

Научная статья

УДК 536.4, 536.631, 53.089.68

<https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2021-3-29-32>

Измерения удельной теплоёмкости бериллия в диапазоне температур 260–870 К

Татьяна Андреевна Компан^{1✉}, Валентин Иванович Кулагин², Виктория Владимировна Власова³, Сергей Валерьевич Кондратьев⁴, Николай Федорович Пухов⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева, г. Санкт-Петербург, Россия

¹T.A.Kompan@vniim.ru✉, <https://orcid.org/0000-0003-2072-3997>

⁴<https://orcid.org/0000-0002-7020-889X>

Аннотация. Оценена возможность применения бериллия в качестве средства хранения и передачи единицы удельной теплоёмкости и расширения диапазона значений мер теплоёмкости с 1654 до 2900 Дж/(кг·К) в сторону верхней границы. Проведены исследования температурной зависимости удельной теплоёмкости образцов бериллия известного состава в диапазоне температур 260–870 К. Проанализирована воспроизводимость теплофизических свойств бериллия во времени и при многократном нагреве в указанном диапазоне температур. Полученные результаты актуальны для сферы метрологического обеспечения в области измерений теплофизических величин.

Ключевые слова: бериллий, удельная теплоёмкость, эталонная мера, метрологические характеристики

Для цитирования: Компан Т. А., Кулагин В. И., Власова В. В., Кондратьев С. В., Пухов Н. Ф. Измерения удельной теплоёмкости бериллия в диапазоне температур 260–870 К // Измерительная техника. 2021. № 3. С. 29–32. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2021-3-29-32>

Precise measurements of specific heat capacity of beryllium in temperature range 260–870 K

Tatiana A. Kompan^{1✉}, Valentin I. Kulagin², Viktoriya V. Vlasova³, Sergey V. Kondratiev⁴, Nikolay F. Pukhov⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM), St. Petersburg, Russia

¹T.A.Kompan@vniim.ru✉, <https://orcid.org/0000-0003-2072-3997>

⁴<https://orcid.org/0000-0002-7020-889X>

Abstract. The possibility of using beryllium as a means of storing and transferring a unit of specific heat capacity and extending the range of values of heat capacity measures from 1654 to 2900 J/(kg·K) towards the upper limit is estimated. The temperature dependence of the specific heat capacity of beryllium samples of known composition in the temperature range of 260–870 K has been determined. The reproducibility of the thermophysical properties of beryllium over time and under repeated heating in the specified temperature range is analyzed. The results obtained are relevant for the field of metrological support in the field of measurements of thermophysical quantities.

Keywords: beryllium, specific heat, reference measure, metrological characteristics

Введение. Бериллий незаменим в различных областях техники вследствие уникального сочетания физико-химических свойств. Однако экспериментальных работ по изучению теплоёмкости бериллия до настоящего времени опубликовано мало [1–3], существующие публикации обзорного характера по термодинамическим свойствам бериллия основаны на ограниченном количестве исходных данных. Например, в работах [4–6] обобщённые уравнения в диапазоне температур 260–870 К построены на данных немногих работ [1–3].

Бериллий обладает одним из самых больших значений удельной теплоёмкости 2000 Дж/(кг·К) в ряду твёрдых тел.

Получение достоверных данных по теплоёмкости бериллия позволит оценить возможность включения бериллия в состав номенклатуры эталонных мер удельной теплоёмкости для передачи единицы, калибровки и поверки средств измерений удельной теплоёмкости. Это позволит расширить диапазон значений мер теплоёмкости.

Аппаратура, методика и исследуемые образцы. В настоящей работе исследованы образцы бериллия разной формы: диски диаметром 5,5 мм и толщиной 1,0 мм; цилиндры диаметром 5 мм и длиной 50 мм. Все образцы изготовлены из бериллия одной партии марки ТГП (бериллий

технический горячепрессованный в вакууме). Содержание примесей определяли методом микрорентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments Advanced Aztec. Были получены следующие данные: содержание основного компонента составило 99,57 % (среднее значение по трём спектрам); остальной химический состав – кремний Si 0,21 %, железо Fe 0,16 %, алюминий Al 0,05 %.

Исследования выполняли на двух установках [7]: абсолютном адиабатическом калориметре КА-С4 и калориметре-компараторе на основе дифференциального сканирующего калориметра (DSC) компенсационного типа. Для измерений на калориметре-компараторе DSC использовали диски диаметром 5,5 мм и толщиной 1,0 мм, а на адиабатическом калориметре КА-С4 – цилиндры диаметром 5 мм и длиной 50 мм. Основная часть исследований выполнена на калориметре-компараторе DSC.

Измерения проводили в режиме повторяющегося ступенчатого нагрева: «изотерма – нагрев в течение 5 мин со скоростью 10 К/мин – изотерма». Информационный параметр P – мощность, необходимую для нагрева образца с указанной скоростью, определяли как разность между значением регистрируемой мощности перед выключением нагрева и значением мощности, затрачиваемой для поддержания постоянной температуры после окончания нагрева (конечная изотерма). Мощность P сопоставляли с аналогичной мощностью в эксперименте с эталонным материалом (референтным). В качестве эталонного материала использовали сапфир, теплоёмкость которого известна с высокой точностью [8].

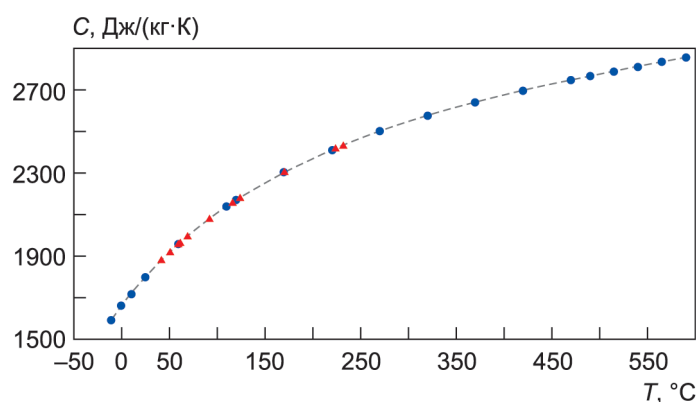


Рис. 1. Температурная зависимость $C(T)$ удельной теплоёмкости бериллия:

●, ▲ – данные, полученные соответственно с помощью калориметра-компаратора DSC и адиабатического калориметра КА-С4; пунктирная кривая – полином, описывающий зависимость удельной теплоёмкости бериллия от температуры

Fig. 1. Temperature dependence $C(T)$ of the specific heat capacity of beryllium: ● – data obtained on a comparator calorimeter (DSC); ▲ – data obtained on a absolute adiabatic calorimeter KA-C4; dashed line – interpolation polynomial based on the entire data set

Применяемое уравнение измерения представляло собой модифицированную формулу О'Нейла [9]:

$$C_x(T_i) = C_p \frac{P_x - P_0}{P_p - P_0} \frac{M_p}{M_x},$$

где C_x , C_p – удельная теплоёмкость исследуемого и референтного материала соответственно; P_x , P_p – регистрируемая мощность (без учёта мощности в режиме изотермы) соответственно в опытах с исследуемым и референтным материалом; P_0 – регистрируемая мощность (без учёта мощности в режиме изотермы) в опыте с пустыми чашками; M_x , M_p – масса исследуемого и референтного образцов соответственно.

Подробно методика измерений изложена в [10], где показано, что измерения на калориметре-компараторе DSC характеризуются суммарной неопределённостью результатов измерений, не превышающей 0,5 % во всём диапазоне температур 260–870 К.

На адиабатическом калориметре КА-С4 [7] с периодическим вводом теплоты проводили контрольные измерения для экспериментальной оценки неисключённой систематической погрешности (НСП) полученных результатов. Метод дискретных нагревов является основным в адиабатической калориметрии для получения наиболее точной температурной зависимости теплоёмкости в широком диапазоне температур.

Полученные результаты. Для выявления возможных гистерезисных эффектов измерения проводили циклами: нагрев до 870 К, возврат к исходной (комнатной) температуре, сдвиг стартовой температуры на 20–25 К и повторный нагрев до верхних температур диапазона. Таких циклов с бериллием было выполнено четыре. Все полученные повторные значения теплоёмкости в пределах заявленной авторами неопределённости измерений не отличались от первичных. Аналогичные измерения в тех же температурных точках были выполнены и для эталонного (референтного) материала.

В результате обработки всех термограмм был построен интерполяционный полином $C = C(T)$. Среднее квадратическое отклонение (СКО) результатов отдельных измерений на калориметре-компараторе DSC от аппроксимирующего полинома составило 0,19 %. Максимальное отклонение отдельных измеренных значений удельной теплоёмкости от сглаживающего полинома не превышает 0,3 %.

Следующим этапом исследований стали контрольные измерения на адиабатическом калориметре КА-С4 с целью оценки НСП результатов, полученных на калориметре-компараторе DSC. Для этих измерений в распоряжении авторов были образцы бериллия цилиндрической формы для эталонного адиабатического калориметра, изготовленные из той же партии материала, что и образцы для исследования на калориметре-компараторе DSC.

Расхождения результатов измерений на адиабатическом калориметре КА-С4 с полученными данными на калориметре-компараторе DSC не превысили 0,35 %, т. е. в пределах оценки суммарной неопределённости измерений на компараторе, определённой в [10]. Этот факт позволил построить интерполяционный полином зависимости удельной

теплоёмкости бериллия от температуры, рассматривая экспериментальные точки, полученные на калориметре-компараторе DSC и адиабатическом калориметре КА-С4 как единый массив данных. Полученные результаты показаны на рис. 1.

Полином, описывающий зависимость удельной теплоёмкости бериллия от температуры $C=C(T)$ имеет вид:

$$C(T) = 1230,3 + 4,5368T - 4,6469 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,9002 \cdot 10^{-6}T^3 - 3,7531 \cdot 10^{-7}/T^2.$$

СКО результатов отдельных измерений от обобщённого аппроксимирующего полинома составило 0,24 %. Максимальное отклонение отдельных измеренных значений удельной теплоёмкости бериллия от сглаживающего полинома не превышает 0,5 %.

Обсуждение полученных результатов и сравнение с результатами других исследователей. Как было отмечено выше, круг экспериментальных работ по определению удельной теплоёмкости бериллия в рассматриваемом интервале температур крайне узок и практически ограничивается работами [1, 2].

При сопоставлении полученных в настоящей работе результатов измерений удельной теплоёмкости с результатами других авторов необходимо учитывать, во-первых, погрешность полученных результатов, во-вторых, чистоту (количество примесей) исследованных материалов.

Расхождение полученных результатов по удельной теплоёмкости бериллия с результатами опубликованных работ в среднем по используемому диапазону температур составляет 0,7 %. Причина имеющихся расхождений, по мнению авторов, в первую очередь кроется в недостаточной точности измерений в работах [1, 2]. Надо принять во внимание, что в обеих цитированных работах в качестве измерительного средства применялся дгор-калориметр (калориметр смешения), который прямо измеряет только разность энтальпий между начальной и конечной температурами эксперимента (T_i, T_0), а удельная теплоёмкость определяется вычислением из непосредственно измеренных величин. К моменту получения значения, характеризующего удельную теплоёмкость материала, происходит накопление погрешностей. Надо отметить, что авторы работы [1] придерживаются аналогичной точки зрения, отмечая, что значения удельной теплоёмкости, полученные вычислением из измеренных значений энтальпий, можно считать имеющими дополнительную неопределённость в несколько десятых процента, которая на практике обычно составляет 0,3–0,5 %.

Справедливость сделанной оценки неопределённости подтверждена сопоставлением с результатами работ [1, 2]. Если расхождения в измеренных значениях энтальпии в указанных выше работах не превышают 0,2–0,3 %, то расхождения значений теплоёмкости изменяются в пределах +0,7...–1,4 %.

К сожалению, авторы работ [1, 2], рассматривая отдельные источники погрешностей измерений, не приводят оценку суммарной неопределённости данных по удельной теплоёмкости. В [2], кроме того, не рассматривается вопрос о влиянии

примесей на конечный результат. Исходя из совокупности имеющейся информации, неопределённость приводимых данных по удельной теплоёмкости бериллия в [1, 2] вряд ли можно оценить менее чем 0,7–1,0 %.

Проанализируем влияние степени чистоты исследуемого материала на результат. При малом содержании примесей их влияние на результат измерений невелико, и можно пользоваться правилом аддитивности для полной теплоёмкости многокомпонентного состава. Исходя из этого правила, качественно ясно, что увеличение процента примесей в образце бериллия должно снижать измеренное значение теплоёмкости, так как удельная теплоёмкость любого компонента примесей значительно меньше теплоёмкости основного компонента. Из этих же соображений следует, что максимальное снижение теплоёмкости (в процентах) не должно превышать суммарную концентрацию (в процентах) примесей.

В сравниваемых работах [1, 2] чистота исследуемого бериллия была очень близкой – 99,5 и 99,8 % соответственно в [1, 2]. Однако расхождения между полученными результатами весьма значительны и изменяются от +0,7 % до –1,4 %. Более того, вопреки общим соображениям, результаты по бериллию более высокой чистоты в [2] располагаются ниже результатов для бериллия с большим количеством примесей [1].

В [1] с целью контроля была измерена теплоёмкость второго образца бериллия, отличающегося от первого дополнительной примесью 0,4 % магния. Приводимое расхождение в результатах измерений двух типов образцов авторы склонны объяснить именно дополнительной примесью. Однако расхождение результатов и их колоколообразная зависимость от температуры (минимальное значение 0,12 % и 0,04 % при $T=373$ К и 1173 К, и максимальное 0,84 % при $T=673$ К) делают это предположение малоубедительным.

Еще более странным представляется результат работы [11], где для образцов, чистота которых отличается на 2 %, расхождение значений удельной теплоёмкости составляет 30 %.

В целом следует считать, что вопрос о влиянии примесей на результат измерения теплоёмкости остается

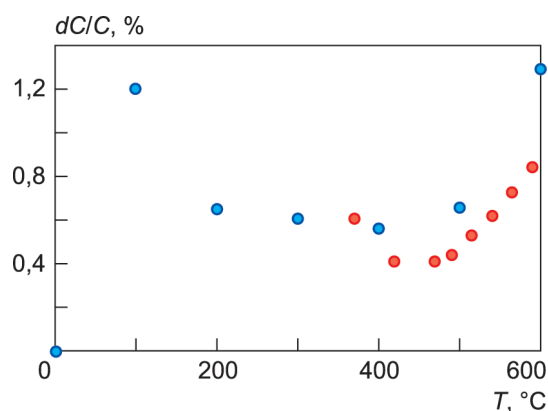


Рис. 2. Отклонение результатов, полученных во ВНИИМ, от данных работ [1], [2] соответственно ●, ●

Fig. 2. Deviation of the results obtained at VNIIM from these works [1], [2], respectively ●, ●

открытым. Можно предположить, что причина расхождений в содержании плохо контролируемых лёгких примесей, например, водорода.

На рис. 2 полученные авторами результаты сопоставлены с результатами упомянутых выше работ [1, 2]. Из рис. 2 следует, что отклонения данных удельной теплоёмкости бериллия работы [2] (красные точки) от данных настоящей работы находятся в диапазоне 0,4–0,8 %. Что касается данных [1] (синие точки), то они расположены несколько выше данных, полученных авторами настоящей работы.

В этой связи необходимо сделать следующий комментарий. С целью учёта влияния примесей в исследуемом образце авторами [1] в экспериментальные результаты была внесена поправка, численно равная процентному содержанию примесей, т. е. 0,5 %. С точки зрения авторов настоящей работы, это завышенное значение поправки. Исходя из приведённых в данной статье рассуждений о примесях, рассчитанное значение поправки для экспериментальных данных из статьи [1] изменяется от 0,09 % при 373 К до 0,17 % при 870 К. Отсюда следует, если рассуждения авторов настоящей работы верны, то приведённые в [1] данные удельной теплоёмкости бериллия должны быть скорректированы в сторону уменьшения в среднем на 0,3 %. На основании изложенного выше следует, что экспериментальные данные работ [1, 2] и настоящей публикации согласуются между собой в пределах 0,8 %, а истинные значения теплоёмкости чистого бериллия находятся внутри этого коридора.

Закключение. Определена удельная теплоёмкость бериллия с точностью, превышающей точность опубликованных на сегодня работ. Включение в определение данных, полученных на различных установках, придаёт публикуемым данным высокую достоверность. В ходе исследований не были отмечены гистерезисные явления при многократных нагревах. Все это даёт основание использовать бериллий в качестве материала для эталонных мер удельной теплоёмкости со значениями 1800–2900 Дж/(кг·К) в диапазоне температур 260–870 К, ранее не перекрываемым существующими мерами.

Список литературы

1. Ginnings D. C., Douglas T. B., Ball A. F., *Journal of the American Chemical Society*, 1951, vol. 73, no. 3, pp. 1236–1240. <https://doi.org/10.1021/ja01147a107>
2. Кантор П. Б., Красовицкая Р. М., Кисель А. Н. Определение энтальпии и удельной теплоёмкости бериллия в интервале 600–2200 К // *Физика металлов и металловедение*. 1960. Т. 10. № 6. С. 835–837.
3. Митькина А. Е. Экспериментальное определение истинных теплоёмкостей урана, тория и других металлов // *Атомная энергия*. 1959. Т. 7. № 2. С. 163–165.
4. Arblaster J. W., *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2016, vol. 37, no. 5, pp. 581–591. <https://doi.org/10.1007/s11669-016-0488-5>

5. Bodryakov V. Yu., *High Temperature*, 2018, vol. 56 (2), pp. 177–183. <https://doi.org/10.1134/S0018151X18020049>
6. Chase Jr., M.W. (1998) NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9, 1-1951.
7. Компан Т. А., Кулагин В. И., Власова В. В., Кондратьев С. В., Лукин А. Я., Пухов Н. Ф. Государственный первичный эталон единицы удельной теплоёмкости твёрдых тел ГЭТ 60-2019 // *Измерительная техника*. 2020. № 6. С. 3–8. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2020-6-3-8>
8. Archer D. G., *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1993, vol. 22, no.6, pp.1441–1453. <https://doi.org/10.1063/1.555931>
9. O'Neil M. J., *Anal. Chem.*, 1966, vol. 38 (10), pp. 1331–1336. <https://doi.org/10.1021/ac60242a011>
10. Компан Т. А., Кулагин В. И., Власова В. В. Методические аспекты повышения точности измерения удельной теплоёмкости дифференциальными сканирующими калориметрами // *Законодательная и прикладная метрология*. 2020. № 2 (164). С. 24–29.
11. Tipton C. R., *Reactor Handbook. V.1 Materials. Reactor*, U.S. Atomic Energy Commission, Interscience Publishers, 1960, 1207 p.

References

1. Ginnings D. C., Douglas T. B., Ball A. F., *Journal of the American Chemical Society*, 1951, vol. 73, no. 3, pp. 1236–1240. <https://doi.org/10.1021/ja01147a107>
2. Kantor P. B., Krasovitskaya R. M., Kisel A. N., *Physics of Metals and Metallography*, 1960, vol. 10, pp. 42–44. (In Russ.)
3. Mit'kina E. A., *The Soviet Journal of Atomic Energy*, 1961, vol. 7, pp. 669–670. <https://doi.org/10.1007/BF01480348>
4. Arblaster J. W., *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2016, vol. 37, no. 5, pp. 581–591. <https://doi.org/10.1007/s11669-016-0488-5>
5. Bodryakov V. Yu., *High Temperature*, 2018, vol. 56 (2), pp. 177–183. <https://doi.org/10.1134/S0018151X18020049>
6. Chase Jr., M.W. (1998) NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9, 1-1951.
7. Kompan T. A., Kulagin V. I., Vlasova V. V., Kondratiev S. V., Lukin A. Ya., Pukhov N. F., *Measurement Techniques*, 2020, vol. 63, no. 6, pp. 407–413. <https://doi.org/10.1007/s11018/020-01802-3>
8. Archer D. G., *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1993, vol. 22, no.6, pp.1441–1453. <https://doi.org/10.1063/1.555931>
9. O'Neil M. J., *Anal. Chem.*, 1966, vol. 38 (10), pp. 1331–1336. <https://doi.org/10.1021/ac60242a011>
10. Kompan T. A., Kulagin V. I., Vlasova V. V., Metodicheskie aspekty povysheniya tochnosti izmereniya udel'noy teployomkosti differentsial'nymi skaniruyushchimi kalorimetrami [Methodological aspects of improving the accuracy of specific heat capacity measurement by differential scanning calorimeters], *Zakonodatel'naya i prikladnaya metrologiya*, 2020, no. 2 (164), pp. 24–29. (In Russ.)
11. Tipton C. R., *Reactor Handbook. V.1 Materials. Reactor*, U.S. Atomic Energy Commission, Interscience Publishers, 1960, 1207 p.

Статья поступила в редакцию 13.11.2020; принята к публикации 15.02.2021.