ложен в основу новых методов измерения ТФХ регенеративных продуктов и химических поглотителей с различными геометрической формой, размерами и химическим составом. Разработанные методы характеризуются простотой технической реализации и достаточной для практики точностью (погрешности измерения составляют 7—10 % [2, 3]), что позволяет использовать их при лабораторных исследованиях теплофизических характеристик хемосорбентов.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 — 2013 годы» (государственный контракт № 14.740.11.0141).

Литература

1. **Пономарев С.В. и др.** Метод и устройство для измерения теплофизических характеристик регенеративных продуктов // Измерительная техника. 2003. № 9. С. 51—54; **Ponomarev S. V. e. a.** Method and device for measuring the thermophysical characteristics of regenerative products // Measurement Techniques. 2003. V. 46. N 9. P. 888—892.

2. **Пономарев С. В., Балабанов П. В.** Математическая обработка результатов при измерении теплопроводности и температуропроводности методом, аналогичным регулярному режиму первого рода // Вестник Тамбовского гос. техн. ун-та. 2003. Т. 9. № 3. С. 382—390.

3. **Балабанов П. В., Пономарев С. В.** Применение теории метода двух альф для исследования теплофизических характеристик регенеративных продуктов и химических поглотителей // Измерительная техника. 2010. № 11. С. 45—49; **Balabanov P. V., Ponomarev S. V.** The use of the theory of the two-alpha method to investigate the thermophysical characteristics of regenerative products and chemical absorbents // Measurement Techniques. 2010. V. 53. N 11. P. 1256—1263.

4. **Балабанов П. В., Пономарев С. В.** Повышение точности метода двух альф при измерении теплофизических характеристик // Измерительная техника. 2011. № 2. С. 57—60; **Balabanov P. V., Ponomarev S. V.** Increasing the accuracy of the two-alpha method when measuring thermal characteristics // Measurement Techniques. 2011. V. 54. N 2. P. 194—199.

Дата принятия 28.11.2011 г.

536.2

Термодинамическое приложение метода электростатической левитации

А. В. КОСТАНОВСКИЙ, М. Е. КОСТАНОВСКАЯ

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия, e-mail: Kostanovskiy@gmail.com

Проведено исследование поведения производства энтропии и взаимосвязи силы с потоком для тепловой нестационарной задачи в отсутствие градиента температуры с использованием метода электростатической левитации. Обнаружено нарушение линейности зависимости силы и соответствующего ей потока при сохранении билинейной зависимости плотности производства энтропии от силы и потока. Найдены условия, при которых линейность сохраняется.

Ключевые слова: *неравновесная термодинамика, температура, сила, поток, плотность производства энтропии, молибден.*

The study of behavior of entropy generation and the force/flow interrelations for thermal non-stationary problem at absence of a gradient of temperature is carried out. The breach of linearity of dependence between the force and corresponding flow at preservation of bilinear dependence of entropy generation rate from force and flow is revealed. The conditions at which this linearity is retained are found.

Key words: *nonequilibrium thermodynamic, temperature, force, flow, entropy generation rate, molybdenum.*

Линейный режим неравновесной термодинамики для тепловых задач иллюстрируют, как правило, на примере системы, в которой при стационарных условиях наблюдается градиент температуры grad$T$ [1, 2]. Для этой задачи сила F = grad(1/T), поток $J = -\lambda\,\mathrm{grad}T$ (закон Фурье при λ = const, где λ — теплопроводность) и производство энтропии $p = FJ$ (билинейная функция силы и потока) являются постоянными. Именно в таком случае в результате линейности зависимости силы от соответствующего ей потока $J_j = \sum_j L_j F$, L_j — коэффициент Онсагера, зависимость производства энтропии от силы становится квадратичной. В настоящее время материалы и изделия все чаще эксплуатируют при динамических нагрузках, поэтому необходимо изучать свойства веществ и материалов в нестационарном тепловом режиме. Фундаментальный интерес представляет исследование взаимосвязи силы и потока и поведения производства энтропии в нестационарных условиях. Идеальным инструментом для этого являются методы электростатической левитации (ЭЛ) [3—7] и электростатической аэродинамической левитации (ЭАЛ) [8]. Ранее указанные методы использовали исключительно при изучении теплофизических свойств твердой фазы и переохлажденной жидкости. Однако, как показано далее,

в результате отсутствия градиента температуры в образце эти методы позволяют исследовать поведение производства энтропии в нестационарных условиях в наиболее простой постановке задачи. Цель статьи состоит в том, чтобы на примере ЭЛ-эксперимента показать основные закономерности поведения производства энтропии от времени, взаимосвязь потока и силы, которые имеют место в нестационарных условиях при отсутствии градиента температуры.

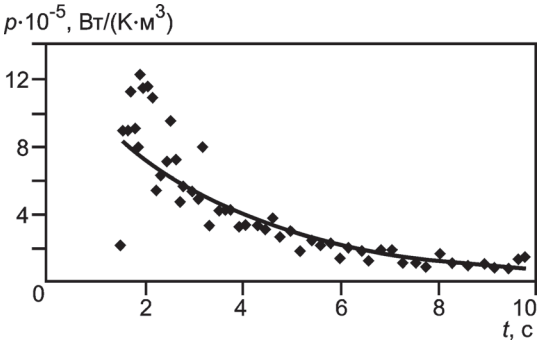

Рис. 1. Изменение производства энтропии от времени при охлаждении твердой фазы Mo

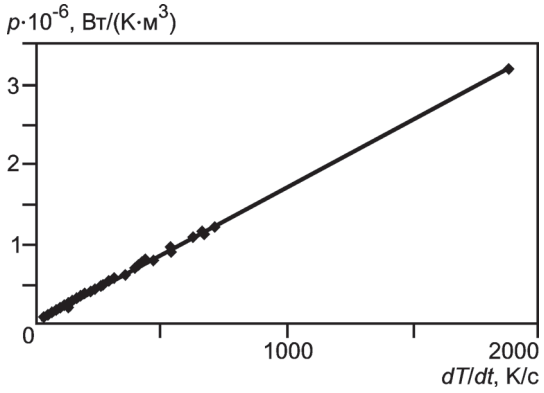

Рис. 2. Зависимость производства энтропии от скорости изменения температуры при охлаждении твердой фазы Mo

Исследование производства энтропии методом электростатической левитации. Охлаждение твердой фазы. Разработанный специалистами Японского агентства аэрокосмических исследований (NASDA) ЭЛ-метод широко используют для определения теплофизических свойств разнообразных материалов. Образец в форме сферы радиусом $r \approx 1$ мм удерживается в пространстве постоянным электростатическим полем (его влияния на тепловые процессы и изучаемые свойства обнаружено не было). Метод отличает высокая чистота определения свойств благодаря отсутствию контейнера и использованию бесконтактной температурной диагностики. Первоначально объектом исследования являлись высокотемпературные металлы [3—7]. Позднее в NASDA был разработан ЭАЛ-метод с целью изучения свойств керамических материалов [8]. Напомним, что в [3—8] для описания процесса самопроизвольного охлаждения сферического образца применяется мгновенный баланс теплоты

$$mC_p(dT/dt) = -\varepsilon f\sigma\,(T^4 - T_c^4), \qquad (1)$$

где m, f — масса и площадь образца; C_p — теплоемкость исследуемого материала при постоянном давлении; t — время; ε — интегральная полусферическая излучательная способность; σ — константа Стефана—Больцмана; T, T_c — действительные температуры образца и окружающей среды.

Значения яркостной температуры, измеряемой оптическим пирометром, наведенным на поверхность образца, переводятся в значения действительной температуры $T(t)$ по известной температуре плавления материала, которой соответствует плато на термограмме. В результате экспериментальная кривая охлаждения представляет собой временную зависимость действительной температуры, измеренной на поверхности сферы.

Уравнение (1) справедливо, если изменение температуры dT/dt в каждый момент времени t относится ко всей массе исследуемого образца m. Оценим время, которое соответствует критическому значению числа Фурье $\mathrm{Fo}_{кр} = at_{кр}/r^2 = 0{,}5$ [9], где a — температуропроводность; r — характерный размер образца, т. е. время перехода к регулярному режиму. Далее будем анализировать результаты, полученные в [6], а именно режим охлаждения твердой фазы Mo. Время $t_{кр} = 0{,}016$ с примерно в 500 раз меньше времени охлаждения твердой фазы Mo $\Delta t_{тв} \approx 10$ с, следовательно, стадией неупорядоченного режима, в которой начальное распределение температуры играет существенную роль, можно пренебречь. При граничных условиях третьего рода, если критерий Био $\mathrm{Bi} = \alpha r/\lambda < 0{,}1$, где α — коэффициент теплоотдачи, то имеет место так называемая «внешняя задача» и поле температуры в исследуемом теле близко к равномерному распределению [9]. Критерий Старка [10], который для граничных условий второго рода является аналогом критерия Bi, в режиме охлаждения твердой фазы Mo имеет вид $\mathrm{St} = \sigma T^3 r/\lambda \approx 0{,}01$. Это позволяет предполагать, что при $t_{кр} < t < 10$ с поле температуры по радиусу сферы соответствует равномерному распределению. Выполнение $T(r) \approx \mathrm{const}$ означает правомерность применения уравнения (1), которое показывает, что радиационный тепловой поток расходуется на изменение средней по объему температуры во времени, а не на создание градиента температуры по радиусу. Кроме того, равномерное распределение температуры по радиусу дает возможность рассчитать такую термодинамическую функцию, как плотность производства энтропии, относимую к единице объема.

Для линейного неравновесного режима термодинамики согласно концепции локального термодинамического равновесия полное изменение плотности энтропии системы $s = S/V$ (S — энтропия; V — объем) представляет сумму двух слагаемых

$$ds = d_1 s + d_2 s, \qquad (2)$$

где $d_1 s$, $d_2 s$ — изменения плотности энтропии: обусловленное необратимыми процессами внутри системы и отвечающее за обмен энергией с внешней средой, соответственно.

Для закрытых систем, которые обмениваются с внешней средой энергией, но не веществом, справедливо равенство $d_2 s = dQ/(TV)$, dQ — количество теплоты за время dt. Согласно второму закону термодинамики выполняется неравенство $d_1 s \geq 0$ [1], тогда производство энтропии для единицы объема также является неотрицательной величиной:

$$p(t) \equiv d_1 s/dt \geq 0. \qquad (3)$$

Известно, что при стремлении системы к равновесию производство энтропии стремится к минимуму с нулевым значением [1], поэтому должны выполняться неравенства

$$p(t) > 0;\ dp(t)/dt < 0;\ d^2p(t)/dt^2 > 0. \quad (4)$$

В стационарном состоянии полная энтропия и плотность энтропии системы постоянны, поэтому с учетом равенства [1]:

$$ds/dt = d_1s/dt + d_2s/dt = 0 \quad (5)$$

можно вычислить плотность производства энтропии

$$p(t) \equiv d_1s(t)/dt = -d_2s(t)/dt. \quad (6)$$

Так как в рассматриваемом случае выполняется (1) (мгновенный баланс теплоты), предположим, что (5) также выполняется мгновенно. Тогда, заменив производные конечными разностями, можно использовать формулу

$$p(t) \equiv d_1s(t)/dt = -d_2s(t)/dt \approx -\Delta s_2(T, t)/\Delta t, \quad (7)$$

где

$$\Delta s_2(T, t)/\Delta t = \rho C_p \ln(T_2(t_2)/T_1(t_1))/(t_2 - t_1); \quad (8)$$

ρ — плотность образца; $T_1(t_1)$, $T_2(t_2)$ — значения температуры на кривой охлаждения твердой фазы Mo, отвечающие указанному моменту времени [11].

При этом переход от температуры к изменению плотности энтропии является корректным, поскольку выполняется условие $T(r)$ = const. Рассчитаем плотность производства энтропии и проверим выполнение основных закономерностей, свойственных $p(t)$ при стремлении системы к равновесию. Плотность и теплоемкость Mo [12] будем аппроксимировать линейной функцией от температуры. Из рис. 1 следует, что при температуре, близкой к температуре плавления $T_{пл}$, плотность $p(t) \approx 10^6$ Вт/(К · м^3). Далее в процессе охлаждения во всем временном диапазоне выполняются неравенства (4), и $p(t) \to 0$ при приближении к равновесной температуре. Следовательно, предположение о справедливости (5) является корректным для рассматриваемых условий.

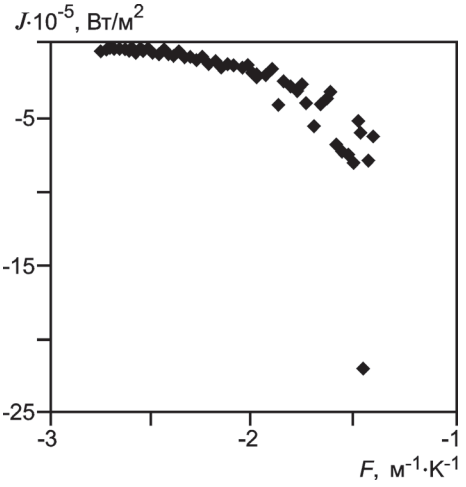

Рис. 3. Зависимость потока от силы, рассчитанная при охлаждении твердой фазы Mo

Определим конкретную функциональную зависимость $p(t)$. Экспериментальные значения $p(t)$ были обработаны методом наименьших квадратов, который показал, что с достоверностью аппроксимации около 84 % плотность производства энтропии подчиняется экспоненциальной зависимости от времени (см. рис. 1):

$$p(t) = a\exp(-bt). \quad (9)$$

Выразим плотность производства энтропии через силу F и поток J размерностями, соответственно, кельвин в минус первой степени, умноженный на метр в минус первой степени, и ватт, деленный на метр в квадрате, положив $\Delta T > 0$, $\Delta t > 0$:

$$p(t) = FJ \approx -\frac{\Delta s_2(T, t)}{\Delta t} \approx -\frac{\rho C_p \ln\left(T_2(t_2)/T_1(t_1)\right)}{t_2 - t_1} =$$

$$= \frac{f \ln\left((T_1 - \Delta T)/T_1\right)}{V\Delta T} \cdot \frac{-V\Delta T\rho C_p}{f\Delta t};$$

$$F = \frac{\ln\left(T_2/T_1\right)}{\Delta T}\frac{f}{V} = \frac{3\ln\left((T_1 - \Delta T)/T_1\right)}{\Delta T r};$$

$$J \approx -\frac{V\Delta T\rho C_p}{f\Delta t} \approx \frac{dT}{dt}. \quad (10)$$

Из (10) следует, что плотность производства энтропии прямо пропорциональна скорости изменения температуры внутри сферы. На рис. 2 приведена зависимость $p(t)$ от скорости изменения температуры, рассчитанная для режима охлаждения твердой фазы Mo. Экспериментальные данные подтверждают линейность зависимости $p(t)$ от dT/dt в диапазоне dT/dt = 0...2000 К/с. При этом скорость изменения температуры определяет в $p(t)$ поток J. Интересно отметить, что найденный поток J по абсолютной величине численно равен (правая часть (1)) плотности радиационного теплового потока, который отвечает за теплообмен с внешней средой.

Проанализируем взаимосвязь между силой и потоком. Если $\Delta T \to 0$, то $J \to 0$, а выражение для силы F показывает возникновение неопределенности 0/0. Разложим в ряд $\ln(1 - \Delta T/T_1) = -(\Delta T/T_1)/1 - (\Delta T/T_1)^2/2$ ... и ограничимся первым и вторым членами разложения. Тогда

$$F = \frac{\ln\left(T_2/T_1\right)}{\Delta T}\frac{f}{V} = \frac{3\ln\left((T_1 - \Delta T)/T_1\right)}{\Delta T r} \approx \frac{-3}{rT_1} - \frac{3\Delta T}{2T_1^2 r}. \quad (11)$$

Из (11) следует, что сила тем больше, чем меньше радиус r сферы, и не обращается в нуль при $\Delta T \to 0$. Второе слагаемое правой части через отношение $\Delta T/T_1$ определяет взаимосвязь с потоком. При $\Delta T > 0$ поток не является линейной функцией силы, что вытекает из (10) и подтверждает приведенная на рис. 3 зависимость $J(F)$, рассчитанная для кривой охлаждения твердой фазы Mo, приведенной в [6]. Здесь сила принимает отрицательные значения, так как логарифм меньше нуля, а поток — отрицательные значения в результате процесса охлаждения $-\Delta T/\Delta t < 0$. Общая зависимость $J(F)$ (для абсолютных величин) соответствует экспоненциальной функции с достоверностью аппроксимации 94 %. Однако при

$F < -2{,}0...-2{,}2$ К$^{-1} \cdot$ м$^{-1}$ можно предполагать, что поток линейно зависит от силы (см. рис. 3). Следовательно, приведенный анализ впервые позволил определить условия выполнения линейности (в конкретном эксперименте) для тепловой задачи при нестационарных условиях в отсутствие градиента температуры. Анализ позволяет при исследовании свойств веществ и материалов полученные результаты относить к конкретному термодинамическому режиму [13].

Отметим, что метод электростатической левитации имеет много общего с системой, в которой происходит элементарная химическая реакция. Во-первых, плотность производства энтропии также характеризуется экспоненциальной функцией от времени [1]. Во-вторых, производство энтропии для указанной реакции билинейно зависит от силы и потока

$$p = \sum_i \frac{A_i}{T} \upsilon_i;$$

$$F_i = A_i/T = RT \ln (R_{\text{пр.}i}/R_{\text{об.}i}); \upsilon_i = R_{\text{пр.}i} - R_{\text{об.}i}. \qquad (12)$$

Сила в химической реакции — отношение $F_i = A_i/T$, где A_i — химическое сродство, которое определяется через скорости прямой $R_{\text{пр.}i}$ и обратной $R_{\text{об.}i}$ i-й реакции; R — универсальная газовая постоянная. И в этом случае сила определена через логарифмическую функцию, аргументом которой является отношение скоростей реакции. Из (12) не следует выполнение линейной зависимости между силой и потоком. Тем не менее элементарные химические реакции принято относить к линейному режиму неравновесной термодинамики и формально считать, что поток — линейная функция силы, так как «вблизи термодинамического равновесия должны выполняться общие линейные соотношения» [1].

Приведенный выше анализ показал, что для метода электростатической левитации при $r \approx 1$ мм; $T < 2800$ К; St $\approx 0{,}01$; $dT/dt < 2 \cdot 10^3$ К/с и $F \le -2{,}0 ... -2{,}2$ К$^{-1} \cdot$ м$^{-1}$ можно предполагать линейность зависимости между силой и потоком и, следовательно, относить результаты к линейному режиму термодинамики. Однако в общем случае в нестационарных тепловых задачах нарушается линейность указанной зависимости при сохранении билинейной связи $p(t)$ с потоком и силой. По-видимому, линейность $J(F)$ соблюдается для строго ограниченного круга задач, в частности, стационарных задач (законы Фурье, Фика и Ома). Фундаментальное значение эксперимента ЭЛ заключается в том, что появляется возможность проанализировать основные закономерности поведения плотности производства энтропии для тепловой задачи, в которой при нестационарных условиях отсутствует градиент температуры.

Выводы. Проведен термодинамический анализ экспериментальной термограммы, полученной методом электростатической левитации (нестационарный тепловой режим в отсутствие градиента температуры), который показал, что процесс охлаждения твердой фазы Mo характеризуется стремлением плотности производства энтропии к минимуму с нулевым значением при приближении к температуре окружающей среды, причем $p(t)$ отвечает экспоненциальной зависимости от времени. В рассматриваемой задаче нарушается линейность между силой и соответствующим ей потоком при сохранении билинейной зависимости $p(t)$ от силы и потока. Найдены условия, при которых выполняется линейность между силой и потоком. Предложенный способ позволяет показать неизвестные ранее возможности метода электростатической левитации для исследования фундаментальных основ неравновесной термодинамики.

Литература

1. **Kondepudi D., Prigojine I.** Vodern Thermodynamics from Heat Engines to Dissipative Structures. Chichester: John Wiley&Sons, 1999. P. 461.

2. **Demirel Y., Sandler S. I.** Linear-nonequilibrium thermodynamics theory for coupled heat and mass transport // Intern. J. Heat and Mass Transfer. 2001. V. 44. P. 2439—2451.

3. **Rhim W. K., Paradis P.-F.** Laser induced rotation on a levitated drop in vacuum // J. Rev. Sci. Instrum. 1999. V. 70. P. 4652—4658.

4. **Rhim W. K. e.** a. A non-contact technique for measuring surface tension and viscosity of molten materials using the high temperature electrostatic levitation // Ibid. P. 2796—2807.

5. **Ishikawa T., Paradis P.-F., Yoda S.** New sample levitation initiation and imaging techniques for the processing of refractory meyals with an electrostatic levitator surnase // J. Rev. Sci. Instrum. 2001. V. 72. P. 2490—2497.

6. **Paradis P.-F., Ishikawa T., Yoda S.** Noncontact Measurements of Thermophysical Properties of Molybdenum at High Temperatures // Intern. J. Thermophys. 2002. V. 23. N 2. P. 555—568.

7. **Paradis P.-F., Ishikawa T., Yoda S.** Non-Contact Measurements of Thermophysical Properties of the Thermophysical Properties of Hafnium –3 mass% Zirconium at High Temperature // Intern. J. Thermophys. 2003. V. 24. N 1. P. 239—258.

8. **Paradis P.-F., Ishikawa T., Yoda S.** Non-contact property measurements of liquid an ceramics with a hybrid electrostatic-aerodynamic // Meas. Sci. Technol. 2005. V. 16. P. 452—456.

9. **Лыков А. В.** Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. С. 599.

10. **Исаченко В. П., Осипова В. А., Сукомел А. С.** Теплопередача. М.: Энергия, 1975. С. 484.

11. **Fogiel M., Wike R.** The Thermodynamics problem Solver. New Jersey: Research &Education Association, 2004.

12. **Зиновьев В. Е.** Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия. 1989. С. 382.

13. **Костановский А. В., Костановская М. Е.** Неравновесные термодинамические условия и свойства материалов // Измерительная техника. 2008. № 11. С. 41—46; **Kostanovskii A. V., Kostanovskaya M. E.** The nonequilibrium thermodynamic conditions and properties of materials // Measurement Techniques. 2008. V. 51. N 11. P. 1204—1210.

Дата принятия 04.05.2012 г.