы. Однако значение электропроводности при этой плотности оказалось заметно ниже общепринятой величины минимальной металлической проводимости стандартного металла. Было установлено также, что наклон зависимости удельного сопротивления от внутренней энергии вдоль изохор для железа меняется не монотонно с уменьшением плотности, в отличие от расширенного алюминия. На Рис. 111 (в отличие от прежних рисунков) приведена зависимость от внутренней энергии; ранее авторы использовали ось абсцисс как введенную энергию (энтальпию), т. е. с учетом работы расширения.



#### 14. Заключение. Перспективы применения импульсного нагрева током.

Поскольку в настоящее время импульсный лазерный нагрев широко используется в эксперименте, отметим общие преимущества нагрева током перед лазерным нагревом с поверхности. Импульсный электрический нагрев предоставляет возможность объемного однородного нагрева образца, в частности модели черного тела [95,116,135]. Можно измерять удельные теплофизические свойства в зависимости от истинной температуры жидкого металла вплоть до 8000 К (на воздухе), а с применением сапфировых пластин и толстостенных сапфировых капилляров – до десятков тысяч градусов. Например, быстрый нагрев графита в сапфировом капилляре позволил достичь температуры жидкого углерода от 4800 К (температура плавления) до 20000 К [150]. Еще одно существенное преимущество состоит в возможности применения более высокой скорости нагрева при объемном тепловыделении (не требуется времени для прогрева всего образца как в случае поверхностного лазерного нагрева). Это позволило достичь более высоких удельных энергий вложенных в проводник, т.е. более высоких температур (вплоть до десятков кК для металлов). При этом за счет применения образцов в виде тонких проволок и фольг за то же самое время (около 1 микросекунды) нормальное тепловое расширение реализуется по малому размеру образца. Все это позволяет определять равновесные теплофизические свойства вещества, несмотря на очень высокую скорость нагревания. Особым обстоятельством являются возможные фазовые переходы в твердом теле диффузионного типа (например, для нихрома), для завершения которых необходимо время, большее, чем время импульсного эксперимента [22].

Что происходит с металлом при электрическом взрыве, если он ограничен в своей способности расширяться при импульсном нагреве? Стоит ограничить расширяющийся жидкий металл непроводящей стенкой (в кратковременном процессе нагрева), как потеря проводимости не наступает. Выполнено большое количество экспериментов с различными металлами и графитом: ограничение расширения приводит к повышению давления и, как следствие, к новым свойствам вещества, характерным для высокого давления. Причем, для одних веществ повышение давления приводит к падению электрического сопротивления (жидкий углерод вблизи точки плавления), для других – к росту сопротивления (жидкий вольфрам или жидкий углерод далеко от точки плавления). В импульсных экспериментах использовались кварцевые и сапфировые капиллярные трубки, которые выдерживали высокие импульсные давления (до десятков кбар). Использование таких трубок позволило исследовать свойства жидких проводников при высоком давлении, а также измерить

расширение жидких металлов и жидкого углерода при высоких температурах (во время упора расширяющегося вещества в стенку трубки изменяется производная электросопротивления от введенной энергии, что фиксируется на осциллограмме).

Перспективным применением импульсного нагрева током является реализованная в [151-153] возможность исследования сверхкритических состояний тугоплавких веществ. Это стало возможным при создании высокого импульсного давления (нагрев в ограниченном объеме) и измерении импульсного давления (10-100 кбар) по смещению линии люминесценции рубина. Причем, для создания высокого давления не требуется дорогого оборудования и дорогостоящей защиты от используемой (в обычных случаях) взрывчатки. Импульсное давление (10-100 кбар) в малом объеме создается самим током при попытке зажатого в сапфире металла расширяться. Эксперимент выполняется, что называется «на рабочем столе», в обычной лаборатории.

Для измерения давления наиболее удобно использовать плоскую систему: тонкая фольга металла зажимается между двух толстых сапфировых пластин. При нагреве металла инерция сапфировых пластин препятствует расширению металла, - возникает высокое (от 10 до 100 кбар) импульсное давление на короткое время (доли микросекунды). Этого времени хватает для измерения свойств жидкого металла, а также самого давления. Для измерения давления рядом с металлической фольгой (через тонкий изолятор) располагается тонкая пластина монокристаллического рубина. При возбуждении линии люминесценции рубина (700 нм) сторонним лазерным излучением (532 нм) смещение рубиновой линии в спектре под влиянием давления регистрируется быстродействующим спектрометром. Смещение рубиновой линии в спектре в зависимости от давления – калибровано и используется, в частности, в алмазных наковальнях. Таким образом, при импульсном нагреве проводника, в едином акте нагревания, за несколько микросекунд, регистрируется напряжение и ток в образце (это дает удельную введенную энергию и сопротивление), а также регистрируется давление. Все параметры измеряются цифровой осциллографией в едином временном масштабе.

На Рис.112 представлена схема измерения высокого (до 100 кбар) импульсного давления, которая использовалась при получении экспериментальных данных об электросопротивлении алюминия в сверхкритической области состояний [151-153], публикуются свойства железа в сверхкритической области. Рядом с фольгой металла (толщиной 10-20 микрон) размещалась пластинка рубина, в которой возбуждалась люминесценция лазерным импульсом на длине волны 532 нм. Излучение рубина передавалось по тому же оптическому каналу на другой длине волны (700 нм) – в

спектрограф и стрик-камеру. Последняя разворачивала спектр, выделяя двойную R-линию, излучение которой регистрировалась цифровым осциллографом. Смещение этой линии в спектре характеризует давление (Рис.113). Стационарные эксперименты с алмазными наковальнями используют смещение рубиновой линии, поэтому эта зависимость хорошо калибрована, вплоть до мегабарных давлений.

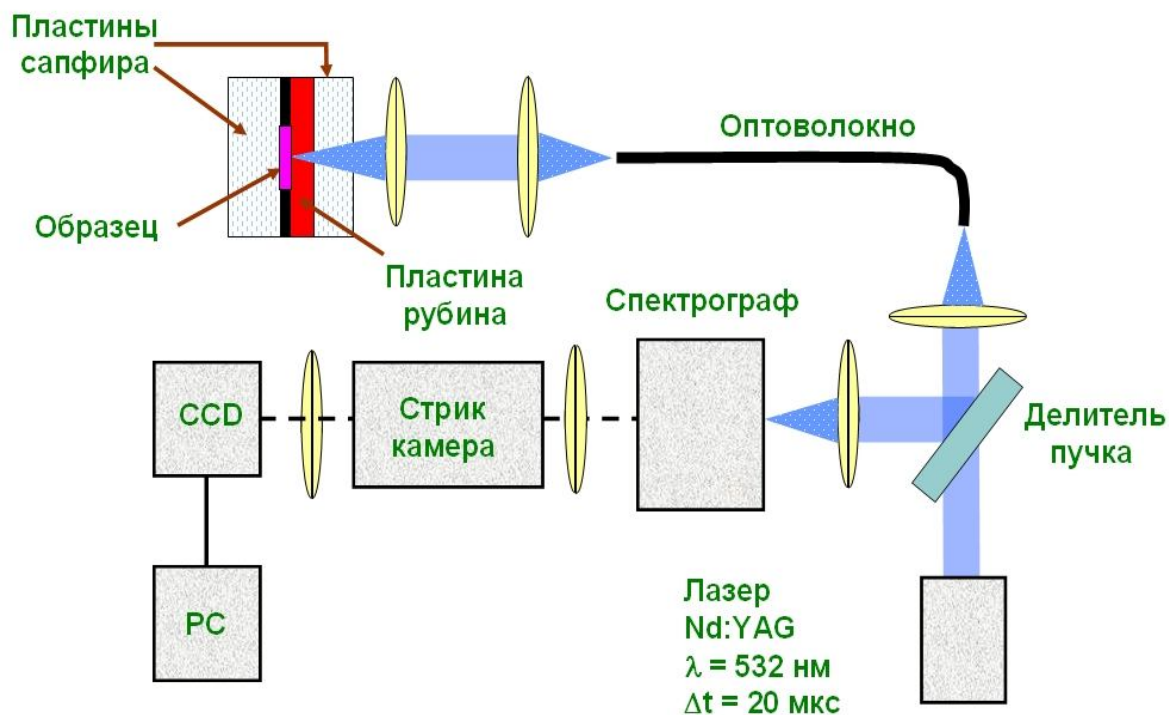


Рис. 112. Схема измерения импульсного давления при быстром (микросекундном) нагреве электрическим током [151-153].



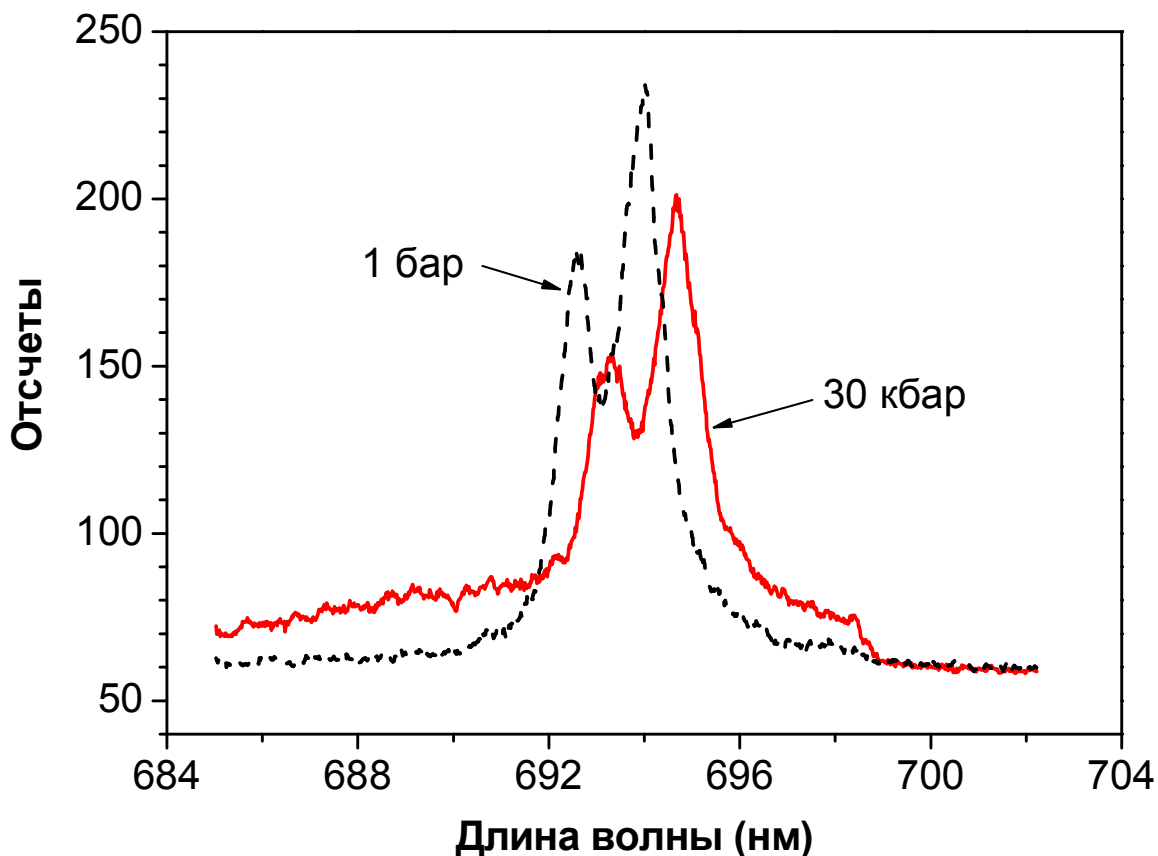


Рис. 113. Смещение двойной линии люминесценции рубина в спектре по действием давления 30 кбар [151-153].

Будущее импульсного нагрева проводников будет развиваться в области еще более коротких процессов, по крайней мере, в области наносекундных времен. Наносекундные процессы (несмотря на опасения некоторых специалистов стационарных исследований) гораздо длительнее процесса передачи энергии от электронной подсистемы к ионной: это время составляет пикосекунды,  $10^{-12}$  с (расчет [126] совпал с экспериментом [127]). В то же время наносекундные времена ( $10^{-9}$  с) позволяют достичь предела прочностных возможностей материалов, нагреваемых проводников. На этом пути теплофизики, электрофизики и механики могут обнаружить новые физические эффекты. Переход к минимальному размеру образцов (тонкие фольги или напыленные слои микронного и субмикронного размера), наряду с переходом к наносекундным временам нагрева, позволят ввести в металл очень высокие удельные энергии. Это позволит изучить экстремальные состояния вещества при высоких температурах и давлениях. В обзоре 2009 года 154 [10] показан спектр экспериментальных исследований по изучению экстремальных состояний вещества на Земле и в космосе.

Практическая значимость всех приведенных экспериментальных работ по металлам и сплавам состоит в том, что методика позволяет получать результаты в той области высоких давлений и температур, которые недостижимы иными методами. Причем, для более низких температур сравнение с результатами стационарных исследований дает, как правило, близкие результаты. Полученные импульсным методом экспериментальные данные могут служить основой для создания широкодиапазонных уравнений состояния и прогнозирования поведения вещества в экстремальных условиях. Последнее – существенно для задач атомной энергетики, астрофизики, космических и оборонных отраслей страны.

Широкому применению методов импульсного нагрева и его дальнейшему развитию в интересах атомной и другой энергетической промышленности не способствует постоянное сокращение финансирования фундаментальной науки со стороны руководства страны. Например, авторы данной экспериментальной работы в составе коллектива из ~ 6 человек (в среднем) ранее получали по гранту РФФИ 460 тыс. руб. в течение 2009 года, затем 400 тыс. руб. в 2010 году, и, наконец, 370 тыс.руб. в 2011 году. Наблюдается постоянное сокращение финансирования РФФИ, то есть всей фундаментальной науки в России.

Экспериментальная работа по цирконию была выполнена (1998-2000 годы) по заданию российско-американского Международного центра по ядерной безопасности (МЦЯБ) и финансировалась Отделом энергетики США. Куратором от Аргоннской Национальной лаборатории США являлась физик Joanna Fink (США).

Исследования по гафнию и железу поддерживались исключительно Российским фондом фундаментальных исследований. Работа, в целом, выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (98-02-16278; 03-02-16857-а ; 07-08-00070-а; 07-08-12258-офи; 8-10-00114а и нескольких грантов посещения научных конференций за рубежом). Дополнительная поддержка со стороны Президиума РАН (грант П-12, руководитель академик В.Е.Фортов) – высоко оценивается авторами данной работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С.В.Лебедев и С.Э.Хайкин, Некоторые аномалии в металлах, нагреваемых импульсным током высокой плотности, ЖЭТФ, 1954, V.26, No5. С. 629-639.
2. С.В.Лебедев и С.Э.Хайкин, Аномалии электронной эмиссии вольфрама, нагреваемого импульсом тока большой плотности. ЖЭТФ. 1954,Т.26, В. 6, С.723-735.
3. С.В.Лебедев «Явления в вольфрамовых проволоках перед их взрывом под действием электрического тока высокой плотности", ЖЭТФ, 1954, V.27, No5. С. 605-614.
4. С.В.Лебедев Взрыв металла под действием электрического тока ЖЭТФ, т.32, в.2, С.199-207 (1957).
5. Введение в теорию металлов, 1950 г. (Госуд. Изд-во технико-теоретич. литературы, Москва-Ленинград, 383 стр.).
6. Я.И.Френкель, Собрание избранных трудов, Т.3. Глава 3. Издательство АН СССР. 1959).

7. Лебедев С.В. О механизме электрического взрыва металла, ТВТ, 1980, Т.186 №2, С. 273-279.
8. С.В.Лебедев, "Исследование металлов в процессе импульсного нагревания электрическим током большой плотности", докторская диссертация, Москва, Институт высоких температур СССР, 1980.
9. В.С.Воробьев и С.П.Малышенко, Равновесие фаз в жидком проводнике с током в геометрии Z-пинча, ЖЭТФ, 1997, Т.111, В.6, С.2016-2029.
10. В.С.Воробьев, А.А. Еронин, С.П.Малышенко, Фазовый взрыв проводника с током, ТВТ, 2001, Т.39, №1, С.101-107.
11. Н.Мотт, Электроны в неупорядоченных структурах, «Мир», 1969.
12. С.В.Лебедев, Б.В.Лукин, А.Е.Раутборт, А.И.Савватимский, Продукты электрического взрыва вольфрама при токах  $\sim 10^{11}$  А/м<sup>2</sup>, ТВТ, 1969, Т.7, №5. С. 1020-1021.
13. С.В.Лебедев, А.И.Савватимский, Об исчезновении электропроводности металла вследствие сильного нагревания электрическим током большой плотности, ТВТ. Т.8. №3. С.524-531. 1970.
14. И.Г. Кесаев, Катодные процессы электрической дуги, 1968, М. Наука, 244 стр.
15. С.В.Лебедев, О механизме обработки металлов электроискровым способом. Изв. АН Армянской ССР, 1950, №1, С.33-47
16. В.Е.Ильин, С.В.Лебедев, О разрушении электродов при электрических разрядах с большой плотностью тока, ЖТФ, т. 32, №8, 986-992 (1962)
17. С.В.Лебедев, Явления, связанные с электронной эмиссией "взрывающихся проволок" в стадии плавления, ТВТ, т.8, №2, 252-259 (1970)
18. С.В.Лебедев О начальной стадии нагревания взрывающихся проволочек ЖЭТФ, т.50, в.3, 509-519 (1966)
19. С.В.Лебедев, А.И. Савватимский "Металлы в процессе быстрого нагревания током большой плотности", Успехи физических наук, т.144, в.2, с.215-250, 1984.
20. G.S. Sarkisov, P.V. Sasorov, K.W. Struve, D.H. McDaniel, A.N. Gribov, and G.M. Oleinik, "Polarity effect for exploding wires in a vacuum", PHYSICAL REVIEW E **66**, 046413 (2002).
21. G.S. Sarkisov, K.W. Struve, and D.H. McDaniel, "Effect of deposited energy on the structure of an exploding tungsten wire core in a vacuum", PHYSICS OF PLASMAS **12**, 052702 (2005).
22. Korobenko V.N. and Savvatimskiy A.I., The electrical resistivity and enthalpy of industrial alloys based on nickel and copper, Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, V. 205-208, P. 672-68.
23. Новиков И.И.Новиков, В.В.Рощупкин, М.А.Покрасин, В.А.Ермишкин, О.Г.Замолодчиков, А.И.Чернов, А.В.Боярский "Флуктуационная модель плавления", Металлы, № 5, с. 35-39, 1997.
24. K.D.Maglic, A.S.Dobrosavljevic, and N.L.Perovic High Temp.-High Press., v.24, 165, 1992.
25. Коробенко В.Н., Савватимский А.И. Электросопротивление и энтальпия никеля и его сплавов в твердом и жидком состояниях. ТВТ, 1990, Т.28, № 5, С. 914-923.
26. Г.А. Месяц, Д.И. Проскуровский, «Импульсный электрический разряд в вакууме» «Наука», Новосибирск, 1984.
27. <http://www.zanoza.lv/blog/gordon/408>
28. Баренгольц С.А., Месяц Г.А. Самопроизвольное погасание дуги в эктонной модели, Письма в ЖТФ, 2001, Т.27, В.6, С.82-85.
29. Месяц Г.А. Электронная эмиссия из сегнетоэлектрических плазменных катодов, УФН. 2008, Т.178, №1, С.85-108.
30. Rosenman G. et al. J.Appl.Phys., 2000, V.88, P.6109.
31. Месяц Г.А. « Исследования по генерированию наносекундных импульсов большой мощности», Дисс.....д-ра технических наук (Томск: Томский политехнический институт, 1966).

32. Генри, Стефенс, Стейнберг, Ройс, Метод измерения равновесных термодинамических характеристик жидких металлов при высоких температурах и давлениях, Приборы для научных исследований, 1972, №12, С.42-49.
33. М.М.Мартынюк, Н.Ф.Ганжела. Известия высших учебных заведений, Физика, №3, с.30, 1970.
34. М.М.Мартынюк, В.И.Цапков, О.Г.Пантелейчук, И.Каримходжаев. "Исследование физических свойств металлов при импульсном нагреве", М., Университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, 1972, 130 страниц
35. Р.Маннингер, Радиальное распределение тока и его влияние на взрывающуюся проволочку, в книге «Взрывающиеся проволочки», перевод с английского, под ред. А.А.Рухадзе, Издательство иностранной литературы, Москва, 1963, с. 142-154.
36. U.Seydel and W. Fucke, "Sub-Microsecond Pulse Heating Measurements of High Temperature Electrical Resistivity of the 3d-Transition Metals Fe,Co, and Ni", Z.Naturforsch, 1997, V.32a, 994-1002.
37. Лебедев С.В., Можаров Г.И. Измерение температуры тантала в твердом и жидком состояниях при быстром нагревании электрическим током, ТВТ, 1976, Т.14, №6, С. 1266-1269.
38. Можаров Г.И. "Температурные зависимости теплоемкости и электросопротивления жидких тантала и ниобия до 5000 К", Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Москва, 1984, Институт высоких температур АН СССР.
39. Можаров Г.И., Савватимский А.И., Теплоемкость твердого и жидкого ниобия до 5000 К, ТВТ, 1981, Т.19, С.954
40. A.Cezairliyan, F.Righini, J.Res.Nat.Bur.Stand., Sect.A, v.78, pp.509-514, 1974.
41. G.R.Gathers, "Dynamic methods for investigating thermophysical properties of matter at very high temperatures and pressures", Rep. Prog. Phys. V.49, 341-396, 1986.
42. G.R.Gathers, "Fast Transient Thermophysical Measurements at Livermore", International J. of Thermophysics, v.11, #4, p.693-707, 1990.
43. E.Kaschnitz, G.Pottlacher, and H.Jager, "A New Microsecond Pulse-Heating System to Investigate Thermophysical Properties of solid and Liquid Metals", International J. of Thermophysics, v.13, #4, p.699-710, 1992.
44. A.Kloss, T.Motzke, R.Grossjohann, and H.Hess, "Electrical conductivity of tungsten near its critical point", Physical Review E, v.54, #5, p.?, 1996.
45. A. I. Savvatimski, B. E. Fortov и R. Cheret «Thermophysical properties of liquid metals and graphite, and diamond production under fast heating», High Temp.-High Press., 1998, B. 30, pp. 1-18.
46. «Классическая электродинамика» Джексон Дж., перевод с английского Г. В.Воскресенского и Л. С. Соловьёва, издательство "Мир", Москва, 1965.
47. «Расчёт индуктивностей (справочная книга).» Калантаров П. Л., Цейтлин Л. А., "Энергоатомиздат", Ленинград, 1986.
48. Н.А.Канаев, С.В.Лебедев, А.И.Савватимский, Н.В.Степанова, Б.А.Фоченков. Электросопротивление и энтальпия меди, латуней и бронз в твердом и жидком состояниях, Известия АН СССР, Металлы, №3, с.48, 1989.
49. A.F. Guillermet. "Critical evaluation of the thermodynamic properties of zirconium", High Temperatures-High Pressures, 1987, v.19, p. 119-160.
50. В.П.Елютин, М.А.Маурах, Г.М.Свердлов. Известия вузов, Цветная металлургия, 1967, №2, p.87.
51. М.М.Мартынюк, В.И.Цапков. «Перегрев гексагональной модификации циркония выше температуры полиморфного перехода при импульсном нагреве», Физика твердого тела, т.14, в.6, с.1806, 1972.

52. М.М.Мартынюк, В.И.Цапков. Вторичная публикация данных (3,а) в Известиях АН СССР, Металлы, «Электрическое сопротивление, Энтальпия и фазовые переходы титана, циркония и гафния при импульсном нагреве», №2, с.181,1974.
53. D.W. Bonnell, "Property measurements at high temperatures. Magnetic levitation calorimeter studies of liquid metals", PhD thesis, Rice University, Houston, TX May, 1972.
54. В.Н.Коробенко, А.И.Савватимский "Свойства твердого и жидкого циркония", Теплофизика высоких температур, 1991, т.29, №5, с.883-886.
55. С.А.Кац, В.Я.Чеховской, М.Д.Коваленко "Теплофизические свойства циркония и гафния при высоких температурах", Теплофизика высоких температур, 1985, т.23, №2, с.395-397.
56. А.Р.Регель, В.М.Глазов. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов, "Наука", Москва, 1978, с.137.
57. В.П.Глушко (редактор) Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник, том 4, "Наука" 1982, с.114.
58. В.Э.Пелецкий, В.Я.Чеховской, Л.Н.Латыев и др. Теплофизические свойства молибдена и его сплавов. Справочник. Под общей редакцией А.Е.Шейндлина. Москва, "Металлургия", 1990.
59. С.В.Лебедев « Взрыв металла под действием электрического тока », ЖЭТФ, т. 32, с. 199-207, 1957.
60. В.И.Костиков, М.А.Маурах, Б.С.Митин, И.А.Пеньков, Г.М.Свердлов. "Некоторые физические свойства жидких тугоплавких металлов и окислов", Высокотемпературные материалы, Научные труды МИСИС, № 49, с.106-137, 1968, М., "Металлургия".
61. В.Ya.Berezin, V.Ya.Chekhovskoi, A.E.Sheindlin. "Enthalpy of solid and liquid Mo by magnetic levitation calorimeter. Heat of fusion of Mo", High Temp. -High Press., v.3, p.287-297, 1971.
62. И.Я.Дихтер, С.В.Лебедев. «Исследование некоторых теплофизических свойств вольфрама и молибдена вблизи точки плавления методом электрического взрыва», Теплофизика высоких температур, т.9, №5, с.929-933, 1971.
63. С.В.Лебедев, А.И.Савватимский, Ю.Б.Смирнов, "Измерение теплоты плавления тугоплавких металлов", Теплофизика высоких температур, т.9, №3, с.635-638, 1971.
64. D.W.Bonnell, J.L.Margrave. "High thermodynamic data for metals by magnetic levitation calorimeter. - Proc. 3-d Intern. Conf. on Chemical Thermodyn. Jointly with the Symp. On Phys.-213hem.. Techn. At high Temp., - Austria, Sept. 1973, ТНТ 4/5, p.105-111.
65. С.В.Лебедев, А.И.Савватимский, М.А.Шейндлин, "Теплоемкость тугоплавких металлов вблизи плавления при быстром нагревании", Теплофизика высоких температур, т.14, №2, с.285-289, 1976.
66. J.W. Shaner, G.R.Gathers, C. Minichino. "Thermodynamic properties of liquid Ta and Mo", High Temp. -High Press. V. 9, p.331-343, 1977.
67. U.Seydel, U.Fisher. "Thermophysical properties of solid and liquid Mo and Pd", J.Phys.F. Metal Phys., v.7, p.1397-1404, 1978.
68. G. Betz, M. Frohberg. "Enthalpy measurements of solid and liquid Mo by magnetic levitation calorimeter", High Temp.-High Press., v.12, p. 169-178, 1980.
69. В.Э.Пелецкий, Э.А.Бельская, «Электрическое сопротивление тугоплавких металлов» Справочник, Москва, "Энергоиздат", 1981.
70. Свойства элементов, часть 1, Физические свойства, Под ред.Г.В.Самсонова, М., "Металлургия", 1976, 600 страниц.
71. P.D.Desai, H.M.James, and C.Y. Ho "Electrical resistivity of Vanadium and Zirconium", J.Phys.Chem.Ref.Data, v.13, #4, p.1097-1130, 1984.
72. М.М.Мартынюк, В.И.Цапков, " О неприменимости формулы Мотта к плавлению переходных металлов", Журнал физической химии, т.47, в.5, с.1308-1309, 1973.

73. Y.S.Touloukian, R.K.Kirby, R.E.Taylor, and P.D.Decai, Thermal Expansion, Metallic Elements and Alloys, v.12 of Thermophysical Properties of Matter - The TPR C Data Series (IFI/Plenum, New York, 1975), 1348 pp.
74. М.Т.Зуев, Ю.Ф.Бычков, А.И.Евстюхин, Ю.А.Перлович, В.А.Фесенко, Н.А.Черкасов "Применение физических методов к исследованию фазовых переходов в сплаве Zr - 2,5%Nb"; в книге "Цирконий и его сплавы" под ред. В.С.Емельянова и А.И.Евстюхина, МИФИ, Министерство высшего и среднего специального образования СССР, Энергоиздат, Москва, 1982.
75. R.Hultgren, R.L.Orr, P.D.Anderson, K.K.Kelley Selected values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, N.Y., Wiley, 1963.
76. T.Baykara, R.H.Hauge, N.Norem, P.Lee, and J.L.Margrave, A Review of Containerless Thermophysical Property Measurements for Liquid Metals and Alloys, High Temperature Science, v.32, p.113-154, 1991.
77. J.L.Margrave, High Temp.-High Press., v.2, p.583, 1970.
78. D.W.Bonnell, R.L.Montgomery, P.C.Stephenson, P.C.Sundareswaran, J.L.Margrave Specific Heats of Solids, C.Y.Ho and A.Cezairliyan, eds., Hemisphere Press, 1988.
79. A.Cezairliyan, J.L.McClure, and A.P.Miiller, Radiance temperatures (in the wavelength range 523-907 nm) of Group IYB transition metals Titanium, Zirconium, and Hafnium at their melting points by a pulse-heating technique, Intern. Journal of Thermophys., v.15, #5, p.993-1009, 1994.
80. Fink J.K. (<http://www.insc.anl.gov/matprop/zirconium/zrhfus99.pdf>)
81. Berthault A., Arles L., and Matricon J. "High-pressure, high-temperature thermophysical measurements on Tantalum and Tungsten", Intern. J.of Thermophys., v.7, #1, p.167-179, 1986
82. Obendrauf W., Kaschnitz, Pottlacher G., and Jager H. "Measurements of thermophysical properties of Nickel with a new highly sensitive pyrometer", Int.J.of Thermophys., v.14, #3, p.417-426, 1993.
83. Hixson R.S. and Winkler M.A. "Thermophysical properties of liquid platinum", Int.J.of Thermophys., v.14, #3, p.409-416, 1993.
84. Thevenin Th., Arles L., Boivineau M., and Vermeulen J.M. "Thermophysical properties of rhenium", Int.J.of Thermophys., v.14, #3, p.441-448, 1993.
85. Onistchenko V.P., Kutirkin O.F., Bykov A.Yu. "Thermodynamic properties of liquid lead and bismuth at temperatures from melting points to 2000 K", High Temp.-High Press., v.31., p. 113-118, 1999.
86. Pottlacher G., and Jager H., Int.J.of Thermophys., v.11, p.719-729, 1990.
87. Hodgson W.M. "Equation of state and transport measurements on expanded liquid metals up to 8000 K and 0.4 GPa", (Ph.D.Thesis), May 1978, Lawrence Livermore Laboratory, USA.
88. Филиппов Л.П., Мардыкин И.П., Арутюнов А.В., Хусаинова Б.Н. «Исследование тепловых свойств жидких металлов», в сборнике Теплофизические свойства жидкостей, с.144-146, отв.ред. Абас-Заде А.К., Шпильрайн Э.Э., «Наука», Москва, 1970.
89. Шпильрайн Э.Э., Каган Д.Н., Салихов Т.П., Ульянов С.Н. "Теплоемкость магния в твердой и жидкой фазах до 1600 K", Теплофизика высоких температур, т.22, №3, с.619-621, 1984.
90. McDonald R.A. J. Chem. and Eng. Data, v.12, #1, p.131, 1967.
91. Латыев Л.Н., Петров В.А., Чеховской В.Я., Шестаков Е.Н. Излучательные свойства твердых материалов, Справочник. Под общей ред. Шейндлина А.Е., М., Энергия, 1974.
92. 8. *Paradis P-F., Rhim W-K.* Thermophysical Properties of Zirconium at High Temperature // (<http://lucy.mrs.org/publications/jmr/jmra/1999/sep/032.html>). 1999.
93. Сенченко В.Н., "Энтальпия и теплоемкость графита в окрестности точки плавления", Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Москва, 1987, Институт высоких температур АН СССР.

94. Arpacı E., Froberg M., "Enthalpy measurements on solid and liquid tungsten by levitation calorimetry", *Z. Metallkde.*, 1984, v.75, p.614-618.
95. Korobenko V.N., Savvatimskiy A.I. Blackbody Design for High Temperature (1800-5500 K) of Metals and Carbon in Liquid States under Fast Heating // in the book: **Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry**/ vol. 7, Ed. Ripple D. C. N. Y.: American Institute of Physics Conference Proceedings. 2003. P. 783.
96. I.I. Petrova, V.E. Peletsky, Spectral (0.65 mkm ) emissivity at the temperature of solidus Zr-1%Nb alloy", *Teplofiz. Vys. Temp. High Temperature* **33**, No. 5, 710-714 (1995).
97. R.K.Koch, J.L.Hoffman, and R.A.Beall, US.Dept.Inter.Bur.Mines Rept.Invest., No.7743 (1973).
98. Krishnan S., Anderson C.D., Nordine P.C. "Optical properties of liquid and solid zirconium", *Physical Review B*, v.49, No 5, p. 3161-3166, 1994-I.
99. V.V.Ivanov, S.V.Lebedev, and A.I.Savvatimskiy « Thermal expansion of liquid Al, Cu, Mo, Ta and W», *J. Phys.F: Met. Phys.* 1984. V.14. pp. 1641-1650.
100. Kaschnitz E., McClure J., and Cezairliyan A. "Radiance temperatures (in the wavelength range 530-1500 nm) of iron and cobalt at their melting points by a pulse-heating technique", *High Temp.-High Press.*, v.29, p.103-111, 1997.
101. Шипков Н.Н., Костиков В.И., Непрошин Е.И., Демин А.В. Рекристаллизованный графит", М., Metallurgiya, 1979.
102. Елютин В.П., Маурах М.А. Известия АН СССР, ОТН, №4, с.129-131, 1956.
103. Регель А.Р., Глазов В.М., Физические свойства электронных расплавов, "Наука", Москва, 1980.
104. Gathers G.R. Electrical resistivity and thermal expansion of liquid Titanium and Zirconium, *Internat. J. Thermophys.*, v.4, #3, p.273-278, 1983.
105. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах, (справочник), Москва, Metallurgiya, 1989.
106. Свойства элементов, т.1, (справочник), по общей ред. М.Е.Дрица, Москва, Metallurgiya, ГУП "Журнал Цветные металлы", 1997.
- 
107. Skinner G.B., and Johnston H.L., *J.Chem.Phys.*, v.21, p.1383, 1953.
108. Korobenko V.N., Agranat M.B., Ashitkov S.I., Savvatimskiy A.I. Zirconium and Iron Densities in a Wide Range of Liquid States, *Intern. J. Of Thermophys.*, 2002, V.23, #1, P. 307-318.
109. Коробенко В.Н., Савватимский А.И. Температурная зависимость плотности и удельного электросопротивления жидкого циркония до 4100 К, ТВТ, 2001, Т.39, №4, С. 566-572.
110. Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов, Москва, "Metallurgiya", 1972.
111. [<http://www.insc.anl.gov/matprop/zirconium/zrhlf.pdf>]
112. Столович Н.Н., Миницкая Н.С. Температурные зависимости теплофизических свойств некоторых металлов, Минск, "Наука и техника", 1975.
113. Пелецкий В.Э., Чеховской В.Я., Бельская Э.А., Зарецкий Е.Б., Петухов В.А., Фокин Л.Р., Шур Б.А. Теплофизические свойства титана и его сплавов, М., Metallurgiya, 1985.
114. Seydel U., Kitzel W. *J.of Phys.*, Ser.F: Metal Phys., v.9, #9, p.153-160, 1979.
115. Физические величины (справочник), под ред. И.С. Григорьева и Е.З Мейлихова, Москва, Энергоатомиздат, 1991.
116. Коробенко В.Н., Савватимский А.И. Свойства жидкого циркония до 4100 К, Журнал физической химии, Т.77, №10, С.1742-1747 (2003).
117. Фортов В.Е., Петухов В.А. // «Теплофизические свойства гафния в твердом состоянии», исследовательский контракт № 10391, представлен на сессии МАГАТЭ, 16-19 июля, 2001, Вена.
118. Станкус С.В. Изменение плотности элементов при плавлении (общие закономерности), Препринт №257, Новосибирск, Институт теплофизики СО АН СССР, 1991, С.9

119. Korobenko V.N., Savvatimskiy A.I., Sevostiyanov K.K. Experimental investigation of solid and liquid zirconium // High Temp.-High Press. 2001. V.33, 647-658.
120. Коробенко В.Н., Савватимский А.И. Плотность жидкого гафния от точки плавления до точки кипения, ТВТ, 2007, Т.45, №2, С. 187-192.
121. В.Э.Пелецкий и В.Я.Чеховской «Теплофизические свойства и параметры плавления металлов и сплавов в условиях быстрого нагрева электрическим током» Препринт ОИВТ РАН №1-496, 2008 год, С.1-37.
122. Чеховской В.Я., Пелецкий В.Э. Проблемы измерения температуры проводников, нагреваемых импульсом электрического тока, ТВТ, 2009, Т.47, №3, С.371-378.
123. Kaschnitz E., Reiter P., McClure J.L. Thermophysical properties of solid and liquid 90Ti-6Al-4V in the temperature range from 1400 to 2300 K measured by millisecond and microsecond pulse-heating techniques, Int. Journal of Thermophys., 2002, V.23, # 1, P. 267-275.
124. E.Kaschnitz and P.Reiter Intern. J.of Thermophys., 2002, V.23, #5,P.1339-1345.
125. Basak D., Boettinger W.J., Josell D., Coriell S.R., McClure J.L., Krishnan S., Cezairliyan A. Effect of heating rate and grain size on the melting behavior of the alloy Nb-47mass%Ti in pulse-heating experiments., Acta mater., 1999, V.47, No.11, P. 3147-3158.
126. Allen PB *Physical Review Letters*, V.59 P.1460 (1987).
127. Brorson SD Kazeroonian A Moodera JS et al. *Physical Review Letters*, V.64(18) P.2172 (1990).
128. Савватимский А.И. Плавление графита и жидкий углерод // Успехи физических наук, 2003, Т.173, №12, С.1371-1379.
129. Korobenko V N Savvatimski A I and Cheret R *Int. J. Thermophys.* 20 (4) 1247 (1999)
130. Башарин А.Ю., Брыкин М.В., Марин М.Ю., Пахомов И.С., Ситников С.Ф. Пути повышения точности измерений при экспериментальном определении температуры плавления графита // ТВТ, 2004, Т.42, №1, С.64-71.
131. Хайкин С.Э., Бенэ Н.П., О явлении перегрева твердого тела, ДАН СССР, 1939, Т.23, №1, С.31.
132. Шиков А., Бочаров О., Аржакова В., Безумов В., Перлович Ю., Исаенкова М. Создание отечественного производства гафния (исследование свойств, структурных и текстурных изменений при плавке, деформации и термической обработке гафния) // Национальная металлургия 2002. № 6. С. 77.
133. Бурханов Г.С., Конструкционные материалы на основе редких металлов // Металлы, 2001. № 5. С. 57.
134. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, Справочник под ред. Глушко В.П., М: 1962. Изд=во АН СССР. Т. 4. Кн. 2. С. 125.
135. Коробенко В.Н., Полякова О.А., Савватимский А.И. Теплоемкость жидкого гафния от точки плавления до точки кипения при атмосферном давлении // ТВТ. 2005. Т. 43. № 1. С. 39.
136. Paradis P.-F., Ishikawa T., and Yoda S. Non-Contact Measurements of the Thermophysical Properties of Hafnium-3mas% Zirconium at High Temperatures // Intern. J. of Thermophys. 2003. V. 24. № 1. P. 239.
137. Вертман А.А., Самарин А.М. «Свойства расплавов железа», Издательство «Наука», Москва, 1969.
138. Иващенко Ю.П., Марценюк П.С. "Установка для измерения поверхностной энергии и плотности расплавов тугоплавких металлов", ТВТ, т.11, №6, 1285-1287, 1973.
139. Гельд П.В., Баум Б.А., Тягунов Г.В., Кушнир М.Н., Хасин Г.А. "Связь свойств металла в жидком и твердом состояниях", в книге: отв.ред. Гуляев Б.Б., Свойства расплавленных металлов, труды 16 Совещания по теории литейных процессов, Наука, 1974.
140. С.И.Новикова "Тепловое расширение твердых тел", М., Наука, 1974.



141. Зиновьев В.Е., Калина Е.Н., Комарова Л.И. "Плотность и термическое расширение переходных металлов при высоких температурах", *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ*, №3 (71), АН СССР, Институт высоких температур, стр.55, 1988.
142. Андронов В.Н., Чекин Б.В., Нестеренко С.В. *Жидкие металлы и шлаки*, Москва, "Металлургия", 1977.
143. Drotning W.D., "Thermal expansion of Iron, Cobalt, Nickel, and Copper", *High Temp.-High Press.*, v.13, #4, pp.441-458, 1981.
144. Pottlacher G., Kaschnitz, Jager H. *J. Non-Crystal. Solids*, 1993, V. 156-158, P. 374 - .
145. Hixson R.S., Winkler M.A., Hodgdon M.L. Sound speed and thermophysical properties of liquid iron and nickel, *Phys. Rev. B*, 1990, V.42, P. 6485.
146. Beutl M., Pottlacher G., Jager H. Thermophysical properties of liquid iron, *Intern. J. Of Thermophys.* 1994, V.15, P. 1323.
147. T. Hupf, C.Cagran, and G. Pottlacher, *Thermal expansion in Pulse-Heating – A Status Report*, THERMAL CONDUCTIVITY 30 THERMAL EXPANSION 18, *Proceedings...*, 2010, Edited by Daniela S. Gaal and Peter S. Gaal, DEStech Publications, Inc. P.805-813.
148. Robert F. Brooks, Kenneth C. Mills Measurement of the thermophysical properties of melts by a levitated-drop method, *High Temp.- High Press.*, 1993, V.25. P. 657-664.
149. Kirshenbaum A.D., Cahill J.A. *Trans. Metall. Soc. ASME*, 1962, V.224, P. 816-819.
150. Savvatimskiy A.I. Experimental Electrical Resistivity of Liquid Carbon in the Temperature Range from 4,800 to ~ 20,000 K, *CARBON*, 2009, V. 47, P. 2322-2328,
151. Korobenko V.N., Rakhel A.D., Savvatimskiy A.I., Fortov V.E. Measurement of the electrical resistivity of hot aluminum passing from the liquid to gaseous state at supercritical pressure, *Physical Review B* 71, 014208 (2005).
152. V. N. Korobenko and A. D. Rakhel, Electrical resistivity and equation of state measurements on hot expanded transition range, *Physical Review, B* 75, 064208 (2007).
153. J. Cl'erouin, P. Noiret, V.N. Korobenko and A.D. Rakhel Direct measurements and ab initio simulations for expanded fluid aluminum in the metal-nonmetal transition range *Phys. Rev. B*, 78(22) (2008).
154. Фортов В.Е. Экстремальные состояния вещества на Земле и в космосе, *УФН*, Т.179, №6, С.653-687, 2009