

Если предположить линейную зависимость термоэлектродвижущей силы от температуры, то, экстраполируя график [2], найдем, что в первом случае зарегистрирована температура 1600° С. Полученные температуры разогрева спая оказались довольно высокими.

В литературе нет данных по уравнению состояния, которые позволили бы рассчитать для использованных металлов температуру разогрева и сравнить с измеренной. Однако в теоретических работах [4,5] считается, что разогрев таких веществ, как металлы под действием ударной волны с давлением на фронте порядка 10^3 атм, должен быть значительно меньше измеренного нами.

Ряд дополнительных опытов, поставленных для определения влияния неодинаковой сжимаемости использованных металлов, а также измерения э. д. с. при сжатии ударной волной каждого из металлов в отдельности, не объясняют столь высокого значения измеренной э.д.с. Предполагаем, что полученные значения температур близки к истинным температурам разогрева спая ударной волной.

Поступила 23 VI 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Bundy F. P. Effect of Pressure on emf of Thermocouples. J. Appl. Phys., 1961, 32, 3, 483.
2. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. Metallurgizdat, 1952.
3. Илюхин В. С., Похил П. Ф. и др. Измерение ударных адиабат литого тротила, кристаллического гексогена и нитрометана. ДАН СССР, 1961, т. 131, № 4.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. М., Гостехиздат, 1953.
5. Зельдович Я. Б. Компанец А. С. Теория детонации, М., Гостехиздат, 1955.

МОДУЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Я. А. Крафтмахер

(Новосибирск)

Разработан модуляционный метод измерения теплоемкости металлов в широком интервале температур. Использованы компенсационная схема и синхронное детектирование сигнала, что позволило получить высокую чувствительность при малой амплитуде модуляции температуры во время опыта. Определена теплоемкость вольфрама в интервале температур 1500—3600° К. В интервале 1500—2200° К теплоемкость вольфрама описывается уравнением $C_p = 4.90 + 0.0013 T$ кал/г—ат. град. При более высоких температурах теплоемкость увеличивается за счет образования вакансий и при температуре 3600° К достигает 15.0 кал/г—ат. град.

Значения теплоемкости при высоких температурах обычно определяются дифференцированием кривых зависимости энтальпии от температуры. Поэтому в наиболее интересной области, у верхнего конца интервала изменения энтальпии, значения теплоемкости определяются менее надежно. Подобный метод мало пригоден для изучения небольших тепловых эффектов в узких температурных интервалах. Кроме того, при быстром охлаждении от высоких температур до комнатной, как это происходит при измерении энтальпии по методу смешения, создаются неопределенность в физическом состоянии образца, особенно в том случае, если в температурном интервале измерений имели место фазовые превращения. Использование адиабатического метода при высоких температурах встречает значительные трудности, связанные с созданием адиабатных условий. При измерении теплоемкости металлов импульсным методом величина изменения температуры во время опыта слишком велика для исследования локальных тепловых эффектов. Метод непрерывного нагрева, использованный в ряде работ, при высоких температурах не дает достаточно надежных результатов. Известны работы, в которых измерения теплоемкости металлов проводились путем наблюдения колебаний температуры образца, нагреваемого переменным током. Обычно величина изменений температуры определялась по колебаниям тока термоэлектронной эмиссии и составляла 20—30°; точность измерений составляла 2—3%. При измерении теплоемкости вольфрама таким методом исследования проводились лишь до температуры 2600° К.

Ниже описывается метод непосредственного измерения теплоемкости металлов в широком интервале температур, позволяющий получить высокую чувствительность при малом изменении температуры во время опыта. Особенностью метода является применение компенсационной схемы, уравниваемой независимо от величины изменения температуры образца во время опыта. Использование периодических колебаний температуры образца около среднего значения позволило применить синхронное детектирование сигнала и обнаруживать его даже при наличии значительных помех. Поэтому оказалось возможным сохранить чувствительность порядка 0.1% даже при амплитуде модуляции температуры образца во время опыта не более 1°. В результате модуляционный метод сделан пригодным как для измерения малых тепловых эффектов, так и для исследования явлений, происходящих в узких температурных интервалах.

1. Рассмотрим тонкий металлический образец, по которому протекает ток

$$I = i_0 + i \sin \omega \tau \quad (i \ll i_0)$$

Температура образца T и его сопротивление R при этом испытывают периодические колебания с частотой ω

$$T = T_0 + \theta, \quad \Delta R = R_0 \alpha \theta$$

Условие баланса мощностей приводит к дифференциальному уравнению

$$mc \frac{d\theta}{d\tau} + f(T_0) + \left[\frac{df}{dT} \right]_{T_0} \theta = i_0^2 R + 2i_0 i R \sin \omega \tau + i_0^2 R_0 \alpha \theta \quad (1.1)$$

Здесь m и c — масса и удельная теплоемкость образца, α — температурный коэффициент сопротивления, $f(T)$ — теплоотдача образца, R_0 — электрическое сопротивление образца при нулевой температуре, R — электрическое сопротивление образца при температуре T_0 .

Учет изменений теплоотдачи образца при изменении его температуры произведен здесь путем разложения в ряд; для малых изменений температуры можно ограничиться первым членом разложения. Как будет показано ниже, в рассматриваемых условиях изменение теплоотдачи при колебаниях температуры образца приводит к поправке к значению теплоемкости, не превышающей 1%.

Учитывая, что $f(T_0) = i_0^2 R$, уравнение (1.1) приведем к виду

$$\frac{d\theta}{d\tau} + \frac{K}{mc} \theta = \frac{2i_0 i R}{mc} \sin \omega \tau \quad K = \left[\frac{df}{dT} \right]_{T_0} - i_0^2 R_0 \alpha, \quad (1.2)$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\theta = \theta_0 \sin(\omega \tau - \varphi), \quad \theta_0 = \frac{2i_0 i R}{mc\omega} \sin \varphi, \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{mc\omega}{K} \quad (1.3)$$

Отсюда теплоемкость образца

$$mc = \frac{2i_0 i R}{\omega \theta_0} \sin \varphi \quad (1.4)$$

Таким образом, для определения теплоемкости необходимо измерить амплитуду колебаний температуры образца при определенной амплитуде переменной составляющей тока, нагревающего образец. Однако зависимость значений теплоемкости лишь от отношения этих амплитуд позволяет создать компенсационную схему, условия уравнивания которой не зависят от амплитуды колебаний температуры образца.

Рассчитаем падение напряжения на образце при протекании по нему тока $I = i_0 + i \sin \omega \tau$ с учетом колебаний температуры образца. Импеданс образца равен $Z = R + R_0 \alpha \theta_0 \sin(\omega \tau - \varphi)$.

Поэтому

$$U = IZ = iR \sin \omega \tau + i_0 R_0 \alpha \theta_0 \sin(\omega \tau - \varphi) \quad (1.5)$$

Здесь отброшена постоянная составляющая напряжения и составляющая с частотой 2ω (как будет видно из дальнейшего, $\varphi \approx \pi/2$), так как все измерения производятся при помощи избирательного усилителя, настроенного на частоту ω . Кроме того, составляющая с частотой 2ω значительно меньше основной, так как $i \ll i_0$.

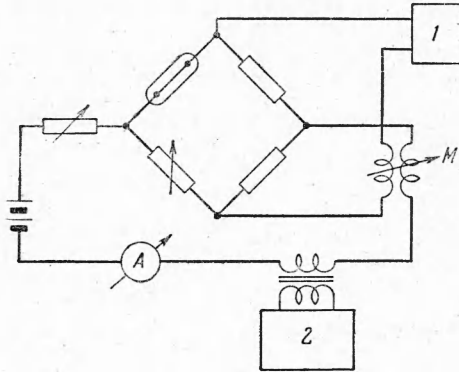
Из выражения (1.5) видно, что переменное напряжение на образце состоит из двух составляющих: совпадающей по фазе с током i и отстающей от него по фазе на угол φ . Вторая составляющая связана с колебаниями сопротивления образца при изменениях его температуры. Выражение (1.5) преобразуем так:

$$U = (iR + i_0 R_0 \alpha \theta_0 \cos \varphi) \sin \omega \tau - i_0 R_0 \alpha \theta_0 \sin \varphi \cos \omega \tau \quad (1.6)$$

Отсюда видно, что амплитуда колебаний температуры образца может быть определена по величине реактивной составляющей напряжения на образце

$$U_1 = i_0 R_0 \alpha \theta_0 \sin \varphi \quad (1.7)$$

В обычной мостовой схеме, одним плечом которой является сопротивление образца, можно скомпенсировать активную составляющую напряжения на образце изменением активного сопротивления. Реактивная составляющая напряжения может быть компенсирована при помощи дополнительной взаимной индуктивности, как показано на фиг. 1. При уравнивании схемы



Фиг. 1. Компенсационная схема с использованием взаимной индуктивности. 1 — избирательный усилитель, 2 — генератор низкой частоты

$$U_1 = i_0 R_0 \alpha \theta_0 \sin \varphi = i_0 M$$

$$mc = \frac{2i_0^2 R R_0 \alpha}{\omega^2 M} \sin^2 \varphi \quad (1.8)$$

Таким образом, компенсационная схема, представленная на фиг. 1, уравнивается независимо от амплитуды переменной составляющей тока, нагревающего образец, т. е. независимо от амплитуды модуляции температуры образца (2 — генератор низкой частоты); индикатором уравнивания компенсационной схемы может служить чувствительный избирательный усилитель 1. Все величины, необходимые для расчета теплоемкости по формуле (1.8), могут быть измерены с необходимой точностью.

Оценим величину $\sin^2 \varphi$. На основании (1.3) имеем

$$\sin^2 \varphi = \frac{1}{1 + (K/mc\omega)^2} \quad (1.9)$$

Для тех образцов, с которыми производились измерения, величина $K/mc\omega$ не превышала 0.1. Поэтому $\sin^2 \varphi \geq 0.99$, и даже приблизительная оценка величины $K/mc\omega$ для расчета теплоемкости по формуле (1.8) приводит к достаточно правильным результатам. Путем увеличения частоты модуляции можно всегда сделать величину $\sin^2 \varphi$ близкой к единице.

Компенсационная схема для измерения теплоемкости может быть осуществлена не только при помощи дополнительной взаимной индуктивности, но и при помощи дополнительной емкости. Эквивалентный импеданс образца для переменной составляющей тока из выражения (1.6) представим в комплексной форме

$$Z = R + \frac{i_0}{i} R_0 \alpha \theta_0 \cos \varphi - j \frac{i_0}{i} R_0 \alpha \theta_0 \sin \varphi \quad (1.10)$$

Аналогичным импедансом обладает активное сопротивление R , шунтированное емкостью C

$$Z_{RC} = R - j\omega R^2 C \quad (1.11)$$

В рассматриваемом случае

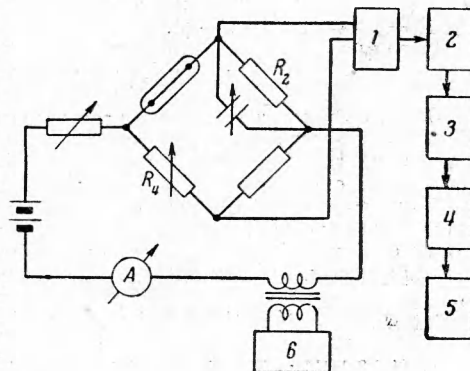
$$\frac{i_0}{i} R_0 \alpha \theta_0 \cos \varphi \ll R$$

Полагаем также $\omega^2 R^2 C^2 \ll 1$, так как в принятых условиях $\omega^2 R^2 C^2 < 2 \cdot 10^{-3}$. Сравнение (1.10) и (1.11) показывает, что импеданс образца с теплоемкостью mc равен импедансу сопротивления R , шунтированного емкостью C ; при этом

$$mc = \frac{2i_0^2 R_0 \alpha}{\omega^2 RC} \sin^2 \varphi \quad (1.12)$$

Поэтому определение теплоемкости образца может производиться при помощи моста, соответствующее сопротивление которого шунтируется переменной емкостью, как показано на фиг. 2. При шунтировании емкостью сопротивлений R_2 или R_4 имеем соответственно

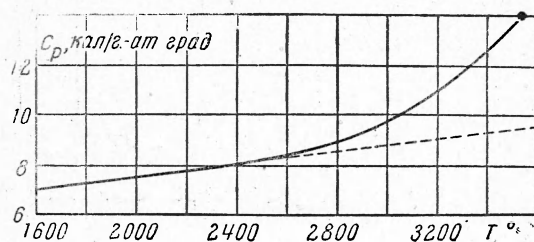
$$mc = \frac{2i_0^2 R_0 \alpha}{\omega^2 R_2 C_2} \sin^2 \varphi = \frac{2i_0^2 R_0 \alpha}{\omega^2 R_4 C_4} \sin^2 \varphi \quad (1.13)$$



Фиг. 2. Компенсационная схема с использованием емкости

На фиг. 2 показана также блок-схема индикаторного устройства. Периодический характер изменений температуры образца во время опыта позволяет применить синхронное детектирование сигнала [1-3]. Индикатор состоит из чувствительного избирательного усилителя 1, фазовращателей 2 и 4, синхронных детекторов 3 и 5. Для получения переменной составляющей тока, питающего схему, служит генератор звуковой частоты 6. Напряжение генератора используется в качестве опорного для синхронных детекторов. Фазовращатели 2 и 4 регулируются таким образом, чтобы синхронные детекторы 3 и 5 были чувствительны соответственно к активной и реактивной составляющим выходного напряжения моста. Это облегчает уравнивание компенсационной схемы.

В качестве избирательного усилителя низкой частоты использовался прибор типа ИНО-3М. Низкочастотное напряжение создавалось генератором ЗГ-12М. При использовании образцов в виде проволок диаметром 0.03—0.05 мм частота модуляции составляла обычно около 120 гц. Точное значение частоты определялось при помощи счетчика импульсов и секундомера. Стабильность частоты генератора была достаточной для поставленных целей. Контрольные измерения были проведены при частотах модуляции от 40 до 150 гц. Они показали независимость результатов измерений от частоты модуля-



Фиг. 3. Теплоемкость вольфрама в интервале температур 1600—3600° К

ции в этом интервале частот. При низких частотах модуляции необходимо учитывать поправку в соответствии с формулой (1.9). В качестве сопротивлений моста были использованы сопротивления с малой постоянной времени. Ток, питающий мостовую схему, измерялся потенциометрически или при помощи амперметра класса 0.1.

2. Описанным выше модуляционным методом были проведены измерения теплоемкости вольфрама в интервале температур 1500—3600°К. Образцы в виде проволок диаметром 0.03—0.05 мм с массой 1—2 мг находились в атмосфере аргона. Перед измерениями они отжигались при температуре 3400° К. При температурах ниже 2800° К были также проведены измерения с образцами в вакууме.

Температура образцов определялась по их электрическому сопротивлению. Имеющиеся данные о зависимости сопротивления вольфрама от температуры [4], по-видимому, достаточно надежны. Эти данные были дополнительно сглажены, чтобы получить непрерывность второй производной зависимости сопротивления от температуры. Полученная таким образом температурная шкала была проконтролирована по точке плавления вольфрама.

В отдельных сериях измерений экспериментальные значения отступают от выровненной кривой не более чем на 0.2%. При проведении опытов с различными образцами результаты измерений в интервале температур 1500—3300°К согласуются между собой в пределах 1%. При более высоких температурах разброс данных увеличивается и при температуре 3600°К достигает 4%. Это связано, вероятно, с погрешностью определения температуры образцов, так как в этой области теплоемкость быстро возрастает с повышением температуры. На фиг. 3 представлены результаты проведенных измерений теплоемкости вольфрама в интервале температур 1600—3600°К. Результаты измерений в интервале температур 1500—2200° К описываются уравнением $c_p = 4.90 + 0.0013 T$ кал/г—ат. град. При более высоких температурах, как и можно было ожидать, теплоемкость вольфрама существенно возрастает за счет образования вакансий. Добавочная теплоемкость в результате образования вакансий описывается выражением

$$\Delta c_p = \frac{U^2}{RT^2} A \exp(-U/RT) \quad (2.1)$$

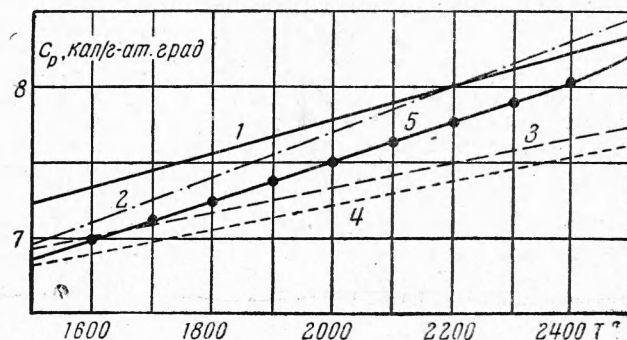
Здесь U — энергия образования вакансий, $A \exp(-U/RT)$ — концентрация вакансий при данной температуре.

В результате образования вакансий теплоемкость вольфрама при температуре 3600° К достигает 15.0 кал/г—ат. град, что на 50% выше значения, получаемого экстраполяцией низкотемпературных данных.

Результаты проведенных измерений теплоемкости вольфрама хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными в интервале температур 1500—2000°К. При более высоких температурах все известные данные заметно различаются между собой. При этом результаты, полученные методом смешения, дают меньшую зависимость теплоем-

кости от температуры, чем результаты непосредственных измерений теплоемкости. Различия в результатах, получаемых этими двумя методами, возрастают с повышением температуры. На фиг. 4 представлены имеющиеся данные о теплоемкости вольфрама в интервале температур 1500—2500° К. 1 — Цвиккер, 2 — Уорсинг, 3 — Магнус, Гольцман (экстраполяция) [1], 4 — Хох, Джонстон [6], а также кривая 5 — результаты проведенных измерений.

Следует отметить, что метод смешения приводит к меньшей зависимости теплоемкости от температуры не только в случае вольфрама. При непосредственном измерении теплоемкости молибдена и тантала в одной из недавних работ [4] было обнаружено зна-



Фиг. 4. Теплоемкость вольфрама в интервале температур 1500—2500° К

чительное возрастание теплоемкости этих металлов при температурах, близких к точке плавления. Такой же характер имеет наблюдаемое нами возрастание теплоемкости вольфрама. Но недостаточная точность измерений в работе [1], составляющая $\pm 5\%$, не позволила надежно установить связь между возрастанием теплоемкости и образованием вакансий в молибдене и тантале. В то же время при измерениях теплоемкости молибдена [1], тантала и вольфрама [6], методом смешения это явление не наблюдалось. Однако в работе [8] получено уравнение теплоемкости молибдена с температурным коэффициентом, существенно большим, чем в прежних работах (см., например, [9]).

В заключение автор пользуется случаем поблагодарить П. Г. Стрелкова за внимание к работе и ряд ценных замечаний.

Поступила 4 V 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Момот Е. Г. Проблемы и техника синхронного радиоприема. М.—Л., ГЭИ, 1941.
2. Shuster N. A. A phase — sensitive detector circuit having high balance stability. Rev. Scient. Instrum., 1951, vol. 22, N 4, 254—255.
3. Герцигер Л. Н., Лившиц И. А. Высокочувствительный избирательный усилитель. ПТЭ, 1961, № 5, стр. 97—99.
4. Temperature, its measurement and control in science and industry. Reinhold Publishing Corporation. N. — Y., 1941, p. 1318.
5. Magnus A., Holzmann H. Untersuchungen über die spezifische Wärmen von Tantal, Wolfram und Beryllium zwischen 100 und 900°C. Ann. Phys., 1929, 5, Folge, B. 3, H. 5, 585—613.
6. Hoch M., Johnston H. L. A high temperature drop calorimeter. The heat capacities of tantalum and tungsten between 1000° and 3000°K. J. Phys. Chem., 1961, vol. 65, N 5, 855—860.
7. Rason N. S., McClelland J. D. Thermal properties of graphite, molybdenum and tantalum to their destruction temperatures. J. Phys. Chem. Solids, 1960, vol. 15, N 1—2, 17—26.
8. Лазарева Л. С., Кантор П. Б., Кандыба В. В. Энтальпия и теплоемкость молибдена в интервале температур 1200—2500°К, ФММ, 1961, т. 11, вып. 4, стр. 628.
9. Kelley K. K. Critical evaluation of high — temperature heat capacities of inorganic compounds. Bull. U. S. Bur. Mines, 1949, N 476.